

Universidad de Salamanca

Facultad de Ciencias Químicas

Dinámica del estado de transición  
del OHF en varios estados  
electrónicos con intersecciones  
cónicas. Estudio del espectro de  
fotoeliminación electrónica  
(*photodetachment*) del OHF<sup>-</sup>.

Memoria presentada por

**M<sup>a</sup> Dolores González Sánchez**

para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas,

dirigida por:

**Dr. José María Alvarino Herrero**

**Dr. Octavio Roncero Villa**

17 de diciembre de 2004

*Lo esencial es invisible a los ojos...*

En las primeras páginas de esta Memoria, quiero dar las gracias a todos los que me han ayudado a sacar adelante este trabajo, y a los que fuera de él me han acompañado durante todo este tiempo; De manera muy especial a mi familia, por estar siempre ahí, y a Jaime y Alicia....

Este trabajo se llevó a cabo en el Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y en el Instituto de Matemáticas y Física Fundamental del CSIC (Madrid). Fue dirigido por los Doctores José María Alvariño Herrero y Octavio Roncero Villa, Catedrático e Investigador Científico, respectivamente, en dichos Centros. Se agradece el uso de medios materiales de los proyectos de investigación PB98-0281 de la D.G.E.S.I.C., BFM2001-2179 de la D.G.I.C.Y.T. y BQU2002-04462-C02-01 de la D.G.I. así como la beca predoctoral FPU AP2001-3950 de la que la firmante es beneficiaria.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
<b>2. Procesos de fotoeliminación electrónica</b>	<b>11</b>
2.1. Absorción de luz por las moléculas . . . . .	11
2.1.1. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo . . . . .	13
2.1.2. Regla de oro de Fermi . . . . .	16
2.1.3. Sección eficaz de absorción . . . . .	17
2.2. Espectroscopia electrónica . . . . .	19
2.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	19
2.2.2. Reglas de selección rotacionales . . . . .	22
2.2.3. Reglas de selección electrónica . . . . .	24
2.2.4. Factores vibracionales de Franck-Condon . . . . .	25
2.3. Procesos de fotoeliminación electrónica . . . . .	27
2.3.1. Teoría de <i>photodetachment</i> . . . . .	30
2.4. Teoría de fotodisociación . . . . .	32
2.4.1. Secciones eficaces . . . . .	33
2.4.2. Teoría dependiente del tiempo . . . . .	36
2.4.3. Resonancias y recurrencias . . . . .	38
2.4.4. Transiciones no adiabáticas en fotodisociación . . . . .	40
<b>3. Representación diabática</b>	<b>45</b>
3.1. Funciones electrónicas adiabáticas . . . . .	45

3.1.1.	Hartree-Fock . . . . .	46
3.1.2.	Interacción de Configuraciones (CI) . . . . .	48
3.1.3.	Selección de la base . . . . .	50
3.2.	Acoplamientos cinéticos . . . . .	51
3.2.1.	Caso de moléculas diatómicas . . . . .	52
3.2.2.	Métodos de cálculo . . . . .	55
3.2.3.	Acoplamientos ficticios . . . . .	60
3.3.	Cruces y estados diabáticos . . . . .	66
3.3.1.	Tipos de Cruces . . . . .	68
3.3.2.	Diabatización: Método de Smith . . . . .	74
3.3.3.	Cuasi-diabatización . . . . .	80
3.3.4.	Métodos de cuasi-diabatización . . . . .	84
<b>4.</b>	<b>Métodos numéricos</b>	<b>89</b>
4.1.	Métodos mecanocuánticos dependientes del tiempo . . . . .	89
4.2.	Representación del Hamiltoniano $H$ . . . . .	92
4.2.1.	Hamiltoniano electrónico y sus autofunciones . . . . .	94
4.2.2.	Momentos angulares y autofunciones . . . . .	95
4.2.3.	Representación del paquete de ondas . . . . .	96
4.2.4.	Representación discreta de variables . . . . .	98
4.3.	El paquete inicial . . . . .	104
4.4.	Cálculo de estados ligados . . . . .	106
4.5.	Métodos de propagación en el tiempo . . . . .	109
4.6.	Funciones de absorción . . . . .	111
4.7.	Método de flujo y análisis de productos . . . . .	114
<b>5.</b>	<b>Resultados</b>	<b>123</b>
5.1.	Cálculos <i>ab initio</i> del $\text{OHF}^-$ . . . . .	123
5.1.1.	Superficie de potencial del $\text{OHF}^-$ ( $^2A'$ ) . . . . .	128
5.1.2.	Estados ligados . . . . .	130
5.2.	Perfiles de los caminos de mínima energía . . . . .	133
5.3.	Momentos dipolares de transición electrónica . . . . .	135

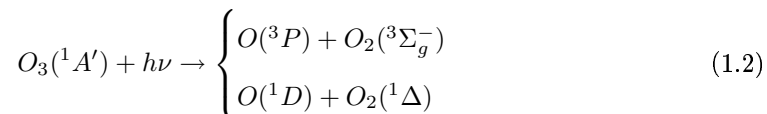
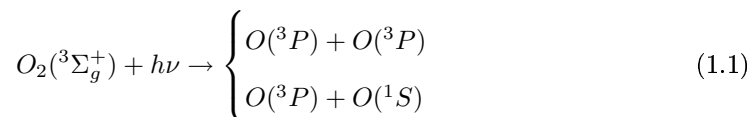
---

5.4. Cálculos de superficies de energía potencial en dos dimensiones . . .	139
5.5. Simulación de la dinámica en dos dimensiones . . . . .	142
5.5.1. Estados triplete . . . . .	145
5.5.2. Estados singlete . . . . .	147
5.5.3. Comparación con el experimento . . . . .	148
5.6. Cálculo en tres dimensiones de superficies triplete . . . . .	150
5.7. Dinámica en tres dimensiones de superficies triplete . . . . .	154
5.7.1. Asignación de bandas del espectro de la SEP $^3A''$ . . . . .	158
5.8. Dinámica no adiabática en las intersecciones cónicas . . . . .	176
5.9. Representación diabática . . . . .	181
5.10. Dinámica diabática con paquetes de onda . . . . .	189
<b>6. Resumen y conclusiones</b>	<b>197</b>
<b>Bibliografía</b>	



# 1 Introducción

En la atmósfera terrestre abundan las moléculas oxigenadas e hidrogenadas y, en consecuencia, son frecuentes e importantes los procesos químico-físicos que involucran esos compuestos y los respectivos átomos O y H [1]. Los átomos intervienen frecuentemente en sus estados electrónicos fundamentales  $H(^2S)$  y  $O(^3P)$ , pero en la estratosfera (aproximadamente 10-50 km de altura) las moléculas disocian con mayor facilidad bajo la acción de la radiación solar UV, por lo que pueden originarse estados electrónicos excitados. Por ejemplo, reacciones fotolíticas de ese tipo que ocurren en esta región son las siguientes



Las fotodisociaciones (1.1) y (1.2) son procesos naturales y son parte de los procesos de formación-destrucción del ozono, pero muchas moléculas halogenadas, generalmente fabricadas por el hombre, actúan como eficaces catalizadores de las etapas destructoras del  $O_3$  [2]. Entre ellas, los halogenuros de hidrógeno.

No sorprende, por tanto, la cantidad de esfuerzo experimental y teórico dedicado en los últimos años al estudio de las reacciones  $O+HX$  (con  $O(^3P)$  ó  $O(^1D)$  y  $X$  =halógeno) [3]. En el plano teórico, un estudio dinámico o espectroscópico (fotodisociación, fotoeliminación) confrontable con experimentos actuales requiere

ante todo disponer de superficies de energía potencial (PES) *ab initio* de alta precisión, incluyendo tanta correlación electrónica como sea posible. Dada la intervención de especies electrónicamente excitadas y de capa abierta, debemos considerar en  $O+HX$  no sólo la PES fundamental sino también PES excitadas y de varias multiplicidades. Son muy útiles, a este respecto, los diagramas de correlación electrónica, que conectan adiabáticamente reactivos, productos y eventuales moléculas intermedias estables. En OHF, concretamente, tres estados (PES) triplete y cinco singlete conectan  $OH(^2\Pi) + F(^2P)$  con  $O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)$  y  $O(^3D)+HF(^1\Sigma^+)$ , y todas esas PES son, en principio, relevantes al experimento [4] que como principal objetivo, tratamos de simular en este trabajo. Los cálculos de las PES indicadas para OHF son parte de otra Tesis Doctoral [5] realizada paralelamente a la presente.

Dentro de las reacciones  $O+HX$ , la que más ampliamente ha sido estudiada, a nivel experimental y teórico, es  $O+HCl$ . Esta reacción es termoneutra; sin embargo, la análoga que nosotros consideramos,  $HF+O(^3P)\rightarrow OH+F$  es muy endoérgica. Su inversa,  $OH+F$ , implica dos especies radicales, lo cual conlleva grandes dificultades. Es por esto que hasta ahora hay pocos experimentos disponibles: estudios cinéticos (pero no de haces moleculares) sobre el efecto de la temperatura en las constantes de velocidad [6] y espectros de quimiluminiscencia infrarroja para estados vibracionales de productos HF [7] en condiciones de colisiones múltiples. Este hecho hace esencial el centrar la atención en el experimento de espectroscopia de fotoeliminación electrónica<sup>1</sup> realizado por Neumark *et al* [4] para este sistema, como una interesante alternativa.

Aunque parece natural la "exploración" experimental de una PES por medio de una colisión completa (*full collision*) que sondee toda la superficie desde reactivos a productos incluyendo el estado de transición, experimentos (y sus cálculos asociados) espectroscópicos de semicolisión (*half-collision*) también son efectivos en tal sentido. Y presentan algunas ventajas sobre los experimentos de

---

<sup>1</sup>A partir de aquí se empleará el término en inglés, *photodetachment*, para simplificar la redacción.



*scattering*, ventajas derivadas del mayor control en la preparación de los reactivos: reducción drástica del número de estados internos por enfriamiento láser o en expansión supersónica, o incluso, definición del "parámetro de impacto" en la fotodisociación de complejos de van der Waals con geometría casi congelada [8]. A este grupo pertenecen también los experimentos de *photodetachment*, fotoeliminación electrónica o espectroscopia fotoelectrónica. Estos son parte de la llamada "espectroscopia del estado de transición" [9]. Veamos de qué forma explora el estado de transición y, en general, la PES, la espectroscopia fotoelectrónica.

Un experimento típico de *photodetachment* es el de Neumark *et al* [4], cuya simulación es nuestro objetivo primordial. En ese experimento, se preparó  $\text{OH}^-$  en una prereacción  $\text{O}^- + \text{HF}$ , y se extrajeron los aniones en una expansión supersónica cuyo chorro, tras selección másica, se cruzó por un haz láser pulsado de  $\lambda=213$  nm. Los fotoelectrones arrancados del anión son analizados en energía cinética,  $\epsilon$ , en un espectrómetro de tiempo de vuelo (TOF) y, finalmente, la intensidad en función de  $\epsilon$ ,  $I(\epsilon)$ , es el espectro fotoelectrónico. Como  $\epsilon$  es una variable continua y está relacionada de modo muy simple, por conservación de la energía, con  $E$ , la energía de la especie neutra  $\text{OHF}$ , otra ventaja de la espectroscopia de *photodetachment* sobre un experimento colisional es que se barre  $E$  de modo continuo.

En el análisis de la interpretación de  $I(\epsilon)$  es esencial la relación entre la estructura geométrica de equilibrio del anión y la de la especie neutra  $\text{OHF}$ , producto primario del *photodetachment*. Puesto que la afinidad protónica del  $\text{O}^-$  es mayor que la del  $\text{F}^-$  es de esperar que H esté más próximo a O que a F en  $\text{OH}^-$ , de modo que  $\text{OH}\cdots\text{F}^-$  sea una descripción cualitativa de la geometría del anión. Dada la rapidez ( $10^{-18}$ s) del proceso de absorción del fotón, la hipótesis de una transición vertical (Frank-Condon) es razonable y es, por tanto, plausible la formación del neutro como  $\text{OH}\cdots\text{F}$ . ¿A qué región de la PES del neutro corresponde una estructura así? Puesto que la reacción de especies fundamentales  $\text{F} + \text{OH} \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{HF}$  es exoérgica, probablemente el estado de transición sea "adelantado" (*early*), es

decir, de estructura parecida a  $F+OH$ , como el neutro  $OH \cdot \cdot F$ . Así pues, es de esperar que el producto primario de *photodetachment* sea la región del estado de transición. En resumen, por ser el anión precursor fácilmente preparado en una geometría próxima a la del estado de transición de la reacción neutra, el espectro de *photodetachment* debe contener una información valiosa sobre aquél.

El principal objetivo de este trabajo es confirmar o no las expectativas de la preliminar interpretación experimental de [4] y responder a algunos de sus interrogantes usando herramientas teóricas de estructura electrónica, es decir, las PES, algunas calculadas separadamente [5], y de dinámica nuclear cuántica (paquetes de onda) en base a un modelo del proceso de *photodetachment* que incorpora, como novedades sobre trabajos preliminares [4, 10], la consideración de toda (3D) la dimensionalidad del sistema, y de todas las superficies de energía potencial excitadas accesibles con fotones de 213 nm.

Otro estímulo para nuestra investigación lo proporciona la posibilidad de encontrar resonancias en el espectro de *photodetachment*. Estas resonancias son imaginables, en principio, por la posible existencia de estados cuasi-ligados en potenciales puramente repulsivos (como el estado de transición del neutral a lo largo de la coordenada de reacción) y han sido encontradas en el espectro de *photodetachment* de varios aniones [11] y, muy recientemente, en un solo experimento de *scattering* relativo a  $F+HD \rightarrow HF+D$  por Skodje *et al* [12]. Aunque es cierto que en el experimento [4] no hay indicios de resonancias, ello podría deberse a la insuficiente resolución, mejorable, en principio, por el cálculo.

Un aspecto que se ha considerado en este trabajo, es el no adiabático. La presencia de intersecciones cónicas entre las superficies  $^3\Sigma^-$  y  $^3\Pi$ , abre la posibilidad de que haya transiciones entre estados excitados a través de mecanismos no adiabáticos. Este aspecto debe ser común a muchas reacciones que involucran especies de capa abierta, como  $O+HX$  (donde X=átomo halógeno), y el  $OHF$  puede considerarse como punto de referencia de éstas, debido a su simplicidad,

que hace más fácil el realizar cálculos con varios estados involucrados.

Esta Memoria se organiza de la siguiente manera: en el Capítulo 2 se recoge la fundamentación teórica general de las espectroscopias de transición electrónica en moléculas (espectroscopias electrónica "normal", fotoelectrónica y de fotodisociación); la teoría electrónica no adiabática, los tipos de acoplamiento entre estados adiabáticos y los métodos de diabatización se tratan en el Capítulo 3; una vez consideradas las soluciones electrónicas y su posible complicación por los acoplamientos nucleares, se aborda la metodología teórica y los tratamientos numéricos del problema dinámico nuclear propiamente dicho en el Capítulo 4; los resultados obtenidos con esta metodología en su aplicación al *photodetachment* del  $\text{OHF}^-$  se consideran detalladamente en el Capítulo 5; y se finaliza con las Conclusiones y la Bibliografía.



## 2 Procesos de fotoeliminación electrónica

La espectroscopia de *photodetachment* es un tipo especial de espectroscopia electrónica. En ella se emplea luz visible o UV para excitar una molécula o ion a un estado final del cual se desprende un electrón. De hecho, se provocan transiciones a estados finales en los que se lleva un electrón a un orbital no enlazante o continuo. La mayoría de los experimentos de espectroscopia fotoelectrónica emplean una fuente de luz de frecuencia constante (habitualmente un láser). Esta fuente de fotones, cuando es absorbida, hace que se arranquen los electrones, cuya intensidad y energías cinéticas son entonces medidas.

En este Capítulo se exponen las ideas más importantes de la interacción de la luz con la materia y de la espectroscopia. Después se describen los procesos de *photodetachment* brevemente, para pasar a los de fotodisociación en general, ya que el tratamiento de la fotoeliminación electrónica es paralelo al de la fotodisociación.

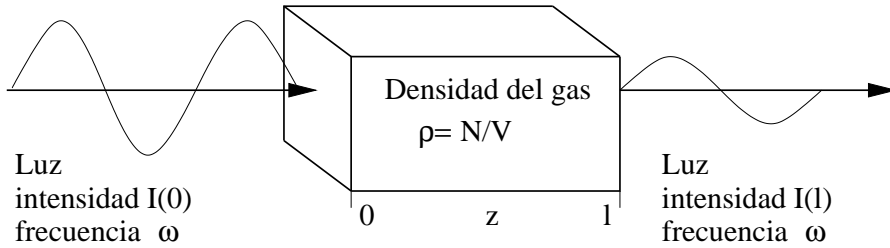
### 2.1. Absorción de luz por las moléculas

Si tenemos un gas atravesado por un haz de luz, los átomos o moléculas que constituyen el gas absorberán parte de la energía electromagnética, convirtiéndola

en energía interna (electrónica, traslacional, vibracional o rotacional). La intensidad del haz disminuirá de acuerdo con la *ley de Beer-Lambert* [11]

$$I(z) = I_0 e^{-\sigma(\omega)\rho z} \quad (2.1)$$

en el caso en el que el haz se propague a lo largo del eje  $z$ . En esta expresión  $I_0$  es la intensidad cuando  $z = 0$ ,  $\rho$  es la densidad del gas, y  $\sigma(\omega)$  es la sección eficaz de absorción molecular, dependiente de la frecuencia.



Esta sección eficaz se relaciona con el elemento de matriz del operador  $\hat{\mathbf{d}}$  de dipolo eléctrico de la molécula

$$\sigma(\omega) \propto \omega \delta(\omega_{fi} - \omega) \left| \langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.2)$$

donde  $|\Psi_i\rangle$  y  $|\Psi_f\rangle$  son los estados moleculares inicial y final con energías  $E_i$  y  $E_f$ , respectivamente,  $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$  es la frecuencia de transición, y  $\mathbf{e}$  es el vector unitario en la dirección de polarización del campo eléctrico.

Para obtener la expresión de la Ec.(2.2) se ha supuesto que la interacción del haz de luz con la materia es débil, y que la duración de la perturbación es grande. Este es el punto de partida de la espectroscopia y la fotodisociación, que puede aplicarse a transiciones entre estados ligados, entre ligados y el continuo, y entre estados del continuo.

### 2.1.1. Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

El llegar a las Ecs.(2.1) y (2.2) nos ayudará a distinguir las dos escalas diferentes de tiempo que se presentan en la fotodisociación: la del proceso de absorción y la de la evolución y fragmentación del estado electrónico excitado [13]. El tratamiento habitual [11] consiste en la descripción clásica de la onda electromagnética y la mecanocuántica de la molécula, mientras que la interacción entre ellas obedece a la teoría de perturbaciones de primer orden.

#### Ecuaciones acopladas

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las funciones de onda que describen la evolución del sistema molecular sin perturbar,  $|\Psi(\mathbf{Q}, \mathbf{q}; t)\rangle$ , es <sup>1</sup>

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) \right] |\Psi(\mathbf{Q}, \mathbf{q}; t)\rangle = 0 \quad (2.3)$$

donde el operador Hamiltoniano molecular  $\hat{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$  incluye todos los grados de libertad nucleares ( $\mathbf{Q}$ ) y electrónicos ( $\mathbf{q}$ ). Mientras no existe perturbación externa,  $\hat{H}$  es independiente del tiempo, y por lo tanto  $|\Psi(\mathbf{Q}, \mathbf{q}; t)\rangle$  se puede separar en una parte independiente del tiempo y un factor de fase dependiente del tiempo

$$|\Psi_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q}; t)\rangle = e^{-iE_\alpha t/\hbar} |\Psi_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})\rangle \quad (2.4)$$

$|\Psi_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})\rangle$  resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con valor propio  $E_\alpha$

$$[\hat{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) - E_\alpha] \Psi_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = 0 \quad (2.5)$$

---

<sup>1</sup>En la notación de las ecuaciones se utilizará  $\mathbf{q} \equiv \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  y  $\mathbf{Q} \equiv \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ .

Suponiendo que el espectro de  $\hat{H}$  sea discreto, las funciones propias  $|\Psi_\alpha\rangle$  son normalizables, ortogonales y cumplen la relación de cierre

$$\langle\Psi_\alpha|\Psi_{\alpha'}\rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (2.6)$$

$$\sum_\alpha |\Psi_\alpha\rangle\langle\Psi_\alpha| = 1 \quad (2.7)$$

Además, forman una base completa en el espacio  $(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ .

Cuando consideramos el haz de luz, el operador Hamiltoniano total  $\mathcal{H}$  es

$$\mathcal{H}(t) = \hat{H} + \hat{H}^{(1)}(t) \quad (2.8)$$

donde la perturbación  $\hat{H}^{(1)}(t)$  representa la interacción dependiente del tiempo del campo electromagnético con la molécula. Para resolver ahora la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo incluyendo la perturbación, la función de onda molecular se desarrolla en función de  $|\Psi_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})\rangle$

$$|\Psi(\mathbf{Q}, \mathbf{q}; t)\rangle = \sum_\alpha a_\alpha(t) |\Psi_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})\rangle e^{-iE_\alpha t/\hbar} \quad (2.9)$$

donde los coeficientes  $a_\alpha(t)$  son las incógnitas. Al ser la base de las  $|\Psi_\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})\rangle$  completa,  $\sum_\alpha |a_\alpha(t)|^2 = 1$  y el cuadrado de cada coeficiente  $|a_\alpha(t)|^2$  nos da la probabilidad de encontrar a tiempo  $t$  la molécula en un estado  $|\Psi_\alpha\rangle$ .

Haciendo uso de las Ecs.(2.5) a (2.9), y tras ciertas manipulaciones, se obtiene el conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_\alpha(t) = \sum_{\alpha'} \hat{H}_{\alpha\alpha'}^{(1)}(t) a_{\alpha'}(t) e^{i\omega_{\alpha\alpha'} t} \quad (2.10)$$

donde la matriz del operador de perturbación está constituida por los siguientes elementos

$$\hat{H}_{\alpha\alpha'}^{(1)}(t) = \langle\Psi_\alpha|\hat{H}^{(1)}(t)|\Psi_{\alpha'}\rangle \quad (2.11)$$

que acoplan el estado  $|\Psi_\alpha\rangle$  con todos los otros estados  $|\Psi_{\alpha'}\rangle$ . En la Ec.(2.10) aparecen las frecuencias de transición, que se definen como

$$\omega_{\alpha\alpha'} = (E_\alpha - E_{\alpha'})/\hbar \quad (2.12)$$



El conjunto de ecuaciones acopladas (2.10) describe la evolución del sistema molecular bajo la perturbación  $\hat{H}^{(1)}(t)$ . La resolución de estas ecuaciones debe partir de las condiciones iniciales  $a_i(0) = 1$  y  $a_{\alpha \neq i}(0) = 0$  para una molécula que inicialmente se encuentra en un estado  $|\Psi_i\rangle$ .

### Interacción de dipolo eléctrico

Dentro de la *aproximación de dipolo eléctrico* [13], en el caso de una radiación monocromática, la perturbación viene dada por

$$\hat{H}^{(1)}(t) = \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.13)$$

donde  $\mathbf{E}_0$  es el vector del campo eléctrico del haz de luz. Las contribuciones de orden superior a la energía de interacción son generalmente mucho más pequeñas, y por lo tanto despreciadas. Aún más, las dimensiones moleculares son mucho más pequeñas que la longitud de onda del fotón, así que el campo eléctrico es aproximadamente constante en el rango de la molécula.

Si sustituimos la Ec.(2.13) en la Ec.(2.11) obtenemos

$$\hat{H}_{\alpha\alpha'}^{(1)}(t) = d_{\alpha\alpha'} \cos(\omega t) \quad (2.14)$$

donde hemos definido los elementos de matriz independientes del tiempo como

$$d_{\alpha\alpha'} = \langle \Psi_\alpha | \mathbf{E}_0 \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_{\alpha'} \rangle = E_0 \langle \Psi_\alpha | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_{\alpha'} \rangle \quad (2.15)$$

con  $\mathbf{E}_0 = E_0 \cdot \mathbf{e}$ . Con todo esto, la Ec.(2.10) queda

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_\alpha(t) = \sum_{\alpha'} d_{\alpha\alpha'} a_{\alpha'}(t) \cos(\omega t) e^{i\omega_{\alpha\alpha'} t} \quad (2.16)$$

Esta ecuación es exacta, independientemente de la intensidad. Para radiaciones poco intensas los elementos de acoplamiento  $d_{\alpha\alpha'}$  son pequeños, la Ec.(2.16) puede resolverse con un tratamiento perturbativo de primer orden: los coeficientes  $a_{\alpha'}(t)$  se sustituyen por los valores iniciales a  $t = 0$ . La evolución de cada estado final

( $f \neq i$ ) se rige por la ecuación no acoplada

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_f(t) = d_{fi} \cos(\omega t) e^{i\omega_{fi}t} \quad (2.17)$$

Con esta aproximación se supone que las probabilidades  $|a_\alpha|^2$  no varían significativamente mientras actúa el haz de luz, es decir  $|a_i(t)|^2 \propto 1$  y  $\sum_{f \neq i} |a_f(t)|^2 \ll 1$ . Con estas restricciones cada estado molecular  $|\Psi_f\rangle$  se acopla sólo con el estado inicial  $|\Psi_i\rangle$ .

La Ec.(2.16) puede ser integrada para obtener

$$a_f(t) = \frac{d_{fi}}{2\hbar} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right] \quad (2.18)$$

Para  $\omega_{fi} > 0$  (absorción) el primer término es mucho más pequeño que el segundo, y puede ser despreciado. En el caso contrario para  $\omega_{fi} < 0$  (emisión estimulada) es al revés.

### 2.1.2. Regla de oro de Fermi

Partiendo de la aproximación de la Ec.(2.18), la probabilidad dependiente del tiempo para una transición desde un estado inicial  $|\Psi_i\rangle$  a un estado final  $|\Psi_f\rangle$  bajo la influencia de un fotón de frecuencia  $\omega$  es

$$P_{fi}(t) = |a_f(t)|^2 = \left( \frac{d_{fi}}{\hbar} \right)^2 \frac{\text{sen}^2 [(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (2.19)$$

La Ec.(2.19) también nos da la probabilidad de que el estado final  $|\Psi_f\rangle$  esté poblado en un tiempo  $t$ . Al poco de aparecer la perturbación, todos los estados moleculares se pueblan. Sin embargo, como el campo eléctrico mantiene su frecuencia constante  $\omega$ , sólo la transición resonante  $\omega_{fi} \approx \omega$  prevalece, mientras que las probabilidades de las transiciones no resonantes se mantienen muy pequeñas. La Ec.(2.19) puede reescribirse en el límite en el que  $t$  tiende a infinito como

$$P_{fi}(t) = \frac{\pi}{2} \left( \frac{d_{fi}}{\hbar} \right)^2 t \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.20)$$

donde se ha hecho uso de la representación [13]

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{2}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{sen}^2 [(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t} \quad (2.21)$$

para la función delta de Dirac.

La velocidad de población del estado final  $|\Psi_f\rangle$  es, entonces [14]

$$k_{fi} = \frac{d}{dt} P_{fi} = \frac{\pi}{2} \left( \frac{d_{fi}}{\hbar} \right)^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \quad (2.22)$$

La Ec.(2.22) es la *regla de oro de Fermi* para la probabilidad de transición por unidad de tiempo, o velocidad de transición,  $k_{fi}$ .

### 2.1.3. Sección eficaz de absorción

Una vez que tenemos la Ec.(2.22), hemos de convertirla en una expresión para la sección eficaz de absorción  $\sigma(\omega)$  y así obtener la *Ley de Beer-Lambert*. Consideremos, para ello, la absorción de radiación con frecuencia  $\omega$  por una lámina estrecha de gas con espesor  $dz$  y volumen  $V$  perpendicular a la dirección de propagación,  $z$ . La disminución en la intensidad (energía por unidad de área y por unidad de tiempo) de la luz debida a la transición molecular desde el estado  $|\Psi_i\rangle$  al estado  $|\Psi_f\rangle$  viene dada por

$$dI = -c\rho \hbar\omega_{fi} k_{fi} dt = -\rho \hbar\omega_{fi} k_{fi} dz \quad (2.23)$$

donde  $\rho = N/V$  es la densidad de moléculas en la lámina,  $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$  es la energía absorbida por molécula, debido a la transición desde  $|\Psi_i\rangle$  a  $|\Psi_f\rangle$ , y  $k_{fi}dt$  es la probabilidad de que una molécula dada haga esta transición en un intervalo de tiempo  $dt = dz/c$  ( $c$  es la velocidad de la luz).

Dividiendo la Ec.(2.23) por  $dz$  y haciendo uso de la *regla de oro de Fermi*,

Ec.(2.22), para  $k_{fi}$ , tenemos

$$\begin{aligned}
 \frac{dI}{dz} &= -\rho \hbar \omega_{fi} k_{fi} \\
 &= -\frac{\rho \pi}{2\hbar} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) d_{fi}^2 \\
 &= -\frac{\rho \pi E_0^2}{2\hbar} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) \left| \langle \Psi_i | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_f \rangle \right|^2 \\
 &= -\frac{\rho \pi I}{\hbar \epsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) \left| \langle \Psi_i | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_f \rangle \right|^2 \\
 &= -\rho \sigma(\omega) I
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

donde  $E_0^2 = \frac{2I}{c \epsilon_0}$  ( $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica) y

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) \left| \langle \Psi_i | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_f \rangle \right|^2 \tag{2.25}$$

es la sección eficaz de absorción.

La Ec.(2.24) es la forma diferencial de la *ley de Beer-Lambert*

$$I(z) = I_0 e^{-\sigma(\omega) \rho z} \tag{2.26}$$

El espectro de absorción, es decir, la sección eficaz de absorción como función de  $\omega$ , consiste en una serie de líneas discretas, infinitamente estrechas, con amplitudes de acuerdo con la Ec.(2.25). El gas absorberá el fotón sólo si la frecuencia del rayo de luz está en resonancia con la frecuencia de transición atómica o molecular, es decir, que se ha de cumplir la condición resonante  $\omega \approx \omega_{fi}$ .

Podemos resumir entonces las aproximaciones que hemos hecho hasta ahora:

1. La interacción luz-molécula se ha tratado con la teoría de perturbaciones de primer orden (lo que es válido siempre que la radiación no sea demasiado intensa).
2. La luz se ha tratado como una onda electromagnética clásica.
3. Sólo se ha considerado la interacción de dipolo eléctrico, generalmente dominante.

4. La longitud de onda de la luz se ha considerado mucho mayor que el tamaño de la molécula.
5. Se ha considerado que la perturbación es suficientemente larga como para que la molécula reconozca la luz como un campo eléctrico oscilante periódico.
6. Se ha supuesto que sólo el estado inicial  $|\Psi_i\rangle$  estaba poblado cuando se inicia la exposición.

## 2.2. Espectroscopia electrónica

La *regla de oro de Fermi* para la sección eficaz de absorción, Ec.(2.22), va a ser examinada en detalle para analizar las consecuencias que tiene en la espectroscopia electrónica ordinaria (ligado-ligado) [15], para pasar en la Sección 2.3 a la espectroscopia de *photodetachment*.

### 2.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Los estados inicial  $|\Psi_i\rangle$  y final  $|\Psi_f\rangle$  de la Ec.(2.22) son soluciones de la ecuación de Schrödinger, Ec.(2.5), donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano completo (electrónico, vibracional y rotacional) de la molécula, que para un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones se expresa de la siguiente manera [16]

$$\hat{H} = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^M \frac{1}{m_A} \nabla_{\mathbf{R}_A}^2 + V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.27)$$

donde  $\mathbf{R}_A$  y  $\mathbf{r}_i$  son las coordenadas espaciales de núcleos y electrones, respectivamente. El operador de energía cinética electrónica,  $(\hat{T}^e)$ , es el primer término, el segundo es el de la energía cinética nuclear,  $(\hat{T}^n)$ , y el conjunto de interacciones electrostáticas a las que están sometidos electrones y núcleos es el tercer término. En éste, la atracción coulombiana entre núcleos y electrones, y las repulsiones

electrónicas y nucleares, viene dada por

$$V = e^2 \left[ - \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a}{r_{Ai}} + \sum_{i,j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a,b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{R_{AB}} \right] \quad (2.28)$$

donde  $r_{Ai} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  y  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ .

El modo habitual de resolver esta ecuación se basa en las diferentes escalas de tiempo entre los movimientos de los electrones y los núcleos. Así, podemos escribir el Hamiltoniano como<sup>2</sup>

$$\hat{H}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \hat{T}^n(\mathbf{Q}) + \hat{H}^e(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (2.29)$$

donde  $\hat{T}^n(\mathbf{Q})$  es el operador de energía cinética nuclear, y  $\hat{H}^e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  es el Hamiltoniano electrónico para cada uno de los valores de la coordenada nuclear  $\mathbf{Q}$ .

La función de onda  $|\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\rangle$  en la Ec.(2.5) puede desarrollarse como

$$|\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\rangle = \sum_k |\psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\varphi_k(\mathbf{Q})\rangle \quad (2.30)$$

donde  $|\psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  satisface la ecuación de Schrödinger electrónica

$$\hat{H}^e(\mathbf{q}, \mathbf{Q})|\psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle = V_k^e(\mathbf{Q})|\psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle \quad (2.31)$$

con

$$\langle \psi_j(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) | \psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \rangle \equiv \int \psi_j(\mathbf{q}; \mathbf{Q})^* \psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) d\mathbf{q} = \delta_{jk} \quad (2.32)$$

y el valor propio  $V_k^e(\mathbf{Q})$  de la Ec.(2.31) es una superficie de energía potencial electrónica adiabática. La notación  $\langle \quad | \quad \rangle$  indica integración sobre las variables electrónicas únicamente.

Si se sustituye la Ec.(2.30) en la Ec.(2.5) y se hace uso de la condición de ortonormalidad de la Ec.(2.32), se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas

---

<sup>2</sup>Para simplificar la notación en las ecuaciones siguientes se utilizará  $\mathbf{q} \equiv \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  y  $\mathbf{Q} \equiv \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ .

para las funciones de onda nucleares

$$\begin{aligned} & \left[ \langle \psi_j(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) | \hat{T}^n | \psi_j(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \rangle + V_j^e(\mathbf{Q}) - E \right] \varphi_j(\mathbf{Q}) \\ & = \sum_{j \neq k} \langle \psi_j(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) | \hat{T}^n | \psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \rangle \varphi_k(\mathbf{Q}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Estas ecuaciones acopladas son aún exactas, pero generalmente son difíciles de resolver exactamente. Una aproximación habitual consiste en suponer que las funciones de onda electrónicas varían más lentamente que las funciones de onda nucleares como función de las coordenadas nucleares. Las derivadas de las funciones de onda electrónicas pueden entonces despreciarse, y obtener la aproximación de Born-Oppenheimer (adiabática)

$$|\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})\rangle \simeq |\psi_j(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\varphi_j(\mathbf{Q})\rangle \quad (2.34)$$

donde

$$H_j^n(\mathbf{Q})|\varphi_j(\mathbf{Q})\rangle = E|\varphi_j(\mathbf{Q})\rangle \quad (2.35)$$

con

$$H_j^n(\mathbf{Q}) = \hat{T}^n(\mathbf{Q}) + V_j^e(\mathbf{Q}) \quad (2.36)$$

Esta aproximación es adecuada siempre que se cumpla que la superficie de energía potencial  $j$  esté bien separada de las otras superficies de energía potencial de la misma simetría en la región del espacio de las coordenadas nucleares de interés. Este es a menudo el caso de la superficies de energía potencial fundamental de cada simetría, pero puede no darse fácilmente en el caso de superficies excitadas que son accesibles en espectroscopia electrónica y fotodisociación molecular. Si esto es así, es necesario retomar el tratamiento más exacto [11] basado en la Ec.(2.33), como se discutirá en el Capítulo 3.

### 2.2.2. Reglas de selección rotacionales

El operador Hamiltoniano de la Ec.(2.5) conmuta con los operadores de momento angular  $J^2$  y  $J_z$ , y por lo tanto los estados propios moleculares  $|\Psi_n\rangle$  pueden etiquetarse con los números  $J$  y  $M$

$$|\Psi_n\rangle \equiv |nJ_nM_n\rangle \quad (2.37)$$

El operador del momento dipolar  $\hat{\mathbf{d}}$  de la Ec.(2.22) es un operador vectorial con tres componentes cartesianas,  $\hat{d}_p$  ( $p = x, y, z$ ). Pero para trabajar interesa el equivalente esférico  $\bar{\mathbf{d}}$  de  $\hat{\mathbf{d}}$ , que se define de manera análoga a los armónicos esféricos

$$\begin{aligned} \bar{d}_{+1} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(d_x + id_y) \\ \bar{d}_0 &= d_z \\ \bar{d}_{-1} &= +\frac{1}{\sqrt{2}}(d_x - id_y) \end{aligned} \quad (2.38)$$

La transformación bajo la rotación de los ejes de coordenadas es mucho más conveniente en las componentes  $\bar{d}$  que en las  $\hat{d}$

$$\bar{d}^l = \sum_{k=-1}^1 \bar{d}_k D_{km}^1(\phi, \theta, \chi) \quad (2.39)$$

donde  $D_{km}^1(\phi, \theta, \chi)$  son los elementos de la matriz de rotación de Wigner y  $(\phi, \theta, \chi)$  los ángulos de Euler [17].

La Ec.(2.39) implica que los estados  $\bar{d}_m|iJ_iM_i\rangle$  forman una base para la representación del producto directo  $\Gamma_1 \times \Gamma_{J_i}$  del grupo de rotación. Los estados  $|fJ_fM_f\rangle$  forman una base para la representación  $\Gamma_{J_f}$ , y por lo tanto todos los elementos de matriz de la forma  $\langle fJ_fM_f|\bar{d}_m|iJ_iM_i\rangle$  serán cero por simetría, a menos que el producto directo  $\Gamma_{J_f} \times \Gamma_1 \times \Gamma_{J_i}$  contenga la representación totalmente simétrica  $\Gamma_0$ , lo cual sólo se da si [18] (a)  $J_i \geq 1$  y  $J_f = J_i$  ó  $J_i \pm 1$ , o si (b)  $J_i = 0$  y  $J_f = 1$ . Así se obtiene entonces la regla general de selección rotacional para transiciones de dipolo eléctrico

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J = 0 \leftrightarrow J = 0) \quad (2.40)$$



En el caso del número cuántico de proyección  $M$ , las reglas de selección correspondientes se obtienen aplicando el teorema de Wigner-Eckart [17, 18] a los elementos de matriz del operador tensor esférico  $\bar{d}$

$$\langle f J_f M_f | \bar{d}_m | i J_i M_i \rangle = \langle J_f M_f | J_i 1 M_i m \rangle \langle f J_f || \bar{d} || i J_i \rangle \quad (2.41)$$

donde

$$\langle f J_f || \bar{d} || i J_i \rangle = \sum_{M_i m} \langle J_f M_f | J_i 1 M_i m \rangle \langle f J_f M_f | \bar{d}_m | i J_i M_i \rangle \quad (2.42)$$

La interpretación física de este teorema es que el elemento de matriz en la Ec.(2.41) es el producto de dos factores: un coeficiente del acoplamiento de los vectores  $\langle J_f M_f | J_i 1 M_i m \rangle$  que incluye la simetría rotacional del problema, y un elemento de la matriz reducida  $\langle f J_f || \bar{d} || i J_i \rangle$  que contiene la dinámica [17, 18].

En el caso particular en el que el vector  $\mathbf{e}$  del campo eléctrico de la luz sea paralelo al eje  $z$  del laboratorio, el elemento de la matriz dipolar es

$$\langle f J_f M_f | d_z | i J_i M_i \rangle = \langle J_f M_f | J_i 1 M_i 0 \rangle \langle f J_f || \bar{d} || i J_i \rangle \quad (2.43)$$

que nos da tanto la regla de selección de  $J$  de la Ec.(2.40) como la regla de selección de  $M$

$$\Delta M = 0 \quad (2.44)$$

Las reglas de selección de  $M$  para otras polarizaciones pueden obtenerse a partir de la Ec.(2.41) con la ayuda de las Ecs.(2.38) a (2.42).

La regla de selección sobre  $J$  de la Ec.(2.40) se puede atribuir a la conservación del momento angular, con un fotón de luz que contribuye con una unidad al momento angular de la molécula. Es también una interpretación natural del coeficiente del vector de acoplamiento  $\langle J_f M_f | J_i 1 M_i 0 \rangle$  de la Ec.(2.43).

### 2.2.3. Reglas de selección electrónica

Si se introduce la aproximación Born-Oppenheimer de la Ec.(2.34) en la expresión del elemento de la matriz dipolar se tiene

$$\langle \Psi_f | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle = \langle \psi_f(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \varphi_f(\mathbf{Q}) | \hat{\mathbf{d}} | \psi_i(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \varphi_i(\mathbf{Q}) \rangle$$

donde

$$\hat{\mathbf{d}}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \hat{d}^e(\mathbf{q}) + \hat{d}^n(\mathbf{Q}) \quad (2.45)$$

Si  $|\psi_i(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  y  $|\psi_f(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  son iguales, no hay transición electrónica, y si son diferentes, como en espectroscopia electrónica, se puede hacer uso del hecho de que son ortogonales, para escribir la Ec.(2.45) como

$$\langle \Psi_f | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle = \langle \varphi_f(\mathbf{Q}) | \mu_{fi}(\mathbf{Q}) | \varphi_i(\mathbf{Q}) \rangle_{\mathbf{Q}} \quad (2.46)$$

donde

$$\mu_{fi}(\mathbf{Q}) = \langle \psi_f(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) | \hat{d}^e(\mathbf{q}) | \psi_i(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \rangle_{\mathbf{q}} \quad (2.47)$$

es el elemento de la matriz de transición de dipolo eléctrico para la transición electrónica considerada. Este elemento de la matriz de transición es el origen de las reglas de selección electrónicas.

Consideremos, por ejemplo, el caso de una molécula diatómica heteronuclear. El operador del momento dipolar  $\hat{d}^e(\mathbf{q})$  tendrá una componente paralela al eje internuclear ( $\Sigma$ ) y dos componentes degeneradas perpendiculares al eje ( $\Pi$ ), y las funciones de onda electrónicas inicial  $|\psi_i(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  y final  $|\psi_f(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  serán bases de las representaciones irreducibles  $\Gamma_i^e$  y  $\Gamma_f^e$  de  $C_{\infty v}$ . Una transición electrónica paralela estará entonces prohibida a menos que el producto directo  $\Gamma_f^e \times \Sigma \times \Gamma_i^e = \Gamma_f^e \times \Gamma_i^e$  contenga la representación totalmente simétrica  $\Sigma$ . Esto implicaría que  $\Gamma_f^e = \Gamma_i^e$ , lo cual nos da la regla de selección electrónica

$$\Delta\Lambda = 0 \quad (\mu_{fi} \parallel \mathbf{Q}) \quad (2.48)$$

para una transición paralela en una diatómica heteronuclear. La regla de selección en el caso de una transición perpendicular

$$\Delta\Lambda = \pm 1 \quad (\mu_{fi} \perp \mathbf{Q}) \quad (2.49)$$

surge de manera similar del producto directo  $\Gamma_f^e \times \Pi \times \Gamma_i^e$ .

#### 2.2.4. Factores vibracionales de Franck-Condon

Si se parte de que se conocen  $\mu_{fi}(\mathbf{Q})$ ,  $V_f^e(\mathbf{Q})$  y  $V_i^e(\mathbf{Q})$ , vamos a tratar la parte electrónica del problema. En la Ec.(2.46),  $|\varphi_i(\mathbf{Q})\rangle$  y  $|\varphi_f(\mathbf{Q})\rangle$  son las funciones de onda ro-vibracionales inicial, y para el caso particular de una transición electrónica  ${}^1\Sigma \leftrightarrow {}^1\Sigma$  en moléculas diatómicas, estas funciones se pueden escribir exactamente como el producto de una función vibracional por una rotacional:

$$|\varphi_i(\mathbf{Q})\rangle = |\varphi_{v_i J_i}(Q) Y_{J_i M_i}(\hat{\mathbf{Q}})\rangle \quad (2.50)$$

$$|\varphi_f(\mathbf{Q})\rangle = |\varphi_{v_f J_f}(Q) Y_{J_f M_f}(\hat{\mathbf{Q}})\rangle \quad (2.51)$$

Más aún, como  $\Delta\Lambda = 0$  para una transición  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ , sabemos por la Ec.(2.48) que el elemento de la matriz de transición dipolar  $\mu_{fi}(\mathbf{Q})$  será paralelo a  $\mathbf{Q}$

$$\mu_{fi}(\mathbf{Q}) = \mu_{fi}(Q) \hat{\mathbf{Q}} \quad (2.52)$$

(donde  $\mu_{fi}(Q)$  es la longitud del vector  $\mu_{fi}(\mathbf{Q})$ ). El elemento de matriz en la Ec.(2.46) se factoriza entonces en un producto de elementos de matriz vibracionales y rotacionales

$$\langle \Psi_f | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle = \langle \varphi_{v_f J_f}(Q) | \mu_{fi}(Q) | \varphi_{v_i J_i}(Q) \rangle_Q \times \langle Y_{J_f M_f}(\hat{\mathbf{Q}}) | \hat{\mathbf{Q}} | Y_{J_i M_i}(\hat{\mathbf{Q}}) \rangle_{\hat{\mathbf{Q}}} \quad (2.53)$$

el primero de los cuales contiene la dinámica vibracional de la transición, y el segundo es responsable de las reglas de selección rotacionales.

Cuando el vector del campo eléctrico de la luz es paralelo al eje  $z$  del laboratorio,  $\hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{e} = \cos\theta$ , el elemento de la matriz rotacional en la Ec.(2.53) puede

obtenerse analíticamente y nos da las reglas de selección rotacional  $\Delta J = \pm 1$  y  $\Delta M = 0$ . Si se satisfacen estas reglas de selección, el elemento de matriz es sólo un número

$$f_{J_f J_i M_i} = \langle Y_{J_f M_f}(\hat{\mathbf{Q}}) | \hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{e} | Y_{J_i M_i}(\hat{\mathbf{Q}}) \rangle_{\hat{\mathbf{Q}}} \quad (2.54)$$

siendo el mismo para todas las bandas vibracionales  $v_f$ .

La parte de interés de la Ec.(2.53) es el elemento de matriz vibracional. Esto se puede simplificar si tenemos en cuenta que las funciones de onda vibracionales  $|\varphi_{v_i J_i}(Q)\rangle$  y  $|\varphi_{v_f J_f}(Q)\rangle$  a menudo dependerán sólo débilmente de los números cuánticos rotacionales  $J_i$  y  $J_f$ , y que el elemento de la matriz del dipolo de transición  $\mu_{fi}(Q)$  a menudo será una función de  $R$  que variará lentamente en la región  $R \simeq Q_e$ , donde  $|\varphi_{v_i J_i}(Q)\rangle$  es significativa.

Entonces podemos hacer las aproximaciones de Franck-Condon [19]

$$|\varphi_{v_i J_i}(Q)\rangle \simeq |\varphi_{v_i 0}(Q)\rangle \quad (2.55)$$

$$|\varphi_{v_f J_f}(Q)\rangle \simeq |\varphi_{v_f 0}(Q)\rangle \quad (2.56)$$

$$\mu_{fi}(Q) \simeq \mu_{fi}(Q_e) \quad (2.57)$$

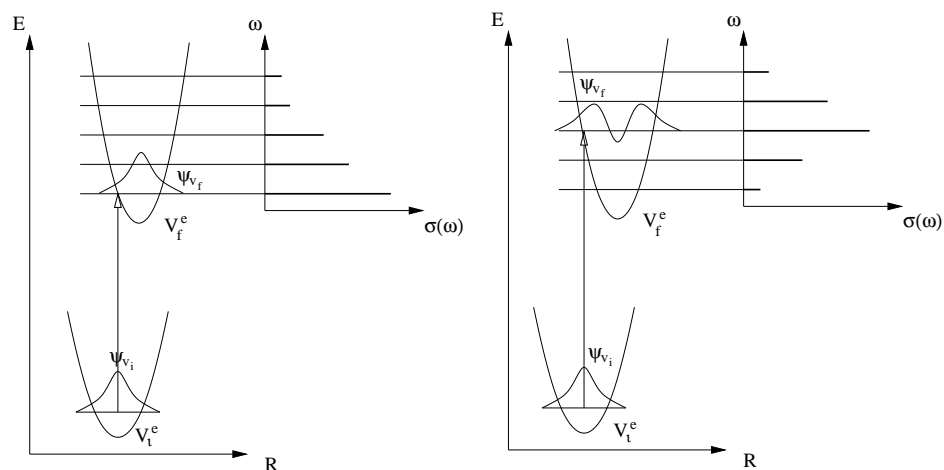
que reduce la Ec.(2.53) a

$$\mathbf{d}_{fi} \cdot \mathbf{e} \simeq \mu_{fi}(Q_e) \langle \varphi_{v_f 0}(Q) | \varphi_{v_i 0}(Q) \rangle f_{J_f J_i M_i} \quad (2.58)$$

y por lo tanto

$$|\mathbf{d}_{fi} \cdot \mathbf{e}|^2 \simeq |\mu_{fi}(Q_e)|^2 |\langle \varphi_{v_f 0}(Q) | \varphi_{v_i 0}(Q) \rangle|^2 |f_{J_f J_i M_i}|^2 \quad (2.59)$$

La intensidad de la transición desde un estado inicial  $i$  al estado final  $f$  es así proporcional a tres factores, uno electrónico, uno vibracional y uno rotacional. De estos, sólo el factor vibracional Franck-Condon  $|\langle \varphi_{v_f 0}(Q) | \varphi_{v_i 0}(Q) \rangle|^2$  depende del número cuántico vibracional final  $v_f$ , y este factor es por lo tanto el responsable de las diferentes intensidades de las distintas bandas vibracionales. Nosotros obtendríamos entonces una representación estándar de espectroscopia electrónica en la

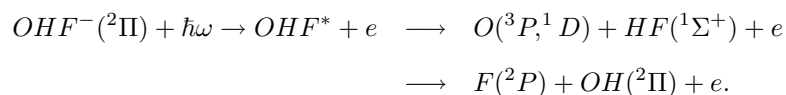


**Figura 2.1:** Ilustración esquemática de la dependencia de los factores vibracionales Franck-Condon del número cuántico vibracional.

Fig.2.1, en la cual el principio de Franck-Condon y el principio de Correspondencia se combinan para explicar la estructura vibracional observada en el espectro electrónico de absorción [19]. Se puede llegar a un resultado similar en el caso de moléculas poliatómicas considerando una separación adiabática de vibraciones y rotaciones.

### 2.3. Procesos de fotoeliminación electrónica

Si tomamos como ejemplo nuestro sistema de estudio, el  $\text{OHF}^-$ , tenemos

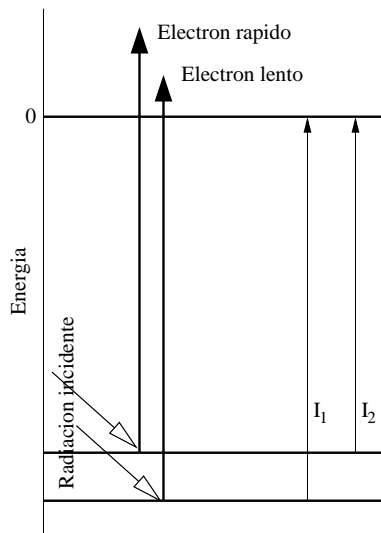


El tratamiento habitual en este tipo de procesos incluye una serie de aproximaciones; la más común de ellas [20, 21, 22] parte de la diferencia existente entre las escalas de tiempo de la dinámica del electrón arrancado y la de los fragmentos neutros. El movimiento del electrón es muchísimo más rápido, y se puede considerar que se marcha como una onda  $s$ , por lo que se supone que no afecta al

subsistema neutro. Por otro lado, la conservación de la energía total  $E_{tot}$  impone

$$E_{tot} = E_{OHF^-} + \hbar\omega = \epsilon + E \quad (2.60)$$

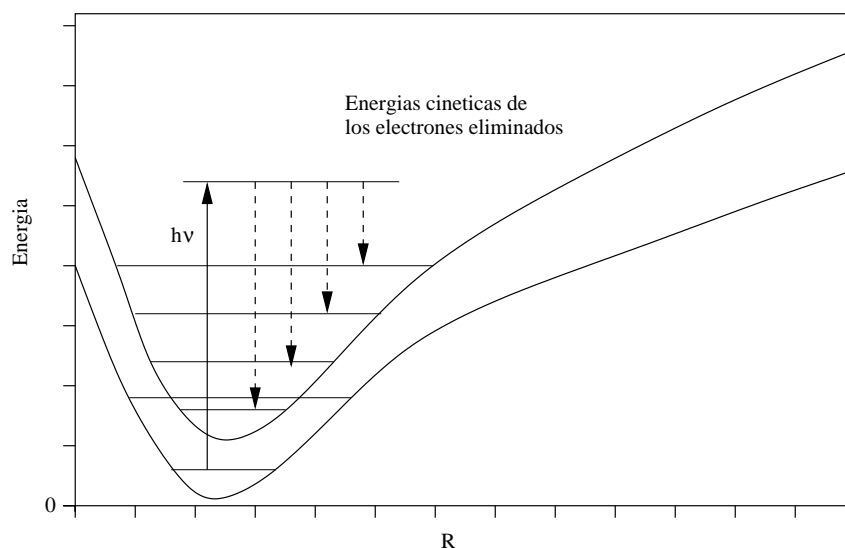
donde  $\epsilon$  es la energía cinética del electrón,  $E$  es la energía total de los fragmentos neutros OHF, y  $E_{OHF^-}$  es la energía del estado aniónico de partida. Si la muestra del experimento de fotoeliminación electrónica tiene moléculas en diferentes estados iniciales (por ejemplo, dos estados electrónicos o varios niveles vibro-rotacionales del estado electrónico fundamental) se observarán una serie de "picos" correspondientes a los electrones arrancados con diferentes energías cinéticas, como puede verse en la Fig.2.2.



**Figura 2.2:** Espectro fotoelectrónico, con absorción desde dos estados iniciales.

Los picos de electrones detectados con mayor energía cinética provendrán del estado más alto del anión, mientras que aquellos con menor energía cinética, lo harán de los estados de más baja energía. Examinando el espaciado entre los picos se puede extraer información acerca de la separación entre los niveles de energía de las especies iniciales que han perdido el electrón.

Por otro lado, si el precursor está en su estado fundamental, pero los fragmentos producidos tienen estados excitados (electrónicos, vibro-rotacionales), se



**Figura 2.3:** Proceso fotoelectrónico con eliminación electrónica desde un estado inicial a varios estados en productos.

puede observar una progresión distinta de picos. En este caso, los electrones con energía cinética más alta provienen de transiciones al estado más bajo de los productos, como se ve en la Fig.2.3. En ella la superficie de energía potencial más baja corresponde al precursor, y la curva superior al estado final.

La ventaja de la espectroscopia de *photodetachment* respecto a un experimento convencional de *scattering* es doble. Por un lado, de acuerdo con la Ec.(2.60), la energía del sistema neutro puede ser analizada de manera continua midiendo  $\epsilon$ . Y por otro, en la obtención del complejo neutro,  $OHF^*$  en nuestro caso, mediante la absorción de un fotón, como se obedece a las reglas de selección del dipolo eléctrico  $\Delta J = 0$  y  $\pm 1$ , se evita la suma sobre varias ondas parciales, que sí aparece en el caso de colisiones reactivas.

La espectroscopia fotoelectrónica proporciona un modo directo de medir diferencias de energía entre estados aniónicos y neutros, o neutros y catiónicos, por lo tanto es un método para determinar afinidades electrónicas (AEs) moleculares y potenciales de ionización (PIs). A través del teorema de Koopmans, las AEs

y los PIs se relacionan con las energías orbitales, con lo cual la espectroscopia fotoelectrónica puede verse como un camino para medir energías orbitales. Las estructuras vibracionales también resultan un buen modo para estudiar el espaciado energético entre los niveles vibracionales, y las fuerzas de enlace.

### 2.3.1. Teoría de *photodetachment*

Lo que diferencia la espectroscopia de *photodetachment* de la de fotodisociación general es ese electrón arrancado del estado inicial. La teoría básica del *photodetachment* molecular aparece tratada con profundidad en multitud de ocasiones [23, 24, 25, 26, 27, 28], mayoritariamente para el caso de moléculas diatómicas, pero hay alguna discusión en profundidad para el caso de poliatómicas [28]. Dentro de la aproximación del dipolo eléctrico, la sección eficaz de *photodetachment* viene dada por [23, 25]

$$\frac{d\sigma}{d\hat{k}}(\Psi_i \rightarrow \Psi_f) = \frac{8\pi^3 e^2 \omega}{c} \left| \langle \epsilon \Psi_f | \sum_s \mathbf{e} \cdot \mathbf{r}_s | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.61)$$

donde  $|\Psi_i\rangle$  es la función de onda del ion negativo del estado inicial,  $|\epsilon \Psi_f\rangle$  es la función de onda del estado final, asociada a un electrón con energía  $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_e$  y una especie neutra,  $\mathbf{e}$  es el vector de polarización,  $\mathbf{r}_s$  es la coordenada electrónica para el electrón  $s$ ,  $\omega$  es la frecuencia del fotón, y  $\hat{k}$  es la dirección del electrón saliente. En el caso de *photodetachment* a un estado final molecular disociativo hay dos continuos, uno para el electrón y otro para los núcleos. Este último se suprimirá en la discusión más adelante.

La condición límite de la función de onda del electrón "arrancado" asintóticamente corresponde a una onda plana saliente  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  en la dirección  $\hat{k}$ . Esta onda plana puede desarrollarse en ondas parciales, lo que conduce a

$$|\epsilon \Psi_f\rangle = \sum_{l,m} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) |\epsilon lm \Psi_f\rangle \quad (2.62)$$

donde  $|\epsilon lm \Psi_f\rangle$  es una solución de onda parcial que asintóticamente se reduce a una



onda esférica saliente  $e^{i(kr-l\pi/2)}$  en el canal  $\Psi_f$  más las partes de onda entrantes.

A menudo sólo unas pocas de las ondas parciales en la Ec.(2.62) contribuyen de manera significativa en la intensidad del espectro de *photodetachment*. Esto es especialmente cierto cerca del umbral del *detachment*, ya que hay un potencial centrífugo para  $l \neq 0$  que mantiene el electrón fuera de la interacción con la molécula. Algunos tratamientos de *photodetachment* han asumido que  $l = 0$  en el estado final [27], lo cual simplifica bastante la descripción del acoplamiento entre  $l$  y el momento angular asociado al fragmento que se arranca.

Los experimentos de *photodetachment* del estado de transición proporcionan poca información acerca del electrón arrancado, aparte de su energía, y ninguna sobre los estados rotacionales de los fragmentos. Es por esto que en la Ec.(2.61) se suelen suponer válidas las aproximaciones de Born-Oppenheimer y la de Condon [29, 30, 31, 32], ya que el elemento de la matriz del dipolo en la Ec.(2.61) se reduce al producto de un elemento de matriz electrónico y un solapamiento nuclear, de acuerdo con la Ec.(2.46). Con esto, si se desprecia el acoplamiento entre los momentos angulares nuclear y electrónico en los estados inicial y final, el solapamiento nuclear es diagonal en el momento angular total  $J$ , y se llega a la expresión

$$d\sigma_{if} = \frac{8\pi^3\nu}{c} S_{fF,iI} \quad (2.63)$$

donde  $S_{fF,iI}$  viene dado por

$$S_{fF,iI} = \left| \langle \varphi_{fF}^{J-} | \mu_{fi} \cdot \mathbf{e} | \varphi_{iI}^J \rangle \right|^2 \quad (2.64)$$

y  $\mu_{fi}$  es el elemento de matriz electrónico, incluyendo el desarrollo de la onda parcial de la Ec.(2.62),  $\varphi_{iI}^J$  y  $\varphi_{fF}^{J-}$  son los estados rovibracionales del ion negativo inicial y del neutro final desprendido, y el  $-$  de  $\varphi_{fF}^{J-}$  recuerda las condiciones límite de onda saliente que tienen que considerarse.  $i$  y  $f$  etiquetan los números cuánticos electrónicos de los estados inicial y final, mientras que  $I$  y  $F$  se refieren a la parte nuclear. Aquí se ha hecho uso de la aproximación Born-Oppenheimer,

Ec.(2.34), pero en el caso de varias superficies acopladas, en la Ec.(2.64) aparecería un sumatorio sobre los estados finales electrónicos,  $f$ .

Como  $\mu_{fi}$  depende de la energía cinética del electrón, también depende de la energía total  $E$  de los fragmentos neutros. Para ignorar la dependencia de  $E$  por parte de  $\mu_{fi}$ , y poder considerar que la dependencia de  $E$  en  $\sigma_{fi}$  está enteramente determinada por el solapamiento nuclear, es necesario que el proceso en el que se arranca el electrón sea directo. Si suponemos esto, el proceso de *photodetachment* se puede tratar con si fuera una fotodisociación, en la que la función de onda electrónica final se puede factorizar como el producto de una función  $s$  para el electrón arrancado multiplicada por la del sistema neutro resultante. Si se considera que la función de onda nuclear es independiente del electrón que se va,  $\sigma_{fi}$  se expresa casi como si se tratara de un proceso de fotodisociación. La influencia del electrón se reduce ahora a los momentos dipolares de transición, pero se puede suponer que son independientes de la energía cinética de aquél. Así,  $\sigma_{fi}$  es completamente equivalente a la de un proceso de fotodisociación normal, debido a la dinámica mucho más rápida del electrón respecto al resto de los fragmentos. Es por esto que en la Sección siguiente se tratarán con mayor profundidad los procesos de fotodisociación.

## 2.4. Teoría de fotodisociación

En espectroscopia de fotofragmentación, se cruzan un rayo molecular y una rayo láser. La radiación láser provoca la fotodisociación de las moléculas que constituyen el rayo molecular, y las distribuciones resultantes angulares, de velocidades o de estados internos, de los fragmentos, pueden ser analizadas utilizando una amplia variedad de técnicas. El proceso de fotodisociación en sí puede verse como una semicolisión (*half-collision*). Los fragmentos se separan, después de haber estado unidos, no por una colisión (como en un experimento de haces cruzados), sino por una transición óptica desde un estado molecular estable. Mientras

que la dinámica básica es similar a la de una colisión, este tipo de experimentos tiene varias ventajas: la posibilidad de variar las fuentes del láser, que permite que la energía del proceso pueda ser variada de una manera continua y exacta, el que es más sencillo analizar este tipo de experimentos que los de haces cruzados, además de que los efectos del promediado intrínseco pueden ser eliminados con el uso de luz polarizada.

La gran cantidad de datos experimentales altamente detallados que se pueden obtener a partir de este tipo de experimentos requieren un adecuado desarrollo teórico para su interpretación. Los datos experimentales contienen información sobre las superficies de energía potencial y los momentos dipolares de transición eléctrica del sistema, y sólo a través de una teoría cuántica correcta del proceso, se puede esperar extraer esta información molecular.

Se va a suponer que el campo de la radiación es suficientemente débil como para permitir el uso de la teoría perturbativa de primer orden para el cálculo de las probabilidades de transición electrónica, según lo expuesto en la Sección 2.1.

### 2.4.1. Secciones eficaces

#### Sección eficaz integral total

Si se considera la interacción de la radiación con la materia bajo un tratamiento perturbativo, semiclásico [33, 34], y con la aproximación dipolar [35], la sección eficaz de absorción para la energía total puede escribirse de la siguiente forma [36, 37]

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{2\pi^2\omega}{c\epsilon_0} \sum_f \int d\hat{\mathbf{k}} |\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{d} | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.65)$$

donde  $|\Psi_i\rangle$  and  $|\Psi_f\rangle$  son las funciones de onda correspondientes a los estados inicial y final respectivamente. La sección eficaz se define como la relación

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{\text{energía radiativa absorbida por segundo}}{\text{flujo de energía radiativa incidente}} \quad (2.66)$$

y tiene unidades de área.

### La función de onda del continuo

En un proceso de fotodisociación, la función de onda del estado final es una función de onda del continuo, y ha de estar normalizada correctamente en la escala de energía. Nosotros nos vamos a centrar en el caso de fotodisociación de moléculas triatómicas para formar un átomo más una molécula diatómica, ninguno de los cuales tiene momento angular electrónico. Los número cuánticos del estado final,  $f$ , son entonces los número cuánticos vibro-rotacionales del fragmento diatómico  $(v, j)$ , y notaremos con  $|\Psi_{vjm_j}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E)\rangle$  esta función de onda del continuo, que correspondería a  $|\Psi_f\rangle$  en la Ec.(2.65). La condición límite de esta función de onda es una onda saliente pura donde el fragmento diatómico tiene números cuánticos vibro-rotacionales  $(v, j)$  y está asociada a la función de onda  $\chi_{vj}(r)Y_{jm_j}(\hat{\mathbf{r}})$ . El momento angular se conserva, y la función de onda inicial  $|\Psi_i\rangle$  de la Ec.(2.65) tiene un momento angular total definido. Es interesante expresar la función de onda del estado final en función de una base de funciones angulares que sean funciones propias del momento angular total  $J$  y su componente  $M$ . También conviene trabajar en un sistema de coordenadas fijo en el cuerpo (B.F., del inglés *body fixed*) mejor que en uno fijo en el espacio (S.F., del inglés *space fixed*). Una vez hecha la transformación [17, 37, 38] la función de onda del continuo se puede escribir como

$$\begin{aligned} |\Psi_{vjm_j}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E)\rangle &= \sum_{JM} \sum_{lm_l p} Y_{lm_l}^*(\hat{\mathbf{k}})(jlJM|jm_jlm_l) \\ &\times \sum_{\Omega=\lambda}^J (Jj l 0 | J\Omega j - \Omega) \sum_{\Omega'=\lambda}^J \Phi_{\Omega'}^{-Jvj\Omega p}(r, R, \gamma; E) \mathcal{W}_{M\Omega'}^J(\phi, \theta, \chi) \end{aligned} \quad (2.67)$$

donde

$$\begin{aligned} \left| \Phi_{\Omega'}^{-Jvj\Omega p}(r, R, \gamma; E) \right\rangle &= \left( \frac{\mu k_{vj}}{\hbar^2 (2\pi)^3} \right)^{1/2} 4\pi \sum_{v'j'} \left\{ \frac{2(-1)^{j-\Omega}}{\sqrt{2(1+\delta_{0,\Omega})}} \right\} \\ &\times \frac{\Phi_{v'j'\Omega'}^{(Jvj\Omega p)}(R)}{R} \Theta_{j'\Omega'}(\theta) \chi_{v'j'}(r) \end{aligned} \quad (2.68)$$

y  $\mathcal{W}_{M\Omega}^{Jp}$  son funciones propias del momento angular total  $J$  adaptadas a la paridad<sup>3</sup> con componentes  $z$   $M$  (S.F.) y  $\Omega$  (B.F.).  $\left| \Phi_{\Omega'}^{-Jvj\Omega p}(r, R, \gamma; E) \right\rangle$  es una función de onda B.F. con las condiciones límite adecuadas [37],  $(Jj'l0|J\Omega j - \Omega)$  son los coeficientes de acoplamiento de momento angular Clebsch Gordan [17, 38] y las coordenadas  $r, R, \gamma$  son las coordenadas de Jacobi B.F.

La forma de la función de onda de *scattering* se ha representado entonces como un producto de una función en coordenadas B.F.  $\left| \Phi_{\Omega'}^{-Jvj\Omega p}(r, R, \gamma; E) \right\rangle$ , las funciones propias del momento angular total adaptadas a la paridad  $\mathcal{W}_{M\Omega}^{Jp}$  y los coeficientes de acoplamiento de los momentos angulares.

### La función de onda inicial

La función de onda inicial,  $|\Psi_i\rangle$ , de la Ec.(2.65) es también una función propia del momento angular total  $J$ , de su componente  $M$  sobre el eje  $z$  S.F. y de la paridad  $(-1)^{J+\Omega+p}$ . Se puede escribir

$$|\Psi_i\rangle \equiv \Psi_i^{J_i M_i p_i}(r, R, \gamma, \omega) = \sum_{\Omega=\lambda}^{J_i} \Psi^{J_i \Omega_i p_i}(r, R, \gamma) \mathcal{W}_{M_i \Omega_i}^{J_i p_i}(\phi, \theta, \chi) \quad (2.69)$$

donde  $\lambda$  es 0 si  $p_i = (-1)^{J_i}$ , y 1 si  $p_i \neq (-1)^{J_i}$ .

### Secciones eficaces integrales parciales

La sección eficaz de absorción total, Ec.(2.65), nos da una medida de la probabilidad total de que una molécula absorba radiación y se disocie. Pero también nos

<sup>3</sup>Estas funciones se definirán en la Ec.(4.19) de manera más completa, incluyendo la parte electrónica.

interesa conocer la probabilidad de que se formen distintos estados cuánticos de productos, y esta probabilidad viene dada por la *sección eficaz parcial*  $\sigma_f(E)$ . Se puede escribir como

$$\sigma_f(E) = \frac{2\pi^2\omega}{c\epsilon_0} \int d\hat{\mathbf{k}} \left| \langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.70)$$

La sección eficaz de fotodisociación total, Ec.(2.65) es una suma sobre todas las secciones eficaces de fotodisociación parciales

$$\sigma_{tot}(E) = \sum_f \sigma_f(E) \quad (2.71)$$

### 2.4.2. Teoría dependiente del tiempo

Para poder expresar la sección eficaz integral, Ec.(2.65), en función de cantidades dependientes del tiempo hay que tener en cuenta que las funciones del continuo  $|\Psi_{vjm_j}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E)\rangle$  forman una base completa para el espacio de las funciones con energía  $E$ . Esto se puede expresar de la siguiente manera

$$\sum_{vjm_j} \int d\hat{\mathbf{k}} |\Psi_{vjm_j}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E)\rangle \langle \Psi_{vjm_j}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E)| = \delta(\hat{H} - E)\hat{\mathbf{I}} \quad (2.72)$$

La función delta de Dirac puede representarse como una transformada de Fourier sobre el tiempo

$$\delta(\hat{H} - E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ \frac{-i(\hat{H} - E)t}{\hbar} \right] \quad (2.73)$$

Si ahora en la expresión para la sección eficaz de la Ec.(2.65) sustituimos  $|\Psi_f\rangle$  por la forma de la Ec.(2.67) y la suma sobre los estados finales  $f$  por una suma sobre  $v', j'$  y  $m_{j'}$  con una integración sobre todos los canales del continuo, podemos

escribir

$$\begin{aligned}
\sigma_{tot}(E) &= \frac{2\pi^2\omega}{c\epsilon_0} \sum_{v'j'm_{j'}} \int d\hat{\mathbf{k}} \left| \langle \Psi_{v'j'm_{j'}}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E) | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \\
&= \frac{2\pi^2\omega}{c\epsilon_0} \sum_{v'j'm_{j'}} \int d\hat{\mathbf{k}} \langle \Psi_i | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_{v'j'm_{j'}}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E) \rangle \\
&\quad \times \langle \Psi_{v'j'm_{j'}}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E) | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \\
&= \frac{2\pi^2\omega}{c\epsilon_0} \sum_{v'j'm_{j'}} \int d\hat{\mathbf{k}} \langle \Psi_i | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} \left\{ \left| \Psi_{v'j'm_{j'}}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \times \langle \Psi_{v'j'm_{j'}}^-(\mathbf{q}, \mathbf{Q}; \hat{\mathbf{k}}, E) \right| \right\} \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \quad (2.74)
\end{aligned}$$

Si introducimos las Ecs.(2.72) y (2.73) en la Ec.(2.74) se obtiene

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{\pi\omega}{c\epsilon_0\hbar} \langle \Psi_i | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ \frac{-i(\hat{H} - E)t}{\hbar} \right] \right\} | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \quad (2.75)$$

Si tomamos el paquete inicial como

$$|\Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t = 0)\rangle = \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \quad (2.76)$$

se puede expresar la sección eficaz de fotodisociación total dependiente de la energía, Ec.(2.75), como

$$\begin{aligned}
\sigma_{tot}(E) &= \frac{\pi\omega}{c\epsilon_0\hbar} \langle \Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t = 0) | \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ \frac{-i(\hat{H} - E)t}{\hbar} \right] \right\} | \Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t = 0) \rangle \\
&= \frac{\pi\omega}{c\epsilon_0\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ \frac{iEt}{\hbar} \right] \langle \Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t = 0) | \exp \left[ \frac{-i\hat{H}t}{\hbar} \right] | \Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t = 0) \rangle \quad (2.77)
\end{aligned}$$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Phi(t) \quad (2.78)$$

Si el Hamiltoniano  $\hat{H}$  no depende del tiempo, esta ecuación tiene la solución analítica

$$\Phi(t) = \exp \left[ \frac{-i\hat{H}t}{\hbar} \right] \Phi(t = 0) \quad (2.79)$$

Usando esta solución en la Ec.(2.77), ésta se puede reescribir como

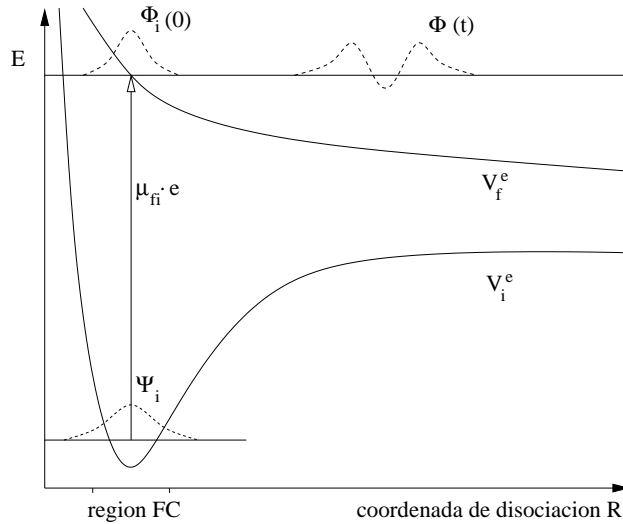
$$\begin{aligned}\sigma_{tot}(E) &= \frac{\pi\omega}{c\epsilon_0\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[\frac{iEt}{\hbar}\right] \langle \Phi_i(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t=0) | \Phi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) \rangle \\ &= \frac{\pi\omega}{c\epsilon_0\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[\frac{iEt}{\hbar}\right] C(t)\end{aligned}\quad (2.80)$$

En esta expresión aparece la *función de autocorrelación*,  $C(t)$ , que es la integral sobre todo el espacio del producto del paquete inicial con el paquete a tiempo  $t$ . Además, la transformada de Fourier sobre el tiempo en la Ec.(2.80) puede reemplazarse por la semitransformada de Fourier [39], obteniendo

$$\sigma_{tot}(E) = \frac{2\pi\omega}{c\epsilon_0\hbar} \int_0^{\infty} dt \exp\left[\frac{iEt}{\hbar}\right] C(t)\quad (2.81)$$

Esta ecuación expresa la sección eficaz total de absorción como la semitransformada de Fourier de la función de autocorrelación  $C(t)$ , donde los paréntesis angulares indican integración sobre todas las coordenadas espaciales.

### 2.4.3. Resonancias y recurrencias



**Figura 2.4:** Fotodisociación directa para un sistema monodimensional.



Consideremos el caso de una fotodisociación directa, ver Fig.2.4, donde el paquete de ondas abandona la región Frank-Condon, y se disocia. La función de autocorrelación de la Ec.(2.80) decaerá suavemente desde su valor inicial  $C(0) = \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle$  a cero. Este comportamiento puede ser modelizado, por ejemplo, con una función Gaussiana compleja

$$C(t) = \langle \Phi_i(t=0) | \Phi_i(t=0) \rangle e^{-t^2/(e\Delta t^2) - iE_0 t/\hbar} \quad (2.82)$$

que implica dos parámetros  $\Delta t$  y  $E_0$  (correspondientes, respectivamente, a la escala de tiempo característica del decaimiento, y a la energía promedio contenida en el paquete de onda inicial). Expresando de esta manera la función de autocorrelación  $C(t)$ , la transformación de Fourier es directa, y se obtiene el espectro de absorción con la siguiente forma

$$\sigma(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta E^2}} \langle \Phi_i(t=0) | \Phi_i(t=0) \rangle e^{-(E-E_0)^2/2(\Delta E)^2} \quad (2.83)$$

donde  $\Delta E = \hbar/\Delta t$ . El espectro de absorción para la fotodisociación directa será entonces una simple curva ancha, centrada en el valor promedio de la energía  $E_0$  con una anchura que reflejará el tiempo que le lleva al paquete de ondas dejar la región de Frank-Condon.

En el otro extremo, consideremos la espectroscopia electrónica entre dos estados ligados, que viene representada por la Fig.2.1. El espectro de absorción para este caso viene dado por la Ec.(2.22), como una serie de líneas escarpadas ensanchadas por los factores de Frank-Condon  $|\langle \Phi_i | \Psi_f \rangle|^2$

$$\sigma(E) = \sum_f \langle |\Phi_i | \Psi_f \rangle|^2 \delta(E - E_f) \quad (2.84)$$

La transformación inversa de Fourier de esta ecuación nos da la función de autocorrelación  $C(t)$  como

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt/\hbar} \sigma(E) dE = \sum_f \langle |\Phi_i | \Psi_f \rangle|^2 e^{-i\omega_f t} \quad (2.85)$$

donde  $\omega_f = E_f/\hbar$  es la frecuencia angular asociada al nivel de energía final rovi-bracional  $E_f$ . Por lo tanto,  $|C(t)|$  mantendrá el mismo orden de magnitud que

su valor inicial  $|\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle|$  para todo el tiempo, y presentará un complicado modelo de oscilaciones que refleja las interferencias entre los diferentes términos de la Ec.(2.85), en contraste con el comportamiento de una fotodisociación directa que hemos considerado antes.

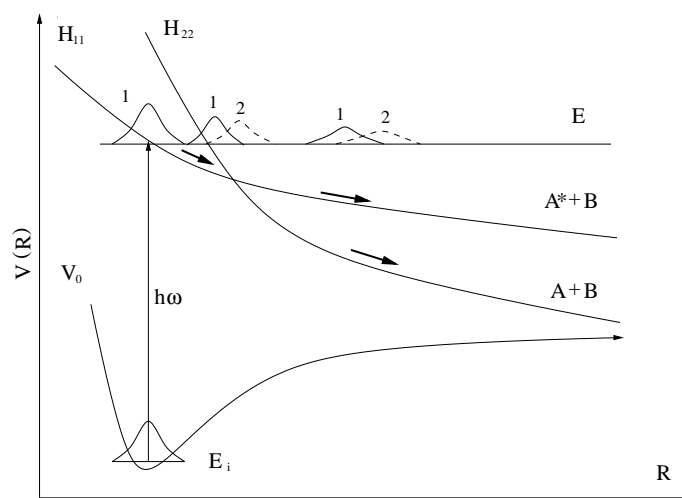
Por otro lado, sería fácil visualizar el comportamiento tanto de  $C(t)$  como de  $\sigma(E)$  para el caso de una fotodisociación indirecta. Aquí la mayor parte del paquete de ondas inicial abandona la región de Frank-Condon y no vuelve, pero una fracción del mismo regresa en intervalos regulares, dando lugar a las recurrencias que se pueden observar en  $C(t)$ . El espectro de absorción resultante depende de la fuerza de las recurrencias. Si éstas son fuertes, el espectro de absorción estará dominado por resonancias estrechas. Sin embargo, si las recurrencias son débiles, la situación se aproximará a la de la fotodisociación directa, y el espectro consistirá en una envolvente modulada por la estructura vibracional difusa.

#### 2.4.4. Transiciones no adiabáticas en fotodisociación

Si ahora nos centramos en los procesos de disociación, podemos destacar que el que ocurran a través de una única superficie es más la excepción que la regla [11]. Muchos fenómenos de fotodisociación se desarrollan en dos o más estados electrónicos, con la posibilidad de transiciones de unos estados a otros. En la Fig.2.5 se puede ver esta situación: el fotón excita la molécula desde el estado electrónico fundamental (0) a un estado electrónico superior (1), a través de una transición de dipolo eléctrico permitida. El acceso mediante el fotón al otro estado excitado (2) no es posible al ser una transición prohibida. Los potenciales diabáticos correspondientes<sup>4</sup>  $H_{11}$  y  $H_{22}$  se cruzan en una distancia internuclear  $R_c$ , y en la proximidad de este punto, el acoplamiento entre los dos estados electrónicos puede ser grande. Como consecuencia de esto, la transición del estado (1) al (2) y viceversa es posible. Estas transiciones electrónicas ponen de manifiesto la in-

---

<sup>4</sup>Un tratamiento más detallado de la representación no adiabática se hará en el Capítulo 3



**Figura 2.5:** Transición electrónica en la proximidad del cruce de dos curvas de potencial diabáticas  $H_{11}$  y  $H_{22}$ . En la parte superior se observa la división del paquete de ondas generado por el fotón en el estado electrónico (1). La parte etiquetada con 1 evoluciona sobre  $H_{11}$ , mientras que la etiquetada con 2 lo hace sobre  $H_{22}$ .

validez de la aproximación de Born-Oppenheimer, con lo que los movimientos de núcleos y electrones no pueden ser separados.

Si consideramos un paquete de ondas en la región de Frank-Condon sobre el potencial  $H_{11}$ , cuando llega a la región de cruce, se divide en dos partes. Luego a partir de  $R_c$  tendremos dos paquetes, uno que se seguirá propagando sobre el potencial  $H_{11}$ , y otro que habrá pasado a  $H_{22}$ , y se propagará en él. Cada uno de estos paquetes conducirá a diferentes distribuciones de fragmentos finales, y la relación entre ellos dependerá de la fuerza del acoplamiento entre los estados 1 y 2.

Como ya se ha comentado, debido al cambio brusco que sufren las funciones de onda adiabáticas en las proximidades de los cruces evitados y los elementos de acoplamiento no adiabático tan grandes que se presentan en estas situaciones, resulta conveniente utilizar una base diabática. De igual modo que hasta este

capítulo hemos empleado una formulación dependiente del tiempo para describir los procesos de fotodisociación, para una representación diabática podemos hacer lo mismo. El paquete de ondas dependiente del tiempo, para este caso particular, vendría entonces dado por

$$\Psi(\mathbf{Q}, \mathbf{q}, t) = \sum_{k=1,2} \tilde{\varphi}_k(\mathbf{Q}, t) \tilde{\psi}_k(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) \quad (2.86)$$

donde  $\tilde{\varphi}_k(t)$  son los correspondientes paquetes de onda nucleares en los estados diabáticos 1 y 2. Si sustituimos la Ec.(2.86) en la ecuación de Schödinger dependiente del tiempo, Ec.(2.3), con el Hamiltoniano molecular de la Ec.(2.29), y consideramos que las funciones de onda electrónicas diabáticas son ortogonales, se llega a un conjunto de ecuaciones acopladas para los paquetes de onda nucleares

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\varphi}_1 &= [\hat{T}^n + \hat{H}_{11}] \tilde{\varphi}_1 + \hat{H}_{12} \tilde{\varphi}_2 \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\varphi}_2 &= [\hat{T}^n + \hat{H}_{22}] \tilde{\varphi}_2 + \hat{H}_{21} \tilde{\varphi}_1 \end{aligned} \quad (2.87)$$

donde los elementos de la matriz diabática se definirán en la Ec.(3.45). Para derivar las Ecs.(2.87) hemos supuesto que los elementos no diagonales de  $\hat{T}^n$  son despreciables, y para su resolución hay que tener en cuenta las condiciones iniciales

$$|\tilde{\varphi}_k(\mathbf{Q}, t=0)\rangle = |\mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{d}} |\varphi_0(\mathbf{Q})\rangle \quad (2.88)$$

donde  $|\varphi_0(\mathbf{Q})\rangle$  es la función de onda nuclear en el estado electrónico fundamental. La función de autocorrelación vendría entonces dada por

$$C(t) = \sum_{k=1,2} \langle \tilde{\varphi}_k(t=0) | \tilde{\varphi}_k(t) \rangle \quad (2.89)$$

El fotón crea instantáneamente un paquete de ondas nuclear en el potencial 1 (recordemos que era el único estado accesible),  $\tilde{\varphi}_1$  se propaga sobre él hasta que llega a la región del cruce evitado, y se acopla con el otro estado electrónico. Esto tiene como consecuencia que la probabilidad de encontrar el sistema en el estado 1,  $P_1(t) = \langle \tilde{\varphi}_1(t) | \tilde{\varphi}_1(t) \rangle$ , disminuye, mientras que la probabilidad de encontrar el

sistema en el estado 2,  $P_2(t) = \langle \tilde{\varphi}_2(t) | \tilde{\varphi}_2(t) \rangle$ , aumenta. Una vez que se supera la región de cruce, el acoplamiento vuelve a ser cero, con lo que  $P_1(t)$  y  $P_2(t)$  son constantes en el tiempo. La variación de las dos probabilidades pone de manifiesto el fracaso de la aproximación de Born-Oppenheimer. La fuerza del elemento de acoplamiento  $\hat{H}_{12}$  controla la probabilidad de transición y la *branching ratio* para producir fragmentos en los dos estados electrónicos finales. La determinación de la distribución de productos finales se lleva a cabo de la misma manera que se describirá en la Sección 4.7.



## 3 Representación diabática

En la Sección 2.2.1 se presentó la aproximación de Born-Oppenheimer, que separa el movimiento electrónico del nuclear. El conjunto de autofunciones  $|\psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  del Hamiltoniano electrónico, Ec.(2.31), forma una base completa, *base adiabática*, para la parte electrónica y, por tanto, las soluciones exactas del Hamiltoniano molecular total se pueden expresar como combinación lineal de dichas funciones electrónicas. Los coeficientes  $\varphi_k(\mathbf{Q})$  de este desarrollo, Ec.(2.30), satisfacen el sistema de ecuaciones acopladas de la Ec.(2.33), y como las funciones electrónicas varían lentamente con las variables nucleares, se puede considerar que

$$\langle \psi_j(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) | \hat{T}^n | \psi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \rangle \approx \delta_{j,k} \hat{T}^n \quad (3.1)$$

Esto es una aproximación a la Ec.(2.30): la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que la función de onda total toma la forma de la Ec.(2.34), y  $\varphi_j(\mathbf{Q})$  satisface

$$\left[ \hat{T}^n + V_j^e(\mathbf{Q}) - E \right] \varphi_j(\mathbf{Q}) = 0 \quad (3.2)$$

Lo cual prueba que las  $V_j^e(\mathbf{Q})$  son las superficies de energía potencial (SEP) para el movimiento nuclear.

### 3.1. Funciones electrónicas adiabáticas

Para describir las funciones de nuestro sistema de  $N$  electrones necesitamos una función antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas de espa-

cio y espín de cualesquiera dos electrones (es decir, que cambie de signo en el intercambio). Las funciones electrónicas se pueden escribir en general como

$$\psi_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^{\alpha}(\mathbf{Q}) D_{\lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (3.3)$$

donde  $\lambda$  es un “número cuántico” colectivo asociado a la configuración  $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \dots)$  y  $D_{\lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  corresponde a dicha configuración. Esta función, antisimetrizada, depende de todos los electrones, y se construye como un determinante de Slater de productos de espinorbitales moleculares monoeléctricos

$$D_{\lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \mathcal{A} \prod_{k=1}^N \varphi_{\lambda_k}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) \quad (3.4)$$

donde  $N$  es el número de electrones,  $\mathcal{A}$  es el operador de antisimetrización y  $\lambda_k$  es un número cuántico colectivo que especifica las características de la función espinorbital.

Dichos orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos  $\chi_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$ , centrados en cada átomo A (aproximación LCAO de Roothaan [40]) tales que

$$\varphi_{\lambda_k}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \sum_j \chi_j(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) t_j^{\lambda_k}(\mathbf{Q}) \quad (3.5)$$

donde los coeficientes  $t_j^{\lambda_k}(\mathbf{Q})$  se obtienen para cada geometría nuclear (de ahí su dependencia explícita de las coordenadas nucleares  $\mathbf{Q}$ ) a través de un cálculo Hartree-Fock, multiconfiguracional (MC) u otros.

### 3.1.1. Hartree-Fock

La solución más sencilla para el estado fundamental se denomina *solución Hartree-Fock*,  $\psi_0^{HF}$ , y está constituida por un solo determinante de Slater. El principio variacional nos asegura que esta solución nos da la energía  $E^{HF} = \langle \psi_0^{HF} | \hat{H}^e | \psi_0^{HF} \rangle$  más baja posible. Minimizando  $E^{HF}$  con respecto a los parámetros  $t_j^{\lambda_k}(\mathbf{Q})$ , se puede llegar a una ecuación, llamada *ecuación Hartree-Fock*,



que permite determinar los espinorbitales moleculares óptimos

$$f(i)\varphi_{\lambda_i}(\mathbf{r}_i) = \epsilon_{\lambda_i}\varphi_{\lambda_i}(\mathbf{r}_i) \quad (3.6)$$

donde  $f(i)$  es un operador monoeléctrico efectivo, llamado operador *Fock*, con la siguiente forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (3.7)$$

El potencial Hartree-Fock,  $v^{HF}(i)$ , resulta ser entonces el potencial promedio que experimenta el electrón  $i$ -ésimo debido a la presencia del resto de los electrones. La aproximación *Hartree-Fock* consiste, en esencia, en reemplazar el complicado problema multieletrónico por un problema monoeléctrico en el cual la repulsión electrón-electrón es tratada en promedio. Así, la ecuación Hartree-Fock, Ec.(3.6), es no lineal, y se resuelve por el método iterativo del campo autoconsistente, SCF (del inglés *self-consistent-field*). La solución del problema de valores propios Hartree-Fock nos da un conjunto de espinorbitales Hartree-Fock ortonormales  $\{\varphi_{\lambda_k}\}$  con energías orbitales  $\{\epsilon_k\}$ . Los  $N$  espinorbitales de menor energía se denominan espinorbitales *ocupados*, y el determinante de Slater formado por ellos es la función de onda Hartree-Fock del estado fundamental (la mejor aproximación variacional). El resto de los miembros del conjunto  $\{\varphi_{\lambda_k}\}$  se denominan espinorbitales *virtuales*. Cuanto mayor y más completa sea la base de funciones atómicas  $\{\chi_\mu\}$  que se introduzca en la ecuación Hartree-Fock, mayor será el grado de flexibilidad en el desarrollo de los espinorbitales, y menor el valor  $E^{HF} = \langle \psi_0^{HF} | \hat{H}^e | \psi_0^{HF} \rangle$ . A mayor base, menor energía Hartree-Fock hasta que se alcanza un límite, llamado *límite Hartree-Fock*.

Este es el punto de partida de otras aproximaciones que incluyen efectos de correlación electrónica, y que son por lo tanto más precisas. Pero dado que *Hartree-Fock* funciona mal al no considerar (del todo) la correlación electrónica, se puede considerar el conjunto formado por la solución Hartree-Fock,  $\psi_0^{HF}$ , y todos los determinantes derivados de él por excitaciones electrónicas (de 1 a  $N$  electrones) como una base funcional: es el *método CI*. Nuestro interés se centra en

obtener la energía de correlación electrónica,  $E_{corr}$ , que se define como la diferencia entre la energía exacta no relativista,  $E_0$ , y la energía límite Hartree-Fock,  $E^{HF}$ , obtenida utilizando una base completa

$$E_{corr} = E_0 - E^{HF}. \quad (3.8)$$

### 3.1.2. Interacción de Configuraciones (CI)

En el método de interacción de configuraciones se utiliza una función de prueba, que para el caso fundamental puede ser  $\psi_0^{HF}$ , y se aplica el principio variacional para obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger. Sólo en el caso de trabajar con un número infinito de funciones de base se obtendría la energía exacta, pero en la práctica esto es imposible, con lo cual el método CI proveerá de un límite superior a dicha energía. En un sistema con  $N$  electrones y dada una base de  $2k$  espinorbitales, se podrán construir  $\binom{2k}{N}$  determinantes de Slater  $N$ -electrónicos diferentes. En la aproximación CI, la función de onda se construye como combinación lineal de dichos determinantes. Se puede emplear una base en la que la representación matricial de  $\hat{H}^e$  sea diagonal y de orden infinito. El empleo de una base diferente, para el espacio lineal de las funciones propias, conduce, en general, a una representación no diagonal de la matriz  $\hat{H}^e$ , pero la existencia de una transformación unitaria entre tales conjuntos de funciones, asegura la obtención de los valores propios y vectores propios a partir de la última matriz por diagonalización.

Generalmente se usa un conjunto finito de funciones  $N$ -electrónicas. Los valores y vectores propios obtenidos por diagonalización de la matriz  $\hat{H}^e$  se acercarán a la solución exacta de la ecuación electrónica de Schrödinger no relativista a medida que la base empleada sea mejor, es decir, se acerque más a la completitud. Si entonces construimos las funciones de base  $N$ -electrónicas a partir de un conjunto fijo de  $k$  funciones espaciales monoeléctricas, se obtiene una matriz de orden  $\binom{2k}{N}$ . Al diagonalizar (solución CI completa o *full CI*), los valores y vectores pro-

pios resultantes son invariantes respecto de cualquier transformación unitaria a la que se someta la base monoeléctronica. En general esta solución CI completa resulta inalcanzable excepto para sistemas pequeños, con lo cual, la elección de la base es un elemento clave.

La aplicación del método variacional de interacción de configuraciones se encuentra realmente limitado por el tamaño de la matriz a resolver, el cual aumenta de forma sistemática con el factorial del número de funciones de base monoeléctronicas. Incluso para sistemas de tamaño moderado, la solución CI completa es inalcanzable. Se ha de buscar una técnica que nos provea de un procedimiento bien definido para elegir un subespacio del conjunto completo de configuraciones que nos permita un tratamiento equivalente a cada estado electrónico de interés para todas las configuraciones nucleares. Cuando las configuraciones requeridas se construyen a partir de los orbitales moleculares obtenidos por el método del campo autoconsistente (SCF-MO's), encontramos que, generalmente, alguna de las funciones propias del CI completo, solapa fuertemente con la configuración monodeterminantal obtenida por un cálculo autoconsistente (SCF)[41]. También aparecen configuraciones de la expansión que resultan estar relacionados con la configuración SCF por sustituciones simples o dobles de espinorbitales. Debido a la ortonormalidad de los espinorbitales, los elementos matriciales que involucran configuraciones que difieren en más de una doble sustitución se anulan.

El método de interacción de configuraciones multireferencial MRDCI emplea un espacio CI [42] consistente en todas las simples y dobles excitaciones con respecto a una serie de  $p$  configuraciones de referencia (las más importantes que aparecen en la expansión de un número de raíces deseadas). El orden de la ecuación secular es aproximadamente igual a  $pN^2(2k - N)^2/4$ , aunque por simetría se descompone todavía en bloques de orden inferior. Sin embargo, el subespacio lineal formado por todas las simples y dobles excitaciones continúa siendo demasiado grande y es necesario seleccionar adecuadamente las configuraciones a incluir en el CI final sin sacrificar una fracción substancial de la energía de correlación.

### 3.1.3. Selección de la base

Dentro de los cálculos *ab initio* se persigue minimizar las inexactitudes provocadas por las aproximaciones matemáticas que se requieren para alcanzar soluciones de la ecuación molecular de Schrödinger independiente del tiempo. Pero no es sólo el progreso en hardware computacional, que permite llevar a cabo cálculos de mayor envergadura, el único modo de llegar a mejores resultados. En el área de moléculas pequeñas, como las que aquí se consideran, se persigue la solución exacta de la ecuación de Schrödinger, análoga a la función de onda *full CI*, en una base completa (CBS) [43]. Aunque este cálculo es computacionalmente imposible, se introdujo, a comienzos de 1989 [44], la noción de correlación consistente en familias de bases de Gaussianas, desarrolladas en torno a la idea de que las funciones que contribuyen a la energía de correlación atómica con cantidades similares deben ser añadidas a la base simultáneamente. La secuencia de bases así surgidas siguen la notación convencional de "cc-pVxZ" (*correlation consistent polarized valence x zeta*), donde actualmente se han definido bases desde D (*double-zeta*) hasta 6 (*sextuple-zeta*). La consecuencia de este modo sistemático de aproximar la base al límite de la completitud es que las energías totales, diferencias de energía y propiedades monoeléctricas, convergen suavemente hacia el límite. Las bases cc-pVxZ fueron diseñadas originalmente para recuperar la energía de correlación en átomos neutros y moléculas. Aunque están formalmente desarrolladas para constituir una base completa en el límite  $x \rightarrow \infty$ , en la práctica la convergencia llega a resultar muy lenta para alcanzar el nivel deseado de exactitud con los recursos computacionales disponibles. Han surgido, entonces, extensiones de las bases originales, consistentes en el aumento con una capa extra de funciones difusas, una para cada valor de  $l$  en la base original, cuyo objetivo es mejorar la descripción de los aniones. Se denotan por "aug-cc-pVxZ",  $x = D, T, Q, 5, 6$ . Los resultados así obtenidos han puesto de manifiesto un acuerdo, con respecto a los resultados experimentales, muy bueno. Comenzando con cálculos de aproximación Hartree-Fock simple, y continuando con varios métodos de correlación, se observa una convergencia general de propiedades experimentales y teóricas.

Un problema que surge en todos los estudios de estados excitados, especialmente en aquellos que examinan varios estados, es la elección de un conjunto equilibrado de orbitales moleculares. Los orbitales Hartree-Fock de capa cerrada son los más fáciles de generar, pero presentan una disociación incorrecta y una fuerte tendencia hacia el estado fundamental, que provoca una sobreestimación de las energías de excitación. Por otro lado, cualquier método de selección de configuraciones distingue entre aquellas que contribuyen de modo importante en la función de onda total y las que no. Así mismo, el error que se comete al prescindir de ciertas configuraciones ha de ser tenido en cuenta, para poder considerar la contribución de éstas a la energía.

## 3.2. Acoplamiento cinéticos

La aproximación adiabática de Born-Oppenheimer se basa en considerar que los acoplamiento cinéticos entre estados electrónicos distintos son nulos, Ec.(3.1). Para estimar los acoplamiento cinéticos que aparecen en la Ec.(2.33), y comprobar la validez de la aproximación Born-Oppenheimer, se hace uso del conmutador

$$[\hat{T}^n, \hat{H}^e] = \hat{T}^n \hat{H}^e - \hat{H}^e \hat{T}^n \quad (3.9)$$

Evaluando los elementos de matriz entre las funciones electrónicas se obtiene

$$\begin{aligned} \langle \psi_j | [\hat{T}^n, \hat{H}^e] | \psi_k \rangle &= \langle \psi_j | \hat{T}^n (V_k^e | \psi_k \rangle) - V_j^e \langle \psi_j | \hat{T}^n | \psi_k \rangle \\ &= (V_k^e - V_j^e) \langle \psi_j | \hat{T}^n | \psi_k \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

de modo que los acoplamiento cinéticos entre dos estados electrónicos diferentes que aparecen en la Ec.(2.33) toman la forma

$$\langle \psi_j | \hat{T}^n | \psi_k \rangle = \frac{\langle \psi_j | [\hat{T}^n, \hat{H}^e] | \psi_k \rangle}{V_k^e - V_j^e} \quad \text{con } j \neq k \quad (3.11)$$

es decir, los acoplamiento van a ser grandes cuando dos curvas de potencial electrónicas estén muy cercanas comparado con la magnitud de  $\langle \psi_j | [\hat{T}^n, \hat{H}^e] | \psi_k \rangle$ , como ocurre en las regiones de cruces.

La aproximación adiabática de Born-Oppenheimer, por lo tanto, es adecuada para sólo los casos en los que la separación energética de las superficies de energía potencial adiabática (PES) es bastante mayor que la debida a los desplazamientos asociados al movimiento nuclear. Esta aproximación queda invalidada en situaciones que presentan una fuerte interacción entre las superficies de energía potencial a través de los modos vibracionales (acoplamiento vibrónico). Los acoplamientos entre funciones de onda adiabáticas diferentes ya no son despreciables, y por lo tanto, tienen que ser considerados. Su cálculo, en particular para varias SEP y grados de libertad nucleares, en el caso de que pueda hacerse, es muy costoso. Hay que tener en cuenta que en las situaciones de intersección cónica estos acoplamientos incluso pueden llegar a ser infinitos. Se hace necesario el uso de nuevas funciones de base electrónicas (*diabáticas*) para las cuales los acoplamientos debidos a términos cinéticos (que involucran derivadas) sean nulos o al menos despreciables. Sin embargo, como se verá, no existe una base diabática *estricta* para el caso poliatómico general, sino sólo estados aproximadamente diabáticos (*cuasidiabáticos*) para los cuales los acoplamientos son pequeños, aunque no nulos. Para la construcción de estos estados cuasidiabáticos [45] existen múltiples propuestas.

### 3.2.1. Caso de moléculas diatómicas

El Hamiltoniano total, Ecs.(2.27) y (2.28), de una molécula diatómica en un sistema de referencia fijo a la molécula, se puede descomponer, de acuerdo con la Ec.(2.29), como la suma de una contribución cinética nuclear,  $\hat{T}^n$  más un Hamiltoniano electrónico que se escribe

$$\begin{aligned} \hat{H}^e = & \sum_i^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \left( \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \right) + \frac{\ell_i^2}{2\mu_i r_i^2} \right\} - \frac{\hbar^2}{m_A + m_B} \sum_{i < j}^N \nabla_i \cdot \nabla_j \\ & + e^2 \left( \frac{Z_A Z_B}{R} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_i^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Esta ecuación depende paramétricamente de la distancia internuclear  $R$  debido a los términos del potencial. El término cinético nuclear,  $\hat{T}^n$ , que depende de las coordenadas nucleares y electrónicas, toma la forma

$$\hat{T}^n(R, \theta, \phi, \{\gamma_i, \chi_i\}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + \hat{T}_{Rot} \quad (3.13)$$

con

$$\hat{T}_{Rot} = \frac{1}{2\mu R^2} \left( \mathbf{J}^2 + \sum_{i,k}^N \ell_i \cdot \ell_k - 2 \sum_i^N \ell_i \cdot \mathbf{J} \right). \quad (3.14)$$

Las autofunciones,  $|\psi_\alpha\rangle$  de  $\hat{H}^e$ , tienen autovalores  $V_\alpha^e(R)$ , Ec.(2.31), y presentan dos posibles degeneraciones. Por un lado, la multiplicidad,  $2S+1$ , ya que al no incluir términos relativistas que dependen del espín electrónico, estados con el mismo espín total pero diferente proyección  $\Sigma$  de  $S$  sobre el eje internuclear, tienen la misma energía. Por otro lado, debido a la simetría cilíndrica de la parte electrónica, estados con el mismo valor absoluto de  $\Lambda$  (que es la suma de las proyecciones de los momentos angulares  $l_i$  de los electrones sobre el eje internuclear), son también degenerados. Al incluirse el movimiento de rotación de los núcleos esta simetría se deshace dando lugar a la ruptura de esta degeneración, lo que se conoce como “ $\Lambda$ -doubling”.

La función de onda total se escribe como un desarrollo del tipo de la Ec.(2.30)

$$\begin{aligned} \Psi_\beta^{JM p\sigma} &= \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \sum_{\alpha'\Lambda'} \frac{\varphi_{\alpha'\Lambda'}^{JM p\beta}(R)}{R} \\ &\times \left[ D_{M,\Lambda'}^{J*}(\phi, \theta, 0) \psi_{\alpha'}^{\Lambda', \sigma, i} + p(-1)^J D_{M,-\Lambda'}^{J*}(\phi, \theta, 0) \psi_{\alpha'}^{-\Lambda', \sigma, i} \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

donde hemos eliminado la mención explícita a la multiplicidad y se considera que  $\Lambda$  sólo toma valores mayores o iguales a cero. Para encontrar la ecuación que satisface la función radial  $\varphi_{\alpha',\Lambda}^{JM p\beta}(R)$ , sustituimos la Ec.(3.15) en la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano total, Ec.(2.29). Se obtiene un sistema de

ecuaciones diferenciales acopladas, análogo al de la Ec.(2.33) <sup>1</sup>

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{\alpha}^{\Lambda, \sigma, i}(R) - E \right\} \varphi_{\alpha, \Lambda}^{JM p \beta}(R) \\
&= - \sum_{\alpha' \Lambda'} \left\langle D_{M \Lambda}^{J*} \psi_{\alpha}^{\Lambda, \sigma, i} | \hat{T}_{Rot} | \psi_{\alpha'}^{\Lambda', \sigma, i} D_{M \Lambda'}^{J*} \right\rangle \varphi_{\alpha', \Lambda'}^{JM p \beta}(R) \quad (3.16) \\
&+ \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{\alpha'} \left( \mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(2)} + 2\mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(1)} \frac{\partial}{\partial R} \right) \varphi_{\alpha', \Lambda}^{JM p \beta}(R)
\end{aligned}$$

El acoplamiento de Coriolis viene representado por el primer sumatorio del segundo miembro, y se han definido los *acoplamientos radiales*

$$\begin{aligned}
\mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(1)} &= \left\langle \psi_{\alpha}^{\Lambda, \sigma, i} \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \psi_{\alpha'}^{\Lambda, \sigma, i} \right\rangle \\
\mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(2)} &= \left\langle \psi_{\alpha}^{\Lambda, \sigma, i} \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \psi_{\alpha'}^{\Lambda, \sigma, i} \right\rangle
\end{aligned} \quad (3.17)$$

siendo  $\mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(1)}$  una matriz antisimétrica que satisface

$$\mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(1)} = -\mathcal{D}_{\alpha' \alpha, \Lambda, \sigma, i}^{(1)} \quad \text{con} \quad \mathcal{D}_{\alpha \alpha, \Lambda, \sigma, i}^{(1)} = 0 \quad (3.18)$$

Introduciendo la relación de clausura,  $1 = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|$ , se puede escribir  $\mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(2)}$  en función de la matriz de primer orden según

$$\mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(2)} = \frac{\partial \mathcal{D}_{\alpha \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(1)}}{\partial R} + \sum_{k'} \mathcal{D}_{\alpha \alpha'', \Lambda, \sigma, i}^{(1)} \mathcal{D}_{\alpha'' \alpha', \Lambda, \sigma, i}^{(1)} \quad (3.19)$$

Por tanto, tan sólo es necesario conocer  $\mathcal{D}_{\alpha \alpha'', \Lambda, \sigma, i}^{(1)}$  para poder obtener los acoplamientos radiales, aunque sí es preciso que la relación de clausura se cumpla lo más satisfactoriamente posible.

En la aproximación de Born-Oppenheimer se desprecian todos los términos no diagonales en la Ec.(3.16), de forma que se supone que el movimiento nuclear está determinado por el potencial efectivo  $V_{\alpha}^{\Lambda, \sigma, i}$  para cada estado electrónico independientemente. Esto implica hacer las siguientes aproximaciones

---

<sup>1</sup>Para simplificar la notación se va a suprimir el superíndice  $e$  en las SEP adiabáticas



- Considerar que las funciones electrónicas varían suavemente con la distancia internuclear, es decir  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha',\Lambda,\sigma,i}^{(1)} \approx 0$ .
- Eliminar parcialmente el acoplamiento de Coriolis (entre los movimientos rotacionales de los electrones y el de los núcleos), despreciando términos no diagonales y aproximando los diagonales por

$$\left\langle D_{M\Lambda}^{J*} \psi_{\alpha}^{\Lambda,\sigma,i} | \hat{T}_{Rot} | \psi_{\alpha}^{\Lambda,\sigma,i} D_{M\Lambda}^{J*} \right\rangle \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - \Lambda^2] \quad (3.20)$$

De este modo, se puede escribir la función total en la forma de la Ec.(2.34)

$$\Psi_{A,\alpha}^{JM p, \Lambda \sigma i} \approx \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} [D_{M\Lambda}^{J*}(\phi, \theta, 0) + p(-1)^J D_{M-\Lambda}^{J*}(\phi, \theta, 0)] \psi_{\alpha}^{\Lambda,p,i} \frac{\varphi_{A,\alpha}^{JM p \Lambda \sigma i}(R)}{R} \quad (3.21)$$

donde  $A$  es el número cuántico asociado al movimiento nuclear (el número cuántico vibracional  $v$  para estados ligados o la energía cinética  $\epsilon$  para los continuos de disociación, tal que  $\beta \equiv A\alpha$ ) y la función  $\varphi_{A,\alpha}^{JM p \Lambda \sigma i}(R)$  es solución de la ecuación

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 [J(J+1) - \Lambda^2]}{2\mu R^2} + V_{\alpha}^{\Lambda,\sigma,i}(R) - E \right\} \varphi_{A,\alpha}^{JM p \Lambda \sigma i}(R) = 0 \quad (3.22)$$

que tiene, en efecto, la forma (3.2), y donde  $E$  es la energía total.

### 3.2.2. Métodos de cálculo

La evaluación de los elementos de matriz de los acoplamiento no adiabáticos, Ec.(3.17), se ha abordado en numerosos estudios de fenómenos no adiabáticos. Se han usado tanto funciones de onda semiempíricas [46], como funciones de onda *ab initio* [47, 48, 49, 50], y en algunos procedimientos se incluyen aproximaciones al hacer uso del teorema de Hellmann-Feynman [51, 52], y la fórmula de Sidis [48] (válidos sólo para funciones de onda exactas). También se ha empleado la diferenciación numérica, de funciones de onda de interacción de configuraciones (CI) usando una aproximación de diferencias finitas [47, 53], y de funciones de on-

da de SA-MCSCF (*state-averaged multiconfiguration self-consistent field*) usando un método orbital no ortogonal [49].

Dentro de los estudios que evalúan  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)}$  y  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)}$ , usando métodos de diferencias finitas están el de Petrongolo *et al.* [54] a partir de desarrollos de interacción de configuraciones (CI) obtenidas del método MRDCI [55] y el de Van Dishoeck *et al.*, [56], que toma  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)}$  en su forma de la Ec.(3.19) (que sólo es exacta para un conjunto completo de estados). Para funciones de onda *ab initio*, Lengsfeld *et al.* [57, 58, 59] han empleado métodos analíticos de derivadas, que facilitan el cálculo de los elementos de matriz en la Ec.(3.17), y evalúa  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)}$  en la proximidad del *filo* de la intersección cónica. Previamente Truhlar *et al.* [60] habían estudiado dinámica de multisuperficies con aproximación de trayectorias usando  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)}$  determinados con la aproximación DIM (*Diatom-in-Molecules*).

Los elementos de matriz  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)}$  sólo acoplan SEP de acuerdo con la Ec.(3.18), mientras que el efecto de  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)}$  es doble: para  $\alpha = \alpha'$   $\mathcal{D}_{\alpha\alpha}^{(2)}$  modifica la SEP, mientras que para  $\alpha \neq \alpha'$   $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)}$  proporciona una fuente adicional de acoplamiento entre superficies. Las correcciones a SEP resultantes de  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha}^{(2)}$  [61, 62], han sido estudiadas por Bishop y Cheung [63] que emplearon funciones de onda CI e incluyeron el efecto de la transformación a coordenadas de centro de masas estrictas, polarización de masas. Garret y Truhlar [61] empleando métodos de diferencias finitas con la aproximación DIM, determinan también el efecto de  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha}^{(2)}$ . Y existen estudios *ab initio* a nivel SCF [62], [64]. Los estudios DIM (*Diatom-in-Molecules*) y SCF son complementarios, ya que las derivadas de las funciones de onda DIM sólo consideran cambios en los coeficientes CI, mientras que las derivadas de las funciones de onda SCF sólo resultan de cambios en los orbitales moleculares.

Desde un punto de vista espectroscópico, Stahel *et al.* [65] han determinado  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)}$  y  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)}$  en la proximidad de cruces evitados en estados electrónicos excitados a partir de análisis de datos espectrales. Mientras que Mead, Truhlar y colaboradores [66, 67, 68] han investigado las propiedades de los acoplamientos en la

proximidad de intersecciones cónicas, y han aplicado los resultados a problemas espectroscópicos y de ajuste de superficies.

Usando la Ec.(3.3) llegamos a

$$\langle \psi_{\alpha'} | \nabla_Q | \psi_{\alpha} \rangle = \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha'})^* \nabla_Q c_{\lambda'}^{\alpha} \langle D_{\lambda'} | D_{\lambda} \rangle + \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha})^* c_{\lambda'}^{\alpha} \langle D_{\lambda'} | \nabla_Q | D_{\lambda} \rangle \quad (3.23)$$

y si se utiliza un mismo conjunto de orbitales moleculares ortogonales, resulta que

$$\langle \psi_{\alpha'} | \nabla_Q | \psi_{\alpha} \rangle = \mathcal{D}_{\alpha'\alpha} = \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI} + \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{MO} \quad (3.24)$$

con

$$\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI} = \sum_{\lambda} (c_{\lambda'}^{\alpha'})^* \nabla c_{\lambda}^{\alpha} \quad (3.25)$$

$$\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{MO} = \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha'})^* c_{\lambda'}^{\alpha} \langle D_{\lambda'} | \nabla_Q | D_{\lambda} \rangle$$

donde  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI}$  se obtiene por diferenciación numérica de los coeficientes obtenidos también numéricamente.

Usando la regla de la cadena se puede expresar  $\nabla_Q$  en función de las coordenadas electrónicas, pero al tratarse de una derivada primera, actúa como un operador monoeléctrico. Veámoslo a continuación, usando la Ec.(3.4)

$$\begin{aligned} \nabla_Q D_{\lambda} &= \mathcal{A} \nabla_Q \prod_{k=1}^N \varphi_{\lambda_k}(\mathbf{q}_k) \\ &= \mathcal{A} \{ (\nabla_Q \varphi_1) \varphi_2 \dots \varphi_N + \varphi_1 (\nabla_Q \varphi_2) \varphi_3 \dots \varphi_N + \dots + \varphi_1 \varphi_2 \dots (\nabla_Q \varphi_N) \} \end{aligned} \quad (3.26)$$

y si diferenciamos la expresión de la condición de normalización de orbitales moleculares

$$\frac{\partial}{\partial Q} \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\lambda} \rangle = 0 = \left\langle \frac{\partial}{\partial Q} \varphi_{\lambda} | \varphi_{\lambda} \right\rangle + \left\langle \varphi_{\lambda} | \frac{\partial}{\partial Q} \varphi_{\lambda} \right\rangle = 2R_e \left\langle \varphi_{\lambda} | \frac{\partial}{\partial Q} \varphi_{\lambda} \right\rangle \quad (3.27)$$

llegamos a que  $\varphi_{\lambda}$  y  $\frac{\partial}{\partial Q} \varphi_{\lambda}$  son ortogonales. Por ello  $\langle D_{\lambda} | \nabla_Q | D_{\lambda} \rangle = 0$ . Si  $D_{\lambda}$  y  $D_{\lambda'}$  difieren en un único orbital molecular  $\lambda_k$  y  $\lambda_{k'}$ , entonces

$$\langle D_{\lambda'} | \nabla_Q | D_{\lambda} \rangle = \left\langle \varphi_{\lambda_k'} | \nabla_Q | \varphi_{\lambda_k} \right\rangle \quad (3.28)$$

Cuando dos o más orbitales difieren entre las dos configuraciones, al ser estos ortogonales y  $\nabla_Q$  actuar como un operador monodimensional  $\langle D_{\lambda'} | \nabla_Q | D_{\lambda} \rangle = 0$ . El significado físico de esto es que  $\langle D_{\lambda'} | \nabla_Q | D_{\lambda} \rangle$  será no nulo sólo en el caso en que  $D_{\lambda'}$  y  $D_{\lambda}$  sean uno una monoexcitación del otro.

Por tanto

$$\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{MO} = \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha'})^* c_{\lambda}^{\alpha} f_{\lambda\lambda'}^{\lambda_k\lambda'_k} \langle \varphi_{\lambda_{k'}} | \nabla_Q | \varphi_{\lambda_k} \rangle \quad (3.29)$$

donde hemos definido  $f_{\lambda\lambda'}$  como una función que es 1 cuando las configuraciones  $D_{\lambda}$  y  $D_{\lambda'}$  difieren en un único orbital molecular  $\lambda_k$  y  $\lambda'_k$  respectivamente, y cero en cualquier otro caso.

Usando ahora la Ec.(3.5), encontramos que

$$\langle \varphi_{\lambda'_k} | \nabla_Q | \varphi_{\lambda_k} \rangle = \sum_{jj'} \left[ \left( t_{j'}^{\lambda'_k} \right)^* \nabla_Q t_j^{\lambda_k} \right] \langle \chi_{j'} | \chi_j \rangle + \sum_{jj'} \left( t_{j'}^{\lambda'_k} \right)^* t_j^{\lambda} \langle \chi_{j'} | \nabla_Q | \chi_j \rangle \quad (3.30)$$

donde los orbitales atómicos  $\chi_j$  no son, en general, ortogonales y de ahí que estas expresiones no se puedan reducir más. De acuerdo con todo lo anterior, los acoplamientos no adiabáticos  $\langle \psi_{\alpha'} | \nabla_Q | \psi_{\alpha} \rangle$  se pueden expresar como una suma de tres términos

$$\langle \psi_{\alpha'} | \nabla_Q | \psi_{\alpha} \rangle = \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI} + \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{LCAO} + \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{AO} \quad (3.31)$$

con

$$\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{LCAO} = \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha'})^* c_{\lambda}^{\alpha} f_{\lambda\lambda'}^{\lambda_k\lambda'_k} \sum_{jj'} \langle \chi_{j'} | \chi_j \rangle \left[ \left( t_{j'}^{\lambda'_k} \right)^* \nabla_Q t_j^{\lambda_k} \right] \quad (3.32)$$

$$\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{AO} = \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha'})^* c_{\lambda}^{\alpha} f_{\lambda\lambda'}^{\lambda_k\lambda'_k} \sum_{jj'} \left( t_{j'}^{\lambda'_k} \right)^* t_j^{\lambda} \langle \chi_{j'} | \nabla_Q | \chi_j \rangle \quad (3.33)$$

Si consideramos que las funciones  $|\psi_{\alpha}(\mathbf{Q})\rangle$  son funciones continuas de las variables nucleares  $\mathbf{Q}$ , se puede hacer un desarrollo de Taylor para obtener de forma numérica las derivadas involucradas en  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI}$  y  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{LCAO}$

$$\psi_{\alpha}(Q_{i+1}) = \psi_{\alpha}(Q_i) + \Delta \psi'_{\alpha}(Q_i) + \frac{\Delta^2}{2} \psi''_{\alpha}(Q_i) + \mathcal{O}(\Delta^3)$$

de modo que si usamos una aproximación de primer orden tenemos

$$\psi'_\alpha(Q_i) = \frac{\psi_\alpha(Q_{i+1}) - \psi_\alpha(Q_i)}{\Delta} + \mathcal{O}(\Delta^2) \quad (3.34)$$

Por tanto, en primer orden

$$\langle \psi_{\alpha'} | \nabla_Q | \psi_\alpha \rangle_{Q_i} = \frac{\langle \psi_{\alpha'}(Q_i) | \psi_\alpha(Q_{i+1}) \rangle - \delta_{\alpha\alpha'}}{\Delta} \quad (3.35)$$

Dado que hemos supuesto que  $\psi_\alpha(Q)$  varía de forma continua con  $\mathbf{Q}$ , podemos también suponer que los coeficientes  $c_\lambda^\alpha$  y  $t_j^\lambda$  que aparecen en las Ecs.(3.23) y (3.30) también lo hacen. De esta forma, haciendo un desarrollo de Taylor de estas cantidades obtenemos

$$c_\lambda^\alpha(Q_{i\pm 1}) = c_\lambda^\alpha(Q_i) \pm \Delta (c_\lambda^\alpha(Q_i))' + \frac{\Delta^2}{2} (c_\lambda^\alpha(Q_i))'' \pm \dots \quad (3.36)$$

Y de modo análogo para  $t_j^\lambda$ . Procediendo igual que antes llegamos a que

$$(c_\lambda^\alpha(Q_i))' = \frac{c_\lambda^\alpha(Q_{i+1}) - c_\lambda^\alpha(Q_i)}{\Delta} + \mathcal{O}(\Delta^2) \quad (3.37)$$

Por ello, usando las Ecs.(3.25), (3.31) y (3.32) en primer orden

$$\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI}(Q_i) = \frac{1}{\Delta} \sum_\lambda \left\{ (c_{\lambda'}^{\alpha'}(Q_i))^* c_{\lambda'}^{\alpha'}(Q_{i+1}) - (c_{\lambda'}^{\alpha'}(Q_i))^* c_{\lambda'}^{\alpha'}(Q_i) \right\} \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{LCAO}(Q_i) &= \frac{1}{\Delta} \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha'}(Q_i))^* c_\lambda^\alpha(Q_i) f_{\lambda\lambda'}^{\lambda_k \lambda_{k'}}(Q_i) \sum_{jj'} \langle \chi_{j'}(Q_i) | \chi_j(Q_i) \rangle \\ &\times \left\{ (t_{j'}^{\lambda_k}(Q_i))^* t_j^{\lambda_k}(Q_{i+1}) - (t_{j'}^{\lambda_k}(Q_i))^* t_j^{\lambda_k}(Q_i) \right\} \end{aligned} \quad (3.39)$$

Finalmente, aunque las funciones de base atómica  $\chi_j$  son analíticas (en general Gaussianas), en lugar de hacer la derivada analíticamente en Ec.(3.33), resulta interesante hacer lo mismo y expresarla en función del solapamiento, por lo que

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{AO}(Q_i) &= \frac{1}{\Delta} \sum_{\lambda\lambda'} (c_{\lambda'}^{\alpha'}(Q_i))^* c_\lambda^\alpha(Q_i) f_{\lambda\lambda'}^{\lambda_k \lambda_{k'}}(Q_i) \sum_{jj'} (t_{j'}^{\lambda_k}(Q_i))^* t_j^{\lambda_k}(Q_i) \\ &\times \{ \langle \chi_{j'}(Q_i) | \chi_j(Q_{i+1}) \rangle - \langle \chi_{j'}(Q_i) | \chi_j(Q_i) \rangle \} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Esta descomposición del acoplamiento en tres términos, cada uno de los cuales se expresa en función de solapamientos en varias configuraciones nucleares, proporciona un método de cálculo y permite también una interpretación física de algunos fenómenos, como veremos más adelante.

### 3.2.3. Acoplamientos ficticios

Aunque en teoría, en un tratamiento exacto, cualquier conjunto completo de coordenadas describe todo el espacio de las configuraciones de una molécula, en la práctica, sin embargo, hay que truncar las bases usadas para describir los distintos grados de libertad. Este hecho conlleva una aproximación que será tanto más adaptada al problema cuanto mejor o más adecuado sea el sistema de coordenadas usado.

En el caso particular de una asíntota que describe los fragmentos A y B a una distancia muy grande, se emplean coordenadas relativas que definen el “esqueleto” molecular, y en el mejor de los casos se usa un vector relativo que describe la distancia entre los centros de masas nucleares de A y B, respectivamente, y no entre sus centros de masas totales en los que se incluyen los electrones. Esto resulta un problema en sistemas que involucren núcleos ligeros. El problema grave surge porque la posición de los electrones está descrita por vectores cuyo origen está en el centro de masas nuclear del sistema total A-B y no de los fragmentos A y B respectivamente. Entonces, para poder expresar la función de onda en dicha región asíntótica en un sistema de coordenadas adecuado, haría falta transformar las funciones de base electrónicas de las coordenadas llamadas “moleculares” a otras que describan cada uno de los fragmentos individualmente. Dichos cambios de coordenadas transforman, en general, todas y cada una de las utilizadas para especificar las partículas del sistema, núcleos y electrones. Por tanto, si el cambio se efectúa sobre las funciones de base que describen cada uno de los grados de libertad, hace falta que éstas formen conjuntos completos.

En la aproximación de Born-Oppenheimer, Ec.(2.34), se utiliza un único estado electrónico para describir el fenómeno de interés. Si hay que utilizar varios estados electrónicos en la asíntota correspondiente a los fragmentos A y B separados, habría que cambiar de coordenadas, pero al no disponer de un conjunto completo de funciones electrónicas, ese cambio no puede realizarse de forma exacta. Dicho cambio depende de la velocidad relativa entre los fragmentos A y B, y, por lo tanto, va a ser diferente para cada energía cinética relativa.

Si no se hace el cambio, y nos quedamos en la base de estados moleculares, resulta que aparecen acoplamiento 'no radiales' no nulos a distancias infinitas entre los fragmentos. Ello implicaría que un fragmento A separado infinitamente de otro B, puede inducir transiciones electrónicas en este último y viceversa. Dicho efecto es enteramente no físico y se explica por fuerzas "ficticias" que aparecen en sistemas no inerciales, y en este caso son debidas a que en ese conjunto de coordenadas moleculares el movimiento de los electrones de cada fragmento A y B no se puede describir bien como un mero término de la base electrónica: para que uno solo fuera suficiente haría falta cambiar de coordenadas, pero esto tampoco se puede hacer de forma exacta en una base truncada. Dicho efecto se ha interpretado como que el movimiento electrónico no sigue adecuadamente al de cada esqueleto nuclear de los fragmentos A y B. En los casos en los que se utiliza la descripción de coordenadas moleculares AB, este problema se ha aproximado de diferentes formas, como por ejemplo, introduciendo el llamado *factor de traslación* [69, 70, 71].

Sin embargo, es necesario diseñar otros métodos para corregir los acoplamiento que permitan una generalización más sencilla. Para ello, siguiendo la argumentación de Desouter-Lecomte *et al* [72, 73] y Gadea y Pelissier [74], se utilizan expresiones en las que el acoplamiento se descompone como en la Ec.(3.31), y donde cada uno de los tres términos se evalúa usando las expresiones en diferencias finitas a primer orden, es decir, dependiendo del solapamiento entre la función en dos puntos vecinos  $Q_i$  y  $Q_{i+1}$ , Ecs.(3.38)-(3.40).

En la región asintótica la función electrónica no varía, y, por tanto, ni los coeficientes de la interacción de configuraciones,  $c_\lambda^\alpha(Q)$ , ni los coeficientes  $t_j^{\lambda k}$  de los orbitales moleculares varían con  $\mathbf{Q}$ . Esto hace que  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI} = \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{LCAO} = 0$  para  $R \rightarrow \infty$ . Por tanto, el término que genera los acoplamientos en la región asintótica es sólo  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{AO}$ , lo que estaría de acuerdo con el uso de los factores de traslación para “corregir” el movimiento electrónico.

Pero todavía se puede ir más lejos; en la Ec.(3.40) se distinguen en la matriz de solapamiento entre orbitales atómicos dos tipos de solapamientos: entre orbitales centrados en el mismo núcleo, y entre orbitales centrados en núcleos diferentes. En la región asintótica, estos últimos se anulan, por lo que la única contribución a los acoplamientos viene del solapamiento entre orbitales centrados en el mismo núcleo para  $Q_i$  y  $Q_{i+1}$ .

Por tanto, un método que permite corregir el problema, supone aceptar que

$$\langle \chi_j(\mathbf{r}_A, \mathbf{Q}_i) | \chi_{j'}(\mathbf{r}_{A'}, \mathbf{Q}_{i+1}) \rangle = \langle \chi_j(\mathbf{r}_A, \mathbf{Q}_i) | \chi_{j'}(\mathbf{r}_A, \mathbf{Q}_i) \rangle \quad (3.41)$$

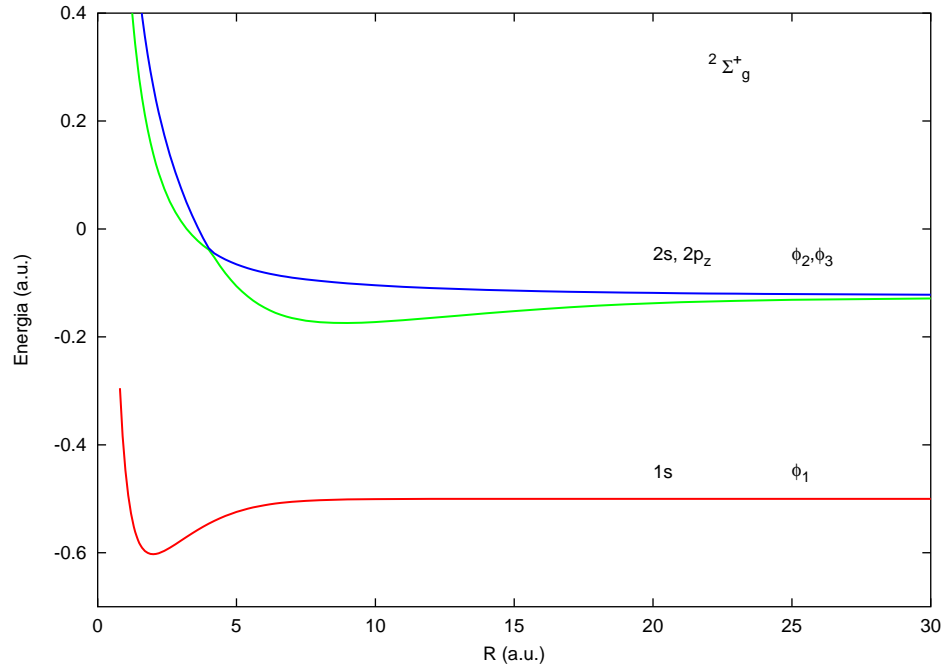
cuando  $A = A'$

### Acoplamientos entre estados del $\text{H}_2^+$

Para ejemplarizar los problemas que surgen como consecuencia de los acoplamientos ficticios, se presenta a continuación el caso del  $\text{H}_2^+$ . En la Fig.3.2 se representan los estados  $^2\Sigma_g^+$  del  $\text{H}_2^+$ , y en la Fig.3.1 se muestra el acoplamiento entre ellos. Encontramos que los acoplamientos asintótico  $\langle \psi_1^a | d/dR | \psi_2^a \rangle$  y  $\langle \psi_1^a | d/dR | \psi_3^a \rangle$  son no nulos, siendo cero el  $\langle \psi_2^a | d/dR | \psi_3^a \rangle$ . El estado  $\psi_1^a$  corresponde a  $\text{H}^+ + \text{H}(1s)$ , mientras que  $\psi_2^a$  y  $\psi_3^a$  corresponden en principio a  $\text{H}^+ + \text{H}(2s)$  y  $\text{H}^+ + \text{H}(2p_z)$ . Como asintóticamente son degenerados, no podemos determinar a priori cuál es cuál, sin analizar la función de onda. No obstante, el estado  $\psi_1^a$  debería

<sup>2</sup>El superíndice  $a$  se refiere a los estados en la zona asintótica, y los subíndices 1, 2, y 3, diferencian los tres estados que tenemos, ver Fig.3.2.





**Figura 3.1:** Estados de simetría  ${}^2\Sigma_g^+$  del  $\text{H}_2^+$

estar acoplado sólo a uno de ellos, el  $\text{H}(2p_z)$ , no a los dos a la vez, como aparece en la Fig.3.1. Además, el estado que correlaciona al  $\text{H}(2s)$  puede estar acoplado al  $\text{H}(2p_z)$ , a diferencia de lo que se puede interpretar a primera vista de la Fig.3.1.

¿Cuál es pues el problema? Al analizar la función de onda vemos que los estados asintóticos  $\psi_2^a$  y  $\psi_3^a$  corresponden a una combinación lineal de orbitales s y p<sub>z</sub>, lo que es posible, ya que observamos que ambos estados son degenerados. La mezcla que encontramos analizando los coeficientes es

$$\begin{pmatrix} \psi_2^a \\ \psi_3^a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \text{sen } \alpha \\ -\text{sen } \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{2s} \\ \psi_{2p_z} \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

con lo que  $\alpha = 43,14^\circ$ , y tenemos entonces

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_{1s} | \nabla_R | \psi_{2s} \rangle \\ \langle \psi_{1s} | \nabla_R | \psi_{2p_z} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\text{sen } \alpha \\ \text{sen } \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \psi_{1s} | \nabla_R | \psi_2^a \rangle \\ \langle \psi_{1s} | \nabla_R | \psi_3^a \rangle \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

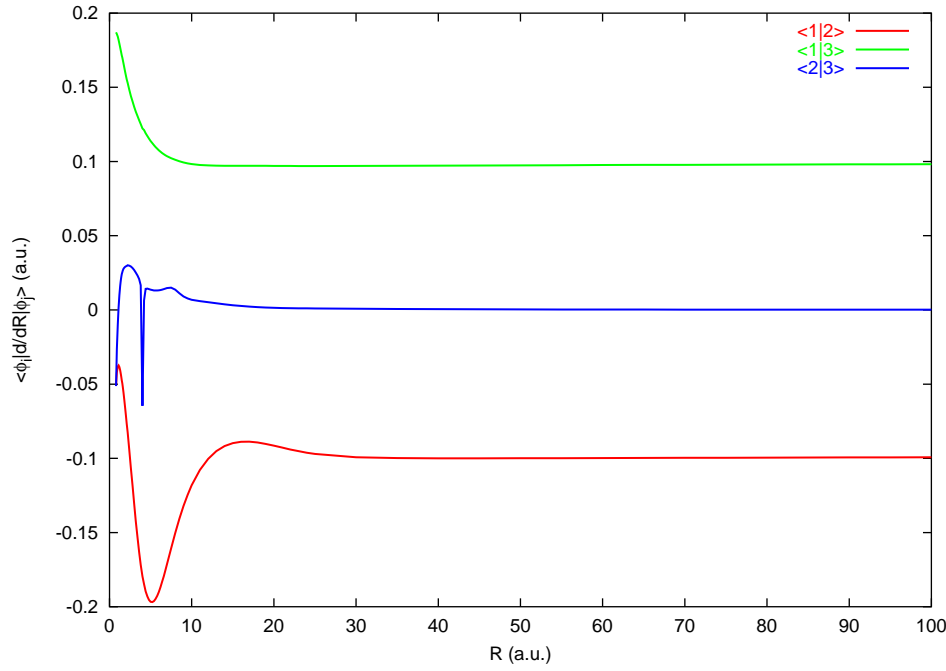


Figura 3.2:  $\text{H}_2^+$ : Acoplamiento TOTAL entre estados  $^2\Sigma_g^+$

Análogamente

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_2^a | \nabla_R | \psi_3^a \rangle &= -\cos \alpha \sin \alpha \langle \psi_{2s} | \nabla_R | \psi_{2s} \rangle + \cos^2 \alpha \langle \psi_{2s} | \nabla_R | \psi_{2p_z} \rangle \\
 &\quad - \sin^2 \alpha \langle \psi_{2p_z} | \nabla_R | \psi_{2s} \rangle + \sin \alpha \cos \alpha \langle \psi_{2p_z} | \nabla_R | \psi_{2p_z} \rangle \\
 &= (\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha) \langle \psi_{2s} | \nabla_R | \psi_{2p_z} \rangle
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

Encontramos que los resultados obtenidos están de acuerdo con la formulación presentada, aunque hemos de comentar que en el caso de que exista mezcla de estados en las asíntotas, los acoplamientos entre ellos son nulos, independientemente de la mezcla.

Estos acoplamientos se pueden descomponer en una suma de tres términos, de acuerdo con la Ec.(3.31), y aquí  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{CI}$  debería ser nulo porque sólo hay una configuración en el caso monoeléctrico, con lo que en la Fig.3.1 el responsable del acoplamiento asíntótico ficticio sería  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{AO}$ .

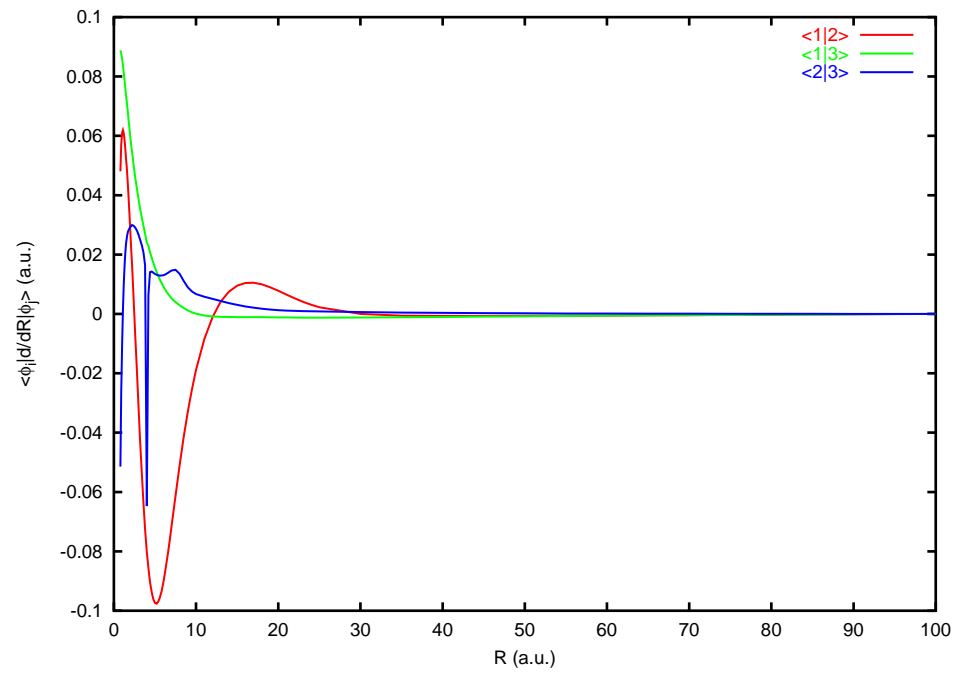


Figura 3.3:  $H_2^+$ : Acoplamiento TOTAL - Acoplamiento asintótico

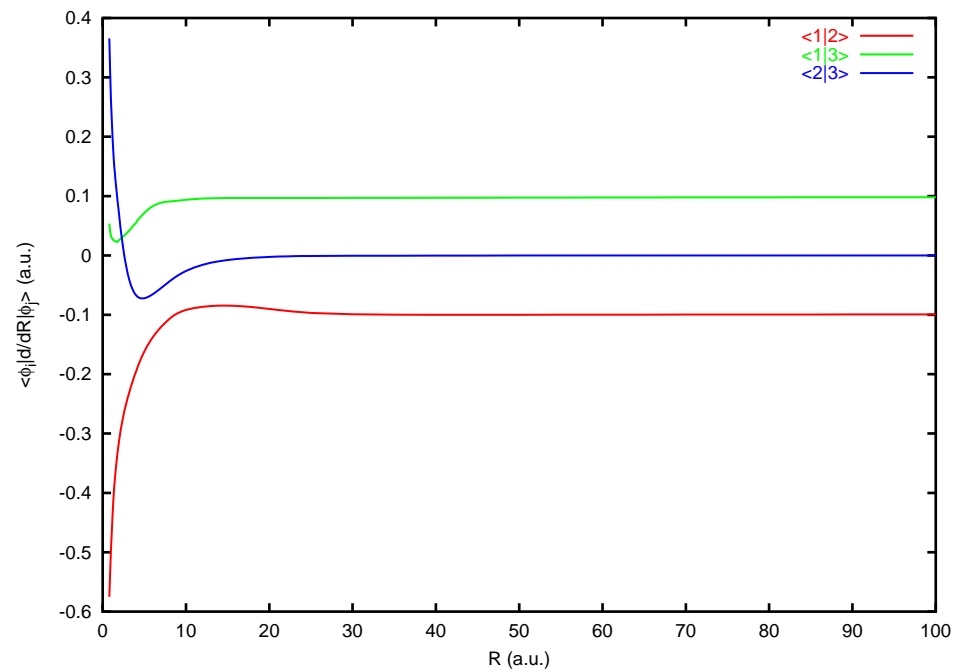


Figura 3.4:  $H_2^+$ :  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{AO}$  entre estados  ${}^2\Sigma_g^+$

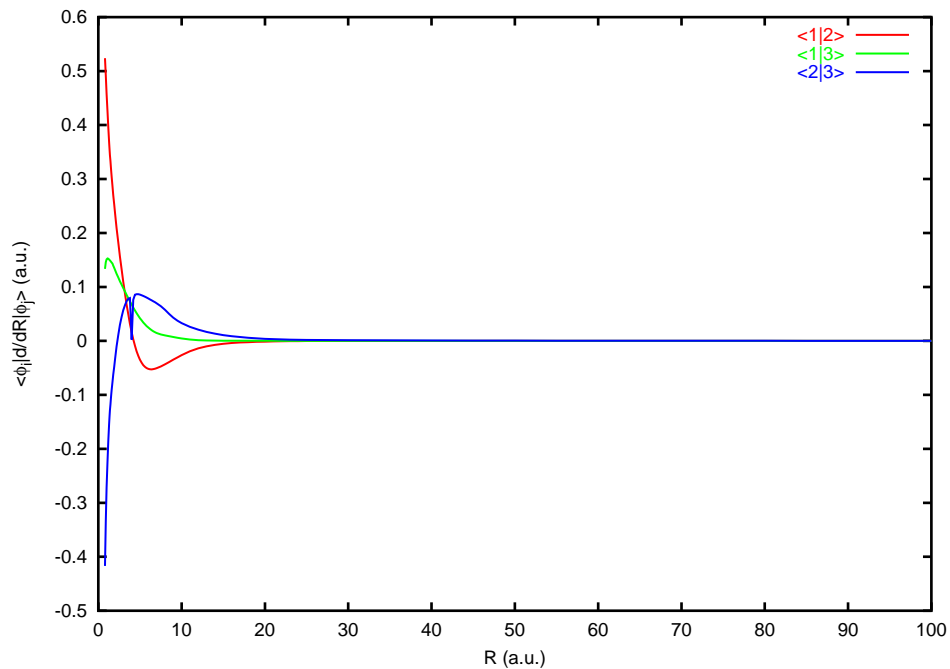


Figura 3.5:  $H_2^+$ :  $D_{\alpha'\alpha}^{CI} + D_{\alpha'\alpha}^{LCAO}$  entre estados  $^2\Sigma_g^+$

Métodos para resolver el problema del acoplamiento ficticio:

1. Restando el valor del acoplamiento asintótico.
2. Restando el término  $D_{\alpha'\alpha}^{AO}$ , Fig.3.4, correspondiente al acoplamiento entre orbitales atómicos, que en la región asintótica debería ser nulo, como ya se ha discutido. Nos quedamos entonces con  $D_{\alpha'\alpha}^{CI} + D_{\alpha'\alpha}^{LCAO}$ , Fig.3.5.

### 3.3. Cruces y estados diabáticos

Siguiendo los cambios en estructura electrónica del sistema, las superficies de energía potencial varían de muy diferente manera a lo largo del espacio de las coordenadas internas. Muchas de estas variaciones son debidas a cruces reales o evitados de las superficies, y la comprensión física y química se facilita expresando

los estados adiabáticos en términos de estados diabáticos. Esto se debe a que los estados diabáticos suelen tener superficies de energía potencial más sencillas y estructuras electrónicas menos complejas en función de las configuraciones dominantes.

En el trabajo sobre dinámica de reacciones en las cuales dos superficies de energía potencial se cruzan, o se aproximan en un cruce evitado, los estados diabáticos son muy importantes. Como los acoplamientos varían muy rápidamente en la zona de cruce, la resolución de la ecuación del movimiento nuclear se complica y resulta conveniente cambiar la base. En estas circunstancias, como ya se ha hecho notar, la aproximación de Born-Oppenheimer es inadecuada, y los acoplamientos entre diferentes funciones de onda adiabáticas deben tenerse en cuenta. El cálculo mediante elementos de matriz entre operadores de derivadas nucleares llega a ser muy difícil y costoso, con lo cual la construcción dinámica de estados diabáticos se presenta como forma de reducir esos términos de acoplamiento al mínimo.

Podemos dividir los métodos de diabatización en dos clases: unos que requieren el conocimiento de los acoplamientos derivados en la base adiabática para construir los estados cuasidiabáticos, y otros que no. Estos últimos son más favorables computacionalmente, porque no conllevan la ardua tarea de determinar los acoplamientos en la base adiabática.

Las SEP adiabáticas  $V_j^e = \langle \psi_j | \hat{H}^e | \psi_j \rangle$  pueden obtenerse como valores propios de la matriz de energía potencial diabática,  $\tilde{H}^d = \left\{ \langle \tilde{\psi}_a | \hat{H}^e | \tilde{\psi}_{a'} \rangle \right\}$  cuyos elementos diagonales,  $\tilde{H}_{aa}^d$ , son las SEP diabáticas. En el caso particular de dos estados, ambos tipos de SEP están relacionados a través de<sup>3</sup>

$$V_{1,2}^e = (1/2) \{ (\hat{H}_{11} + \hat{H}_{22}) \pm [(\Delta H)^2 + 4\hat{H}_{12}^2]^{1/2} \} \quad (3.45)$$

siendo  $\Delta H = \hat{H}_{11} - \hat{H}_{22}$ , la separación energética entre las dos superficies diabáticas.

---

<sup>3</sup>Para simplificar la notación se suprimirá el superíndice  $d$  en los elementos de matriz de energía potencial diabática.

En este caso, la matriz unitaria,  $\tilde{T}$ , que transforma las bases y que diagonaliza  $\tilde{H}^d$  para dar la Ec.(3.45) es

$$\tilde{T}(\lambda(\mathbf{Q})) = \begin{pmatrix} \cos \lambda(\mathbf{Q}) & \text{sen } \lambda(\mathbf{Q}) \\ -\text{sen } \lambda(\mathbf{Q}) & \cos \lambda(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

donde el “ángulo de mezcla diabático-adiabático”,  $\lambda$ , es función continua de las coordenadas.

### 3.3.1. Tipos de Cruces

Recordemos que las SEP son funciones de la geometría nuclear. Siempre que  $\Delta H(\mathbf{Q}) = 0$  tenemos una degeneración de las superficies diabáticas involucradas, una *filo* de intersección. Sin embargo, el cruce de las superficies adiabáticas  $V_1^e$  y  $V_2^e$  es más exigente. De hecho, según la Ec.(3.45), es necesario para ello que simultáneamente

$$\Delta H(\mathbf{Q}) = 0 \quad \text{y} \quad \hat{H}_{12}(\mathbf{Q}) = 0 \quad (3.47)$$

que es la expresión matemática de la conocida *regla de no cruzamiento* [75]. Entonces, se necesita que se cumplan dos condiciones para que se dé un cruce de superficies adiabáticas. En el caso de moléculas diatómicas de la misma simetría, tenemos una única variable, la distancia internuclear, con lo cual no se pueden imponer las dos condiciones necesarias para que se dé el cruce. La necesidad de que se cumplan ambas condiciones conduce a una clasificación de los casos de acoplamiento no adiabático [76], para los que sí se tiene que  $\Delta H(\mathbf{Q}) = 0$ :

1. Si  $\hat{H}_{12}(\mathbf{Q}) \neq 0$  en todo el espacio, las SEP adiabáticas nunca se cruzan o tocan: éste es entonces un *cruce evitado*.
2. Por otro lado, si  $\hat{H}_{12}(\mathbf{Q}) = 0$  en algún lugar del espacio, puede haber contacto, y aparecen dos casos, en función de la continuidad o no de las SEP adiabáticas

(a) *Intersección genuína*: Si  $\hat{H}_{12}(\mathbf{Q}) = 0$  en un punto, las dos SEP adiabáticas son discontinuas en dicho punto "de cruce" y las funciones de onda son también discontinuas<sup>4</sup>. Hay dos tipos

- *intersección cónica*: accidental. La más relevante en el contexto de la dinámica o cinética química.
- *Jahn-Teller*: degeneración forzada por la simetría, de más interés espectroscópico.

(b) Si las dos superficies son degeneradas pero continuas en todo los puntos, se obtiene una *glancing intersection*. La función de onda es, en ese caso, diferenciable en el(los) punto(s) de cruce, y tenemos la intersección de *Renner-Teller*.

### Desarrollo en coordenadas internas del Hamiltoniano electrónico

La dependencia de la SEP de la geometría nuclear es una manifestación de la dependencia del Hamiltoniano electrónico [76, 77, 78]. Desarrollamos  $\hat{H}^e$  en serie de potencias en torno a una geometría de referencia ( $\mathbf{Q}_0$ ) y truncamos la serie después del término de primer orden

$$\hat{H}^e(\mathbf{Q}) = \hat{H}^e(\mathbf{Q}_0) + \sum_j^{3N-6} \left( \frac{\partial \hat{H}^e}{\partial Q_j} \right)_{Q_0} Q_j + \mathcal{O}(Q^2) \quad (3.48)$$

Multiplicando por la izquierda por el bra  $\langle k|$  y por la derecha por el ket  $|l\rangle$  se llega a una expresión equivalente a la Ec.(3.48) para los elementos de matriz de  $\hat{H}^e$

$$\hat{H}_{kl}(\mathbf{Q}) = \hat{H}_{kl}(\mathbf{Q}_0) + \sum_j^{3N-6} \hat{H}'_{kl,j}(\mathbf{Q}_0) Q_j + \mathcal{O}(Q^2) \quad (3.49)$$

siendo

$$\hat{H}'_{kl,j}(\mathbf{Q}_0) = \left\langle k \left| \left( \frac{\partial \hat{H}^e}{\partial Q_j} \right)_{Q_0} \right| l \right\rangle \quad (3.50)$$

<sup>4</sup>Esto proporciona el criterio de Longuet-Higgins para detectar una intersección de este tipo: si la función de onda adiabática cambia de signo cuando sigue un camino cerrado, entonces existe necesariamente un punto de cruce en el interior del ciclo.

Hasta ahora nada se ha dicho de la naturaleza de las funciones de la base electrónica  $\langle k|$ ; sin embargo, el truncamiento del desarrollo en serie al primer orden es más significativo si se considera una base diabática, porque se espera que varíe más suavemente con las coordenadas internas ( $\mathbf{Q}$ ).

### Cruces evitados

Este es el caso más simple de intersección. Consideraremos una interacción de dos estados en un espacio de dos dimensiones  $\mathbf{Q}=(Q_x, Q_y)$ . Los dos estados pertenecen a la misma representación irreducible en todo el espacio, y no hay degeneración accidental en ningún punto. De acuerdo con la Ec.(3.49)

$$\hat{H}_{kl}(Q_x, Q_y) = c_1 + c_2 Q_x + c_3 Q_y \quad (3.51)$$

y, en particular, las SEP diabáticas  $\hat{H}_{11}$  y  $\hat{H}_{22}$  son planos en  $(Q_x, Q_y)$ . Estos plano sí se intersectan a lo largo de una línea recta (el *filo*). Tomando la geometría de referencia sobre esa línea,  $c_1=0$  para los elementos diagonales  $\hat{H}_{kk}$ , pero no para los elementos fuera de la diagonal  $\hat{H}_{kl}$ , truncamos la serie después de los términos de orden cero. En resumen

$$\tilde{H}^d(Q_x, Q_y) = \begin{pmatrix} a_1 Q_x + b_1 Q_y & a_0 \\ a_0 & a_2 Q_x + b_2 Q_y \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

donde tomaremos  $a_0$  constante en la región en torno a la geometría de equilibrio.

Los elementos topológicos de este modelo de cruce evitado se encuentran como sigue:

El filo se obtiene de  $\Delta H = \hat{H}_{11} - \hat{H}_{22} = 0$ , que da

$$Q_y = -[(a_2 - a_1)/(b_2 - b_1)] Q_x = -(a/b)Q_x \quad (3.53)$$

una línea recta, de hecho.

Las SEP adiabáticas se obtienen de la fórmula general Ec.(3.45) con elementos de matriz tomados de la Ec.(3.52), que implica la inclusión del término de



acoplamiento  $H_{12} = a_0$ , que "rompe" la degeneración. La forma es la de un cilindro hiperbólico orientado a lo largo del filo. El salto de energía adiabática se calcula fácilmente como  $\Delta V = V_1^e - V_2^e = 2[(aQ_x + bQ_y)^2 + 4a_0^2]^{1/2}$ . Este valor es constante,  $\Delta V = 2a_0$ , y mínimo en el filo, donde  $\lambda = \pi/4$ .

### Intersecciones

En estos casos se encuentran degeneraciones y surgen complicaciones. Las funciones de onda adiabáticas electrónicas no degeneradas  $|\psi_j\rangle$  deben ser funciones continuas de las coordenadas nucleares  $\mathbf{Q}$ . Pero si  $|\psi_j\rangle$  se vuelve degenerada en algún punto  $\mathbf{Q}_0$ , puede ser (en intersecciones cónicas o de *Jahn-Teller*) o no ser (en intersecciones *Renner-Teller*) discontinua en ese punto. Si lo es, la función acoplamiento, definida en la Ec.(3.23) es infinita  $\mathcal{D}_{\alpha'\alpha}(\mathbf{Q}_0) \rightarrow \infty^5$ .

### Simetría y coordenadas

Las consideraciones geométricas, ignoradas hasta este punto, son importantes. En parte, ayudan a simplificar el desarrollo [78], al cancelarse algunos términos. De este modo, en la Ec. (3.49)  $\hat{H}'_{kl,j}(\mathbf{Q}_0) = 0$  a menos que el producto de las funciones electrónicas adiabáticas ( $k \times l$ ) se transforme como la coordenada  $Q_j$  en el grupo puntual  $S_0$  apropiado al sistema en  $\mathbf{Q}_0$ , donde la degeneración existe <sup>6</sup>. Esta, por otra parte, puede ser (y, muy a menudo, es) de más alta simetría que  $S$ , el grupo puntual apropiado para la geometría próxima a  $\mathbf{Q}_0$ . La simetría, por otra parte, permite coordenadas  $\mathbf{Q}$  más apropiadas que las meramente internucleares. De hecho, es conveniente elegir para la base  $\mathbf{Q}$  coordenadas generalizadas que

<sup>5</sup>y el ángulo de mezcla,  $\lambda(\mathbf{Q})$ , es discontinuo en  $\mathbf{Q}_0$  y con varios valores en cualquier otro punto:

esto conlleva una indeterminación en el signo de la función de onda y el cambio de signo al cerrar un bucle alrededor de  $\mathbf{Q}_0$ , como predice el teorema de Longuet-Higgins.

<sup>6</sup>Las derivadas de la Ec.(3.48) pueden considerarse perturbaciones del hamiltoniano  $H(\mathbf{Q}_0)$  y, por lo tanto, se transforman como la representación irreducible totalmente simétrica de  $S_0$  [77]

pertenezcan a representaciones irreducibles de  $S_0$ .

### Intersecciones de Jahn-Teller

Como acercamiento a intersecciones cónicas, consideraremos brevemente las intersecciones de *Jahn-Teller*. Es una degeneración forzada por la simetría y puede aparecer en sistemas con más de dos ejes de simetría, en los cuales haya representaciones irreducibles degeneradas en  $S_0$ . Un modelo de molécula triatómica de este tipo debería ser no lineal y tener tres núcleos idénticos situados en los vértices de un triángulo equilátero. Entonces  $S_0 = D_{3h}$ , tenemos  $3N - 6 = 3$  coordenadas, que pueden ser elegidas como  $Q_1$ , tensión simétrica que pertenece a la representación totalmente simétrica  $A'_1$ , y  $(Q_x, Q_y)$ , una pareja de coordenadas doblemente degeneradas (del tipo  $E'$ ). Ahora, es evidente que  $Q_1$  no puede apartar a la molécula de  $S_0$ , lo que significa que nos quedamos con  $(Q_x, Q_y)$  para el desarrollo de  $\hat{H}^e$  según la Ec.(3.48) y entonces tenemos que la matriz diabática de primer orden es

$$\tilde{H}^d(Q_x, Q_y) = \begin{pmatrix} KQ_x & KQ_y \\ KQ_y & -KQ_x \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

Como hicimos para el cruce evitado, Ec.(3.52), usamos esta matriz y la Ec.(3.45) obtenida previamente para extraer información adicional. Lo más relevante es la forma de las superficies adiabáticas. Se obtienen a partir de las SEP diabáticas, con la ayuda de la Ec.(3.45) como

$$V_{\pm}^e = \pm K(Q_x^2 + Q_y^2)^{1/2} \quad (3.55)$$

Esta es la ecuación de un cono doble con simetría de revolución y con una discontinuidad en  $Q_x = Q_y = 0$ . El salto de energía adiabática es  $\Delta = \pm 2K(Q_x^2 + Q_y^2)^{1/2}$ . El filo es la línea  $Q_x = 0$ . Finalmente, se encuentra que el ángulo de mezcla  $\lambda$  cambia justo de 0 a  $\pi$ . Esto, cambiando  $\cos \lambda(\mathbf{Q}_0)$  de +1 a -1 mientras que  $\sin(\psi(\mathbf{Q}_0))$  se mantiene 0, cambia de hecho el signo de las funciones adiabáticas,  $+\psi_j \rightarrow -\psi_j$ .

### Intersecciones cónicas

Si no existen 3 ó 4 ejes de simetría en  $S_0$ , las degeneraciones electrónicas no pueden ser esenciales, sino accidentales. Entonces  $Q_x$  y  $Q_y$  no forman una base para una representación irreducible de  $S_0$ , pero una de ellas (pongamos  $Q_x$ ) es una coordenada totalmente simétrica manteniendo la molécula en  $S_0$ , mientras que la otra coordenada ( $Q_y$ ) es “la coordenada que reduce la simetría”. Por ejemplo, si consideramos una molécula  $S_0 = C_{2v}$  (como  $H_2O$ )  $Q_x$  puede ser la coordenada de tensión simétrica  $A_1$  (o la de flexión), mientras que  $Q_y$  puede ser la tensión antisimétrica  $B_2$ . Consideremos ahora dos estados electrónicos adiabáticos  $A_1$  y  $B_2$ , que serán  $|k\rangle$  y  $|l\rangle$  respectivamente, en las Ecs.(3.49) y (3.50). Si truncamos el desarrollo en serie al primer orden y tomamos el término independiente  $\hat{H}_{kl}(\mathbf{Q}_0) = 0$ , tenemos, para la SEP diabática  $\hat{H}_{11}$

$$\hat{H}_{11}(Q_x, Q_y) = \left\langle A_1 \left| \left( \frac{\partial H}{\partial Q_x} \right)_{Q_0} \right| A_1 \right\rangle Q_x + \left\langle A_1 \left| \left( \frac{\partial H}{\partial Q_y} \right)_{Q_0} \right| A_1 \right\rangle Q_y \quad (3.56)$$

Ahora, aplicamos los argumentos de la teoría de grupos, con lo que en las funciones electrónicas adiabáticas  $C_{2v}$  el producto  $A_1 \cdot A_1$  se transforma como la coordenada  $Q_x$  pero no como la  $Q_y$ , con lo cual el primer término es no nulo, pero el segundo es cero. Tenemos entonces que  $\hat{H}_{11}(Q_x, Q_y) = F'_x Q_x$ . Procediendo de modo similar con los otros elementos de matriz, llegamos al hamiltoniano diabático de primer orden adecuado para la intersección cónica

$$\tilde{H}^d(Q_x, Q_y) = \begin{pmatrix} F'_x Q_x & (F_y/2) Q_y \\ (F_y/2) Q_y & F''_x Q_x \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

Como previamente hicimos para el caso de cruces evitados y de *Jahn-Teller*, podemos obtener mucha información de la Ec.(3.45). Estamos especialmente interesados en la forma de las superficies diabáticas y del filo. Aquí están

$$V_{\pm}^e = (1/2)aQ_x \pm (1/2)(F_x^2 Q_x^2 + F_y^2 Q_y^2)^{1/2} \quad (3.58)$$

siendo  $a = F''_x + F'_x$  y  $F_x = F''_x - F'_x$ . Es una forma similar, pero ligeramente más complicado que la Ec.(3.55). De hecho, la ecuación es la de un cono doble elíptico

sin simetría de revolución y con una discontinuidad en  $Q_x = Q_y = 0$ . El hueco de energía adiabático es  $\Delta V = \pm 2K(Q_x^2 + Q_y^2)^{1/2}$ . El filo es la línea  $Q_x = 0$ . La mayor complejidad también se traslada al ángulo de mezcla  $\lambda$ , pero el cambio de signo al realizar un giro completo alrededor de  $\mathbf{Q}_0$  permanece válido.

### 3.3.2. Diabatización: Método de Smith

La resolución del sistema de ecuaciones acopladas, Ec.(3.16), es en la práctica bastante complicada, principalmente porque los acoplamientos radiales dados por  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)}$  y  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)}$  están muy localizados, especialmente en las zonas de cruces evitados. Como ejemplo, en el caso de moléculas diatómicas, si despreciamos los términos no diagonales de acoplamiento de Coriolis<sup>7</sup>, la Ec.(3.16) se simplifica, tomando la forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W_\alpha(R) - E \right\} \varphi_\alpha(R) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{\alpha'} \left( \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)} + 2\mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \frac{\partial}{\partial R} \right) \varphi_{\alpha'}(R) \quad (3.59)$$

donde, para simplificar, se ha definido

$$W_\alpha(R) = V_\alpha^e(R) + \left\langle D_{M\Lambda}^{J*} \psi_\alpha | \hat{T}_{Rot} | \psi_\alpha D_{M\Lambda}^{J*} \right\rangle. \quad (3.60)$$

Definamos, ahora, la base *diabática* como una nueva base electrónica formada por funciones  $|\tilde{\psi}_a\rangle$  construidas como combinación lineal de las funciones electrónicas  $|\psi_\alpha\rangle$  a través de una transformación unitaria [79, 80] (como en la Ec.(3.46))

$$|\tilde{\psi}_a\rangle = \sum_{\alpha} T_{a\alpha}(R) |\psi_\alpha\rangle \quad \text{y viceversa} \quad |\psi_\alpha\rangle = \sum_a T_{\alpha a}^+(R) |\tilde{\psi}_a\rangle \quad (3.61)$$

donde la matriz  $T_{a\alpha}$  de la transformación depende, en general, de  $R$ . La función

<sup>7</sup>( $JM\beta$ ) son los mismos para todas las funciones, por lo que los eliminaremos de ahora en adelante para simplificar la notación. Si despreciamos los términos no diagonales del acoplamiento de Coriolis, ( $\Lambda, \sigma, i$ ) también son el mismo, por lo que de igual modo los omitiremos.

de onda total se podrá escribir de forma análoga a la Ec.(3.15) como

$$\begin{aligned} \Psi_\beta(R, \{R_i\}) &= \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \sum_{a'} \frac{\tilde{\varphi}_{a'}(R)}{R} \\ &\times \left[ D_{M,\Lambda}^{J*}(\psi, \theta, 0) \tilde{\psi}_{a'} + p(-1)^J D_{M,-\Lambda}^{J*}(\psi, \theta, 0) \tilde{\psi}_{a'} \right] \end{aligned} \quad (3.62)$$

donde al no considerar los términos de Coriolis que acoplan diferentes valores de  $\Lambda$ , la suma se restringe a un único valor de  $\Lambda$ , con

$$\varphi_\alpha(R) = \sum_a \tilde{\varphi}_a(R) T_{a\alpha}(R) \quad \text{y viceversa} \quad \tilde{\varphi}_a(R) = \sum_\alpha \varphi_\alpha(R) T_{\alpha a}^+(R) \quad (3.63)$$

Introduciendo esta última ecuación en la Ec.(3.59), resulta que

$$\begin{aligned} &\sum_a \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2 T_{a\alpha}}{\partial R^2} \tilde{\varphi}_a + \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_a}{\partial R^2} T_{a\alpha} + 2 \frac{\partial \tilde{\varphi}_a}{\partial R} \frac{\partial T_{a\alpha}}{\partial R} \right) + (W_\alpha(R) - E) T_{a\alpha} \tilde{\varphi}_a \right\} \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_a \sum_{\alpha'} \left\{ \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)} T_{a\alpha'} + 2 \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \left( \frac{\partial T_{a\alpha'}}{\partial R} + T_{a\alpha'} \frac{\partial}{\partial R} \right) \right\} \tilde{\varphi}_a \end{aligned} \quad (3.64)$$

y reagrupando términos

$$\begin{aligned} &\sum_a T_{a\alpha} \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W_\alpha(R) - E \right) \tilde{\varphi}_a(R) \\ &- \frac{\hbar^2}{\mu} \sum_a \left( \frac{\partial T_{a\alpha}}{\partial R} + \sum_{\alpha'} T_{a\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \right) \frac{\partial}{\partial R} \tilde{\varphi}_a(R) \\ &- \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_a \left( \frac{\partial^2 T_{a\alpha}}{\partial R^2} + \sum_{\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)} T_{a\alpha'} + 2 \sum_{\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \frac{\partial T_{a\alpha'}}{\partial R} \right) \tilde{\varphi}_a(R) = 0 \end{aligned} \quad (3.65)$$

Salvo por su unitariedad, la matriz  $\tilde{T}$  está aún indefinida. Para definirla, imponemos, ahora, que satisfaga la ecuación [79]

$$\frac{\partial T_{a\alpha}}{\partial R} = - \sum_{\alpha'} T_{a\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} = \sum_{\alpha'} T_{a\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha'\alpha}^{(1)} \quad (3.66)$$

entonces

$$\frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{\partial T_{a\alpha}}{\partial R} + \sum_{\alpha'} T_{a\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \right) = \frac{\partial^2 T_{a\alpha}}{\partial R^2} + \sum_{\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(2)} T_{a\alpha'} + 2 \sum_{\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \frac{\partial T_{a\alpha'}}{\partial R} = 0 \quad (3.67)$$

por lo que resulta que la Ec.(3.59) en la base diabática se simplifica a

$$\sum_a T_{a\alpha} \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W_\alpha(R) - E \right) \tilde{\varphi}_a = 0 \quad (3.68)$$

Finalmente, multiplicando por  $T_{\alpha a'}^+$  y sumando sobre  $\alpha$  se obtiene<sup>8</sup>

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - E \right) \tilde{\varphi}_{a'} = - \sum_a W_{a'a}(R) \tilde{\varphi}_a \quad (3.70)$$

donde

$$W_{a'a}(R) = \sum_\alpha T_{a\alpha} W_\alpha(R) T_{\alpha a'}^+ \quad (3.71)$$

En esta representación diabática, los acoplamientos que aparecen en las Ecs.(3.70) y (3.71) son debidos al potencial y no a términos cinéticos, en contra de lo que ocurre en las representaciones adiabáticas, ver Ecs.(3.16), (3.17) y (3.59). Los acoplamientos radiales en la base diabática, definida por Ecs.(3.61) y (3.66) se anulan, de donde se deduce que las nuevas funciones de base  $\tilde{\psi}_a$  no dependen de la distancia entre los núcleos. Para demostrarlo derivamos la Ec.(3.61) de modo que

$$\frac{\partial \tilde{\psi}_a}{\partial R} = \sum_\alpha \left[ \left( \frac{\partial T_{a\alpha}}{\partial R} \right) \psi_\alpha + T_{a\alpha} \left( \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial R} \right) \right] \quad (3.72)$$

y al introducir la condición que debe satisfacer la transformación  $T_{a\alpha}$ , Ec.(3.66), obtenemos

$$\frac{\partial \tilde{\psi}_a}{\partial R} = - \sum_\alpha \sum_{\alpha'} T_{a\alpha'} \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \psi_\alpha + \sum_\alpha T_{a\alpha} \left( \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial R} \right) \quad (3.73)$$

y premultiplicando por  $\tilde{\psi}_{a'} = \sum_{\alpha''} T_{a'\alpha''} \psi_{\alpha''}$  e integrando sobre las coordenadas

---

<sup>8</sup>Haciendo uso de la relación de ortogonalidad

$$\sum_a T_{\alpha a} T_{a\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.69)$$

electrónicas vemos que es así

$$\begin{aligned}
\left\langle \tilde{\psi}_{a'} \left| \frac{\partial \tilde{\psi}_a}{\partial R} \right. \right\rangle &= - \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \sum_{\alpha''} T_{a\alpha'} T_{a'\alpha''}^* \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} \langle \psi_{\alpha''} | \psi_{\alpha} \rangle \\
&\quad + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha''} T_{a\alpha} T_{a'\alpha''}^* \left\langle \psi_{\alpha''} \left| \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial R} \right. \right\rangle \\
&= - \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} T_{a\alpha'} T_{a'\alpha}^* \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} T_{a\alpha'} T_{a'\alpha}^* \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)} = 0
\end{aligned} \tag{3.74}$$

Por otro lado la representación adiabática se construye con las autofunciones obtenidas en la resolución del Hamiltoniano electrónico,  $\hat{H}_e$ , y es, por tanto, única. Sin embargo, la transformación diabática que anula los acoplamientos radiales se obtiene de una ecuación diferencial de primer orden, Ec.(3.66), que depende de los valores iniciales y, por tanto, no es única.

En general, para estudiar la dinámica de fragmentación, se considera que las representaciones diabática y adiabática coinciden para grandes distancias, es decir

$$\lim_{R \rightarrow \infty} T_{a\alpha}(R) = \delta_{a\alpha} \tag{3.75}$$

### Resolución numérica

Una vez impuesta esta condición, debemos resolver la Ec.(3.66) para encontrar  $T_{a\alpha}(R)$  para todo valor de  $R$ . En general, esta resolución se hará de forma numérica; para ello usaremos un método de diferencias finitas, en el que definimos una malla de puntos equidistantes, tales que

$$R_i = R_0 + \Delta(i - 1), \quad \text{con } i = 1, 2, \dots, N \tag{3.76}$$

donde  $\Delta$  es el intervalo y  $R_0$  y  $R_N$  son los límites del intervalo. Conviene definir

$$T_{a\alpha}(R_i) \equiv T_{a\alpha}^i \tag{3.77}$$

$R_N$  está en la asíntota ( $R \rightarrow \infty$ ) de forma que

$$T_{a\alpha}^N = 1 \quad \text{y} \quad T_{a\alpha}^{N+1} = 1 \tag{3.78}$$

Haciendo un desarrollo de Taylor en torno a  $R_i$ , se obtiene

$$T_{a\alpha}^{i\pm 1} = T_{a\alpha}^i \pm \Delta T'_{a\alpha}(R_i) + \frac{\Delta^2}{2} T''_{a\alpha}(R_i) \pm \dots \quad (3.79)$$

por lo que la diferencia truncada a orden  $\Delta^3$  nos da

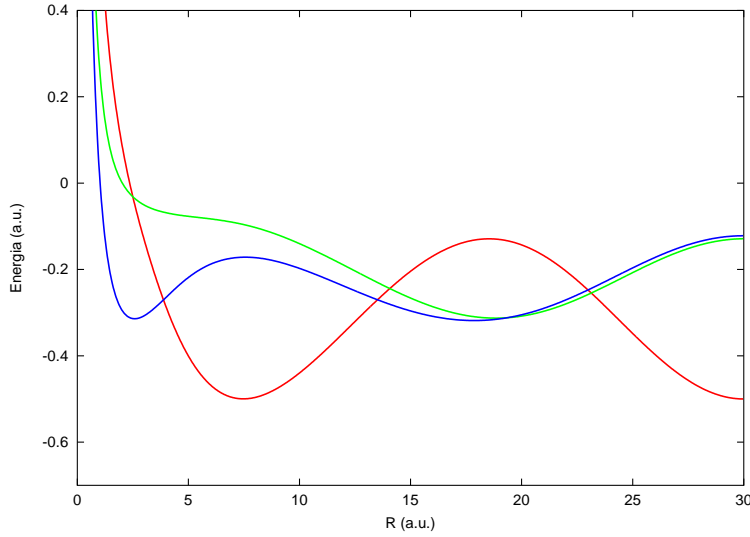
$$T_{a\alpha}^{i+1} - T_{a\alpha}^{i-1} = 2\Delta T'_{a\alpha}(R_i) + \mathcal{O}(\Delta^3) \quad (3.80)$$

$$T_{a\alpha}^{i+1} + T_{a\alpha}^{i-1} = 2T_i + \Delta^2 T''_{a\alpha}(R_i)$$

Combinando la primera de las ecuaciones anteriores con la Ec.(3.66) se llega a la estimación de diferencias finitas para la matriz  $\tilde{T}$

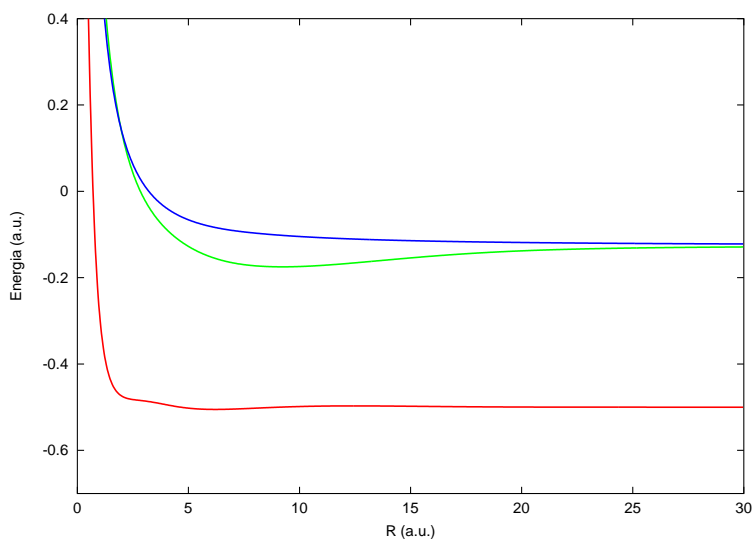
$$T_{a\alpha}^{i+1} = T_{a\alpha}^{i-1} - 2\Delta \sum_{\alpha''} T_{a\alpha''}^i \mathcal{D}_{\alpha\alpha'}^{(1)}(R_i) \quad (3.81)$$

**Ejemplo:**  $\text{H}_2^+$



**Figura 3.6:**  $\text{H}_2^+$ : Curvas diabáticas correspondientes a los términos diagonales de la matriz de potencial en la representación diabática. A partir de los acoplamientos ficticios de la Fig.3.1.



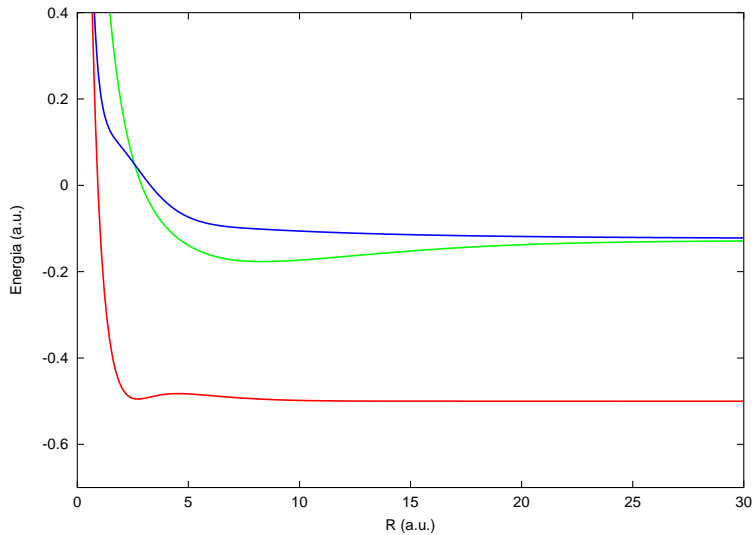


**Figura 3.7:**  $H_2^+$ : Curvas diabáticas a partir de los acoplamientos corregidos de la Fig.3.3.

Para ilustrar el procedimiento numérico, consideremos el ejemplo del  $H_2^+$  que ya se presentó en la Sección 3.2.3. Si sobre los acoplamientos de la Fig.3.1, correspondientes a los estados de la Fig.3.2, en los cuales aparecen acoplamientos ficticios ya discutidos, realizamos una diabatización de acuerdo con el método explicado anteriormente, obtenemos los resultados que se reflejan en la Fig.3.6. Existe una oscilación que refleja un salto de la población de un estado a otro, incluso en la zona asintótica (grandes distancias), donde no debería haber interacción; además depende del punto inicial del cálculo. Este comportamiento, que no tiene justificación física, es debido a la existencia de un acoplamiento asintótico ficticio.

Si partimos de los acoplamientos corregidos que resultan al restar el valor asintótico, Fig.3.3, el resultado de la diabatización se refleja en la Fig.3.7.

La diabatización para el caso en el que los acoplamientos se corrigen eliminando la contribución correspondiente al solapamiento atómico, Fig.3.5, está en la Fig.3.8.



**Figura 3.8:**  $H_2^+$ : Curvas diabáticas a partir de los acoplamientos corregidos de la Fig.3.5.

### 3.3.3. Cuasi-diabatización

Las bases en las que los acoplamientos por el potencial, Ec.(3.71), son exactamente cero [81, 82] se denominan bases diabáticas *estrictas*. Entre éstas, se encuentran las bases cuyos elementos son independientes de  $\mathbf{Q}$  (como la base adiabática *crude* [83]) que no permiten el truncar a un subespacio de dimensión pequeña sobre un amplio rango de  $\mathbf{Q}$ . Estas bases son las bases diabáticas estrictas triviales. En general [84], no existen bases diabáticas estrictas para sistemas poliatómicos, o mejor dicho, sólo existen en sentido trivial, que requiere la consideración de un número grande, generalmente infinito, de superficies para cada configuración nuclear, en vez de un pequeño número de superficies adiabáticas degeneradas. En cambio, lo que sí es posible es encontrar bases *cuasidiabáticas* en las que los acoplamientos por el potencial sean pequeños, aunque no nulos.

### Dos superficies electrónicas

En el caso en el que tengamos dos superficies, la matriz  $\tilde{T}$  de transformación de la base adiabática a diabática, Ec.(3.46), tiene una forma muy simple [79, 85, 86] y puede expresarse en función de un único parámetro  $\lambda(R)$ . Entonces, en efecto, la Ec.(3.61) toma la forma

$$\begin{pmatrix} \tilde{\psi}_1 \\ \tilde{\psi}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \lambda(R) & -\text{sen } \lambda(R) \\ \text{sen } \lambda(R) & \cos \lambda(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad (3.82)$$

Si tenemos en cuenta la Ec.(3.18), existe un único elemento no nulo de la matriz de acoplamiento  $\mathcal{D}^{(1)}$

$$\mathcal{D}_{21}^{(1)} = -\mathcal{D}_{12}^{(1)} = \left\langle \psi_2 \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \psi_1 \right\rangle \equiv \mathcal{D}^{(1)} \quad (3.83)$$

Sustituyendo las Ecs.(3.82) y (3.83) en la condición de base diabática estricta

$$\tilde{\mathcal{D}}_{\alpha\beta}^{(1)} = \left\langle \tilde{\psi}_\alpha \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \tilde{\psi}_\beta \right\rangle = 0 \quad (3.84)$$

encontramos inmediatamente

$$\tilde{\mathcal{D}}^{(1)} = \left\langle \tilde{\psi}_2 \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \tilde{\psi}_1 \right\rangle = \mathcal{D}^{(1)} - \nabla \lambda(R) \quad (3.85)$$

Con lo cual, la Ec.(3.84) puede cumplirse si  $\lambda(R)$  es tal que

$$\nabla \lambda(R) = \mathcal{D}^{(1)} \quad (3.86)$$

como se discute en las Refs.[85, 86].

Sin embargo, una ecuación como Ec.(3.86) tiene solución sólo si el vector  $\mathcal{D}^{(1)}$  es cero. Así, si  $R_j$  y  $R_k$  son cualesquiera dos coordenadas nucleares, y notamos con  $\mathcal{D}_j^{(1)}$  el acoplamiento  $\left\langle \psi_k \left| \frac{\partial}{\partial Q_j} \right| \psi_l \right\rangle$ , podemos tener solución sólo si [85]

$$\frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(1)} - \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(1)} = 0 \quad (3.87)$$

Desarrollando esta ecuación con la ayuda de la Ec.(3.83), encontramos

$$\frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(1)} - \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(1)} = \left\langle \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_2 \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_1 \right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_2 \left| \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_1 \right\rangle \quad (3.88)$$

En general, el segundo miembro de la Ec.(3.88) no es cero, y la Ec.(3.86) no tiene solución. Si se desarrolla en función de los  $N$  estados  $|\psi_\alpha\rangle$ , y se omiten los términos que desaparecen por la Ec.(3.18), encontramos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(1)} - \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(1)} &= \sum_{\alpha=3}^N \left\{ \left\langle \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_2 | \psi_\alpha \right\rangle \langle \psi_\alpha | \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_1 \right\rangle \\
&\quad - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_2 | \psi_\alpha \right\rangle \langle \psi_\alpha | \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_1 \right\rangle \Big\} \quad (3.89) \\
&= \sum_{\alpha=3}^N [(\mathcal{D}_j)_{\alpha 2}^{(1)} (\mathcal{D}_k)_{\alpha 1}^{(1)} - (\mathcal{D}_k)_{\alpha 2}^{(1)} (\mathcal{D}_j)_{\alpha 1}^{(1)}] \\
&= - \sum_{\alpha=3}^N [(\mathcal{D}_j)_{2\alpha}^{(1)} (\mathcal{D}_k)_{\alpha 1}^{(1)} - (\mathcal{D}_k)_{2\alpha}^{(1)} (\mathcal{D}_j)_{\alpha 1}^{(1)}]
\end{aligned}$$

donde se han usado también las Ecs.(3.17) y (3.18) para simplificar la forma.

En general, el segundo miembro de la Ec.(3.89) se anulará sólo si  $N = 2$ , es decir, sólo si estamos tratando de representar los estados electrónicos de interés para todo  $R$  en función de dos estados electrónicos "fijados" (independientes de  $R$ ). En todos los casos en los que el movimiento nuclear se extienda por una región apreciable, ésta será una aproximación muy pobre.

### Caso general

Ahora consideraremos el caso general en el cual se tienen en cuenta  $n$  estados electrónicos [87, 88]. De acuerdo con las Ecs.(3.61) y (3.84), tenemos

$$\nabla_R \tilde{\psi}_\beta(R) = \sum_{\gamma=1}^n \{ [\nabla_R \psi_\gamma] T_{\gamma\beta}(R) + \psi_\gamma \nabla_R T_{\gamma\beta}(R) \} \quad (3.90)$$

y

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{D}}_{\alpha\beta}(R) &= \left\langle \sum_{\delta=1}^n (\tilde{T}^{-1})_{\alpha\delta}(R) \psi_\delta(R) \left| \sum_{\gamma=1}^n \{ [\nabla_R \psi_\gamma(R)] T_{\gamma\beta}(R) + \psi_\gamma(R) \nabla_R T_{\gamma\beta}(R) \} \right. \right\rangle \\
&= \sum_{\delta,\gamma=1}^n (\tilde{T}^{-1})_{\alpha\delta}(R) \mathcal{D}_{\delta\gamma}(R) T_{\gamma\beta}(R) + \sum_{\gamma=1}^n (\tilde{T}^{-1})_{\alpha\gamma}(R) \nabla_R T_{\gamma\beta}(R) \quad (3.91)
\end{aligned}$$

donde hemos hecho uso de la ortogonalidad de  $\tilde{T}$ <sup>9</sup>. Sustituyendo la Ec.(3.91) en la Ec.(3.84), y multiplicando por la izquierda por  $\tilde{T}$ , obtenemos

$$\mathcal{D}^{(n)}\tilde{T} + \nabla\tilde{T} = 0 \quad (3.92)$$

donde  $\mathcal{D}^{(n)}$  es la matriz  $\mathcal{D}$  truncada referida sólo a los  $n$  estados electrónicos en cuestión. Si la Ec.(3.92) puede resolverse para  $\tilde{T}$ , tenemos una solución a la Ec.(3.84), y se puede definir una base diabática estricta. Sin embargo, de nuevo sólo puede haber solución si  $\mathcal{D}^{(n)}\tilde{T}$  es cero. De la Ec.(3.92), si tiene solución, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_j} \left( \frac{\partial}{\partial R_k} \tilde{T} \right) - \frac{\partial}{\partial R_k} \left( \frac{\partial}{\partial R_j} \tilde{T} \right) &= -\frac{\partial}{\partial R_j} \left( \mathcal{D}_k^{(n)} \tilde{T} \right) + \frac{\partial}{\partial R_k} \left( \mathcal{D}_j^{(n)} \tilde{T} \right) \\ &= -\left( \frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(n)} \right) \tilde{T} + \left( \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(n)} \right) \tilde{T} - \mathcal{D}_k^{(n)} \frac{\partial}{\partial R_j} \tilde{T} + \mathcal{D}_j^{(n)} \frac{\partial}{\partial R_k} \tilde{T} \end{aligned} \quad (3.93)$$

Sustituyendo la Ec.(3.92) en la Ec.(3.93), encontramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_j} \left( \frac{\partial}{\partial R_k} \tilde{T} \right) - \frac{\partial}{\partial R_k} \left( \frac{\partial}{\partial R_j} \tilde{T} \right) &= \left\{ \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(n)} - \frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(n)} \right. \\ &\quad \left. + \mathcal{D}_k^{(n)} \mathcal{D}_j^{(n)} - \mathcal{D}_j^{(n)} \mathcal{D}_k^{(n)} \right\} \tilde{T} \end{aligned} \quad (3.94)$$

Habrá solución sólo si el segundo miembro de la Ec.(3.94) es cero, es decir, sólo si la matriz  $\mathcal{D}^{(n)}$  satisface

$$Z = \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(n)} - \frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(n)} + \mathcal{D}_k^{(n)} \mathcal{D}_j^{(n)} - \mathcal{D}_j^{(n)} \mathcal{D}_k^{(n)} = 0 \quad (3.95)$$

para todos los pares de coordenadas nucleares  $R_j, R_k$ . Para la componente  $\alpha\beta$  de los dos primeros términos de la Ec.(3.95), encontramos

$$\left[ \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(n)} - \frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(n)} \right]_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_\alpha \middle| \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_\beta \right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_\alpha \middle| \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_\beta \right\rangle \quad (3.96)$$

---

<sup>9</sup>De aquí en adelante, por claridad, se explicitarán los argumentos de las funciones sólo cuando sea necesario.

Desarrollando el segundo miembro de la Ec.(3.96) en la base completa de  $\psi_\gamma$ , y usando las Ecs.(3.17) y (3.18), encontramos

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial R_k} \mathcal{D}_j^{(n)} - \frac{\partial}{\partial R_j} \mathcal{D}_k^{(n)} \right]_{\alpha\beta} &= \sum_{\gamma=1}^N \left[ \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_\alpha | \psi_\gamma \right\rangle \left\langle \psi_\gamma | \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_\beta \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_j} \psi_\alpha | \psi_\gamma \right\rangle \left\langle \psi_\gamma | \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_\beta \right\rangle \right] \quad (3.97) \\ &= \sum_{\gamma=1}^N \{ (\mathcal{D}_j)_{\alpha\gamma} (\mathcal{D}_k)_{\gamma\beta} - (\mathcal{D}_k)_{\alpha\gamma} (\mathcal{D}_j)_{\gamma\beta} \} \end{aligned}$$

Sustituyendo la Ec.(3.97) en la Ec.(3.95) se obtiene

$$Z_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=n+1}^N \{ (\mathcal{D}_j)_{\alpha\gamma} (\mathcal{D}_k)_{\gamma\beta} - (\mathcal{D}_k)_{\alpha\gamma} (\mathcal{D}_j)_{\gamma\beta} \} \quad (3.98)$$

Tenemos solución para las Ecs.(3.95) y (3.84) si, y sólo si, todos los componentes del segundo miembro de la Ec.(3.96) se anulan para todo  $R$ . En general, éste no será el caso a menos que  $n = N$ , es decir, si tenemos un conjunto de funciones electrónicas que abarque todo el espacio para todo  $R$ . En este caso, para tener todas las componentes  $\langle \psi_\alpha | \nabla \psi_\beta \rangle = 0$  sería necesario que cada  $\nabla \psi_\beta$  fuera ortogonal en todo el espacio, en otras palabras, que fuera cero. Así, la única solución a la Ec.(3.84) es en general la solución trivial.

Por lo tanto, en general, es imposible resolver la Ec.(3.86) ó (3.92) para definir una base diabática estricta. Por lo cual se recurre a las bases diabáticas aproximadas, o cuasidiabáticas.

### 3.3.4. Métodos de cuasi-diabatización

Como se ha discutido, en general no existen bases diabáticas estrictas, salvo la solución general trivial y el caso de las diatómicas con una coordenada nuclear relevante, la distancia internuclear. El acoplamiento no adiabático sólo puede eliminarse parcialmente, quedando siempre un acoplamiento residual. Se han propuesto diferentes métodos para la obtención de estados diabáticos.

Por un lado están los que parten del conocimiento de los acoplamientos no adiabáticos en la base adiabática inicial. Por ejemplo, Baer ha propuesto un esquema [85, 88] que considera una configuración nuclear distinta  $R_0$ , en la cual la transformación de la base inicial (usualmente la adiabática) a la diabática es particularmente simple y entonces la solución a la Ec.(3.92) se alcanza de un modo propagativo. Pero este método no da una solución única [82], ya que el resultado depende de los caminos escogidos y del orden de integración, dando sólo estados cuasidiabáticos. El esquema puede tener solución estricta y así conducir a una base diabática sólo si se emplea la aproximación DIM. También Petrongolo *et al.* [89] propusieron como definición de estados cuasidiabáticos la condición menos restrictiva de considerar  $\mathcal{D}_{\alpha\alpha}^{(n)}$  constante.

Sin embargo, la determinación *ab initio* de los acoplamientos no adiabáticos es una tarea tediosa, y por ello surgen otros modos de construir estados cuasidiabáticos, que no necesitan los acoplamientos no adiabáticos en la base inicial como dato de partida y tratan de verificar el carácter (cuasi)diabático *a posteriori*.

Werner y Meyer [49], definen una base diabática para dos estados como aquella que diagonaliza el correspondiente operador del momento dipolar. Hendekovič [90] propone que la base diabática maximiza la suma del cuadrado de las probabilidades de ocupación de espinorbitales naturales. Desouter-Lecomte *et al.* [72] hacen una aproximación práctica, basada en cálculos comunes *ab initio* (LCOA-SCF-CI) que hace uso de las investigaciones generales de la Ref.[82] para eliminar parte de los acoplamientos no adiabáticos.

Otra posibilidad es usar la idea de aproximación BO por bloques, desarrollada por Özkan y Goodman [91]. Ellos parten de una base diabática cruda para representar la función de onda molecular total y resuelven la ecuación de Schrödinger en un subconjunto ( $\alpha$ ) que es relevante para el problema a considerar, usando técnicas de particionamiento. Las interacciones entre este subconjunto ( $\alpha$ ) y su complementario ( $\beta$ ) son tratadas perturbativamente.

La propuesta de Cederbaum *et al.* [92], está basada en la idea de separar los subconjuntos  $(\alpha)$  y  $(\beta)$ . Una diagonalización por bloques del Hamiltoniano electrónico que separa adecuadamente los subespacios  $(\alpha)$  y  $(\beta)$  implementa la idea de la aproximación BO por bloques. Este método es equivalente a introducir una nueva base electrónica por una transformación unitaria que es únicamente determinada imponiendo condiciones simples. Si la base inicial se elige adecuadamente los estados resultantes son diabáticos en una muy buena aproximación. Se necesita conocer sólo las funciones propias del Hamiltoniano electrónico del subconjunto  $(\alpha)$  y, desde luego, los elementos de matriz del Hamiltoniano en la base inicial. Esto disminuye considerablemente el esfuerzo computacional.

Finalmente, hay que mencionar algunos intentos de obtener estados cuasidiabáticos usando la teoría de la perturbación cuasidegenerada (QDPT). Spiegelmann y Malrieu [93] dan un esquema para construir un Hamiltoniano efectivo para el bloque  $(\alpha)$  en una base adecuada de funciones de onda ortogonales multiconfiguracionales. Cimiraglia *et al.* [94], basados en una propuesta de Persico [95], determinan los estados cuasidiabáticos en el bloque  $(\alpha)$  por rotación de la base adiabática  $\{\Psi_\alpha\}$  en el conjunto  $\{\psi_\alpha\}$  de acuerdo con

$$\psi_\alpha = T_{\alpha'\alpha}(\mathbf{R})\Psi_{\alpha'} \quad (3.99)$$

La transformación  $\tilde{T}$  está determinada por la exigencia de que la suma  $|\langle \psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle|^2$  sea máxima. Aquí el conjunto  $\{\Psi_\alpha\}$  es la parte  $(\alpha)$  de la base inicial que ya se comporta diabáticamente, pero no es apropiado para cálculos dinámicos.

Siguiendo a Lévy [96, 97], Gadea *et al.* [98] proponen usar el Hamiltoniano efectivo de des Cloizeaux [99] para construir estados cuasidiabáticos en el bloque  $(\alpha)$ . Este método, concentrado sobre el bloque  $(\alpha)$ , es esencialmente equivalente al propuesto por Cederbaum *et al.* [92]. La equivalencia es consecuencia del hecho de que la transformación por diagonalización por bloques coincide con el resultado de des Cloizeaux [99].



El método propuesto por Werner *et al* [100] hace uso de los coeficientes CI, y como es el que se utilizará en la Sección 5.9, vamos a explicarlo un poco más en profundidad. Tomemos como ejemplo una molécula triatómica con dos estados de la misma simetría en el grupo puntual  $C_s$ . Habitualmente estos dos estados no se cruzan, se evitan. Sin embargo, para configuraciones lineales, la molécula pertenece al grupo de simetría  $D_{\infty h}$  ó  $C_{\infty v}$ , y estos dos estados que eran  $A'$  (ó  $A''$ ) en  $C_s$ , pueden tener diferentes simetría, y podrían cruzarse en el caso de que fueran localmente degenerados. Si esto ocurre, se tiene una "intersección cónica" que conecta las dos superficies alrededor de la geometría colineal en la que los estados se cruzan. Cerca de la intersección el acoplamiento entre los dos estados será muy grande, y las funciones de onda estarán muy mezcladas. Si representamos el Hamiltoniano en una base de configuraciones de simetría  $\sigma$  ó  $\pi$ , la matriz del Hamiltoniano será diagonal por bloques, y los elementos  $\langle \sigma | \hat{H} | \pi \rangle$  serán cero. Las funciones propias tendrán configuraciones de simetría  $\sigma$  o de simetría  $\pi$ , pero nunca de ambas a la vez. Cuando la molécula se pliega, los dos estados pertenecen a la misma representación irreducible, y se pueden mezclar. Podemos intentar identificar cada configuración como  $\sigma$  ó  $\pi$ , pero la matriz del Hamiltoniano ya no será diagonal por bloques, y las funciones propias incluirán configuraciones tanto de carácter  $\sigma$  como  $\pi$ . Para contruir los estados diabáticos de carácter  $\sigma$  ó  $\pi$ , es necesario que el Hamiltoniano sea diagonal "en bloques" [45], o usar los coeficientes de las configuraciones para calcular el ángulo de mezcla [100, 101, 102] que vendrá dado por

$$\lambda = \arcsen \left( \frac{\sum_{i'(\pi)}^{N'} C_{i'}^2}{\sum_i^N C_i^2} \right)^{1/2} \quad (3.100)$$

donde  $N$  es el número total de configuraciones incluidas,  $N'$  es el número de configuraciones de simetría  $\pi$ , y  $C_i$  son los coeficientes de las configuraciones en las funciones propias adiabáticas. La ventaja de usar la Ec.(3.100) es doble: por un lado el ángulo de mezcla  $\lambda$  se obtiene directamente desde las funciones electrónicas adiabáticas, y por otro, este método puede ser aplicado a funciones de onda MCSCF, CI...



## 4 Métodos numéricos

### 4.1. Métodos mecanocuánticos dependientes del tiempo

La ventaja que ofrecen los métodos dependientes del tiempo (TDQM) respecto a los independientes del tiempo reside en su simplicidad, facilidad de implementación e interpretación de los resultados, y la descripción física detallada de la dinámica que se obtiene. Se trata de problemas de valores iniciales, y son fácilmente tratables numéricamente. Es decir, que se puede preparar la función de onda inicial para un conjunto específico de condiciones iniciales, propagarla en el tiempo y extraer propiedades de reacción, por ejemplo, proyectando la función de onda final en estados vibrorrotacionales individuales de productos, o calculando el flujo a través de una línea divisoria o una superficie alejada de la región de interacción. El cálculo de un simple paquete de ondas puede proporcionar información de la dinámica en un amplio intervalo de energía. La inclusión de más de un estado electrónico no provoca mayor problema, y la imposición de un campo eléctrico o magnético sobre el sistema, tampoco.

La evolución en el tiempo de un sistema mecanocuántico viene determinada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = \hat{H}(t)\Psi(t) \quad (4.1)$$

donde  $\hat{H}(t)$  es el operador Hamiltoniano del sistema. Esta es una ecuación dife-

rencial de primer orden en el tiempo, y por lo tanto su solución será de la forma

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0)\Psi(t_0) \quad (4.2)$$

donde  $\hat{U}(t, t_0)$  es el operador de propagación en el tiempo. Se trata de un operador lineal, de acuerdo con el principio de superposición, y satisface la condición inicial

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1} \quad (4.3)$$

Si el Hamiltoniano no es explícitamente dependiente del tiempo, la solución formal de la Ec.(4.1) es

$$\Psi(t) = \exp\left(\frac{-i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right)\Psi(t_0) \quad (4.4)$$

y, comparando con la Ec.(4.2), el operador de propagación en el tiempo resulta

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(\frac{-i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}\right) \quad (4.5)$$

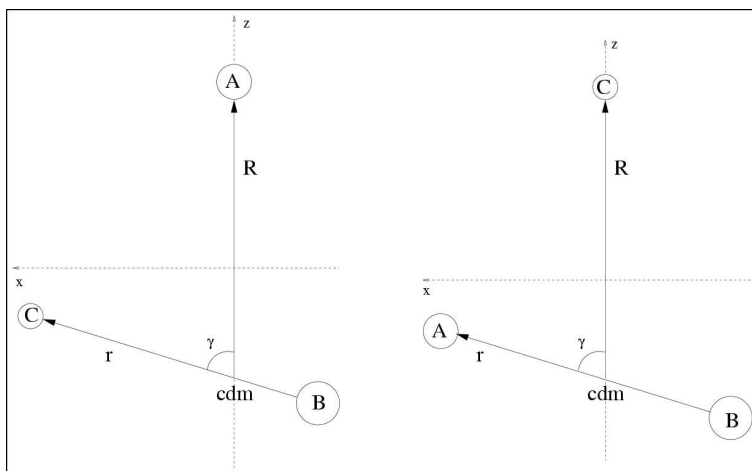
El método de paquetes de onda dependiente del tiempo para resolver la Ec.(4.1) implica los siguientes pasos:

1. elección de coordenadas, para la representación del operador Hamiltoniano, y de las funciones de base y/o mallas de puntos para representar los paquetes de onda,
2. determinar el paquete de onda inicial,  $\Psi(t_0)$ ,
3. propagar la función de onda hasta el final del proceso dinámico,
4. extraer de la función de onda final las propiedades de reacción de interés.

La ventaja de representar las funciones en una malla finita, respecto a desarrollarla en una base de funciones, reside en que de este modo el potencial es diagonal, y aunque el término cinético no lo es, suele involucrar una sola coordenada, que se representa por medio de una matriz *pequeña*.

La función de onda inicial se discretiza entonces en una malla finita, cuyo tamaño debe ser lo suficientemente grande como para contener todos los canales asintóticos, y ha de tenerse cuidado para evitar que la función de onda alcance los límites de la malla durante la propagación. La función de onda puede sufrir reflexiones artificiales en los bordes de la malla, cuando se utiliza un método de diferencias finitas [103, 104] para calcular la derivada espacial de segundo orden de la función de onda. Si se emplea el método de la transformada de Fourier [105, 106, 107, 108], la función de onda sufre el fenómeno de “aliasing” si llega a los bordes de la malla porque está sujeta a condiciones límite periódicas. En cualquier caso, se introducen errores, y es ésta una de las desventajas del método, en especial para reacciones que requieren propagaciones largas; sin embargo, esta dificultad se resuelve utilizando métodos de absorción, como se discutirá más adelante.

Por otra parte, los puntos de la malla deberían estar lo suficientemente próximos entre sí como para contener todas las oscilaciones de la función de onda durante la propagación, y el tamaño de la malla también determina la energía máxima que puede representarse sobre ella, y debería elegirse de acuerdo con el espectro de energía del Hamiltoniano. Si el interés se centra en la probabilidad de reacción para una energía total concreta, se debe elegir una función de onda extendida en el espacio, lo cual implica una malla mayor y un esfuerzo numérico también mayor. En cambio, si se elige un paquete de ondas muy estrecho en el espacio de las coordenadas, estará más expandido en el espacio de los momentos. Estas consideraciones son muy importantes, ya que el operador Hamiltoniano consta de una parte de energía cinética y otra de energía potencial, y la primera es local en el espacio de los momentos, mientras que esta última lo es en el espacio de las coordenadas. Por lo cual, se tiene que tomar un paquete de ondas de anchura óptima tal que esté representado adecuadamente tanto en el espacio de coordenadas como en el de momentos.



**Figura 4.1:** Coordenadas de Jacobi para reactivos, a la izquierda, y para productos, a la derecha.

## 4.2. Representación del Hamiltoniano $H$

La elección de las coordenadas de trabajo es previa a la formalización del Hamiltoniano, ya que éste tomará una forma u otra en función de las coordenadas. Para nuestro estudio lo adecuado es emplear las *coordenadas de Jacobi*. Son las más idóneas para describir las funciones en los diferentes canales de reactivos o productos, puesto que asintóticamente las funciones de onda se pueden escribir analíticamente como un mero producto de funciones monodimensionales. Cada configuración se caracteriza por dos vectores llamados de Jacobi. En un sistema triatómico como el nuestro, si consideramos la reacción



podemos diferenciar dos conjuntos de coordenadas de Jacobi: para reactivos y para productos. En todo caso, los dos vectores de Jacobi serán  $\mathbf{r}$ , el vector internuclear  $XB$ , y  $\mathbf{R}$ , que une el centro de masas de  $XB$  con el tercer átomo, mientras que  $\gamma$  es el ángulo entre dichos vectores ( $XB$  corresponderá a  $BC$  ó  $AB$  para coordenadas de Jacobi de reactivos o productos, respectivamente).

Dado que el potencial de interacción no depende de la orientación del sistema en el espacio, resulta conveniente usar un sistema de ejes que “gire” con la molécula. La orientación de este sistema de ejes fijo a la molécula se determina usando tres ángulos de Euler  $\phi, \theta, \chi$ . En este sistema de referencia, el eje  $z$  se define paralelo a  $\mathbf{R}$ , y se considera que los tres átomos están en el plano  $x - z$ . Ver Fig.4.1.

En estas coordenadas de trabajo, el Hamiltoniano se puede factorizar como

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{\mathcal{L}} + \hat{T}_r + \hat{\mathcal{J}} + \hat{H}_e, \quad (4.7)$$

donde  $\hat{H}_e$  es el Hamiltoniano electrónico, que será definido más adelante, y el resto de los términos están definidos por

$$\begin{aligned} \hat{T}_R &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) \\ \hat{\mathcal{L}} &= \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} \\ \hat{T}_r &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \\ \hat{\mathcal{J}} &= \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} \end{aligned} \quad (4.8)$$

donde  $R, r$  son las normas de los vectores correspondientes, con  $\cos \gamma = \mathbf{r} \cdot \mathbf{R} / rR$ .  $\mathbf{j}$  y  $\mathbf{l}$  son los operadores de momento angular, asociados a  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$ , respectivamente (sus masas reducidas correspondientes son  $m$  y  $\mu$ ), que se definirán a continuación. El elemento de volumen asociado a las coordenadas nucleares viene dado por  $r^2 \sin \gamma R^2 \sin \theta dr dR d\gamma d\theta d\phi d\chi$ .

De esta manera las seis coordenadas utilizadas para expresar la posición de los tres núcleos se han separado en tres coordenadas internas ( $R, r, \gamma$ ), referidas al sistema B.F., y tres coordenadas externas, los tres ángulos de Euler[17] ( $\phi, \theta, \chi$ ), que especifican la orientación del sistema  $xyz$  B.F. respecto al sistema XYZ S.F.

### 4.2.1. Hamiltoniano electrónico y sus autofunciones

Las coordenadas polares  $\rho_i$ ,  $\theta_i$  y  $\phi_i$  de los  $n_e$  electrones, están referidas al sistema de ejes B.F. asociado al “esqueleto” nuclear, de manera que el Hamiltoniano electrónico toma la forma

$$\hat{H}_e = \sum_i^{n_e} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} + \frac{2}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \right] + \frac{\mathbf{j}_i^2}{2\mu_i \rho_i^2} \right\} + V_c - \frac{\hbar^2}{M_n} \sum_{i,j>i}^{n_e} \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (4.9)$$

donde  $\mu_i = m_e M_n / (m_e + M_n) \approx m_e$  es la masa reducida del electrón y  $M_n$  es la suma de las masas de los núcleos.  $V_c$  es el potencial electrostático correspondiente a los términos atractivos electrón-núcleo, y los repulsivos electrón-electrón y núcleo-núcleo, por lo que depende de la posición de los núcleos (determinada por las coordenadas internas  $r, R$  y  $\gamma$ ). Además, también hay una dependencia implícita con la orientación del esqueleto nuclear, puesto que las componentes de los momentos angulares de cada electrón,  $\mathbf{j}_i$ , dependen de los ángulos de Euler, aunque su cuadrado

$$\mathbf{j}_i^2 = -\hbar^2 \left\{ \cot \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right\} \quad (4.10)$$

no dependa de ellos. Dicha dependencia se plasma en términos de Coriolis entre la rotación electrónica y nuclear, que actúan para momentos angulares totales nulos, y que se discutirán más adelante.

El último término en la Ec.(4.9) corresponde a la polarización de masas, y normalmente se desprecia, ya que viene dividido por la masa total de los núcleos. En este término, el operador  $\nabla$  depende del momento lineal y angular de los electrones, por lo que puede llegar a ser importante para estados electrónicos excitados.

En la aproximación de Born-Oppenheimer habitual, diagonalizando el Hamiltoniano electrónico para cada configuración nuclear, se obtienen las autofunciones  $\phi_\alpha$  con autovalores  $V_\alpha(r, R, \gamma)$ . En esta representación adiabática, los procesos no adiabáticos tienen lugar por la acción de los términos de acoplamiento cinético, dis-



cutidos en el capítulo anterior, y se plantean problemas en el estudio de la dinámica. Se utiliza entonces una representación diabática de funciones, que denotaremos por  $|\Lambda\rangle$ , donde  $\Lambda$  es un número cuántico colectivo que determina completamente el estado electrónico. Para simplificar la notación,  $\Lambda$  se utiliza también como la proyección del momento angular orbital electrónico total,  $\mathbf{j}_e = \sum_i^{n_e} \mathbf{j}_i$ , sobre el eje  $z$  del sistema B.F. Dicha proyección sólo tiene sentido estricto en configuraciones lineales, donde la simetría de la función de onda electrónica es cilíndrica. En la base diabática considerada se eligen funciones con una buena proyección  $\Lambda$ , pero fuera de la configuración colineal aparecen acoplamientos entre ellas, de forma que en esta representación diabática, el Hamiltoniano electrónico no es diagonal, y se puede representar como

$$\hat{H}_e = \sum_{\Lambda, \Lambda'} |\Lambda\rangle \langle \Lambda | H_e | \Lambda' \rangle \langle \Lambda'|, \quad (4.11)$$

donde los elementos de matriz  $\langle \Lambda | H_e | \Lambda' \rangle$  dependen de las coordenadas internas  $r, R$  y  $\gamma$ . Si limitamos esta suma a un sólo miembro, tendremos el tratamiento del caso adiabático tradicional.

Estas funciones bajo la acción del operador de inversión respecto al plano,  $\sigma_{xz}^{BF}$ , se comportan como

$$\hat{\sigma}_{xz}^{BF} |\Lambda\rangle = \sigma |-\Lambda\rangle \quad (4.12)$$

siendo  $\sigma = \pm 1$ . Cuando  $\Lambda = 0$ ,  $\sigma$  puede ser  $\pm 1$  para estados  $\Sigma^+$  ó  $\Sigma^-$ ; para  $\Lambda \geq 0$ , en general,  $\sigma = +1$ .

### 4.2.2. Momentos angulares y autofunciones

Los momentos angulares que aparecen en los diferentes términos del Hamiltoniano de la Ec.(4.8) se expresan como [109, 110]

$$\mathbf{j}^2 = -\hbar^2 \left\{ \cot \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\sin^2 \gamma} \left( \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + \sum_{i,j}^{n_e} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \phi_j} - 2 \sum_{i,j}^{n_e} \frac{\partial^2}{\partial \chi \phi_j} \right) \right\} \quad (4.13)$$

$$\mathbf{J}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \chi \partial \phi} \right) \right\} \quad (4.14)$$

y las proyecciones del momento angular total por

$$\begin{aligned} J_z^{BF} &= -i\hbar \left\{ \frac{\partial}{\partial \chi} \right\} \\ J_Z^{SF} &= -i\hbar \left\{ \frac{\partial}{\partial \phi} \right\} \end{aligned} \quad (4.15)$$

El término  $\mathbf{l}^2$  se obtiene a partir de la definición de momento angular total del sistema  $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_e + \mathbf{l}$ , y resulta

$$\mathbf{l}^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 + \mathbf{j}_e^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{j} - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}_e + 2\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}_e \quad (4.16)$$

Las autofunciones del momento angular total,  $\mathbf{J}^2$ , y de sus proyecciones en el sistema S.F.,  $J_Z^{SF}$ , y B.F.,  $J_z^{BF}$ , son las matrices de rotación  $D_{M,\Omega}^J$  de Wigner[17]

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 D_{M,\Omega}^J(\phi, \theta, \chi) &= \hbar^2 J(J+1) D_{M,\Omega}^J(\phi, \theta, \chi) \\ J_z^{BF} D_{M,\Omega}^J(\phi, \theta, \chi) &= i\hbar \Omega D_{M,\Omega}^J(\phi, \theta, \chi) \\ J_Z^{SF} D_{M,\Omega}^J(\phi, \theta, \chi) &= -i\hbar M D_{M,\Omega}^J(\phi, \theta, \chi) \end{aligned} \quad (4.17)$$

correspondientes al momento angular total  $\mathbf{J}$ .  $M$  y  $\Omega$  son las proyecciones del momento angular total sobre los ejes  $Z$ (S.F.) y  $z$ (B.F.), respectivamente. Como se puede observar, los operadores  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{j}^2$  y  $\mathbf{j}_e^2$  no acoplan funciones con diferentes valores de  $\Omega$ . Los términos  $-2\mathbf{J} \cdot \mathbf{j} - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}_e + 2\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}_e$  introducen acoplamientos entre diferentes proyecciones de  $\mathbf{J}$ ,  $\Omega$ , y de  $\mathbf{j}_e$ ,  $\Lambda$ , y por ello se llaman de Coriolis.

### 4.2.3. Representación del paquete de ondas

Por todo lo discutido anteriormente, conviene desarrollar el paquete de ondas total en funciones con un momento angular total definido, puesto que es una magnitud que se conserva, y se puede así factorizar el problema total en un conjunto de problemas menores. Para ello, tomemos el siguiente desarrollo del paquete de

ondas total

$$\Psi^{JM_p}(\phi, \theta, \chi, R, r, \gamma, t) = \sum_{\Lambda} \sum_{\Omega \geq 0}^J \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{J_p}(\phi, \theta, \chi) \frac{\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(R, r, \gamma, t)}{rR} \quad (4.18)$$

con

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{J_p}(\phi, \theta, \chi) &= \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{\Omega,0})}} [D_{M,\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi)|\Lambda\rangle \\ &+ p\sigma(-1)^{J+\Omega} D_{M,-\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi)|-\Lambda\rangle] \end{aligned} \quad (4.19)$$

donde  $p$  determina la paridad de las funciones angulares respecto a la inversión de las coordenadas espaciales [111, 112], y  $\sigma$  se define en la Ec.(4.12). Como el eje  $z$  lo hemos definido paralelo a  $\mathbf{R}$ ,  $\Omega$  es también la proyección del momento angular del fragmento diatómico.

Introduciendo el paquete total desarrollado según la Ec.(4.18) en la ecuación de Schrödinger, Ec.(4.1), con el operador Hamiltoniano de la Ec.(4.7), llegamos a un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden para los coeficientes  $\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(R, r, \gamma, t)$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(R, r, \gamma, t)}{\partial t} &= \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{r^2} \right] \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(R, r, \gamma, t) \\ &+ \left\langle \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{J_p} \left| \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} \right| \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{J_p} \right\rangle \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(R, r, \gamma, t) \\ &+ \sum_{\Lambda'\Omega'} \left\langle \mathcal{W}_{M\Omega'\Lambda'}^{J_p} \left| \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} \right| \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{J_p} \right\rangle \Phi_{\Omega'\Lambda'}^{JM_p}(R, r, \gamma, t) \\ &+ \sum_{\Lambda'} \left\langle \Lambda | \hat{H}_e | \Lambda' \right\rangle (r, R, \gamma) \Phi_{\Omega\Lambda'}^{JM_p}(R, r, \gamma, t) \end{aligned} \quad (4.20)$$

En esta ecuación, la acción de los elementos de matriz del Hamiltoniano electrónico,  $\left\langle \Lambda | \hat{H}_e | \Lambda' \right\rangle (r, R, \gamma)$ , sobre la componente del paquete de ondas consiste, simplemente, en una multiplicación, ya que en esta representación el potencial es diagonal. Sin embargo, la acción del resto de los términos requiere realizar derivadas, cada una de las cuales involucra una única coordenada interna, y se

evalúa mediante la multiplicación de una matriz monodimensional (correspondiente a una sola variable) por un vector, como veremos a continuación. Si expresáramos las variables internas en una base, los términos cinéticos podrían representarse mediante una matriz diagonal. Sin embargo, la matriz del potencial ya no sería diagonal, sino completa, y al involucrar las tres variables internas,  $r$ ,  $R$  y  $\gamma$ , su dimensión será necesariamente mucho mayor que cada una de las matrices monodimensionales de los términos cinéticos representados en las variables.

Por ello, las variables internas se expresan en la representación de las variables que, en la práctica, debe ser finita: los operadores correspondientes en el espacio de Hilbert original se llevan a un espacio de Hilbert discreto. El método de colocación de Gauss [113] es el empleado habitualmente para ello.

#### 4.2.4. Representación discreta de variables

Consideremos la función  $\psi(x)$  que se desarrolla en una base de funciones  $\phi_i(x)$

$$\psi(x) = \sum_{i=0}^{N-1} a_i \phi_i(x) \quad (4.21)$$

La cuestión reside en determinar los coeficientes  $a_i$  del desarrollo. En el método de colocación estos coeficientes se determinan ajustando la solución a un conjunto de  $N$  puntos de malla  $x_j$  (o de colocación)

$$\psi(x_j) = \sum_{i=0}^{N-1} a_i \phi_i(x_j) \quad (4.22)$$

La elección de las funciones  $\phi_i(x)$  y de los puntos de colocación  $x_j$  es trascendental para la calidad de la aproximación. El considerar funciones  $\phi_i(x)$  de una base ortonormal simplifica mucho el problema, ya que los coeficientes vendrían dados por

$$a_i = \int \phi_i^*(x) \psi(x) dx \quad (4.23)$$

Una aproximación a esta integral es emplear puntos de cuadratura de polinomios ortogonales, con lo que los coeficientes se obtienen del siguiente modo

$$a_i = \sum_n \omega_n \phi_i^*(x_n) \psi(x_n) \quad (4.24)$$

donde  $\omega_n$  es el peso de la cuadratura asociado con el punto  $x_n$  de la malla. Este procedimiento se conoce como método pseudoespectral, y en dinámica molecular recibe el nombre de *representación de variable discreta* (DVR) [114, 115, 116, 117, 118].

Una vez conocidos los coeficientes de la Ec.(4.22), usando una determinada cuadratura, dada por la Ec.(4.24), se puede transformar el conjunto finito de puntos en el que se expresa el paquete en un desarrollo de funciones analíticas, y viceversa. Dichas funciones, que asumiremos ortogonales y que dependerán del caso concreto, tienen derivadas analíticas, por lo que permiten evaluar la acción de los distintos términos cinéticos,  $\hat{T}_x$ , en este caso general. El término cinético del Hamiltoniano, se resuelve usando el método FFT (*Fast Fourier Transform*) [113], con las coordenadas radiales  $r$  y  $R$  representadas sobre una malla equiespaciada, mientras que para  $\gamma$  usamos una representación DVR formada por un conjunto de puntos de cuadratura Gauss-Legendre,  $\gamma_n$ , con pesos  $w_n$ . En el caso de los ángulos de Euler, se emplea una representación de base.

### Términos cinéticos radiales

Los dos términos cinéticos de la Ec.(4.20) son equivalentes, y explicitaremos sólo el caso de la coordenada  $R$  para presentar el modo de obtención. Si aplicamos el término cinético radial sobre una función obtenemos

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\} \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, R, t) \quad (4.25)$$

que se puede resolver desarrollando la función  $\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, R, t)$  en un conjunto de funciones de base para las cuales la segunda derivada sea analítica, como para

$e^{ik_R R}$ . Los correspondientes coeficientes del desarrollo se obtienen por medio de la transformada de Fourier

$$\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, k_R, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp(-ik_R R) \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, R, t) dR \quad (4.26)$$

con lo que la función original se expresa como

$$\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, R, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, k_R, t) dk_R \quad (4.27)$$

que corresponde a la transformada inversa de Fourier. Por lo tanto, a través de la transformada de Fourier se puede pasar la función de la representación de posición a la de momentos, y viceversa.

Al hacer uso de la Ec.(4.27), los coeficientes  $\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, k_R, t)$  ya no dependen de  $R$  puesto que corresponden a las componentes del paquete en la representación de momentos. Toda la dependencia en  $R$  está en la exponencial  $\exp(ik_R R)$ , cuya derivada segunda es  $-k_R^2$ . Esto equivale a que en la representación de momentos, la derivada segunda se lleva a cabo mediante la multiplicación de  $k_R^2$ , ya que sustituyendo la Ec.(4.27) en la Ec.(4.25) se obtiene

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, k_R, t) dk_R \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty k_R^2 \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, k_R, t) dk_R \end{aligned} \quad (4.28)$$

Para volver a la representación original en el espacio de coordenadas, se hace la transformada inversa de Fourier de  $\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, k_R, t)$ , según la Ec.(4.26), y se obtiene

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty k_R^2 \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, k_R, t) dk_R \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty k_R^2 \exp(ik_R R) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp(-ik_R R') \Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, R', t) dR' \right\} dk_R \end{aligned} \quad (4.29)$$

Hay que tener en cuenta que las funciones  $\Phi_{\Omega\Lambda}^{JM_p}(r, R, t)$  se representan sobre un número discreto de  $N$  puntos del intervalo  $[R_{min}, R_{max}]$ , de longitud  $L = R_{max} - R_{min}$ , y que además estos puntos están equiespaciados en la malla

$$R_j = R_{min} + jL/(N + 1) \quad \text{con} \quad 1 \leq j \leq N$$

Si se aplica una transformada de Fourier discreta a los  $N$  puntos de la mallas, se obtiene una representación discreta del momento en el espacio de los momentos, también equiespaciada, según la expresión siguiente

$$K_j = 2\pi j/L \quad \text{con} \quad -N/2 + 1 \leq j \leq N/2$$

En este caso, las funciones ortogonales  $\phi_i(x)$  de la Ec.(4.21) se toman tales que

$$\phi_i(x) = e^{i2\pi n x/L}, \quad n = -(N/2 - 1), \dots, 0, \dots, N/2 \quad (4.30)$$

donde la componente del momento  $-k_R \hbar$  apunta hacia la región de interacción.

En estas mallas discretas, las Ecs.(4.26) y (4.27) resultan entonces

$$\Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, K_j, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j'=1}^N \exp[-2i\pi(j-1)(j'-1)] \Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, R_{j'}, t) \quad (4.31)$$

y

$$\Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, R_j, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j'=-N/2+1}^{N/2} \exp[-2i\pi(j-1)(j'-1)] \Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, K_{j'}, t) \quad (4.32)$$

Y así, la acción del término cinético radial de la Ec.(4.29) es

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, R, t) \right\}_{R=R_j} \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{2\pi} \sum_{j'=-N/2+1}^{N/2} K_{j'}^2 \exp[-2i\pi(j-1)(j'-1)] \times \sum_{j''=1}^N \exp[2i\pi(j''-1)(j'-1)] \Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, R_{j''}, t) \quad (4.33)$$

Que se puede expresar en notación matricial como la multiplicación de una matriz por un vector, del siguiente modo

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, R, t) \right\}_{R=R_j} \equiv \sum_{j''=1}^N A_{j,j''} \Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(r, R_{j''}, t) \quad (4.34)$$

con

$$A_{j,j''} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{2\pi} \sum_{j'=-N/2+1}^{N/2} K_{j'}^2 \exp[-2i\pi(j-1)(j'-1)] \exp[2i\pi(j''-1)(j'-1)] \quad (4.35)$$

La multiplicación de una matriz por un vector requiere  $N^2$  operaciones, pero si se emplea el método FFT se optimiza el cálculo. En este método, la multiplicación de una matriz por un vector se sustituye por el procedimiento siguiente

1. Se transforma la función, a través una FFT directa, desde la representación del espacio a la de momentos:  $N \log N$  operaciones.
2. Se multiplica la función en la representación de momentos por  $K^2$ :  $N$  operaciones.
3. Finalmente, se vuelve a transformar la función, a la representación del espacio, mediante una FFT inversa:  $N \log N$  operaciones.

Luego el número total de operaciones es  $2N \log N + N$ , muchas menos que las  $N^2$  necesarias para la multiplicación original de una matriz por un vector.

### Términos angulares

Para la coordenada  $\gamma$ , tomaremos como malla los puntos de cuadratura de Gauss-Legendre, con sus correspondientes pesos  $\omega_n$ . Esta malla está muy bien adaptada para la integración tanto de polinomios de Legendre, como de armónicos esféricos. Como polinomios ortogonales, se tomarán los polinomios asociados de Legendre normalizados, que denotaremos por  $Y_{j\Omega-\Lambda}(\gamma, 0)$ [17, 119]. Por tanto, las funciones de esta representación vendrán dadas por

$$\mathcal{Y}_{j\Omega\Lambda}^{J,M,p}(\phi, \theta, \chi, \gamma) = \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{Jp}(\phi, \theta, \chi) Y_{j\Omega-\Lambda}(\gamma, 0) \quad (4.36)$$

donde  $\mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{Jp}(\phi, \theta, \chi)$  se definía en la Ec.(4.19). En esta base de funciones, llamada FBR (del inglés *Finite Basis Representation*), los elementos de matriz de los



operadores angulares  $\mathbf{j}^2$  y  $\mathbf{I}^2$  toman la forma

$$\langle \mathcal{Y}_{j\Omega\Lambda}^{JMp} | \mathbf{j}^2 | \mathcal{Y}_{j\Omega'\Lambda'}^{JMp} \rangle = \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{\Lambda\Lambda'} \hbar^2 [j(j+1)] \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{Y}_{j\Omega\Lambda}^{JMp} | \mathbf{I}^2 | \mathcal{Y}_{j\Omega'\Lambda'}^{JMp} \rangle &= \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{\Lambda\Lambda'} \hbar^2 [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega(\Omega - \Lambda) - \Lambda^2] \\ &- \delta_{\Omega, \Omega' \pm 1} \delta_{\Lambda\Lambda'} \hbar^2 \sqrt{1 + \delta_{\Omega,0} + \delta_{\Omega',0}} \\ &\times \sqrt{J(J+1) - \Omega\Omega'} \sqrt{j(j+1) - \Omega\Omega'} \end{aligned} \quad (4.38)$$

donde se han despreciado los acoplamientos de Coriolis electrónicos y se ha aproximado  $\mathbf{j}_e^2 \approx \hbar^2 \Lambda^2$ .

La aplicación de los operadores  $\langle \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{Jp} | \mathbf{j}^2 | \mathcal{W}_{M\Omega'\Lambda'}^{Jp} \rangle$  y  $\langle \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{Jp} | \mathbf{I}^2 | \mathcal{W}_{M\Omega'\Lambda'}^{Jp} \rangle$  sobre  $\Phi_{\Omega'\Lambda'}^{JMp}(R, r, \gamma, t)$ , en la Ec.(4.20) se lleva a cabo en tres pasos

1. Los paquetes de onda angulares se transforman a una base de la Ec.(4.36) usando la transformación  $\Theta_j^\Omega(\gamma)$ , mediante una transformación DVR

$$T_{nj}^{\Omega\Lambda} = \sqrt{w_n} Y_{j\Omega-\Lambda}(\gamma_n, 0) \quad (4.39)$$

2. Los elementos de matriz de los operadores del momento angular se evalúan en las bases usando las Ecs.(4.37) y (4.38).
3. El paso final consiste en volver a transformar la función resultante haciendo uso de la transformación ortogonal de la Ec.(4.39)

Como en el caso anterior, estas tres operaciones pueden hacerse de una vez mediante la multiplicación de una matriz por un vector. Desgraciadamente no existe posibilidad, para las derivadas angulares, de reducir el número de operaciones necesarias como para las derivadas radiales, a través del algoritmo FFT.

### 4.3. El paquete inicial

Es necesario particularizar la forma del paquete inicial para el caso de un proceso de *photodetachment* como el que estamos estudiando, en el cual la absorción por parte del sistema de los fotones procedentes de la fuente de luz hace que se arranquen electrones, cuya energía cinética es entonces medida. El estado ligado inicial es  $\Psi_i^{J_i M_i p_i}$  de energía  $E_i$ , con momento angular bien definido  $J_i$  (siendo  $M_i$  la proyección sobre el eje  $Z$  S.F.) y paridad  $p_i$  respecto a la inversión de las coordenadas espaciales (en la Sección 4.4 se detalla el método de cálculo). Este estado inicial se puede desarrollar en un conjunto base como

$$\Psi_i^{J_i M_i p_i} = \sum_{vsj} \sum_{\Lambda_i \Omega \geq 0} A_{vsj\Omega}^{J_i, p_i, i} \mathcal{Y}_{j\Omega\Lambda_i}^{J_i M_i p_i}(\phi, \theta, \chi, \gamma) \frac{\varphi_v(r)}{r} \frac{\phi_s(R)}{R} \quad (4.40)$$

donde  $\varphi_v(r)$  son las funciones propias vibracionales del fragmento diatómico aislado (con valor propio  $E_v$ ),  $\phi_s(R)$  son las funciones vibracionales obtenidas numéricamente resolviendo una ecuación de Schrödinger monodimensional con un potencial de referencia, y las funciones angulares de paridad definida vienen dadas por la Ec.(4.36).

De acuerdo con todo el desarrollo del Capítulo 2, el operador del momento dipolar eléctrico de transición viene dado por  $\mathbf{d} \cdot \mathbf{e}$ , y al actuar éste sobre el estado ligado inicial, obtenemos el paquete inicial. El operador de transición es el producto escalar de dos operadores vectoriales, que se pueden expresar en las componentes tensoriales o cartesianas en el sistema S.F. Según se vio en la Sección 2.2.2, se tiene

$$\mathbf{d} \cdot \mathbf{e} = d_x \cdot e_x + d_y \cdot e_y + d_z \cdot e_z = \sum_p (-q)^p d_p(d_x, d_y, d_z)(\mathbf{e})_{-p} \quad (4.41)$$

Ahora bien, las componentes del momento dipolar se evalúan en el sistema B.F., de forma que  $d_p = \sum_q D_{pq}^1 d_q$ , resultando

$$\mathbf{d} \cdot \mathbf{e} = \sum_{pq} (-1)^p (\mathbf{e})_{-p} D_{pq}^{1*}(\phi, \theta, \chi) d_q(R, r, \gamma) \quad (4.42)$$

donde  $d_q$  son las componentes del momento dipolar eléctrico en el sistema B.F. Al actuar el operador de transición en la función de onda inicial, Ec.(4.40), se obtiene el paquete inicial expresado como una superposición de diferentes valores de  $J$ , que pueden propagarse por separado. Si consideramos la transición  $J_i \rightarrow J$ , el paquete inicial en la propagación será la proyección del paquete  $\mathbf{d} \cdot \mathbf{e} \left| \Psi_i^{J_i M_i p_i} \right\rangle$  sobre el subespacio de momento angular  $J$ , del siguiente modo

$$\left| \Psi^{JMp}(t=0) \right\rangle = \sum_{\Omega\Lambda} \left| \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{Jp} \right\rangle \left\langle \mathcal{W}_{M\Omega\Lambda}^{Jp} \left| \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} \left| \Psi_i^{J_i M_i p_i} \right\rangle \right. \right\rangle \quad (4.43)$$

Teniendo en cuenta las Ecs.(4.40), (4.41) y (4.43), se llega al siguiente desarrollo de los coeficientes del paquete inicial

$$\begin{aligned} \Phi_{\Omega\Lambda}^{JMp}(R, r, \gamma, t=0) &= (-1)^\Omega (1 - pp_i) F_{MM_i}^{JJ_i}(\mathbf{e}) \\ &\sum_{j\Omega' \geq 0} \sum_{q\Lambda_i} \left[ \begin{pmatrix} J_i & 1 & J \\ \Omega' & q & -\Omega \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} J_i & 1 & J \\ \Omega' & q & \Omega \end{pmatrix} p\sigma(-1)^{J+\Omega} \right] \\ &\times \frac{P_{j\Omega'}(\cos \gamma) \langle \Lambda | d_q(R, r, \gamma) | \Lambda_i \rangle}{2\sqrt{(1 + \delta_{\Omega,0})(1 + \delta_{\Omega',0})}} \sum_{vn} A_{vsj\Omega'}^{J_i, p_i, i} \varphi_v(r) \phi_s(R) \end{aligned} \quad (4.44)$$

donde  $\langle \Lambda | d_q(R, r, \gamma) | \Lambda_i \rangle$  son los elementos de matriz del operador dipolar eléctrico entre los estados electrónicos inicial y final,  $\Lambda = \Lambda_i + q$ .  $F_{MM_i}^{JJ_i}(\mathbf{e})$  se define [17]

$$F_{MM_i}^{JJ_i}(\mathbf{e}) = \sum_p (-1)^{M_i} (\mathbf{e})_{-p} \sqrt{(2J+1)(2J_i+1)} \begin{pmatrix} J_i & 1 & J \\ M_i & p & -M \end{pmatrix} \quad (4.45)$$

donde  $p = 0$  para luz polarizada linealmente (con el eje  $Z$  S.F. a lo largo del vector de polarización del fotón incidente) o  $p = \pm 1$  para luz polarizada circularmente a la izquierda/derecha (con el eje  $Z$  S.F. a lo largo de la dirección de propagación del vector incidente).

## 4.4. Cálculo de estados ligados

Supongamos un problema genérico de valores propios

$$\left(\hat{H} - E_n\right) \Psi_n = 0 \quad (4.46)$$

Si las funciones propias exactas se desarrollan en una base de funciones como

$$\Psi_n = \sum_i c_i \psi_i \quad (4.47)$$

y se sustituye esta expresión en la Ec.(4.46), se obtiene

$$\sum_i \left(\hat{H} - E_n\right) c_i \psi_i = 0 \quad (4.48)$$

y, proyectando ahora sobre la base considerada, se llega a la expresión

$$\left(\sum_i \langle \psi_j | \hat{H} | \psi_i \rangle - E_n\right) c_i = 0 \quad (4.49)$$

que en forma matricial sería

$$\left(\tilde{H} - E\mathbf{1}\right) \tilde{C} = 0 \quad (4.50)$$

Al resolver esta ecuación secular obtendríamos los valores propios, que son las energías de los estados ligados, y los vectores propios, que son las funciones propias de dichos estados. La forma del Hamiltoniano es la discutida en la Sección 4.2, y la función de onda exacta que se aproxima en la Ec.(4.47), es la Ec.(4.18).

Del Hamiltoniano total, Ec.(4.7), se pueden separar las partes radiales monodimensionales para obtener con ellas las funciones propias vibracionales correspondientes. Si consideramos los potenciales monodimensionales  $V(R)$  y  $V(r)$ , obtenidos fijando todas las variables menos una, tendremos los siguientes Hamiltonianos monodimensionales

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) = \hat{T}_R + V(R) \quad (4.51)$$

$$\hat{H}_r = -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) = \hat{T}_r + V(r) \quad (4.52)$$

Con los que se obtienen las funciones propias  $\varphi_v(r)$  y  $\phi_s(R)$ . A continuación, desarrollaremos los elementos de matriz  $\tilde{H}$  del Hamiltoniano,  $\langle \psi_j | \hat{H} | \psi_i \rangle$ , necesarios para obtener los valores y vectores propios.

Usando la factorización del Hamiltoniano de las Ecs.(4.7) y (4.8) y las Ecs.(4.51) y (4.52), los elementos de matriz resultan

$$\left[ \tilde{T}_R \right]_{v's'j'\Omega'\Lambda', vsj\Omega\Lambda} = \left\langle \phi_{s'}(R) \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \phi_s(R) \right\rangle \delta_{v'v} \delta_{j'j} \delta_{\Omega'\Omega} \delta_{\Lambda'\Lambda} \quad (4.53)$$

$$\left[ \tilde{T}_r \right]_{v's'j'\Omega'\Lambda', vsj\Omega\Lambda} = \left\langle \varphi_{v'}(r) \left| -\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right| \varphi_v(r) \right\rangle \delta_{s's} \delta_{j'j} \delta_{\Omega'\Omega} \delta_{\Lambda'\Lambda} \quad (4.54)$$

$$\left[ \tilde{\mathcal{L}} \right]_{v's'j'\Omega'\Lambda', vsj\Omega\Lambda} = \left\langle \phi_{s'}(R) \left| \frac{1}{2\mu R^2} \right| \phi_s(R) \right\rangle \left\langle \mathcal{Y}_{j'\Omega'}^{J'M'p'} | \mathbf{I}^2 | \mathcal{Y}_{j\Omega}^{JMp'} \right\rangle$$

$$\left[ \tilde{\mathcal{J}} \right]_{v's'j'\Omega'\Lambda', vsj\Omega\Lambda} = \left\langle \varphi_{v'}(r) \left| \frac{1}{2mr^2} \right| \varphi_v(r) \right\rangle \left\langle \mathcal{Y}_{j'\Omega'}^{J'M'p'} | \mathbf{j}^2 | \mathcal{Y}_{j\Omega}^{JMp'} \right\rangle$$

El Hamiltoniano electrónico  $\tilde{H}_e$  puede desarrollarse en funciones asociadas de Legendre normalizadas,  $Y_{k,\Lambda-\Lambda'}(\gamma, 0)$  [17, 119], del siguiente modo

$$\langle \Lambda | \tilde{H}_e | \Lambda' \rangle = \sum_k v_k^{\Lambda-\Lambda'}(r, R) Y_{k\Lambda-\Lambda'}(\gamma, 0) \quad (4.55)$$

con lo que los elementos de la matriz que nos faltaban son

$$\begin{aligned} \left[ \tilde{H}_e \right]_{v's'j'\Omega'\Lambda', vsj\Omega\Lambda} &= \sum_k \left\langle \varphi_v(r) \phi_s(R) \left| v_k^{\Lambda-\Lambda'}(r, R) \right| \varphi_{v'}(r) \phi_{s'}(R) \right\rangle \\ &\quad \times \langle Y_{j'\Omega'}(\gamma, 0) | Y_{k\Lambda-\Lambda'}(\gamma, 0) | Y_{j\Omega}(\gamma, 0) \rangle \delta_{\Omega'\Omega} \quad (4.56) \\ &= \sum_k \langle \varphi_v(r) \phi_s(R) | v_k(r, R) | \varphi_{v'}(r) \phi_{s'}(R) \rangle \\ &\quad \times \sqrt{\frac{(2j'+1)(2k+1)(2j+1)}{2}} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -(\Omega'+\Lambda') & \Lambda-\Lambda' & \Omega-\Lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \delta_{\Omega'\Omega} \end{aligned}$$

Una vez construida la matriz del Hamiltoniano total, para obtener las fun-

ciones propias y valores propios de la Ec.(4.46) se emplea un método iterativo basado en el algoritmo de Lanczos [120, 121]. Con este algoritmo se obtiene un conjunto de vectores ortonormales para los cuales la matriz del Hamiltoniano es tridiagonal, y que se emplean como base para diagonalizar dicha matriz. El algoritmo de Lanczos para cada iteración es

$$\begin{aligned}
 u_0 &= \psi(0) \\
 \beta_0 u_1 &= [\hat{H} - \alpha_1] u_0 \\
 &\dots \\
 \beta_i u_{i+1} &= [\hat{H} - \alpha_i] u_i - \beta_{i-1} u_{i-1}
 \end{aligned} \tag{4.57}$$

donde

$$\begin{aligned}
 \alpha_i &= \langle u_i | \hat{H} | u_i \rangle \\
 \beta_i &= \langle u_{i+1} | \hat{H} | u_i \rangle
 \end{aligned} \tag{4.58}$$

El conjunto de vectores ortogonales  $U = u_i$  es tal que  $U^T \hat{H} U = Q$ , y los valores propios de la matriz  $Q$  lo son de la matriz  $\hat{H}$ .

Por otro lado, las funciones propias se obtienen iterativamente con un método de gradiente conjugado [122, 123], que está relacionado con el método de Lanczos, ya que a partir de la iteración del gradiente conjugado se puede reconstruir el proceso de Lanczos, y viceversa. Este método [124] consiste en un algoritmo que genera unas secuencias de vectores como aproximaciones sucesivas a la solución, restos correspondientes a las iteraciones, y busca direcciones en las cuales mejorar las aproximaciones y los restos. En cada iteración se llevan a cabo dos productos para obtener los escalares, definidos de manera que cumplan ciertas condiciones de ortogonalidad.

La aproximación  $z^{(i)}$  se actualiza en cada iteración con un múltiplo  $a_i$  del vector  $p^{(i)}$  de la dirección de búsqueda

$$z^{(i)} = z^{(i-1)} + a_i p^{(i)} \tag{4.59}$$

De igual modo, los restos  $r^{(i)} = b - Az^{(i)}$  se actualizan como

$$r^{(i)} = r^{(i-1)} - a_i q^{(i)} \quad (4.60)$$

donde  $q^{(i)} = Ap^{(i)}$ . La elección de  $a_i$  se hace de modo que se haga mínimo  $r^{(i)*} A^{-1} r^{(i)}$ . Las direcciones de búsqueda se actualizan a través de los restos

$$p^{(i)} = r^{(i)} + b_{i-1} p^{(i-1)} \quad (4.61)$$

donde  $b_i = r^{(i)*} r^{(i)} / r^{(i-1)*} r^{(i-1)}$  asegura que  $p^{(i)}$  y  $Ap^{(i-1)}$  son ortogonales.

## 4.5. Métodos de propagación en el tiempo

Una vez que tenemos el esquema de discretización espacial adecuado, y establecida la función de onda inicial sobre la malla, el siguiente paso es la propagación en el tiempo de la función de onda. Esquemas de propagación como el de diferencias finitas [125] o el método del operador dividido (*split-operator*) [126, 127, 128, 129, 130] implican propagadores de tiempo corto, que requieren pasos de tiempo pequeños para mantener la estabilidad numérica. Esto es un problema para estudios que requieren que la función de onda sea propagada durante un tiempo largo, como ocurre en nuestro caso. Para estas situaciones es mejor usar esquemas de propagación que mantengan el número de operaciones del Hamiltoniano al mínimo, sin comprometer la exactitud del cálculo. Tal-Ezer y Kosloff [131] propusieron un esquema de propagación global, basado en el desarrollo polinómico de Chebyshev del operador de evolución. Como el polinomio de Chebyshev está restringido al intervalo  $[-1, 1]$ , el Hamiltoniano ha de renormalizarse, ajustando sus valores propios a este rango. Esto puede hacerse si disponemos de una estimación del valor máximo tomado por cada término del Hamiltoniano en la representación elegida. Por ejemplo, considerando un caso monodimensional usando el método de Fourier, la energía máxima representada por la malla viene dada por

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta x)^2} + V_{max} \quad (4.62)$$

y el mínimo de energía

$$E_{min} = V_{min} \quad (4.63)$$

Así, la media es

$$\bar{E} = \frac{1}{2}(E_{max} + E_{min}) \quad (4.64)$$

y el intervalo

$$\Delta E = \frac{1}{2}(E_{max} - E_{min}) \quad (4.65)$$

Ahora renormalizamos el Hamiltoniano ajustando sus valores propios a extremos [-1,1]

$$\hat{H}_{norm} = \left( \frac{\hat{H} - \hat{1}\bar{E}}{\Delta E} \right) \quad (4.66)$$

y reescribimos el operador de evolución, Ec.(4.5), como

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-it\bar{E}}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\Delta E t \hat{H}_{norm}}{\hbar}\right) \quad (4.67)$$

Si lo desarrollamos en una serie de polinomios de Chebychev complejos, tiene la siguiente forma

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-it\bar{E}}{\hbar}\right) \sum_{n=0}^{\infty} C_n J_n\left(\frac{\Delta E t}{\hbar}\right) T_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (4.68)$$

donde  $C_n = 1$  para  $n = 0$  y  $C_n = 2$  para  $n \geq 1$ . Las  $J_n$  son funciones de Bessel de primer tipo, de orden  $n$ .  $T_n(-i\hat{H}_{norm})$  son polinomios de Chebyshev complejos que satisfacen la relación de recurrencia

$$\phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \quad (4.69)$$

donde  $\phi_1 = \Psi(0)$  y  $\phi_2 = -i\hat{H}_{norm}\phi_1$ .

El atractivo de este método reside en que las funciones de Bessel  $J_n(\alpha)$ ,  $\alpha = \Delta E t/2\hbar$  tiende a cero exponencialmente para  $n \geq \alpha$ . Esto ocurre rápidamente



para  $\alpha$  mayor, y se necesita incluir sólo unos pocos términos extra por encima de  $n = \alpha$  para la convergencia. Así, se consigue la exactitud requerida en el cálculo incluyendo el número suficiente de términos por encima del límite teórico  $n = \alpha$ .

Como se dijo, este método es muy adecuado para propagaciones largas, y no hay restricciones respecto al tamaño del paso en  $t$ . El método de Chebyshev es aproximadamente un factor 4 más eficiente que el esquema del operador dividido, ya que el número de operaciones del Hamiltoniano requeridas es más pequeño. Así, la discretización de Fourier para la parte espacial, junto con el desarrollo de Chebyshev del operador de evolución forma un algoritmo muy eficiente para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

## 4.6. Funciones de absorción

El método para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo presenta dificultades cuando se aplica a procesos de fragmentación que requieren propagaciones muy largas, en los que el paquete se ensancha y acaba ocupando regiones espaciales muy grandes. En tales situaciones es necesario utilizar una malla espacial suficientemente grande como para describir la función de onda durante todo el proceso, en caso contrario, parte de la función de onda puede alcanzar los límites de la malla y sufrir reflexiones espurias, que conducen a resultados erróneos. Un modo de solucionar este problema sería emplear mallas espaciales muy grandes a lo largo de cada dirección, de modo que la función de onda nunca alcance los límites. Pero esta propuesta es demasiado cara computacionalmente, y es necesario emplear otras técnicas. Se han propuesto diferentes estrategias para aliviar estas dificultades, alguna de las cuales son la utilización de potenciales imaginarios, y el uso de funciones multiplicativas de absorción. Aquí se describe este último, ya que es el método que se ha empleado en nuestro trabajo.

Heather y Metiu [132, 133, 134] introdujeron un procedimiento que permite la

propagación de la función de onda para largas duraciones sobre mallas espaciales relativamente pequeñas. En él se sugiere la división de la función de onda en dos partes siempre que ésta se acerque al final de la malla: una que permanece en la región de interacción  $\Psi_I(t, R)$  y otra en la región asintótica  $\Psi_A(t, R)$ . La división se lleva a cabo multiplicando la función de onda por  $f(R)$  y  $(1 - f(R))$

$$\Psi(t, R) = (1 - f(R))\Psi(t, R) + f(R)\Psi(t, R) = \Psi_I(t, R) + \Psi_A(t, R) \quad (4.70)$$

$f(R)$  es una función que vale uno en la región de interacción y que varía suavemente de uno a cero en la región próxima a la asíntota. La función de absorción empleada en nuestros cálculos tiene la siguiente forma

$$f(R) = \begin{cases} \exp(-\beta(R - R_{abs})^2) & R \geq R_{abs} \\ 1 & R \leq R_{abs} \end{cases} \quad (4.71)$$

El comienzo de la región de absorción lo determina el valor de  $R_{abs}$  y  $\beta$  se refiere a la suavidad de la pendiente de  $f(R)$ . De este modo, extraemos la parte del paquete de ondas que *se sale* de la malla, conservando sólo la parte de la región de interacción, de donde se obtiene toda la información necesaria. La precisión alcanzada de este modo dependerá de que la absorción sea tal que la parte extraída no afecte al resultado [135]. Si se emplea una función  $f(R)$  con una pendiente muy pequeña es necesario que o los pasos de tiempo  $\Delta t$  sean muy pequeños, o la región de absorción muy grande. Por ello, es necesario optimizar estos parámetros, respecto al encarecimiento y precisión del cálculo.

Así, la función de onda en la región de interacción para una malla que tenga  $N$  puntos viene dada por

$$\Psi_{I,1}(t_1, R_m) = (1 - f(R_m))\Psi(t_1, R_m), \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (4.72)$$

mientras que en la región asintótica se puede escribir como

$$\Psi_{A,1}(t_1, R_m) = f(R_m)\Psi(t_1, R_m), \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (4.73)$$

El subíndice 1 denota la primera división a tiempo  $t_1$ . Por medio de esta división, la función de onda realmente no se modifica en modo alguno ya que se ha multiplicado por  $1 = f(R) + 1 - f(R)$ . Como el propagador es un operador lineal,  $\Psi_I$

y  $\Psi_A$  pueden ser propagadas independientemente. Como  $\Psi_A$  sólo tiene magnitud apreciable en la región asintótica (libre de fuerzas), podemos propagarla hasta tiempo final,  $t_f = (M - 1)\Delta t$ , donde  $M$  es el número de incrementos de tiempo requeridos), por simple aplicación del propagador de una partícula libre en el espacio del momento. Esto es

$$\Psi_{A,1}(t_1 + (M - 1)\Delta t, p_j) = \exp \left[ (-i(M - 1)\Delta t p_j^2 / 2\mu\hbar) \right] \Psi_{A,1}(t_1, p_j) \quad (4.74)$$

con  $j = 1, 2, \dots, N$  y donde  $p_j$  son los puntos de la malla de momentos conjugados con los puntos de la malla de coordenadas, con espaciado  $\Delta p = 2\pi\hbar/L$  y  $p_j = (j - N/2 - 1)\Delta p$ ;  $j = 1, 2, \dots, N$ . Aquí  $L$  es la longitud de la malla espacial.

La función de onda de la región de interacción se propaga del modo habitual por sucesivas aplicaciones del propagador en el tiempo usando el Hamiltoniano completo. A continuación se divide en  $\Psi_{I,2}(t_2, R)$  y  $\Psi_{A,2}(t_2, R)$  a tiempo  $t_2$ , cuando parte de la función de onda se aproxima al final de la malla. Así

$$\Psi_{I,2}(t_2, R_m) = [1 - f(R_m)]\Psi_{I,1}(t_2, R_m), \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (4.75)$$

y

$$\Psi_{A,2}(t_2, R_m) = f(R_m)\Psi_{A,1}(t_2, R_m), \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (4.76)$$

De nuevo, la componente asintótica se propaga en el espacio de momentos aplicando el propagador de la partícula libre, y la función de onda de la región de interacción se propaga con el Hamiltoniano completo hasta la siguiente división. La frecuencia de la división depende del tamaño de la región asintótica: cuanto menor sea ésta, mayor será el número de divisiones. El procedimiento se continúa hasta que todo el paquete de onda en la región de interacción alcanza la región asintótica. Al final, después de  $M$  divisiones, se reconstruye la función de onda a tiempo  $t_f$  en el espacio del momento de la siguiente manera

$$\Psi(t_f, p_j) = \sum_{\alpha=1}^M \exp \left[ \frac{-i(t_f - t_\alpha)p_j^2}{2\mu\hbar} \right] \Psi_{A,\alpha}(t_\alpha, p_j), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (4.77)$$

donde las partes asintóticas  $\Psi_{A,\alpha}$ , que han sido separadas a tiempos  $t_\alpha = (\alpha - 1)\Delta t$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, M$ , se propagan desde  $t_\alpha$  a  $t_f$  por aplicación del propagador de

la partícula libre en el espacio de momentos, y se añaden ordenadamente. Este método es muy fácil de implementar, y no implica demasiado esfuerzo numérico. Es muy eficiente para sistemas cuyo potencial presenta una región de interacción pequeña.

## 4.7. Método de flujo y análisis de productos

Como en todo proceso dinámico, entre las magnitudes que caracterizan un proceso de fotodisociación, es fundamental la sección eficaz diferencial dependiente de  $\theta$  totalmente resuelta

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\omega, \theta, \gamma, f) \quad (4.78)$$

donde el elemento de ángulo sólido  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  ( $\theta, \phi$  son los ángulos polar y azimutal del vector velocidad relativa de productos respecto al vector  $\mathbf{E}$  del campo electromagnético que define el eje  $Z$  S.F.),  $\omega$  es la frecuencia del fotón,  $\Gamma$  es el canal de fragmentación de los productos y  $f$  es el estado del producto diatómico, que viene dado por  $\Lambda, v, j, \Omega$  (donde  $\Lambda$  denota el estado electrónico y  $\Omega$  es la proyección del momento angular  $\mathbf{j}$  respecto al eje  $Z$  B.F.). También se trabaja con secciones eficaces integrales

$$\sigma(\omega, \Gamma, f) = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(\omega, \theta, \Gamma, f) \quad (4.79)$$

Habitualmente no se resuelven todas las orientaciones  $\Omega$ , así que podemos denominar  $\sigma(\omega, \Gamma, v, j)$  a las secciones eficaces parciales de fotodisociación, que describen la absorción de un fotón de frecuencia  $\omega$  y la obtención de un producto diatómico en un estado vibrorrotacional  $(v, j)$  del canal de fragmentación  $\Gamma$ . Si se lleva a cabo la suma sobre todos los canales de productos, se obtiene la sección eficaz total de fotodisociación  $\sigma(\omega)$ , que corresponde a la sección eficaz de absorción, Ec.(2.1), en el caso de que toda molécula excitada disocie.

Consideremos transiciones ligado-continuo, en las cuales el espectro de absor-

ción es una función continua de la energía, y para cada energía final habrá varios canales posibles de fotodisociación que vendrán dados por las soluciones degeneradas de la ecuación nuclear de Schrödinger,  $\Psi_{\Gamma,f,E}^-$ , denominadas funciones de onda de disociación parcial. Para calcular las secciones eficaces de fotodisociación se necesita conocer el solapamiento de la función de onda ligada de partida con las funciones de onda del continuo en el estado electrónico final. La sección eficaz parcial de fotodisociación se define como

$$\sigma(\omega, \Gamma, \Lambda, v, j) \propto \hbar\omega \sum_{\Omega} \left| \langle \Psi_{\Gamma,f,E_f}^- | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | \Psi_i(E_i) \rangle \right|^2 \quad (4.80)$$

Para calcular las secciones eficaces, parciales o totales, de disociación, se puede resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, pero existen alternativas dependientes del tiempo que relacionan la energética del espectro con la evolución temporal del sistema en el estado electrónico excitado.

En el cálculo de las secciones eficaces parciales, Ec.(4.80), podemos reescribir los solapamientos

$$\langle \Psi_{\Gamma,f,E_f}^- | \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | \Psi_i(E_i) \rangle = \langle \Psi_{\Gamma,f,E_f}^- | \Phi_i(0) \rangle \quad (4.81)$$

donde el estado  $|\Phi_i(0)\rangle$  se define como

$$|\Phi_i(0)\rangle = \mathbf{d} \cdot \mathbf{e} | \Psi_i \rangle \quad (4.82)$$

Las secciones eficaces parciales se pueden calcular con un método dependiente del tiempo analizando el flujo en los distintos canales finales. Para la deducción de las ecuaciones correspondientes, resulta útil empezar por considerar cómo actúa el método de flujo sobre una función estacionaria, independiente del tiempo. Para ello, consideramos las funciones propias  $|\Psi_{\alpha}^+(x, E)\rangle$  de un Hamiltoniano total  $\hat{H}$ , tal que para un canal de entrada  $\alpha$  determinado tenemos

$$\hat{H} |\Psi_{\alpha}^+(x, E)\rangle = E |\Psi_{\alpha}^+(x, E)\rangle \quad (4.83)$$

Si ahora nos centramos en la región asintótica, podemos escribir las funciones

propias  $|\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle$  de la siguiente forma

$$|\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \stackrel{R_\alpha \rightarrow \infty}{=} -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar^2}} \left\{ \sqrt{\frac{\mu_\alpha}{k_\alpha}} \exp(-ik_\alpha R_\alpha) |\alpha\rangle - \sum_\beta S_{\alpha\beta}(E) \sqrt{\frac{\mu_\beta}{k_\beta}} \exp(ik_\beta R_\beta) |\beta\rangle \right\} \quad (4.84)$$

donde el primer sumando incluye la onda entrante por el canal  $\alpha$ , mientras que el segundo corresponde a la onda saliente. El Hamiltoniano se puede expresar como  $\hat{H} = H_0 + V$ , y en la región asintótica de un canal  $\alpha$  determinado,  $V \stackrel{R_\alpha \rightarrow \infty}{=} 0$ , de modo que  $H_0$  es el Hamiltoniano asintótico que describe a los fragmentos en dicha región, y sus autofunciones vienen dadas por

$$H_0^\alpha \exp(ik_\alpha R_\alpha) |\alpha\rangle = \left( \frac{\hbar^2 k_\alpha^2}{2\mu_\alpha} + E_\alpha \right) \exp(ik_\alpha R_\alpha) |\alpha\rangle \quad (4.85)$$

En la Ec.(4.84),  $|\beta\rangle$ ,  $E_\beta$  son las funciones propias y valores propios de  $H_0$  correspondientes a reactivos y productos, siendo  $|\alpha\rangle$  el inicial para la colisión, y

$$\hbar k_\beta = \sqrt{2\mu_\beta(E - E_\beta)} \quad (4.86)$$

Estas funciones propias están normalizadas en energía

$$\langle \Psi_\alpha^+(x, E) | \Psi_\beta^+(x, E') \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta(E - E') \quad (4.87)$$

y cumplen la relación de clausura

$$\mathbb{1} = \delta(x - x') = \sum_\alpha \int dE |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \langle \Psi_\alpha^+(x', E)| \quad (4.88)$$

Como alternativa al cálculo del solapamiento para cada energía, aparece el *método de flujo* [136, 137, 138], en el que si aplicamos el operador de flujo  $\hat{F}$  [139] a estas funciones propias, particularizando para la región asintótica de un canal  $\beta$  determinado, obtenemos la densidad de flujo por unidad de energía en

dicho canal, que viene dada por

$$\begin{aligned}
\hat{F} |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \Big|_{|\beta>, R_\beta^\infty} &= -\frac{i\hbar}{2\mu_\beta} \left[ \left\langle \Psi_\alpha^+(x, E)^* \left| \frac{\partial}{\partial R_\beta} \right| \Psi_\alpha^+(x, E) \right\rangle \right. \\
&\quad \left. - \left\langle \Psi_\alpha^+(x, E) \left| \frac{\partial}{\partial R_\beta} \right| \Psi_\alpha^+(x, E)^* \right\rangle \right] \Big|_{|\beta>, R_\beta^\infty} \\
&= \frac{\hbar}{\mu_\beta} \text{Im} \left[ \left\langle \Psi_\alpha^+(x, E)^* \left| \frac{\partial \Psi_\alpha^+(x, E)}{\partial R_\beta} \right\rangle \right] \Big|_{|\beta>, R_\beta^\infty} \\
&= \frac{\hbar}{\mu_\beta} \text{Im} \left[ \langle \beta | \Psi_\alpha^+(x, E) \rangle^* \frac{\partial \langle \beta | \Psi_\alpha^+(x, E) \rangle}{\partial R_\beta} \right] \Big|_{R_\beta^\infty} \\
&= \frac{1}{8\pi\hbar} |S_{\alpha\beta}|^2 \tag{4.89}
\end{aligned}$$

Si ahora pasamos a una representación dependiente del tiempo, podemos considerar un paquete de ondas inicial entrante, que en el canal asintótico inicial  $\alpha$ , tendría la forma

$$\begin{aligned}
|\Psi_\alpha^+(x, t=0)\rangle &= \sum_\beta \int dE \langle \Psi_\beta^+(x, E) | \Psi_\alpha^+(x, t=0) \rangle |\Psi_\beta^+(x, E)\rangle \\
&= \sum_\beta \int dE \delta_{\alpha\beta} a_\alpha(E) |\Psi_\beta^+(x, E)\rangle \\
&= \int dE a_\alpha(E) |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \tag{4.90}
\end{aligned}$$

y a tiempo  $t$  vendría dado por

$$\begin{aligned}
|\Psi_\alpha^+(x, t)\rangle &= \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) |\Psi_\alpha^+(x, t=0)\rangle \\
&= \int dE a_\alpha(E) \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \\
&= \int dE a_\alpha(E) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \tag{4.91}
\end{aligned}$$

Si en la siguiente integral sustituimos el resultado de la Ec.(4.91) tenemos

$$\begin{aligned}
\int dt \exp\left(\frac{iE't}{\hbar}\right) |\Psi_\alpha^+(x, t)\rangle &= \int dE \int dt \exp\left(\frac{iE't}{\hbar}\right) a_\alpha(E) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \\
&= \int dE a_\alpha(E) |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle 2\pi\hbar \delta(E - E') \\
&= 2\pi\hbar a_\alpha(E') |\Psi_\alpha^+(x, E')\rangle \tag{4.92}
\end{aligned}$$

donde se ha hecho uso de la función delta de Dirac [13]. De esta ecuación se obtiene

$$|\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{a_\alpha(E)} \int dt \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) |\Psi_\alpha^+(x, t)\rangle \tag{4.93}$$

Ahora vamos a proyectar esta función en el canal  $\beta$

$$\langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{a_{\alpha}(E)} \int dt \exp \frac{iEt}{\hbar} \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, t) \rangle \quad (4.94)$$

Al diferenciar respecto a  $R_{\beta}$  en la región asintótica, tenemos

$$\left. \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \rangle \right|_{R_{\beta}^{\infty}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{a_{\alpha}(E)} \int dt \exp \frac{iEt}{\hbar} \left. \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, t) \rangle \right|_{R_{\beta}^{\infty}} \quad (4.95)$$

Sustituyendo en el miembro izquierdo de la expresión anterior la Ec.(4.84) y desarrollando la ecuación, resulta

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \rangle \right|_{R_{\beta}^{\infty}} &= -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar^2}} S_{\alpha\beta}(E) \sqrt{\frac{\mu_{\beta}}{k_{\beta}}} i k_{\beta} \exp(i k_{\beta} R_{\beta}) \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar^2}} S_{\alpha\beta}(E) \sqrt{\mu_{\beta} k_{\beta}} \exp(i k_{\beta} R_{\beta}) \end{aligned} \quad (4.96)$$

Si tomamos el conjugado complejo de la Ec.(4.94) en la región asintótica del canal  $\beta$ , podemos escribirlo

$$\left. \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \rangle^{*} \right|_{R_{\beta}^{\infty}} = \frac{i}{2} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar^2}} S_{\alpha\beta}^{*}(E) \sqrt{\frac{\mu_{\beta}}{k_{\beta}}} \exp(-i k_{\beta} R_{\beta}) \quad (4.97)$$

donde se ha sustituido la forma de la Ec.(4.84); si en cambio hacemos uso de la expresión de la Ec.(4.93) tenemos

$$\left. \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \rangle^{*} \right|_{R_{\beta}^{\infty}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{a_{\alpha}(E)} \left[ \int dt \exp \frac{-iEt}{\hbar} \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, t) \rangle^{*} \right] \Big|_{R_{\beta}^{\infty}} \quad (4.98)$$

Para obtener el flujo, se multiplica la Ec.(4.96) por la (4.97), y se iguala con la multiplicación de la Ec.(4.95) por la (4.98)

$$\begin{aligned} \left. \langle \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \rangle^{*} \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} \langle \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \rangle \right|_{||, R_{\beta}^{\infty}} &= \frac{i}{4} \frac{1}{2\pi\hbar} |S_{\alpha\beta}|^2 \mu_{\beta} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \frac{1}{|a_{\alpha}(E)|^2} \int dt \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, t) \rangle^{*} \\ &\quad \times \left. \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, t) \rangle \right|_{R_{\beta}^{\infty}} \end{aligned} \quad (4.99)$$

de donde se puede despejar  $|S_{\alpha\beta}|^2$

$$|S_{\alpha\beta}|^2 = -i \frac{2}{\pi\mu_{\beta}} \frac{1}{|a_{\alpha}(E)|^2} \int dt \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, t) \rangle^{*} \left. \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} \langle \beta | \Psi_{\alpha}^{+}(x, t) \rangle \right|_{R_{\beta}^{\infty}} \quad (4.100)$$



Hasta aquí se ha presentado un formalismo general para el método de flujo en colisiones, pero es necesario particularizar para procesos de fotodisociación, que son el objeto de nuestro estudio. El primer detalle a tener en cuenta es que no disponemos de un paquete de ondas a tiempo cero en un canal de entrada concreto, por lo que consideramos soluciones salientes que inicialmente tienen la forma

$$\Psi^-(x, t = 0) = \sum_{\beta} \int dE \underbrace{\langle \Psi_{\beta}^-(x, E) | \Psi^-(x, t = 0) \rangle}_{a_{\beta}(E)} | \Psi_{\beta}^-(x, E) \rangle \quad (4.101)$$

El paquete a tiempo  $t$  se expresaría entonces

$$\Psi^-(x, t) = \sum_{\beta} \int dE a_{\beta}(E) \exp \frac{-iEt}{\hbar} | \Psi_{\beta}^-(x, E) \rangle \quad (4.102)$$

Si recordamos las funciones propias correspondientes a un canal de salida  $\alpha$  concreto, y si proyectamos sobre el canal  $\alpha$  se obtiene

$$\langle \alpha | \Psi_{\alpha}^-(x, E) \rangle \Big|_{R_{\alpha}^{\infty}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{a_{\alpha}(E)} \left[ \int dt \exp \frac{-iEt}{\hbar} \langle \alpha | \Psi^-(x, t) \rangle \right] \Big|_{R_{\alpha}^{\infty}} \quad (4.103)$$

Si tenemos en cuenta que en la región asintótica del canal de salida  $\alpha$  la función propia, Ec.(4.84), tiene la forma

$$| \Psi_{\alpha}^-(x, E) \rangle \xrightarrow{R_{\alpha} \rightarrow \infty} -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar^2}} \sqrt{\frac{\mu_{\alpha}}{k_{\alpha}}} \exp(ik_{\alpha}R_{\alpha}) | \alpha \rangle \quad (4.104)$$

se puede reexpresar la Ec.(4.103) como

$$\langle \alpha | \Psi_{\alpha}^-(x, E) \rangle \Big|_{R_{\alpha}^{\infty}} = -\frac{i}{2} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar^2}} \sqrt{\frac{\mu_{\alpha}}{k_{\alpha}}} \exp(ik_{\alpha}R_{\alpha}) \quad (4.105)$$

Al hacer la semitransformada de Fourier se elimina la parte correspondiente a las ondas entrantes, con lo que no participan en la fotodisociación

Nosotros queremos obtener el espectro del proceso de *photodetachment*, que viene dado por

$$\begin{aligned} \sigma(E) &\propto \sum_{\alpha} | \langle \Psi_{\alpha}^-(x, E) | \Psi^-(x, t = 0) \rangle |^2 \\ &= \sum_{\alpha} | a_{\alpha}(E) |^2 \end{aligned} \quad (4.106)$$

luego necesitamos conocer  $a_\alpha(E)$ . Si igualamos las Ecs.(4.103) y (4.105) y despejamos, resulta

$$\begin{aligned} a_\alpha(E) &= 2i\sqrt{2\pi\hbar^2} \sqrt{\frac{k_\alpha}{\mu\alpha}} \frac{1}{2\pi\hbar} \exp(-ik_\alpha R_\alpha) \int dt \exp\frac{-iEt}{\hbar} \langle \alpha | \Psi^-(x, t) \rangle \Big|_{R_\alpha^\infty} \\ &= i\sqrt{\frac{2k_\alpha}{\pi\mu\alpha}} \exp(-ik_\alpha R_\alpha) \int dt \exp\frac{-iEt}{\hbar} \langle \alpha | \Psi^-(x, t) \rangle \Big|_{R_\alpha^\infty} \end{aligned} \quad (4.107)$$

De forma alternativa, el espectro o sección eficaz total se puede calcular con

$$\begin{aligned} \sum_\alpha |\langle \Psi_\alpha^-(x, E) | \Psi^-(x, t=0) \rangle|^2 &= \sum_\alpha \langle \Psi_\alpha^-(x, E) | \Psi^-(x, t=0) \rangle \\ &\quad \times \langle \Psi^-(x, t=0) | \Psi_\alpha^-(x, E) \rangle \end{aligned} \quad (4.108)$$

si integramos sobre la energía e introducimos la función delta de Dirac, nos queda

$$\begin{aligned} &\sum_\alpha \int dE' \langle \Psi_\alpha^-(x, E) | \Psi^-(x, t=0) \rangle \langle \Psi^-(x, t=0) | \Psi_\alpha^-(x, E) \rangle \delta(E - E') \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_\alpha \int dE' \int dt \exp\frac{iEt}{\hbar} \left\langle \Psi^-(x, t=0) \left| \exp\frac{-iE't}{\hbar} \right| \Psi_\alpha^-(x, E') \right\rangle \\ &\quad \times \langle \Psi_\alpha^-(x, E') | \Psi^-(x, t=0) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_\alpha \int dE' \int dt \exp\frac{iEt}{\hbar} \left\langle \Psi^-(x, t=0) \left| \exp\frac{-iHt}{\hbar} \right| \Psi_\alpha^-(x, E') \right\rangle \\ &\quad \times \langle \Psi_\alpha^-(x, E') | \Psi^-(x, t=0) \rangle \end{aligned} \quad (4.109)$$

Si recordamos la relación de clausura de le Ec.(4.88) podemos escribir

$$\begin{aligned} &\sum_\alpha |\langle \Psi_\alpha^-(x, E) | \Psi^-(x, t=0) \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \exp\frac{iEt}{\hbar} \left\langle \Psi^-(x, t=0) \left| \exp\frac{-iHt}{\hbar} \right| \Psi^-(x, t=0) \right\rangle \quad (4.110) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \exp\frac{iEt}{\hbar} \langle \Psi^-(x, t=0) | \Psi^-(x, t) \rangle \end{aligned}$$

que nos da el espectro total.

La probabilidad de reacción se define, en procesos fotoiniciados, como el cociente entre la sección eficaz parcial correspondiente canal de productos considerado y la sección eficaz total. De acuerdo con la Ec.(4.106), tiene la siguiente

forma

$$\begin{aligned}
 P_\alpha(E) &= \frac{\sigma_\alpha(E)}{\sigma(E)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|\langle \Psi_\alpha^-(x, E) | \Psi^-(x, t = 0) \rangle|^2}{\sum_\alpha |\langle \Psi_\alpha^-(x, E) | \Psi^-(x, t = 0) \rangle|^2} \\
 &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|\langle \Psi_\alpha^-(x, E) | \Psi^-(x, t = 0) \rangle|^2}{\sum_\alpha |a_\alpha(E)|^2} \quad (4.111)
 \end{aligned}$$

De acuerdo con lo visto hasta ahora, esta probabilidad se obtiene a partir de la propagación temporal del paquete de ondas; el numerador es la proyección del paquete final sobre el canal de productos  $\alpha$ , mientras que el denominador es la amplitud de la energía  $E$  en el paquete,  $\sum_\alpha |a_\alpha(E)|^2$ . Esta distribución energética del paquete, equivalente a la probabilidad de absorción por unidad de energía, es proporcional a la sección eficaz de excitación a canales de productos con energía  $E = E_i + \hbar\omega$ , y viene dada por [140, 141]

$$\sigma(E) \propto \sum_\alpha |a(E)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \frac{iEt}{\hbar} \langle \Psi^-(x, t = 0) | \Psi^-(x, t) \rangle \quad (4.112)$$



## 5 Resultados

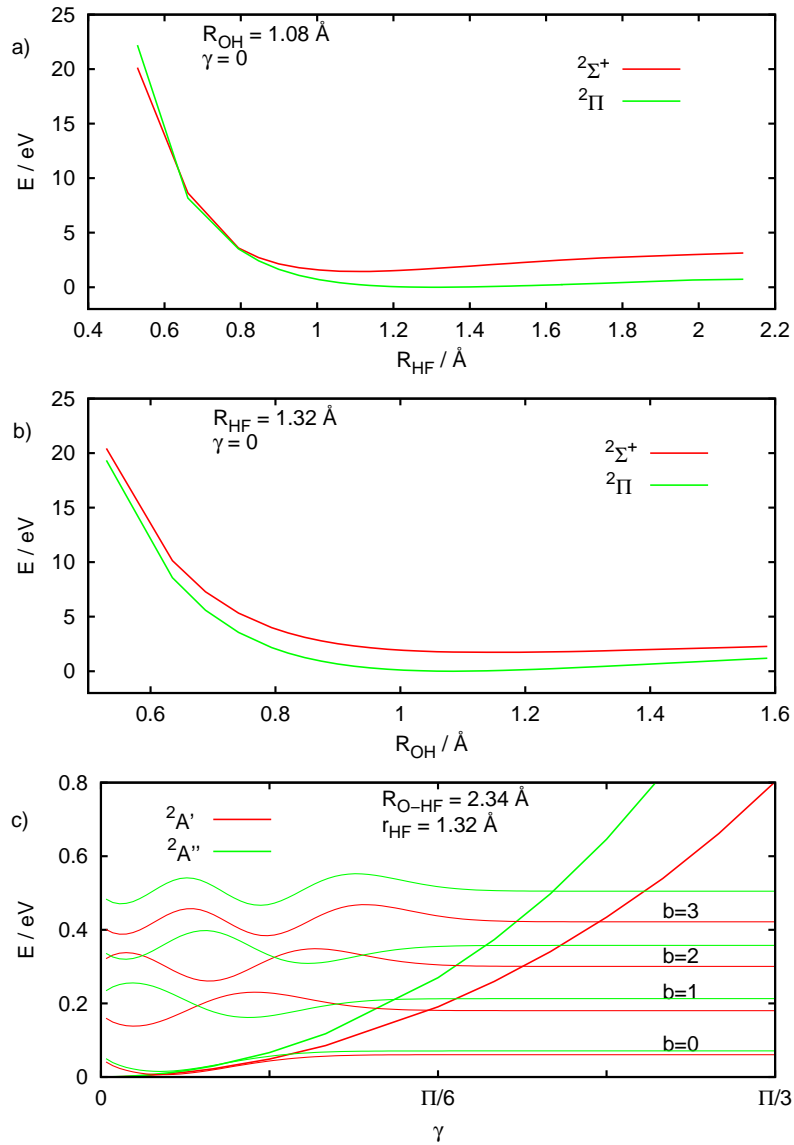
En este Capítulo se presentan y discuten los cálculos realizados. En la primera Sección se describen los cálculos *ab initio* para el anión  $\text{OHF}^-$ , en los que se obtuvo la SEP y los estados ligados. Después se presentan los caminos de mínima energía para diferentes estados electrónicos del  $\text{OHF}$ , y los momentos dipolares de transición, que nos darán la contribución de cada uno de estos estados finales al espectro de *photodetachment*.

Para abordar los cálculos dinámicos, es necesario disponer antes de las superficies de energía potencial, y por lo tanto, primero de describirán éstas en dos o tres dimensiones, antes de pasar a las simulaciones de la dinámica respectivas. Cuando se presenten los espectros obtenidos para cada caso, se compararán con el experimental [4].

Finalmente, y debido al interés de las resonancias que aparecen tanto en los cálculos de *photodetachment* como en los de colisiones reactivas, se realiza una descripción no adiabática del sistema, y de la dinámica consiguiente.

### 5.1. Cálculos *ab initio* del $\text{OHF}^-$

El objetivo de los cálculos *ab initio* es reproducir el pozo del anión  $\text{OHF}^-$  para obtener los primeros estados ligados, que se necesitan como estados iniciales

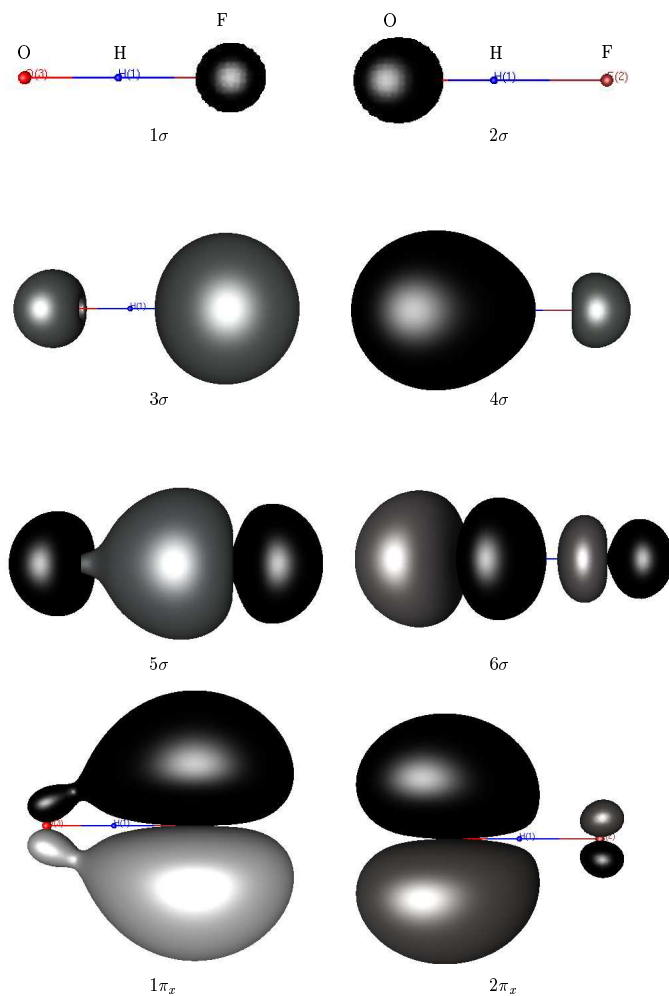


**Figura 5.1:** Curvas de energía potencial calculadas *ab initio* para varios estados electrónicos del anión OHF<sup>-</sup>. En cada panel los parámetros que aparecen fijos son los correspondientes valores de equilibrio. En el panel (c) las dos curvas de potencial, en rojo la del  $2A'$  y en verde la del  $2A''$ , aparecen junto a sus correspondientes niveles unidimensionales de energía de flexión,  $b$ .

en el estudio la excitación fotónica. Al tratarse de un anión, es necesario emplear una base de funciones más polarizable, respecto a la empleada en el cálculo del OHF. Por ello, se utilizó la base aug-cc-pVTZ de funciones gaussianas contraídas de Dunning *et al* [44, 142], consistente en una contracción (6s 3p 2d)/[4s 3p 2d] para el átomo de H y una base (11s 6p 3d 2f)/[5s 4p 3d 2f] para los átomos de O y F, con la adición extra de funciones difusas para reproducir los estados de Rydberg del H. Los orbitales moleculares se optimizaron con un procedimiento de espacio activo completo (CASSCF) [143]. Las funciones de onda CASSCF así obtenidas se usaron como referencia en el cálculo de interacción de configuraciones multirreferencial (MRCI) [144, 145] internamente contraído, con excitaciones simples y dobles, e incluyendo todos los electrones de valencia para la correlación. El resultado se corrigió haciendo uso de la extrapolación de Davidson [146]. Para todos estos cálculos se ha empleado el paquete comercial de programas *ab initio* MOLPRO [147], usando el grupo puntual de simetría  $C_s$  para así evitar discontinuidades cerca de la configuración colineal.

Para todas las configuraciones nucleares que se han considerado, la energía electrónica del anión  $\text{OHF}^-$  es menor que la del neutro OHF. En configuraciones colineales el estado fundamental del anión es  $^2\Pi$ , mientras que el primer estado excitado  $^2\Sigma^+$  está relativamente más alto en energía, como puede verse en la Fig.5.1. Estos resultados están de acuerdo con los cálculos previos de Bradforth *et al* [4] y de Dixon *et al* [10]. Cuando el sistema abandona la configuración colineal y se pliega, los dos estados  $^2\Pi$  se separan, como se ve en la Fig.5.1c), siendo el de simetría  $^2A'$  el estado fundamental.

Para esta geometría del mínimo se llevó a cabo un cálculo CASSCF del  $\text{OHF}^-$  para obtener los orbitales moleculares. Estos orbitales se han usado para construir las funciones de onda del  $\text{OHF}^-$ , y aparecen representados en la Fig.5.2. Los cuatro primeros orbitales  $\sigma$  corresponden esencialmente a combinaciones lineales de los orbitales atómicos  $1s$  y  $2s$  del F y el O. Los orbitales  $5\sigma/6\sigma$  son orbitales moleculares enlazantes/antienlazantes en los cuales participan los orbitales atómicos  $2p_z$



**Figura 5.2:** Orbitales moleculares obtenidos con el método CAS-SCF para el OHF<sup>-</sup>, y usados en las funciones de onda MRCI del OHF y OHF<sup>-</sup> para obtener los elementos de la matriz de transición. Corresponden a la configuración nuclear colineal OHF.



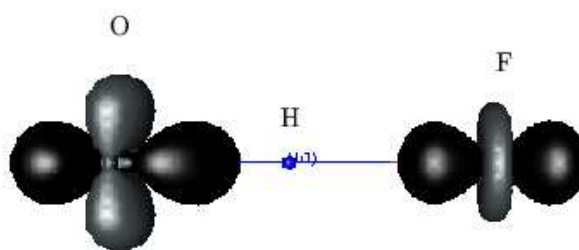
del F y el O y el  $1s$  del H. Por último, los orbitales  $1\pi_x/2\pi_x$  enlazante/antienlazante están localizados en el átomo F/O. Las funciones de onda electrónicas del  $\text{OHF}^-$  obtenidas son combinaciones lineales de la forma

$$\chi_\beta = \sum_i C_i^\beta \mathcal{D}_i \quad (5.1)$$

donde cada configuración, de acuerdo con las Ecs.(3.4) y (3.3), viene representada por un determinante de Slater  $\mathcal{D}_i$  expresado en términos del conjunto de orbitales moleculares para el  $\text{OHF}^-$ . Resultó que los dos estados degenerados  ${}^2\Pi$  del  $\text{OHF}^-$  corresponden aproximadamente a una única configuración de las dos siguientes

$$\begin{aligned} \chi_{2\Pi_x}^- &= |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 6\sigma^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2| \\ \chi_{2\Pi_y}^- &= |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 6\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1| \end{aligned} \quad (5.2)$$

lo cual está de acuerdo con resultados previos [4].



**Figura 5.3:** Diferencia de densidad electrónica del  $\text{OHF}^-$  en su configuración del equilibrio. La diferencia se obtiene restando la densidad asociada a los átomos neutros libres a la del anión  $\text{OHF}^-$ .

En el anión, el exceso de carga se distribuye entre los átomos F y O, dejando el átomo de H prácticamente neutro (con una pequeña carga efectiva positiva) en el medio. Este resultado se obtiene del análisis de la densidad de carga de Mulliken y puede verse representando la diferencia de densidad electrónica del anión  $\text{OHF}^-$ , obtenida restando la densidad electrónica de los átomos neutros aislados de la del anión  $\text{OHF}^-$ , como puede verse en la Fig.5.3. Esta figura ha de tomarse como meramente informativa, ya que depende del estado electrónico del átomo neutro

elegido en capa abierta  $O(^3P)$  o  $F(^2P)$ , y simplemente se ha hecho para obtener las diferencias de densidad con simetría adecuada con respecto al plano  $x - z$ .

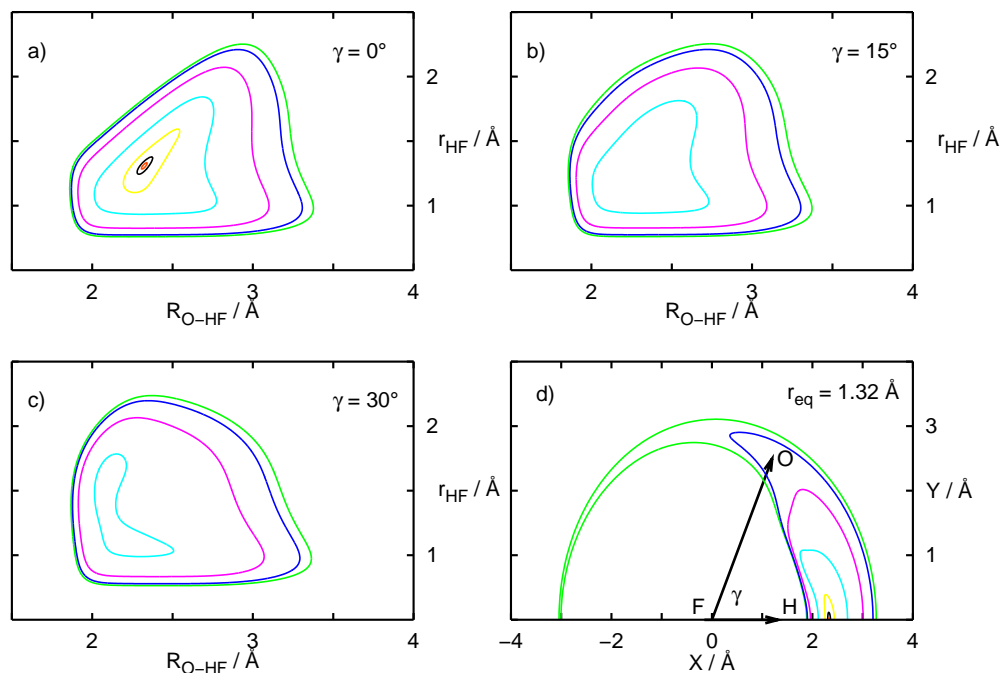
### 5.1.1. Superficie de potencial del $\text{OHF}^-$ ( $^2A'$ )

En la zona en torno al mínimo del  $\text{OHF}^-$  se han calculado unos 1800 puntos. La geometría obtenida para el pozo, localizado en la configuración colineal O-H-F con  $R_{OH} \simeq 1.08$  y  $R_{HF} \simeq 1.32$  Å, concuerda bastante bien con los valores obtenidos por Bradforth *et al* [4] ( $R_{OH} \simeq 1.08$  y  $R_{HF} \simeq 1.35$  Å). Además, estos valores se pueden comparar con las distancias de equilibrio de los diátomos aislados, 0.96966 y 0.91680 Å, para el OH y el HF, respectivamente [148], viendo que en ambos casos las distancias interatómicas son mayores en el anión.

Los cálculos *ab initio* se llevaron a cabo para ángulos O-H-F iguales a  $180^\circ$ ,  $170^\circ$ ,  $165^\circ$  y  $150^\circ$  (que corresponden en coordenadas *Jacobi de productos* a  $\gamma = 0, 10, 15, 30^\circ$ ), considerando 15 puntos para la distancia  $R_{FO}$  en el intervalo [1.59, 3.44] Å y 31 puntos para la variable  $R_{HF}$  en el intervalo [0.53, 2.12] Å.

Una vez que se dispone de un número suficiente de puntos *ab initio*, es necesario buscar una forma funcional para el potencial que reproduzca adecuadamente las características de la SEP [149]. Para ello, las funciones deben conservar la simetría del sistema, ser *suaves* y reproducir todas las zonas de interés (canales de reactivos y productos, habitualmente). Para adecuar la simetría de la función al potencial, existen dos procedimientos. Por una parte, el empleo de *coordenadas adaptadas a la simetría*, propuesto por Murrell [150]; y por otro, la utilización de *funciones adaptadas a la simetría*, obtenidas mediante la aplicación del operador de Young correspondiente a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo de permutaciones  $S_n$ , según propuesta de Aguado y Paniagua [151].

Este último método es el que vamos a emplear para nuestro ajuste. En él se



**Figura 5.4:** Líneas de contorno de las SEP ( ${}^2A'$ ) del  $\text{OHF}^-$  en coordenadas de Jacobi de productos para (a)  $\gamma = 0^\circ$ , (b)  $\gamma = 15^\circ$ , (c)  $\gamma = 30^\circ$ , (d)  $r = 1.32 \text{ \AA}$ , con  $x = R \cos \gamma$  e  $y = R \sin \gamma$ . Los contornos corresponden a 0.002, 0.01, 0.1, 1., 5., 10. y 12. eV.

desarrolla el potencial en una serie de contribuciones de varios cuerpos de la forma

$$V_{A,B,C,\dots,N} = \sum_A V_A^{(1)} + \sum_{AB} V_{AB}^{(2)} + \sum_{ABC} V_{ABC}^{(3)} + \dots + \sum_{ABC\dots} V_{ABC\dots N}^{(N)}, \quad (5.3)$$

donde en el primer término el sumatorio es sobre todos los átomos, en el segundo, para términos de dos cuerpos, es sobre las diatómicas, etc. El ajuste analítico en nuestro caso va a tener carácter local, ya que nos interesa la región del mínimo, centrándonos en esta zona exclusivamente.

En la Fig.5.4 se representan varios cortes a la SEP en coordenadas de Jacobi de productos. Es importante destacar el hecho de que la configuración de equilibrio del anión, O-H-F, colineal, coincide con la geometría del OHF neutro en el estado

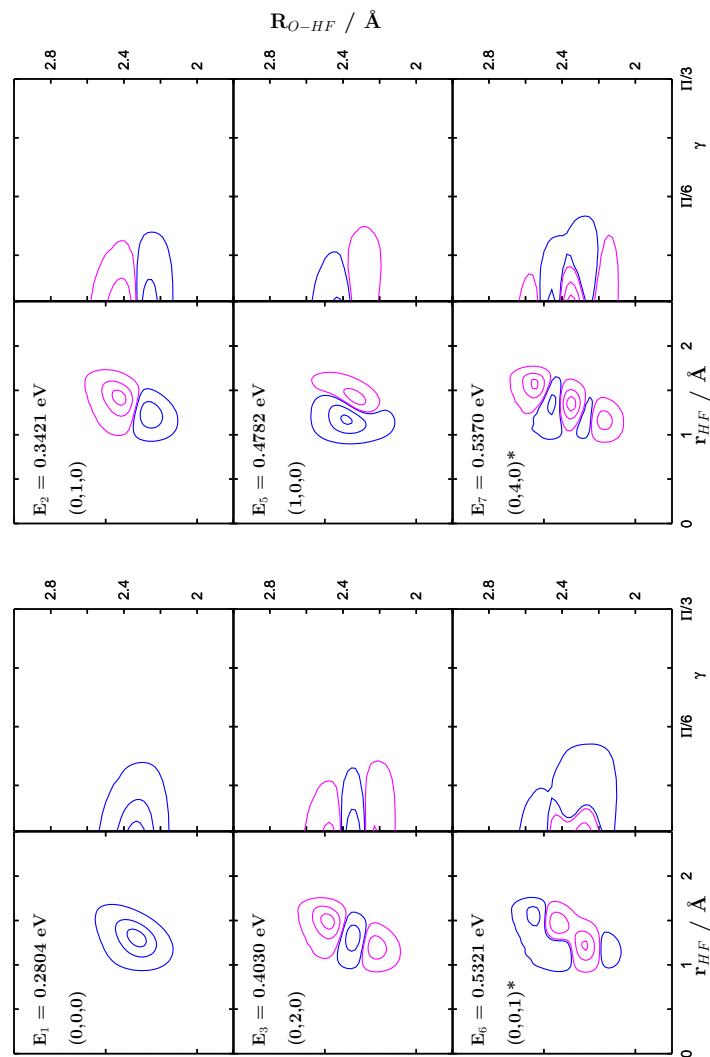
de transición. Al ser así, en el proceso de *photodetachment*, cuando el  $\text{OHF}^-$  pierde un electrón y se sitúa sobre la superficie de energía potencial  ${}^3A''$  del  $\text{OHF}$ , lo hace exactamente (en la aproximación usual de transiciones *verticales*) sobre la región del estado de transición, con las consecuencias que esto tiene sobre la dinámica de reacción, como se verá.

### 5.1.2. Estados ligados

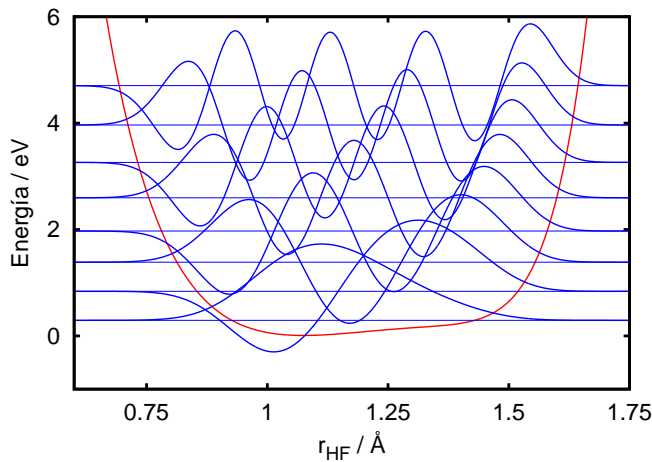
Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, Ec.(2.34), la función de onda total del estado ligado inicial del  $\text{OHF}^-$  se escribe como el producto de una función electrónica ligada,  $\chi_\alpha^-$  (el superíndice menos se empleará para diferenciar el anión  $\text{OHF}^-$  del neutro  $\text{OHF}$ , y  $\alpha$  etiqueta el estado electrónico), por una función nuclear,  $\Phi_k^{JMp\alpha}$ , donde  $k$  determina el estado vibracional,  $J, M$  son el momento angular total y su proyección y  $p$  es la paridad respecto a la inversión de las coordenadas espaciales. El correspondiente valor propio es  $E_{\alpha,k}^-$ .

En nuestras coordenadas de trabajo, Jacobi de productos, los estados ligados se expresan de acuerdo con lo desarrollado en la Sección 4.4. Los estados ligados de menor energía con momento angular total  $J = 0$  se representan en la Fig.5.5. Para cada estado hay tres movimientos internos asociados a las coordenadas de Jacobi de productos; para etiquetarlos se han empleado números cuánticos aproximados:  $v$ , vibración del HF,  $n$ , vibración del átomo de O respecto del centro de masas del HF, y  $b$  para la flexión, que viene determinada por el ángulo  $\gamma$  entre los dos vectores de Jacobi.

Para el caso de la molécula en configuración lineal, hay dos componentes de vibración de flexión, una para la simetría  $A'$  (estado fundamental) y otra para la  $A''$  (primer estado excitado). Por otra parte, de acuerdo con la Fig.5.5, la frecuencia asociada en el estado fundamental  $A'$  a la vibración en  $\mathbf{R}$ ,  $\omega_R$ , tiene un valor aproximado de 62 meV, que difiere bastante de los otros dos,  $\omega_r \approx 200$  meV y  $\omega_\gamma \approx$



**Figura 5.5:** Estados ligados vibracionales del  $\text{OHF}^- (^2A')$  en coordenadas de Jacobi de productos para  $\gamma = 0^\circ$  (paneles izquierdos) y  $r_{HF} = 1.32 \text{ \AA}$  (paneles derechos). Se especifican las energías  $E_k$  del nivel vibracional  $k$  y los números cuánticos aproximados  $(v, n, b)$ . Los valores positivos/negativos de la amplitud (cuadrado de la función de onda) vienen representados por líneas azules/rosas. Los niveles que interactúan fuertemente aparecen marcados con un asterisco.



**Figura 5.6:** Funciones de onda radiales  $\varphi_v(r)$ ,  $v = 0 - 7$ .

250 meV. Para el cálculo se han tomado funciones radiales  $\varphi_v(r)$  con  $v = 0 - 7$ , mientras que para  $\phi_s(R)$ , al ser la frecuencia asociada  $\omega_R$  menor, ha sido necesario considerar  $s = 0 - 15$ . Para la parte angular, los polinomios de Legendre  $\Theta_j^\Omega(\gamma)$  se desarrollan como funciones de un conjunto de 50 puntos de cuadratura Gauss-Legendre,  $\gamma_n$ . La necesidad de incluir tantas funciones angulares surge de la linealidad de la molécula. En la Fig.5.6 se representan, a modo de ejemplo, las funciones de onda radiales  $\varphi_v(r)$  que se han considerado para el cálculo. Se puede considerar que para el primer estado excitado  $A''$  las frecuencias de vibración  $\omega_R$  y  $\omega_r$  son aproximadamente iguales, para orden cero, a las del estado fundamental. Como puede verse, al obtener las soluciones unidimensionales angulares, Fig.5.1c), el nivel fundamental en el estado  ${}^2A''$  está aproximadamente 19 meV por encima del nivel fundamental del estado  ${}^2A'$ , y esta separación es relativamente grande si se compara con las bajas temperaturas del precursor  $\text{OHF}^-$  en los experimentos, que son aproximadamente unos 10 K. Es el promediado sobre los estados rotacionales lo que parece jugar un papel más importante en la simulación más precisa del experimento de *photodetachment*. Sin embargo, para analizar el espectro se considerará una sola transición rotacional desde el nivel vibracional fundamental.

Para el caso de la vibración en la coordenada  $r$ , por ejemplo, tendríamos que

las funciones  $\varphi_v(r)$  son funciones propias de un operador  $\hat{h}_{vib}$  tal que

$$\left[ \hat{h}_{vib} - \epsilon_v \right] \varphi_v(r) = 0 \quad (5.4)$$

donde  $\epsilon_v$  son las energías vibracionales, el operador

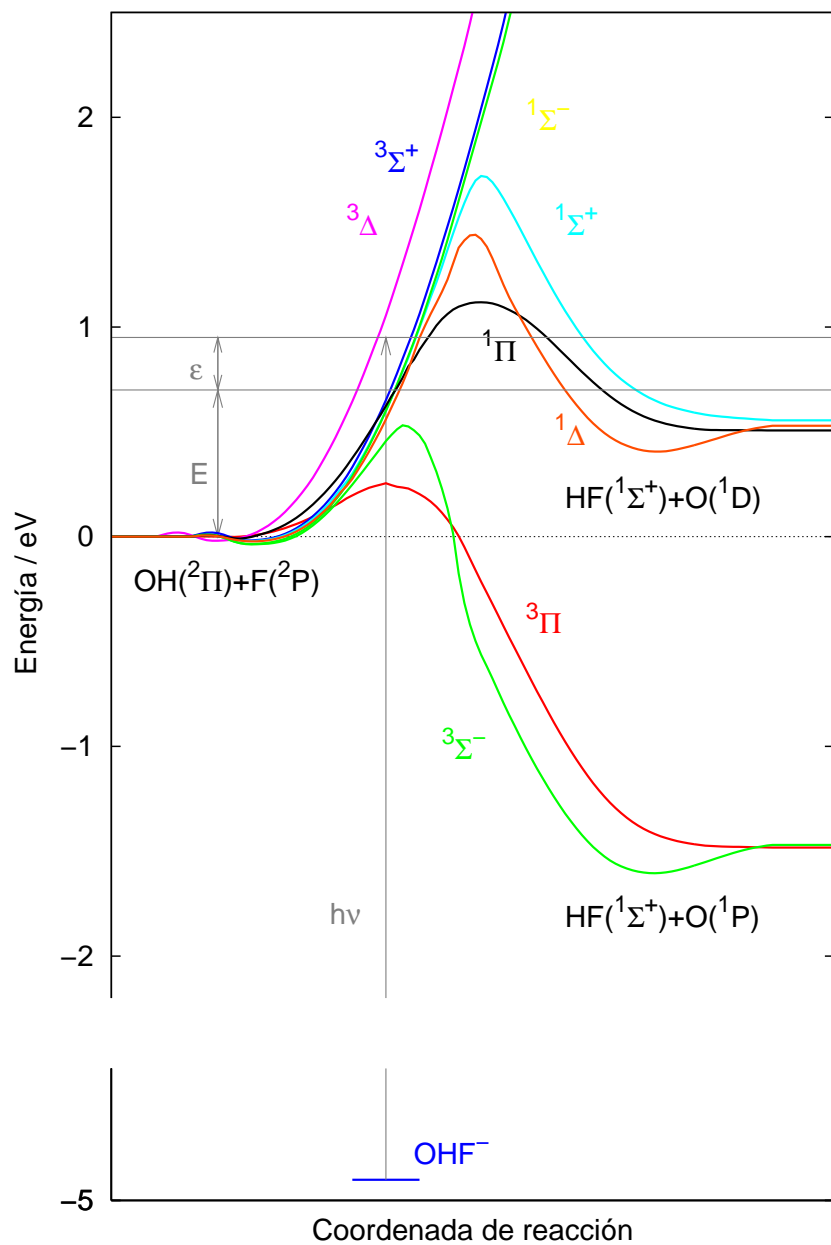
$$\hat{h}_{vib} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + v_{HF}(r) \quad (5.5)$$

describe la vibración interna de HF, y  $v_{HF}(r)$  es el potencial del oscilador HF libre.

## 5.2. Perfiles de los caminos de mínima energía

La excitación electrónica del  $\text{OHF}^-$  arranca un electrón del sistema, y el fragmento  $\text{OHF}$  resultante puede encontrarse en varios estados electrónicos, donde transcurre la reacción, como puede verse en la Fig.5.7. La reacción  $\text{HF} + \text{O}(^3P) \rightarrow \text{OH} + \text{F}$ , al contrario que su análoga termoneutra  $\text{HCl} + \text{O}(^3P)$ , es muy endoérgica, aproximadamente por unos 1.5 eV. Las dos asíntotas de reordenamiento,  $\text{F} + \text{OH}$  y  $\text{O} + \text{HF}$ , corresponden a sistemas de capa abierta, en los cuales hay varios estados degenerados. En el límite disociativo  $\text{F}(^2P) + \text{OH}(^2\Pi)$  hay 24 superficies de energía potencial electrónica. Como puede verse en la Fig.5.7, este canal asintótico correlaciona con estados singlete y triplete de simetría  $\Sigma^+$ ,  $\Sigma^-$ ,  $\Pi$  y  $\Delta$  en el grupo  $C_{\infty v}$ . De entre todos ellos, los estados  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$  correlacionan con los estados fundamentales de la asíntota  $\text{O}(^3P) + \text{HF}(^1\Sigma^+)$ , mientras que los estados  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Pi$  y  $^1\Delta$  correlacionan con los primeros estados excitados del canal  $\text{O}(^1D) + \text{HF}(^1\Sigma^+)$ . Todos ellos pueden participar en el espectro de *photodetachment*; y por lo tanto es necesario determinar la contribución de cada uno de los estados electrónicos.

En este trabajo nos vamos a centrar en los estados asociados a la asíntota  $\text{F}(^2P) + \text{OH}(^2\Pi)$ , sin considerar los efectos espín-órbita. Los desdoblamientos espín-órbita de  $\text{F}(^2P)$ ,  $\text{O}(^3P)$  y  $\text{OH}(^2\Pi)$  son 50, 28 y 15 meV, respectivamente, y resultan pequeños comparados con la separación entre las bandas del espectro de



**Figura 5.7:** Caminos de mínima energía para algunos estados electrónicos del OHF en configuración colineal, incluyendo varios canales de reordenamiento asintótico.



*photodetachment* experimental [4], que es del orden de 500 meV. La inclusión de los términos de acoplamiento espín-órbita desdoblara los estados involucrados en cantidades de ese orden de magnitud, unos 50 meV, dando lugar a un promediado adicional en el espectro, que produciría el *lavado* de las bandas del mismo. Las transiciones entre subniveles espín-órbita podrían añadir aspectos interesantes en la dinámica de reacción del estado de transición, pero el espectro de *photodetachment* con la resolución experimental de la que disponemos [4], permanecería esencialmente invariable. Es por ello que el no considerar los efectos de espín-órbita está justificado en este caso.

### 5.3. Momentos dipolares de transición electrónica

Para conocer la intensidad de absorción de cada uno de los estados electrónicos del OHF de la Fig.5.7, es necesario evaluar el momento dipolar de transición, como se explicará en esta Sección.

La configuración de equilibrio del anión corresponde a una geometría colineal con  $R_{OH}=1.08$  y  $R_{HF} = 1.30$  Å con el hidrógeno entre los dos átomos pesados [152]. Para esta geometría se obtuvieron los orbitales moleculares, ver Sección 5.1, representados en la Fig.5.2. Estos orbitales se usaron para construir las funciones de onda del  $\text{OHF}^-$ , y ahora se van a usar para construir también las del OHF, aunque sólo sea para estimar los momentos dipolares de transición electrónica, porque están menos adaptadas para describir las SEPs. Las funciones de onda electrónicas del OHF se obtienen siguiendo el mismo método usado para el  $\text{OHF}^-$ , ver Ec.(5.1), donde los determinantes de Slater  $\mathcal{D}_i$  se expresan en función del mismo conjunto de orbitales moleculares que para el  $\text{OHF}^-$ . Todos los cálculos se llevaron a cabo usando el paquete comercial de programas *ab initio* MOLPRO [147].

Para los dos estados degenerados  $^2\Pi$  del  $\text{OHF}^-$  encontramos una única confi-

guración, ver Ec.(5.2), mientras que las funciones de onda electrónicas del OHF para los diferentes estados incluyen, generalmente, diferentes configuraciones. Ahora, el problema es construir la función de onda correspondiente al OHF más un electrón en el continuo (OHF + 1e). Estas funciones de onda se aproximan incluyendo en cada configuración de las funciones electrónicas del OHF un electrón en un orbital disociativo  $\sigma_d$ , ocupado por un electrón, tal y como se muestra en la Tabla 5.1. Así las configuraciones del (OHF + 1e) pueden verse como monoexcitaciones, biexcitaciones, etc., de las configuraciones de referencia del OHF<sup>-</sup> (<sup>2</sup>II). En una aproximación grosera, puede considerarse que un electrón es arrancado, promocionándolo desde un orbital ocupado del estado OHF<sup>-</sup>, llamémosle  $\lambda^0$ , hacia el orbital disociativo  $\sigma_d$ , dejando al resto de los electrones en los mismos orbitales en los que estaban. Tales excitaciones conducirían a configuraciones monoexcitadas del (OHF + 1e), con  $n_{ex} = 1$  (siendo  $n_{ex}$  el número de excitaciones). Una vez que el primer electrón se va, el resto de los electrones se reordena rápidamente entre las diferentes configuraciones, dando lugar a los estados electrónicos del OHF neutro, en los cuales aparecen más configuraciones, como puede verse en la Tabla 5.1. Estos reordenamientos podrían cambiar un segundo electrón desde uno de estos orbitales. Así, estas configuraciones corresponderían a excitaciones de mayor orden,  $n_{ex} \geq 2$ , con respecto a las configuraciones de referencia del OHF<sup>-</sup> de la Ec.(5.2).

El operador del dipolo eléctrico es monoelectrónico y sus elementos de matriz entre configuraciones que difieran en más de un orbital molecular, que deben ser ortonormales, son cero [153]. En la función de onda del (OHF + 1e), las configuraciones  $j$  que corresponden a monoexcitaciones,  $n_{ex}^{j,i} = 1$  (respecto a la configuración  $i$  de la función de onda del anión), contribuyen al elemento de matriz de dipolo eléctrico, porque son configuraciones "brillantes" que se alcanzan directamente en la excitación del fotón. Sin embargo, las configuraciones (OHF + 1e) con  $n_{ex}^{j,i} \geq 2$  no contribuyen al elemento de matriz de dipolo eléctrico porque no son excitadas directamente, sino que se alcanzan mediante un mecanismo de reordenamiento "oscuro". En la Tabla 5.1 se recojen estos datos. Cuando  $n_{ex}^{j,i} = 1$ ,

**Tabla 5.1:** Estados electrónicos  $\alpha'$  del sistema (OHF+e), expresados en términos de las configuraciones dominantes, con coeficientes mayores de 0.1. Se indica el orden de excitación  $n_{ex}^x$  y  $n_{ex}^y$  de las configuraciones con respecto a los estados  ${}^2\Pi_x$  y  ${}^2\Pi_y$  del anión OHF<sup>-</sup>, respectivamente. En la última columna se muestra el correspondiente momento dipolar de transición,  $d^{\alpha',\alpha}$ .

$\alpha'$	$ 1\pi_x 1\pi_y 6\sigma 2\pi_x 2\pi_y \sigma_d $	$C_j^{\alpha'}$	$n_{ex}^x$	$n_{ex}^y$	$d^{\alpha', {}^2\Pi_x}$	$d^{\alpha', {}^2\Pi_y}$
${}^3\Sigma^-$	1 2 2 2 1 1	$\approx -1/\sqrt{2}$	2	1	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
	2 1 2 1 2 1	$\approx 1/\sqrt{2}$	1	2		
${}^3\Pi_x$	2 2 1 1 2 1	0,95	1	2	$\approx 1$	0
${}^3\Pi_y$	2 2 1 2 1 1	0,95	2	1	0	$\approx 1$
${}^1\Pi_x$	2 2 1 1 2 1	0,95	1	2	$\approx 1$	0
${}^1\Pi_y$	2 2 1 2 1 1	0,95	2	1	0	$\approx 1$
${}^1\Delta_x$	2 1 2 2 1 1	$\approx 1/\sqrt{2}$	2	1	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
	1 2 2 1 2 1	$\approx 1/\sqrt{2}$	1	2		
${}^1\Delta_y$	1 2 2 2 1 1	$\approx -1/\sqrt{2}$	2	1	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
	2 1 2 1 2 1	$\approx 1/\sqrt{2}$	1	2		
${}^1\Sigma^-$	2 2 2 1 1 1	-0,29	1	1	$\approx 0,35$	$\approx 0,35$
	1 2 2 2 1 1	0,64	2	1		
	2 1 2 1 2 1	0,64	1	2		
	1 1 2 2 2 1	-0,18	2	2		
${}^1\Sigma^+$	2 1 2 2 1 1	0,64	2	1	$\approx 0,5$	$\approx 0,5$
	1 2 2 1 2 1	-0,64	1	2		
	2 2 2 0 2 1	0,18	1	2		
	2 2 2 2 0 1	-0,18	2	1		

los elementos de la matriz de dipolo eléctrico entre las configuraciones inicial y final se reducen a la integral entre el orbital disociativo  $\sigma_d$  y el orbital en el que estaba el electrón arrancado en  $\text{OHF}^-$ ,  $\lambda_j^0$ . Así, los elementos de matriz de dipolo eléctrico resultan

$$d^{\alpha',\alpha} = \sum_j \sum_i \delta_{n_{ex}^{j,i},1} C_j^{\alpha'}(\text{OHF}) C_i^\alpha(\text{OHF}^-) \langle \sigma_d | \mathbf{q} | \lambda_j^0 \rangle \quad (5.6)$$

donde  $\mathbf{q}$  es el vector de posición del electrón. Ahora, si se considera que  $\sigma_d$  es casi constante en la región molecular, ya que corresponde a la menor energía cinética del electrón,  $\langle \sigma_d | \mathbf{q} | \lambda_j^0 \rangle$  puede considerarse casi independiente del orbital  $\lambda_j^0$ . Entonces, con esta simple aproximación, los momentos de dipolo eléctrico pueden aproximarse con

$$d^{\alpha',\alpha} \propto \sum_j \sum_i \delta_{n_{ex}^{j,i},1} C_j^{\alpha'}(\text{OHF}) C_i^\alpha(\text{OHF}^-) \quad (5.7)$$

Así, las transiciones permitidas son desde estados del  $\text{OHF}^-$  ( $\Pi_{x,y}$ ) hacia estados del  $\text{OHF}$  ( $\Sigma^+, \Sigma^-, \Pi_{x,y}, \Delta_{x,y}$ ), y los valores numéricos se muestran en la Tabla 5.1. Se puede ver que las excitaciones  $\Pi \leftarrow \Pi$  corresponden mayoritariamente a la promoción de un electrón desde un orbital  $\sigma$ , mientras que las transiciones  $\Delta, \Sigma \leftarrow \Pi$  implican la promoción desde orbitales  $\pi$ .

Por otro lado, si se compara la diferencia de densidad electrónica del  $\text{OHF}^-$ , Fig.5.3, con las formas de los orbitales nucleares de la Fig.5.2, se llega a una visión de la naturaleza de la transición electrónica implicada en cada estado final electrónico del  $\text{OHF}$ .

Por otra parte, hay que tener en cuenta el factor intensidad derivado del espín electrónico. Como suponemos que el electrón arrancado se marcha con momento orbital cero, el momento angular orbital electrónico no cambia en el proceso de *photodetachment*. El electrón sólo se lleva momento angular de espín, con lo que las transiciones desde estados doblete del  $\text{OHF}^-$  pueden ser hasta estados singlete o triplete del  $\text{OHF}$  neutro. De acuerdo con esto, para estados finales triplete hay cuatro posibles transiciones entre proyecciones de espín,  $1 \leftarrow 1/2$ ,

$-1 \leftarrow -1/2$ , y  $0 \leftarrow \pm 1/2$ . Sin embargo, hacia estados singlete sólo las dos últimas transiciones son posibles. La intensidad de absorción, por lo tanto, es multiplicada por  $N_{\alpha'} = 2(S + 1)$ , donde  $S$  es el espín electrónico del estado electrónico final.

Con todas estas aproximaciones, la sección eficaz total de *photodetachment* para producir electrones con energía cinética  $\epsilon$  se obtiene como

$$\sigma(\epsilon = \hbar\omega + E_{OHF}^- - E) = \sum_k \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} N_{\alpha'} \left| d^{\alpha',\alpha}(r_e, R_e, \gamma_e) \right|^2 \sigma_{k\alpha,\alpha'}^0(E) \quad (5.8)$$

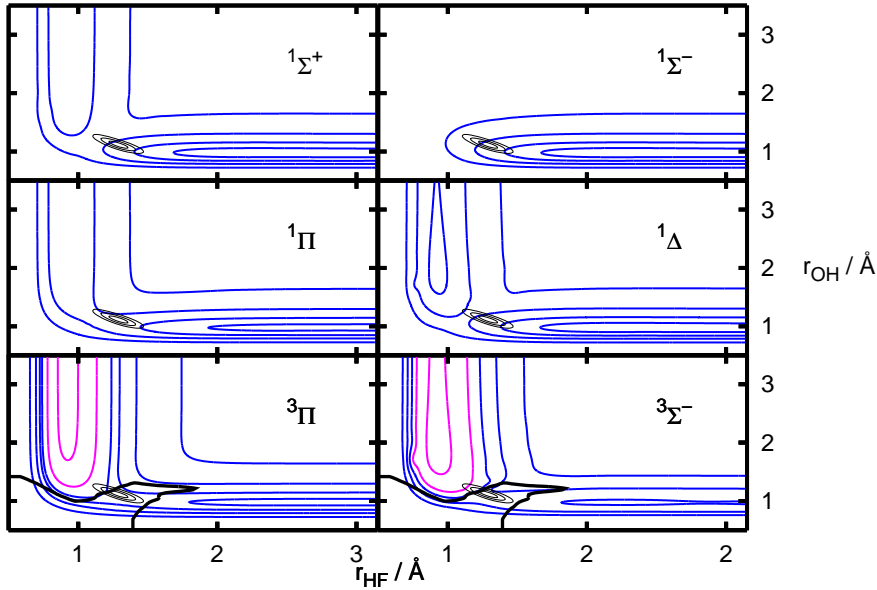
donde  $\sigma_{k\alpha,\alpha'}^0(E)$  viene dado por

$$\sigma_{k\alpha,\alpha'}(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \text{Re} \int_0^{\infty} dt \exp \frac{iEt}{\hbar} \left\langle \Psi_{\alpha k}^{JM p \alpha'}(t=0) | \Psi_{\alpha k}^{JM p \alpha'}(t) \right\rangle \quad (5.9)$$

pero con un paquete de ondas inicial, Ec.(4.43), en el que se elimina el factor numérico  $d^{\alpha',\alpha}(r_e, R_e, \gamma_e)$ , dejando los factores geométricos introducidos a través de los coeficientes Clebsch-Gordan.

## 5.4. Cálculos de superficies de energía potencial en dos dimensiones

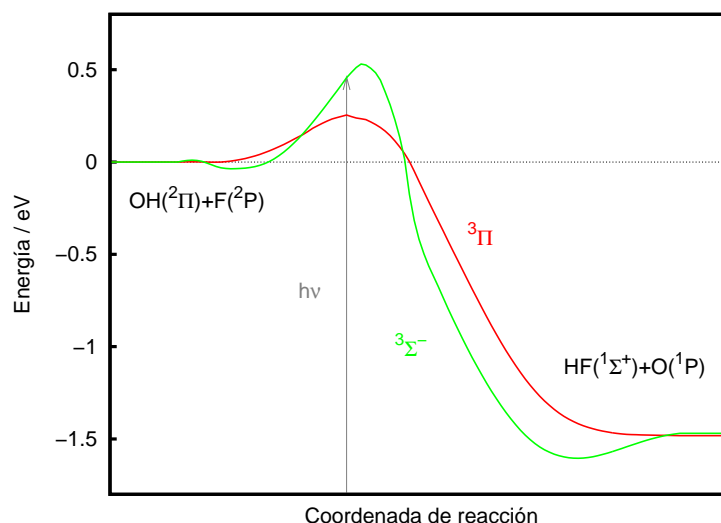
El primer estudio consiste en una descripción bidimensional del sistema. En concreto nos vamos a centrar en los estados electrónicos que correlacionan con la asíntota  $OH(^2\Pi)+F(^2P)$ . El cero de energía se va a referir a  $OH(v=0)+F$ , y en este límite disociativo hay 24 estados electrónicos cuando se consideran todas las proyecciones del espín. Como ya se ha comentado, los primeros tres tripletes, que al ser triplemente degenerados se convierten en nueve, correlacionan con  $O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)$ , que está 1.5 eV por debajo del cero; los estados singlete correlacionan con  $O(^1P)+HF(^1\Sigma^+)$ , que está a una energía de 0.5 eV. Los caminos de mínima energía colineales entre productos y reactivos se representan en la Fig.5.7. En los trabajos realizados hasta ahora por otros investigadores, sólo se habían calculado los estados excitados  $^3\Pi$  y  $^1\Delta$  [7], y eran los únicos que habían sido considerados



**Figura 5.8:** Líneas de contorno para las SEP calculadas para varios estados electrónicos del OHF en configuración colineal. Los contornos corresponden a  $-1.4$ ,  $-0.6$ ,  $0$ ,  $0.8$  y  $2$  eV para los tripletes, y  $0.1$ ,  $0.5$ ,  $1.3$  y  $3$  eV para los singletes (en rosa/azul valores negativos/positivos de energía). En la región del estado de transición también puede verse el paquete inicial, en negro. El *filo* (seam) de intersección entre  ${}^3\Sigma^-$  y  ${}^3\Pi$  aparece como una línea negra más ancha: dentro/fuera de esta línea  ${}^3\Pi/{}^3\Sigma^-$  tiene menos energía que  ${}^3\Sigma^-/{}^3\Pi$ .

para la simulación del espectro de *photodetachment* [4]. Estas superficies de energía potencial no eran demasiado exactas, y más tarde Dixon y Tachikawa [10] mejoraron la SEP  ${}^3\Pi$  en configuraciones colineales.

El método seguido para obtener estas superficies en dos dimensiones parte de la reoptimización de los orbitales a nivel CAS para varios estados de cada simetría. Además, a diferencia de los cálculos para las SEP en tres dimensiones, que se presentarán en la Sección 5.6, aquí se usa una mayor simetría,  $C_{2v}$ , que nos permite distinguir los estados. Las energías son del mismo orden que las obtenidas

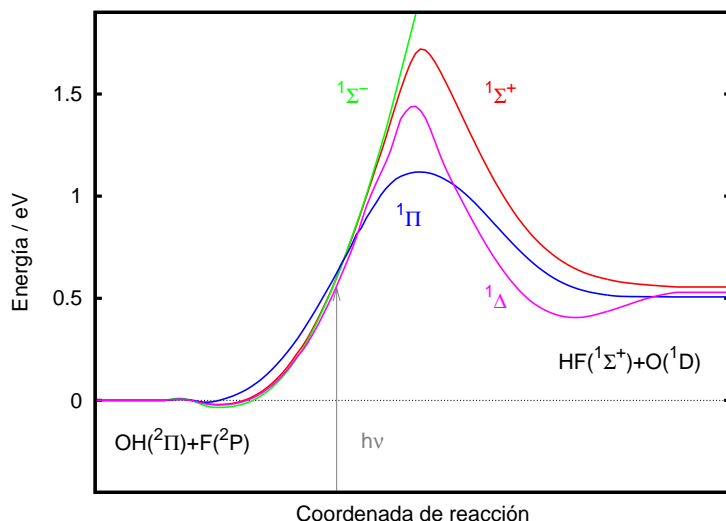


**Figura 5.9:** Caminos de mínima energía para los estados electrónicos triplete del OHF en configuración colineal que correlacionan con la asíntota  $O(3P)+HF(1\Sigma^+)$ .

con los orbitales del  $OHF^-$  para la configuración de equilibrio, pero en general mejores (más bajas), y aunque los orbitales son diferentes, las configuraciones son similares.

En la Fig.5.8 se presentan las SEP calculadas en configuración colineal para los estados triplete y singlete comentados anteriormente. Se han obtenido por interpolación de *splines* bidimensional [154] a partir de cálculos *ab initio* para configuraciones colineales del OHF en una malla de puntos de  $0.58 \leq R_{OH} \leq 3.81$  Å y  $0.69 \leq R_{HF} \leq 3.17$  Å, con 42 y 17 puntos, respectivamente, no equiespaciados.

Los tres estados triplete, dos degenerados  $3\Pi$  y uno  $3\Sigma^-$ , que correlacionan con la asíntota  $O(3P) + HF(1\Sigma^+)$ , se cruzan dos veces a lo largo del camino de mínima energía, como puede verse en la Fig.5.9. Por un lado, el estado  $3\Sigma^-$  soporta dos pozos, uno en el canal de reactivos y otro en el de productos, mientras que los dos estados degenerados  $3\Pi$  tienen menor energía en el punto de silla, pero no presentan ningún pozo. Como puede verse en la Fig.5.8, en los paneles



**Figura 5.10:** Caminos de mínima energía para los estados electrónicos singlete del OHF en configuración colineal que correlacionan con la asíntota  $O(^1D)+HF(^1\Sigma^+)$ .

correspondientes de los estados  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$ , el *filo* de intersección cruza dos veces, de modo aproximadamente perpendicular, el camino de mínima energía colineal, antes y después del punto de silla.

En el caso de los estados singlete que correlacionan con la asíntota  $O(^1P)+HF(^1\Sigma^+)$ , puede verse en la Fig.5.10 que se entrecruzan a lo largo del camino de mínima energía. Sin embargo, el único de ellos que soporta algún pozo es el estado  $^1\Delta$ .

## 5.5. Simulación de la dinámica en dos dimensiones

En apartados anteriores se ha explicado el cálculo de estados ligados en una superficie tridimensional. Para calcular estados en dos dimensiones del  $\text{OHF}^-$  suponemos que la SEP del  $\text{OHF}^-$  ( $^2\Pi$ ) no depende del ángulo, que es, en todo



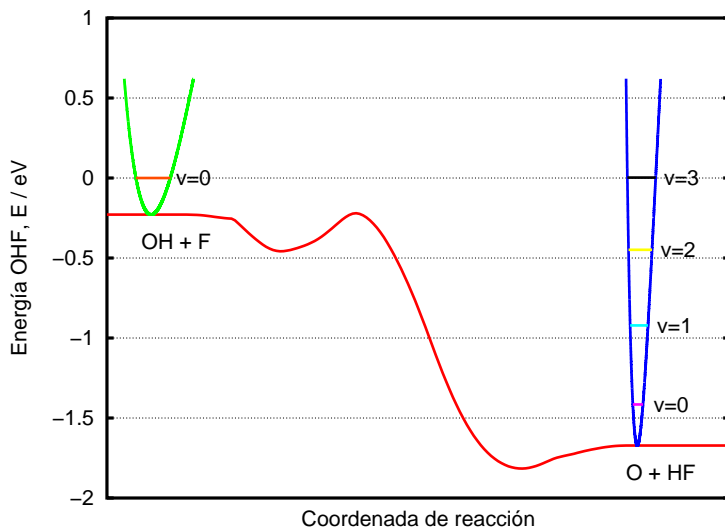
momento, igual al de la configuración de equilibrio. Al hacer el cálculo de este modo, los términos de acoplamiento entre diferentes  $j$ s, Ec.(4.56), desaparecen, por lo que se obtienen diferentes soluciones, cada una de las cuales tiene asociado un único número cuántico rotacional  $j$ . Nosotros tomaremos la solución de menor energía, es decir, aquella correspondiente a  $j = 0$ .

$\Delta t$	0.25	
$t_{final}$	0.5-2.5 ps	
	$r_{OH}$	$R_{F-OH}$
no. puntos	256	512
$r_{ini} / \text{Å}$	0.4	0.75
$r_{fin} / \text{Å}$	9.0	20.0
$\alpha_{abs} / \text{Å}^{-2}$	0.08	0.08
$x_{abs} / \text{Å}$	6.0	13.0

**Tabla 5.2:** Datos de la propagación con paquetes de onda.

Una vez que se tienen los estados ligados del anión, que se emplean como estados iniciales en el estudio de la excitación fotónica, y las superficies sobre las cuales se quiere estudiar la dinámica, se realizan los cálculos con paquetes de onda. Lo primero que se hizo fue la propagación de ese estado inicial sobre las SEP triplete  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^+$ , que correlacionan con la asíntota  $\text{HF}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^1P)$ . Para comparar la dinámica en estados singlete y triplete, en estas simulaciones se han usado coordenadas de Jacobi de reactivos, ver Fig.4.1, que describen la asíntota  $\text{OH} + \text{F}$ . Al igual que para los cálculos de estados ligados, en los cálculos dinámicos en dos dimensiones se han considerados los potenciales isotrópicos, incluyendo sólo funciones rotacionales del HF para  $j = 0$ . El paquete de ondas se representa, en coordenadas de Jacobi de reactivos, en una malla radial de puntos equidistantes ( $256 \times 512$ ) en los intervalos  $0.4 \leq r_{OH} \leq 9 \text{ Å}$  y  $0.75 \leq R_{OH-F} \leq 20 \text{ Å}$ . La propagación, para la que se emplea un propagador de Chebyshev [131, 155], se mantiene hasta 5-10 ps. El paso de tiempo de integración elegido fue de 0.25 fs, debido a que los espectros aparecen en un intervalo de energía bastante ancho, y es necesario que el paso de tiempo sea pequeño. Además, en cada paso de tiempo el paquete se absorbe en los límites de la malla multiplicándolo por unas funciones

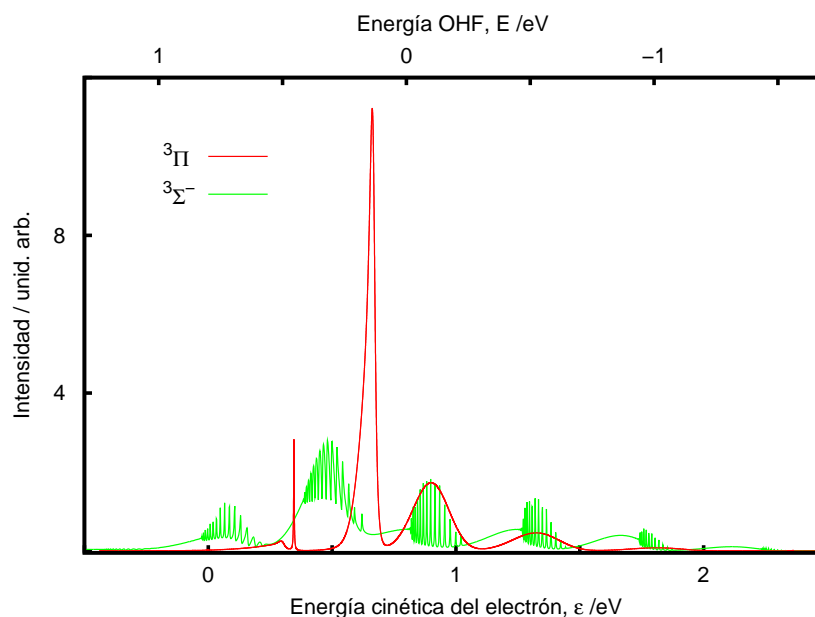
de absorción gaussianas localizadas en  $r_{abs}=6 \text{ \AA}$  y  $R_{abs}=13 \text{ \AA}$ . Los coeficientes exponenciales de las funciones gaussianas son debidamente optimizados para evitar reflexiones. Los parámetros de la propagación se recogen en la Tabla 5.2. Una vez terminada ésta, y obtenidos los espectros de *photodetachment* para estos estados, se comparan con el experimental [4].



**Figura 5.11:** Camino de mínima energía para la reacción  $\text{OH}+\text{F}\rightarrow\text{HF}+\text{O}$  sobre la superficie de energía adiabática fundamental  $^3A''$ .

Antes de discutir los resultados de las propagaciones sobre los estados triplete y singlete, es importante tener presente la energética del sistema a lo largo del camino de mínima energía (MEP), que puede verse en la Fig.5.11. En cada una de las asíntotas se representan los niveles vibracionales correspondientes. Se puede ver que el MEP presenta dos pozos, uno en la región de reactivos,  $\text{OH}+\text{F}$ , y otro en la de productos,  $\text{O}+\text{HF}$ . Además, facilitado por la gran exoergicidad, no hay barrera energética a la reacción química  $\text{OH}+\text{F}\rightarrow\text{O}+\text{HF}$  (pero sí al *salto entre los pozos*). Otros detalles a señalar, que serán determinantes en la dinámica, son que el canal  $\text{OH}+\text{F}$  no se abre hasta la energía  $E_{\text{OHF}}=0$ , y que el nivel vibracional  $\text{OH}(v=0)$  es isoenergético con el  $\text{HF}(v=3)$ .

## 5.5.1. Estados triplete

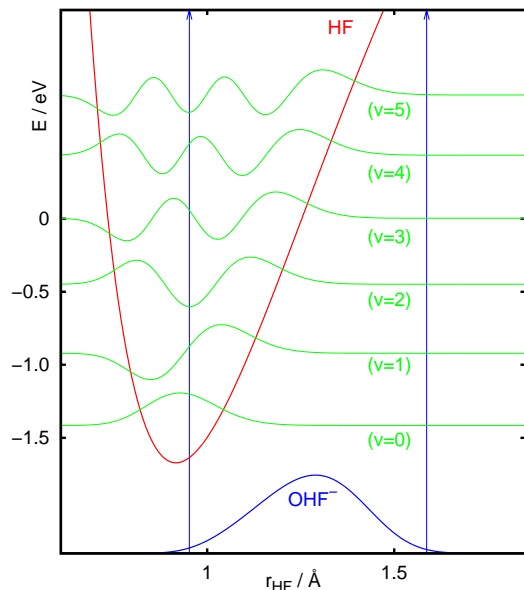


**Figura 5.12:** Espectros de *photodetachment* para los estados electrónicos tripletes del OHF en función de la energía cinética del electrón (escala inferior) y de la energía interna del OHF (escala superior). La configuración en dichos estados es colineal.

En la Fig.5.12 pueden verse los espectros obtenidos para los estados  $^3\Sigma^-$  y  $^3\Pi$ , que son muy diferentes. El espectro correspondiente al estado  $^3\Pi$  no presenta ninguna estructura resonante, y está formado por varias bandas anchas. Este resultado concuerda con el obtenido por Dixon y Tachikawa [10], en su cálculo colineal, en el que sólo consideraban el estado  $^3\Pi$ . En el espectro del estado  $^3\Sigma^-$ , sin embargo, sí aparecen estructuras resonantes. Recordemos que es este estado el que soporta los pozos en los canales de reactivos y productos, y de ahí las resonancias.

En la configuración de equilibrio del  $\text{OHF}^-$ , la excitación vertical a  $^3\Pi$  ocurre a energía menor, unos 0.3 eV, que la que va a  $^3\Sigma^-$ , como se ve claramente en la Fig.5.9. Sin embargo, debido a la importante amplitud del estado vibracional fun-

damental del  $\text{OHF}^-$ , Fig.5.8, el paquete inicial solapa de manera importante con las regiones de los dos pozos del estado  $^3\Sigma^-$ . Estos cruces afectarán de manera importante a los espectros obtenidos para las superficies tridimensionales adiabáticas, como se verá más adelante.

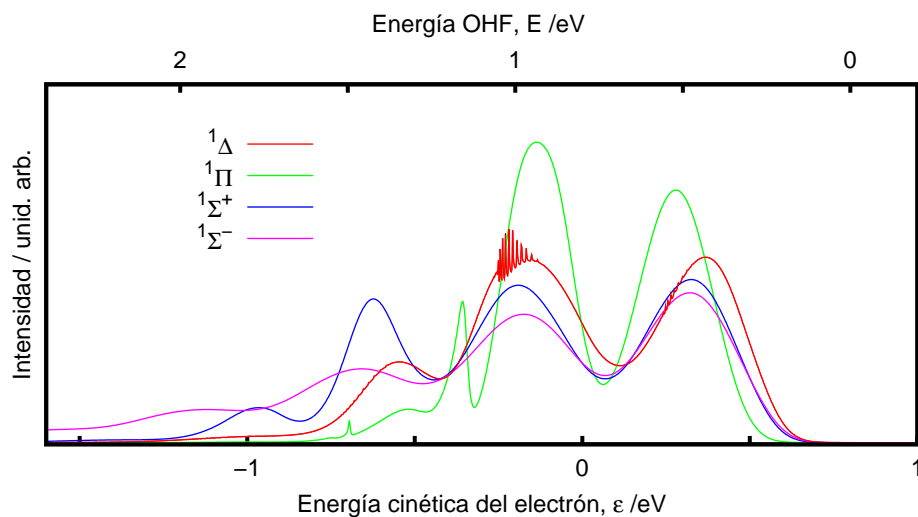


**Figura 5.13:** Funciones de onda vibracionales,  $\phi_v$ , del HF aislado, situado en el valor propio correspondiente de la SEP del HF. En la parte inferior, se representa también la amplitud de la función de onda del estado vibracional fundamental del  $\text{OHF}^-$ .

Se puede observar que la intensidad de las bandas que presenta el espectro, Fig.5.12, aumenta con la energía del  $\text{OHF}$ . Para analizar este hecho, se ha llevado a cabo un estudio monodimensional, considerando el potencial del HF aislado. En la Fig.5.13 se representa el potencial y las funciones de onda vibracionales del HF, junto con la amplitud de la función de onda del  $\text{OHF}^-$  en el estado fundamental. Puede observarse que la distancia interatómica HF de equilibrio, es mayor en el anión  $\text{OHF}^-$  que en el HF libre, con lo cual el máximo de la amplitud asociada al estado vibracional fundamental coincide aproximadamente con el punto de retorno externo de  $\text{HF}(v \approx 4)$ .

En un modelo de transiciones *verticales* (Frank-Condon), según lo discutido en la Sección 2.2.4, la intensidad de las bandas debería aumentar desde  $v = 0$  hasta  $v = 4$  ó  $5$ ; sin embargo, en cuanto es accesible el canal OH, Fig.5.11, el punto clásico de retorno externo de HF desaparece, con lo cual la intensidad del espectro no sólo no crece, sino que disminuye, por encima de la asíntota disociativa HF( $v = 3$ ).

### 5.5.2. Estados singlete



**Figura 5.14:** Espectros de *photodetachment* para los estados electrónicos singletes del OHF. La configuración en dichos estados es colineal.

A energías bajas, el único canal disociativo abierto es  $F(^2P)+OH(^2\Pi)$ , y sólo a 0.5 eV por encima de  $OH(v = 0)$  se abre el canal  $O(^1D)+HF(^1\Sigma^+)$ , con lo cual, los estados singlete absorberán a energías superiores a las de los triplete. En la Fig.5.14 se ven los espectros correspondientes a los cuatro estados singlete, formados todos por una serie de bandas anchas, sin estructuras resonantes, salvo en el caso del  $^1\Delta$ , que soporta un pequeño pozo, como ya se comentó al describir las superficies de energía potencial. Las bandas, al igual que en el caso de los tripletes, se asignan a los diferentes niveles vibracionales del HF. Hay que destacar que las barreras de

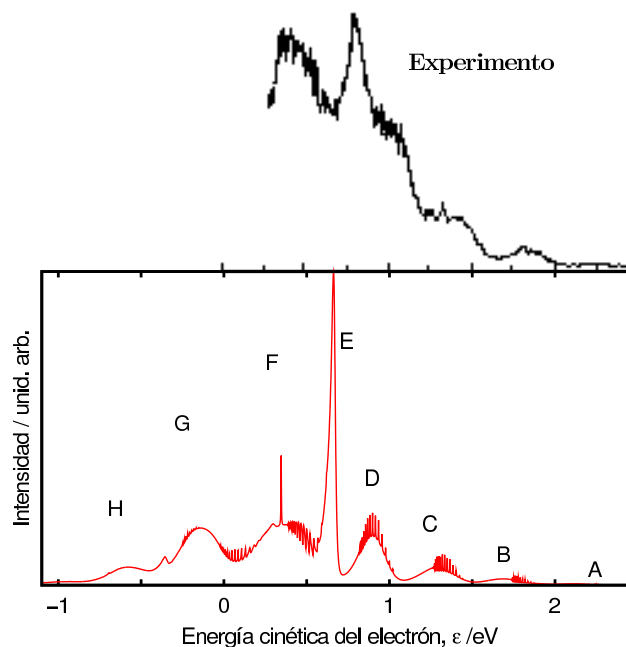
la reacción se encuentran entre 1 y 1.5 eV, y que, en general, el espectro permite acceder también a esa zona.

En el experimento [4] se utilizó una longitud de onda de 213 nm, con lo cual no es posible obtener el espectro completo de estos estados, y por ello en la simulación teórica que llevamos a cabo, aparece amplitud a energías cinéticas negativas ( $\epsilon < 0$  para  $E > 0.95$  eV). Para poder acceder a estos estados experimentalmente sería necesario aumentar la energía de excitación del fotón incidente, o partir del pozo del estado  $^1A'$  del OHF.

### 5.5.3. Comparación con el experimento

Una vez que hemos obtenido independientemente los espectros para estos estados triplete y singlete en dos dimensiones, es necesario realizar un promediado sobre todos los estados electrónicos finales para poder comparar con el espectro experimental [4]. De acuerdo con los elementos de la matriz de transición y la multiplicidad, Ec.(5.8), se obtiene el espectro de la Fig.5.15.

La comparación de los espectros experimental [4] y calculado es muy satisfactoria. Así, las bandas A-F experimentales se obtienen teóricamente, con buena reproducción de posición e intensidad. Dentro de ellas, las que van de A a D corresponden a estados vibracionales del HF con  $v = 0, 1, 2$  y  $3$ , respectivamente, en los tres estados tripletes  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$ . Al comparar también con los resultados obtenidos por Dixon y Tachikawa [10], se observa que la banda A no aparece en su espectro calculado. Esto es debido a que ellos consideraron sólo el estado  $^3\Pi$ , con lo cual se puede asignar dicha banda al estado  $^3\Sigma^-$ . La banda D se modifica cuando se abre el canal  $\text{OH}(v=0)+\text{F}$ , lo cual no se reproduce adecuadamente en el modelo en dos dimensiones. La banda E proviene de un pico del estado  $^3\Pi$ , pero aparece más estrecho e intenso que en espectro experimental. Como se verá a continuación, en las simulaciones en tres dimensiones, estas estructuras se modi-

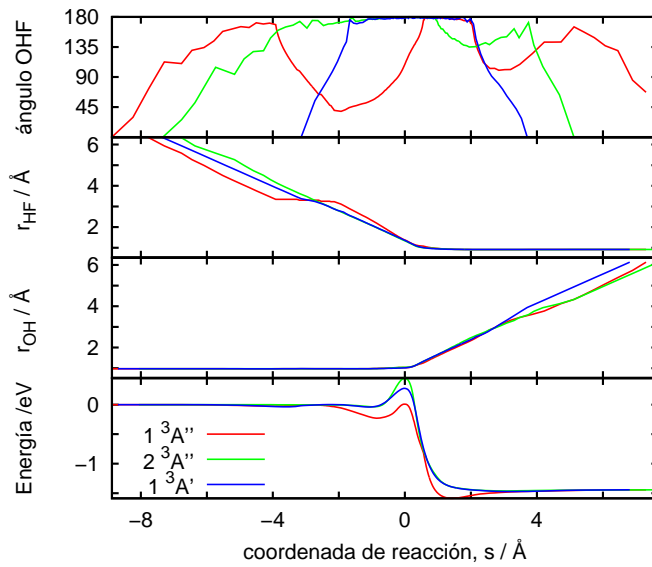


**Figura 5.15:** Espectro de *photodetachment* obtenido después del promediado sobre todos los estados electrónicos finales. El experimental con el que se compara es de Bradforth *et al* [4].

fican, ensanchándose y reduciendo su intensidad, acercándose así más al resultado experimental. El pico F tiene contribuciones de todos los estados electrónicos, y no se puede asignar a uno en concreto. Las bandas G y H, que no aparecen en el espectro experimental, provienen de estados singlete, y como ya se ha comentado, podrían medirse usando láseres de excitación con longitudes de onda más cortas. Con estas simulaciones podemos asignar semicuantitativamente todas las estructuras del espectro, y concluimos que todos los estados electrónicos contribuyen al él. Sin embargo, a la energía del experimento [4], la parte más importante del espectro corresponde a los tripletes, que son los que vamos a tomar para la simulación en tres dimensiones que presentaremos a continuación.

## 5.6. Cálculo en tres dimensiones de superficies

### tripleto



**Figura 5.16:** Panel inferior: MEPs para los estados tripletes del OHF; los otros paneles representan la variación de las coordenadas internas a lo largo de la coordenada de reacción.

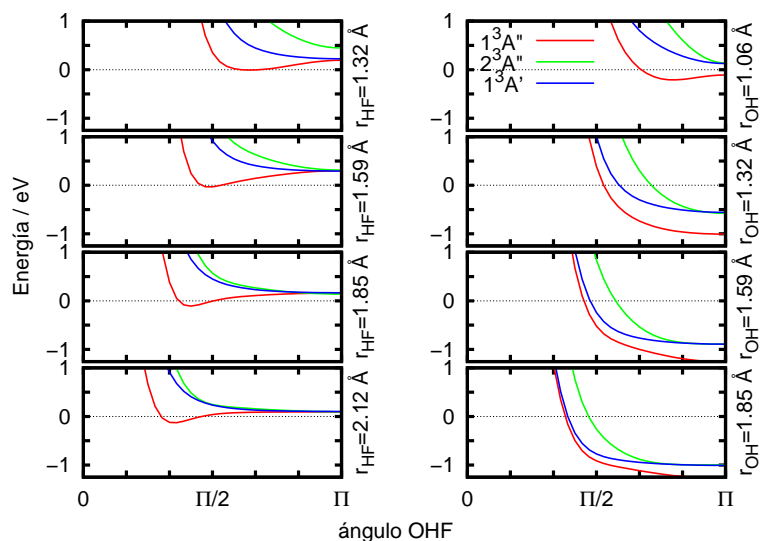
Las simulaciones en dos dimensiones realizadas para SEP singlete y tripleto han puesto de manifiesto la necesidad de realizar un modelo tridimensional para lograr una mejor descripción del espectro de *photodetachment*. Nos vamos a centrar en los estados que correlacionan con la asíntota de menor energía: los tripletes entre  $\text{OH}(^2\Pi)+\text{F}(^2P)$  y  $\text{HF}(^1\Sigma^+)+\text{O}(^3P)$ . Estos estados, los de menor energía, son los responsables del espectro para energías cinéticas del electrón por encima de 0.5 eV.

Los cálculos de las superficies en tres dimensiones<sup>1</sup> se llevaron a cabo en simetría  $C_s$ , de esta manera se obtienen dos estados  $^3A''$  (fundamental y excitado) y uno  $^3A'$ . La topología de las SEP adiabáticas para estos tres estados, se

<sup>1</sup>Estos estados [156, 157] han sido obtenidos por Susana Gómez Carrasco, como parte de su Tesis Doctoral, en colaboración con el presente trabajo de Tesis.



representa en la Fig.5.16. Si nos fijamos en el estado de transición para cada uno de los tripletes, vemos que el que tiene menor energía en el punto de silla es el del triplete fundamental  $1^3A''$ , siendo su estructura plegada; en cambio, para los otros dos, la estructura del estado de transición es lineal. El  $1^3A''$ , además, tiene otra característica que lo diferencia de los dos estados excitados: posee dos pozos, uno en el canal de reactivos y otro en el de productos, que están relacionados con las resonancias que se observan en el espectro, como se verá más adelante.



**Figura 5.17:** Energía potencial en función del ángulo OHF para varias distancias a lo largo del camino de mínima energía de los tripletes del OHF. En los paneles de la izquierda se mantiene fija  $r_{OH}=1.06 \text{ \AA}$  y varía  $r_{HF}$ , y en los de la derecha  $r_{HF}=1.06 \text{ \AA}$  y varía  $r_{OH}$ .

Si analizamos el estado  $1^3A''$ , en su configuración colineal, Fig.5.9, puede verse que los pozos corresponden al estado  $^3\Sigma^-$ , mientras que el punto de silla es del estado  $^3\Pi$ . Luego las resonancias HLH y la dinámica de reacción tiene lugar por movimientos sobre las dos intersecciones cónicas cuyo *fillo* se representa en la Fig.5.8. En el caso de los otros dos estados adiabáticos,  $2^3A''$  y  $1^3A'$ , la configuración es lineal en la región del estado de transición, y no presentan pozos. La interacción entre los dos estados  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$  se produce cuando el sistema se

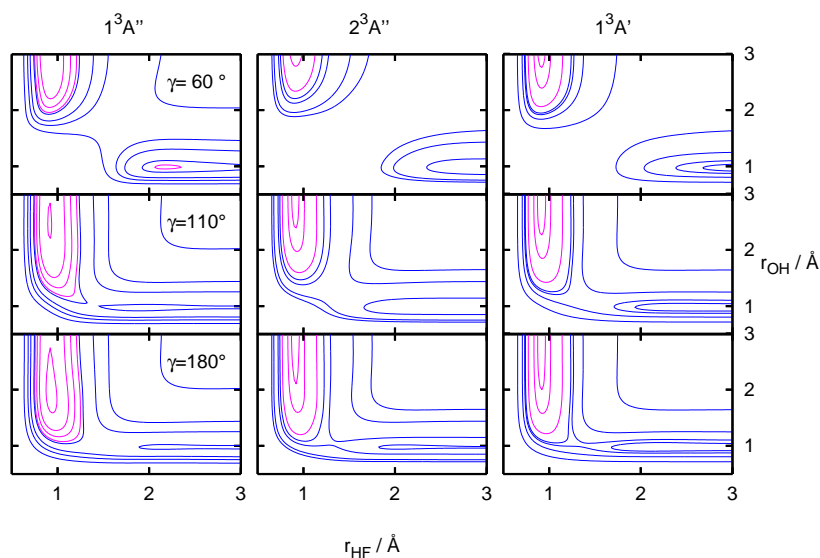
pliega, dando lugar entonces a tres estados adiabáticos a través de un mecanismo vibrónico  $\Sigma - \Pi$  [158], con un pozo para configuraciones plegadas en el estado fundamental. Este efecto puede verse claramente en la Fig.5.17, donde se representa la dependencia de las SEPs de los tres estados adiabáticos con el ángulo, para diferentes distancias, a lo largo del camino de mínima energía.

	$1^3A''$	$2^3A''$	$1^3A'$
Reactivos			
$r_{OH}$	0.9735	0.9735	0.9735
$\omega$	3723	—	—
$V$	0.000	0.000	0.000
Productos			
$r_{HF}$	0.9166	0.9166	0.9166
$\omega$	4170	—	—
$V$	-1.443	-1.443	-1.443
Estado de transición			
$r_{OH}$	1.0270	1.0426	1.016
$r_{HF}$	1.3753	1.3357	1.365
$\gamma$	109.6	180.0	180.0
$\omega_v$	1425 <i>i</i>	2221 <i>i</i>	964 <i>i</i>
$\omega_n$	2536	810	1464
$\omega_b$	336	1062	505
$V$	0.007	—	0.276

**Tabla 5.3:** Geometrías y energías para los estados  $1^3A''$ ,  $2^3A''$  y  $1^3A'$  del OHF, en configuraciones de reactivos, productos y estados de transición [5]. La notación  $(v, n, b)$  corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del HF, OH y para el movimiento angular O–H–F, respectivamente. Las distancias se dan en Å, los ángulos  $\gamma(\text{O-H-F})$  en grados, las frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$  y las energías ( $V$ ) en eV.

Las dos intersecciones cónicas aparecen en  $r_{OH} \approx 1.$ ,  $r_{HF} \approx 1.59$  Å, y  $r_{OH} \approx 1.05$ ,  $r_{HF} \approx 1.2$  Å, antes y después del punto silla, respectivamente. Se puede ver en la Fig.5.17 que para las geometrías colineales (ángulo OHF =  $\Pi$ ) correspondientes a los canales de reactivos y de productos (paneles inferiores izquierdo y derecho, respectivamente), los estados que aparecen degenerados son el  $2^3A''$  y  $1^3A'$ . En cambio, en la zona del estado de transición (panel superior izquierdo),

son degenerados los dos  $^3A''$ . A medida que el sistema se dobla, se rompen estas degeneraciones, y debido al efecto vibrónico  $\Sigma - \Pi$ , el estado  $2^3A''$  es *empujado* hacia energías mayores.



**Figura 5.18:** Líneas de contorno para las SEP calculadas [5] para los estados triplete del OHF,  $1^3A''$ ,  $2^3A''$  y  $1^3A'$ . Los contornos corresponden a  $-1,5, -1, -0,6, -2, 0, 1, 2, 4$  eV en el caso del  $1^3A''$ ,  $-1,4, -1,2, -0,5, 0, .47, 2, 3$  eV para el  $2^3A''$ , y  $-1,4, -1,2, -0,5, 0,1, 0,3, 1,3$  eV en el  $1^3A'$  (los valores positivos/negativos se representan en azul/rosa).

Estos acoplamientos permiten descubrir las características de las superficies adiabáticas que se resumen en los puntos estacionarios de la Tabla 5.3, mientras que en la Fig.5.18 se muestran unos cortes bidimensionales. A continuación se describe la dinámica de las superficies adiabáticas, para más tarde compararla con la dinámica no adiabática en una representación diabática.

<b>no. ángulos</b>	100	
$\Delta t$	1 fs	
$t_{final}$	4 ps	
	$r_{HF}$	$R_{O-HF}$
<b>no. puntos</b>	160	384
$r_{ini} / \text{Å}$	0.4	0.5
$r_{fin} / \text{Å}$	9.0	15.0
$\alpha_{abs} / \text{Å}^{-2}$	0.5	0.5
$x_{abs} / \text{Å}$	6.0	10.0

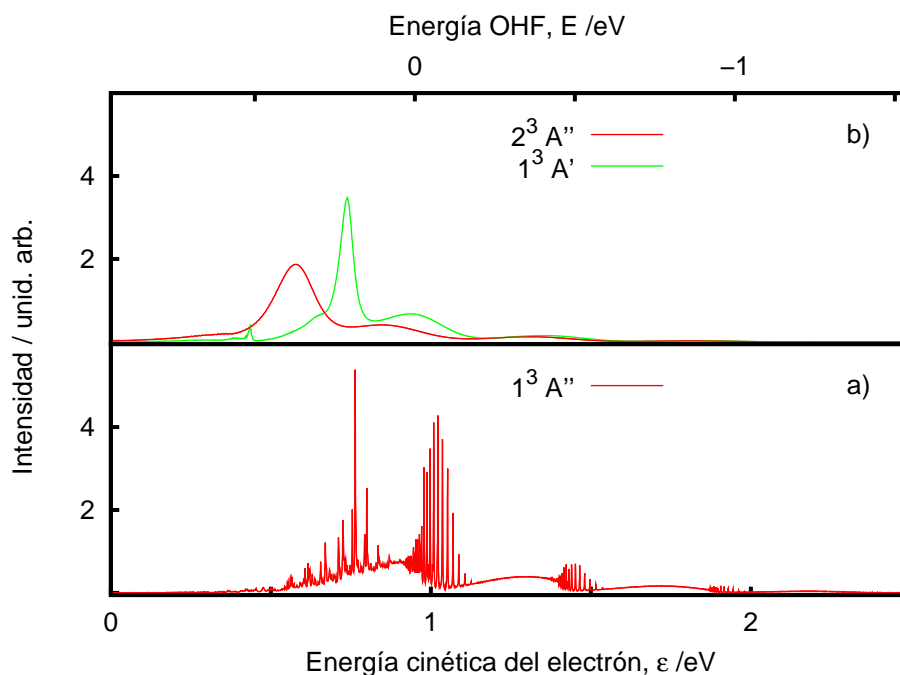
**Tabla 5.4:** Datos de la propagación con paquetes de onda.

## 5.7. Dinámica en tres dimensiones de superficies triplete

Dentro de los cálculos de paquetes de onda en tres dimensiones, se llevaron a cabo propagaciones del estado ligado inicial sobre las SEP  $1^3A''$ ,  $2^3A''$  y  $1^3A'$ , que corresponde a estados  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$ , en geometría colineal, como ya se ha discutido. Los parámetros de la propagación se resumen en la Tabla 5.4.

Un análisis detallado de la estructura del espectro del triplete fundamental  $1^3A''$  se dará en la Sección 5.7.1. Los aspectos más relevantes son las resonancias y su origen; en particular, las que están por encima del umbral de la disociación  $OH+F$  son debidas, como se verá, al movimiento del átomo ligero H entre los dos átomos pesados O y F, lo que se conoce como resonancias HLH. En su oscilación, el H explora la región del estado de transición, y en colisiones  $OH+F$  a energías bajas, estas resonancias median la reacción, como también mostraremos comparando con cálculos de colisiones reactivas.

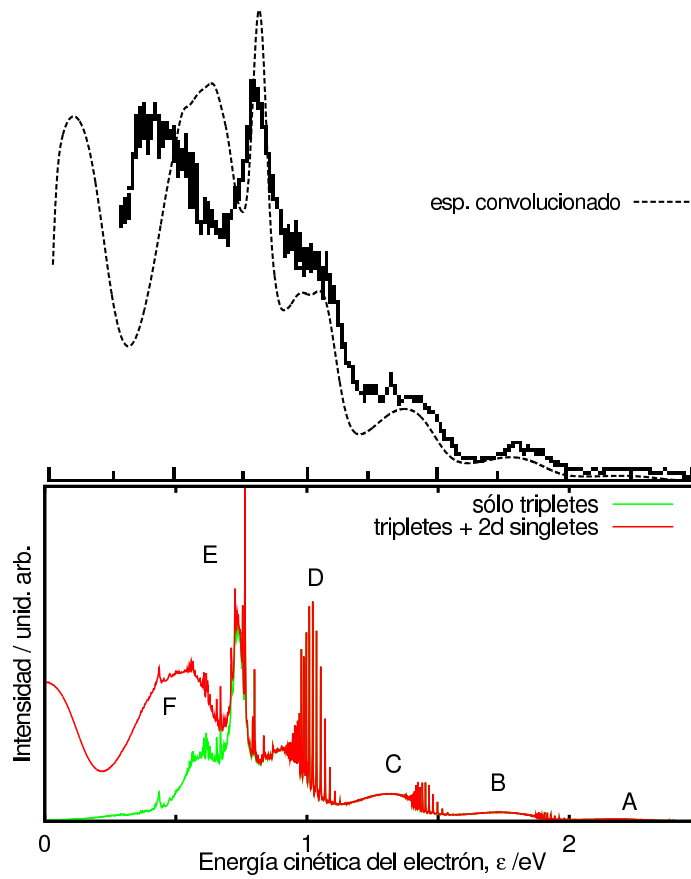
Los espectros correspondientes a los dos estados excitados,  $2^3A''$  y  $1^3A'$  no presentan resonancias, como puede verse en la Fig.5.19.b), y sí una estructura de bandas, debida a los diferentes estados vibracionales del HF, como ya se ha discutido anteriormente, y se discutirá detalladamente más adelante. Hay que



**Figura 5.19:** Espectro de *photodetachment* para los estados electrónicos tripletes del OHF que correlacionan con  $\text{HF}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^3P)$ , en función de la energía cinética del electrón y de la energía interna del OHF (escalas inferior y superior, respectivamente). En el panel a) para  $1^3A'$  y  $2^3A''$  y en el b) para  $1^3A''$

tener en cuenta que estos dos estados adiabáticos tienen configuración colineal en el estado de transición, y no presentan pozos, Fig.5.16, a diferencia de lo que pasa con el estado  $1^3A''$ , con configuración plegada para el estado de transición y pozos en los canales de reactivos y productos. Se ve claramente que el espectro para este estado, Fig.5.19.a), presenta resonancias, asociadas a los pozos. Si comparamos estos espectros adiabáticos en tres dimensiones, Fig.5.19, con los obtenidos para los tripletes en configuración colineal, Fig.5.12, se encuentra cierta similitud entre el espectro de  $1^3A''$  y el de  $^3\Sigma^-$ , mientras que los otros dos tripletes excitados,  $2^3A''$  y  $1^3A'$ , se relacionan con el  $^3\Pi$ . La mayor diferencia proviene de la zona de energías cinéticas del electrón por debajo de 0.5 eV.

Si volvemos a la Fig.5.8, podemos ver que inicialmente el paquete de ondas



**Figura 5.20:** Espectros de *photodetachment* obtenidos a partir de todos los estados electrónicos finales tripletes (en rojo), y a partir de estos con la contribución de los singletes en 2D (en verde). En la parte superior se muestra el espectro experimental de Bradforth *et al* [4] (línea negra continua) y el convolucionado (línea negra discontinua).

se sitúa en la región del punto de silla. Por lo tanto, la fuerza del oscilador de los estados  $2^3A''$  y  $1^3A'$  corresponde a la del estado  $^3\Pi$ , mientras que la del estado  $1^3A''$  coincide con la del estado  $^3\Sigma^-$ . Para comparar con el espectro experimental [4] es necesario promediar sobre los tres tripletes, usando los momentos dipolares de transición de la Tabla 5.1, de acuerdo con la Ec.(5.8). El espectro así obtenido se muestra en el panel inferior de la Fig.5.20. Para mejorar aún más la comparación, se han tenido en cuenta también las contribuciones de los estados singlete calculados en configuración colineal, y el espectro se muestra conjuntamente con el de los tripletes tridimensionales en la Fig.5.20. Al comparar con el espectro experimental [4] se observa que las resonancias que aparecen en el espectro calculado son bastante más estrechas, lo cual es debido al promediado rotacional, que *borra* estas estructuras finas en el experimento, y a la baja resolución de energía experimental (pues se detectan electrones que viajan rápidamente, y para obtener una alta resolución se requerirían aparatos de tiempo de vuelo muy grande). Para reproducir también este efecto, el espectro total calculado se ha convolucionado utilizando una función Gaussiana,  $e^{-E^2/\Gamma^2}$ ,  $\Gamma=22$  meV, y se representa en la Fig.5.20 junto al espectro experimental.

El acuerdo en la secuencia de bandas, así como en posición e intensidad, es muy bueno hasta el pico E. El pico F, sin embargo, no está situado correctamente, ya que proviene mayormente de los estados singlete, que se restringen a simulación colineal: si se incluyera la energía angular de punto cero, el espectro se desplazaría a energía OHF mayores, y por lo tanto a energías cinéticas del electrón menores. Para mejorar la simulación de este pico, sería necesario realizar simulaciones tridimensionales con los estados singlete.

Es importante señalar que en las simulaciones realizadas, ha habido un único parámetro ajustado: como no hemos calculado la energía de disociación del  $\text{OHF}^-$ , la relación entre la energía cinética del electrón,  $\epsilon$ , y la energía total del sistema neutro OHF,  $E$ , se ha ajustado como  $\epsilon = \hbar\omega + E_{\text{OHF}^-} - E = 0.95 - E$  (en eV). Cuando, con este parámetro energético optimizado, 0.95 eV, y un simple cálculo

aritmético se ha deducido la energía de disociación para  $\text{OHF}^-(^2\Pi) \rightarrow \text{F}^-(^1S) + \text{OH}(^2\Pi)$  se encuentra:  $D_0 = h\nu - E_A(\text{F}) - 0.95 = 5.825 - 3.399 - 0.95 = 1.48$  eV, en excelente acuerdo con el valor (1.476 eV) obtenido a partir de los cálculos *ab initio* de Ref. [4]. Esta concordancia es un argumento adicional a favor de la calidad de los cálculos presentados en esta Memoria.

### 5.7.1. Asignación de bandas del espectro de la SEP $^3A''$

Para analizar en profundidad la naturaleza de las estructuras que presentan los espectros obtenidos, vamos a centrarnos en el estado  $1^3A''$ . Cuando el paquete inicial se sitúa *verticalmente* sobre la superficie neutra del OHF, en su estado fundamental  $^3A''$ , se observa que está localizado en la región correspondiente al estado de transición, como puede verse en la Fig.5.21.

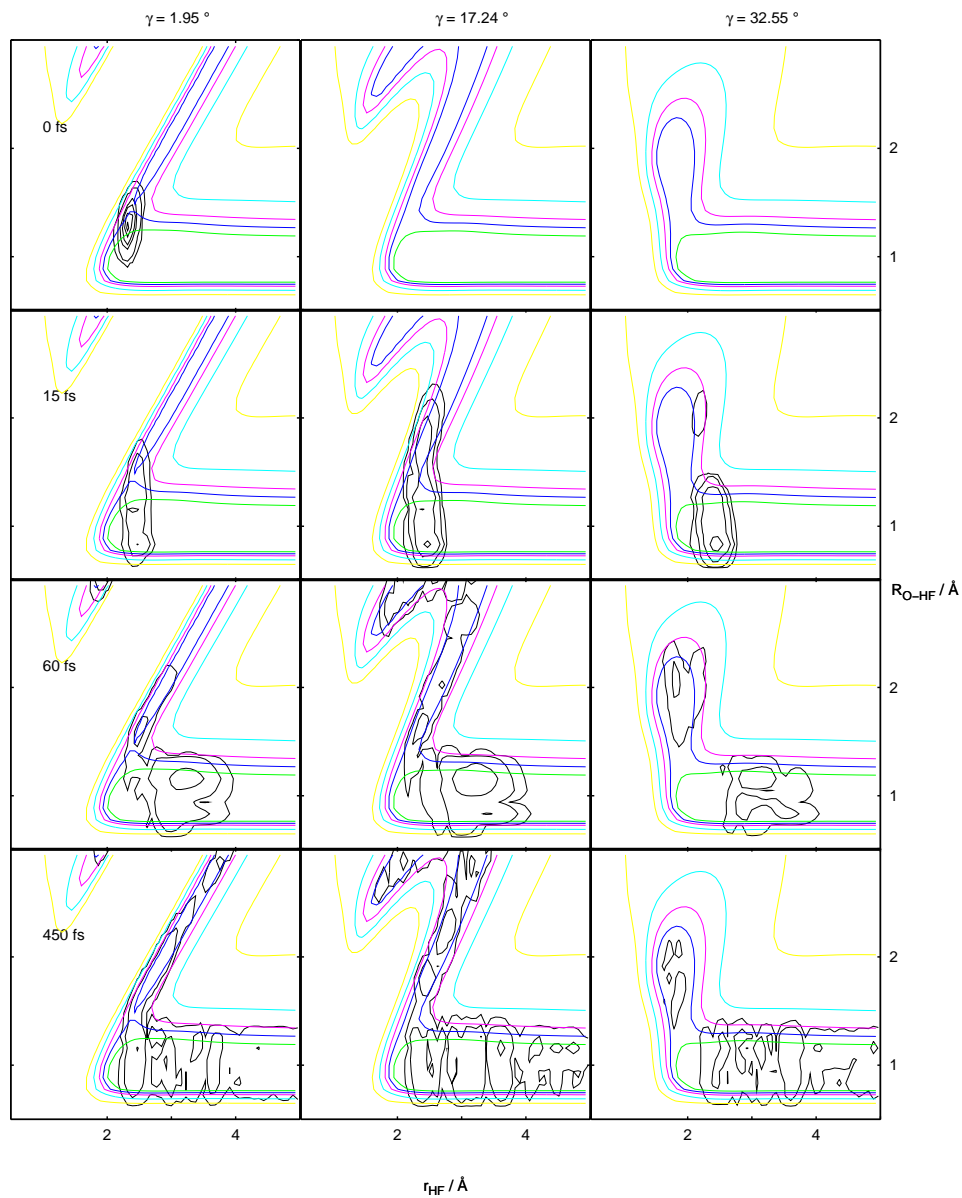
A medida que la propagación del paquete inicial tiene lugar, la mayor parte de la densidad de aleja rápidamente de la zona del estado de transición, principalmente por el canal de productos  $\text{HF} + \text{O}$ , oscilando en la coordenada HF, como manifestación de la superposición de las distintas bandas vibracionales discutidas antes. Sin embargo, hay una porción del paquete de ondas que se queda *atrapada* en este canal en la región del pozo de van der Waals, de unos 0.25 eV de profundidad, produciendo así una serie de resonancias que se manifiestan en el espectro. Este pozo en el canal de productos es debido al enlace de hidrógeno, que estabiliza los complejos  $\text{OH}\cdot\text{F}$  y  $\text{FH}\cdot\text{O}$  [159]. Una vez que la propagación ha concluido (en nuestro estudio se llegó hasta un tiempo de 4 ps) se obtiene la función de correlación  $C(t)$  de la Fig.5.22 (se ha representado sólo hasta 1.5 ps), que mediante una transformada de Fourier, según la ecuación

$$\sigma(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} C(t) \quad (5.10)$$

nos da la sección eficaz parcial de la Fig.5.23.

Claramente se puede observar que la estructura del espectro, Fig.5.23, es una





**Figura 5.21:** En negro, curvas de contorno de la densidad del paquete de ondas para diferentes tiempos y ángulos. Los contornos de potencial, en color, corresponden a energías de 3.5, 1.5, 0.5, 0, y -0.5 eV respecto a  $\text{OH}(v=0)+\text{F}$ .

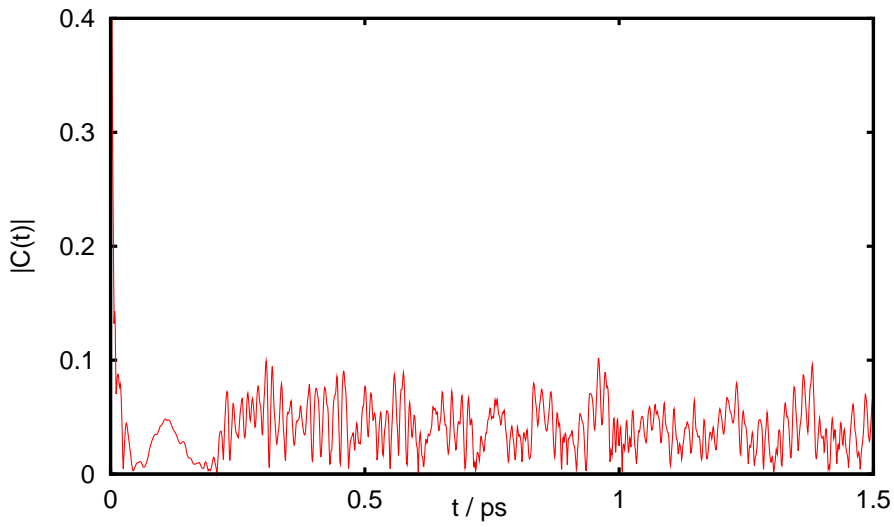


Figura 5.22: Función de correlación.

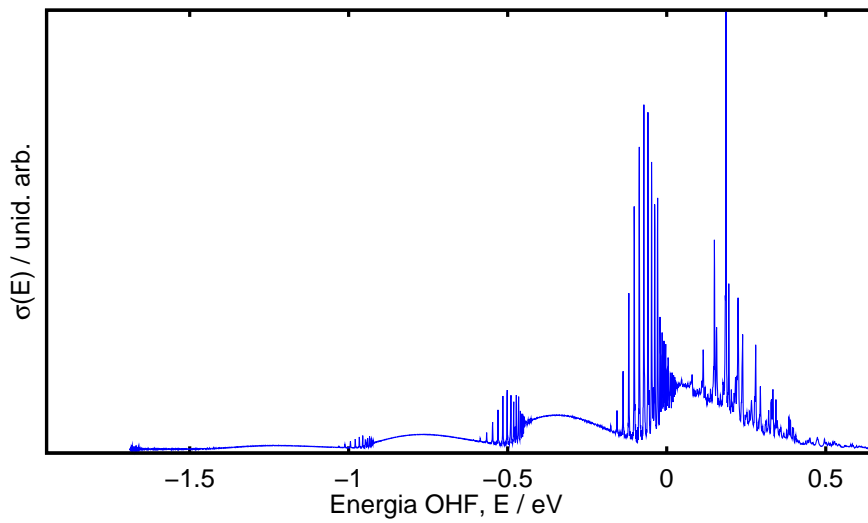


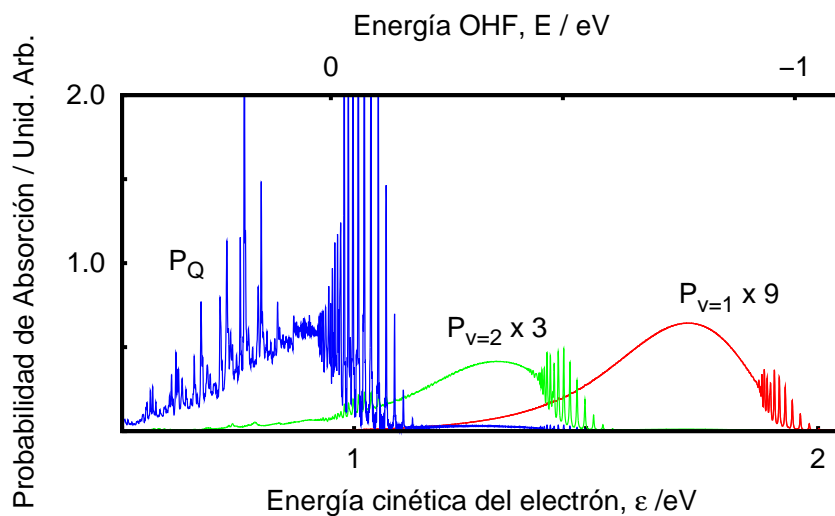
Figura 5.23: Sección eficaz parcial obtenida a partir de la función de correlación de la Fig.5.22.

secuencia de bandas, de diferente intensidad, que se atribuyeron en trabajos previos de otros autores [4, 10] a los diferentes estados vibracionales del fragmento HF. Sin embargo, algo que diferencia nuestros resultados de las modelizaciones anteriores (realizadas sólo en dos dimensiones) es la presencia de resonancias estrechas en el espectro calculado. Estas tampoco se observan en el espectro experimental, y esto puede ser debido, como ya se ha comentado, a la baja resolución en energía. Las estructuras que aparecen a energías del OHF altas, como ya se ha visto, corresponden a absorción a diferentes estados electrónicos finales excitados, no sólo el  $1^3A''$ . Sin embargo, para energías bajas, el estado fundamental contribuye al espectro mayoritariamente, y sólo participan con él los otros dos estados triplete, que tienen caminos de mínima energía similares. La absorción al estado  $^3A''$  presenta entonces una secuencia de bandas de diferente intensidad, cuya separación energética se corresponde adecuadamente con las obtenidas experimentalmente [4]. El modelo simplificado utilizado para interpretar el espectro bidimensional en el Apartado 5.5 explica sencillamente la secuencia de intensidades progresiva de dicho espectro. Ahora, analizaremos el cálculo en tres dimensiones para comprobar la validez del modelo, y asignar las resonancias.

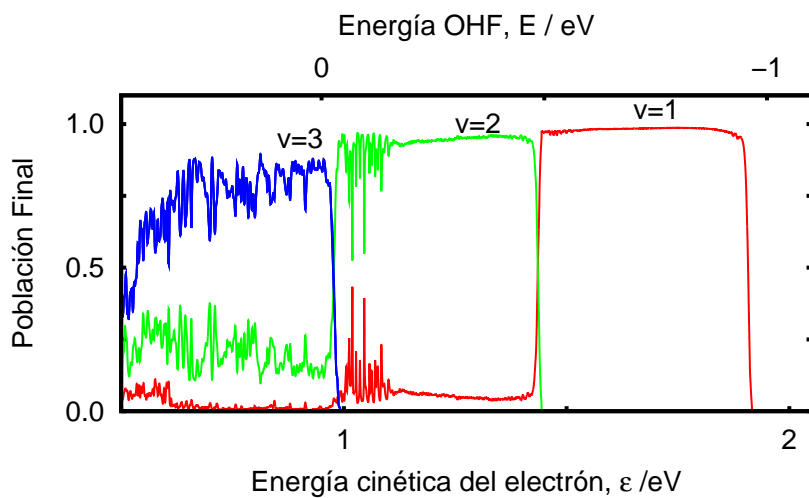
### Asignación de bandas

Para verificar las asignaciones previas [4, 10] de las bandas del espectro a los niveles vibracionales del HF, se han llevado a cabo dos tipos de cálculos. Por una parte, el paquete de ondas inicial se ha proyectado en los diferentes estados vibracionales del HF, y por otra parte, se ha calculado la distribución final de estados vibracionales.

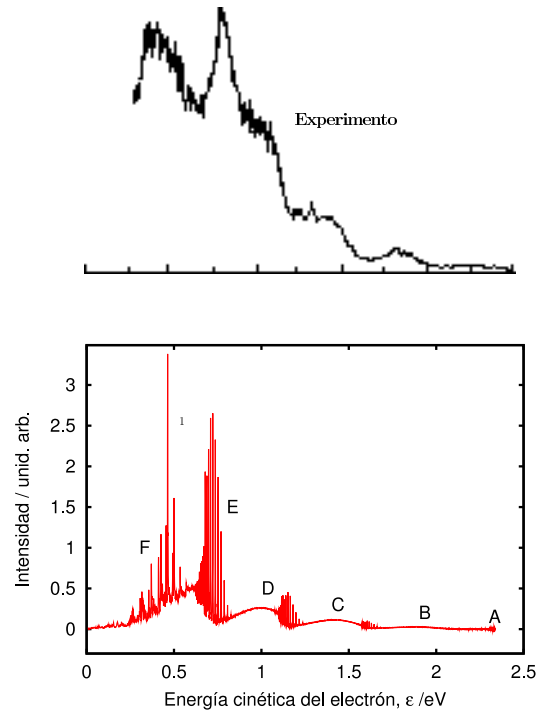
Para el primer análisis se han utilizado operadores de proyección aproximados [160], que, aplicados al paquete de ondas inicial, lo dividen en varias porciones.



**Figura 5.24:** Probabilidades de absorción obtenidas para las diferentes porciones de paquete de onda.



**Figura 5.25:** Distribución vibracional final de  $\text{HF}(v)$ .



**Figura 5.26:** Comparación del espectro experimental, en el panel superior de la Ref.[4], con el obtenido en cálculos de dinámica en tres dimensiones para la superficie  $1^3A''$ .

Estos operadores de proyección se definen como

$$P = \sum_{v=0}^2 P_v \quad ; \quad Q = 1 - P, \quad (5.11)$$

con

$$P_v = \sum_j \sum_{\Omega} |F_{vj\Omega}\rangle \langle F_{vj\Omega}|, \quad (5.12)$$

y

$$F_{vj\Omega} = \frac{\varphi_{vj}(r)}{r} Y_{j\Omega}(\gamma, 0) W_{M\Omega}^{J\epsilon}(\phi, \theta, \chi). \quad (5.13)$$

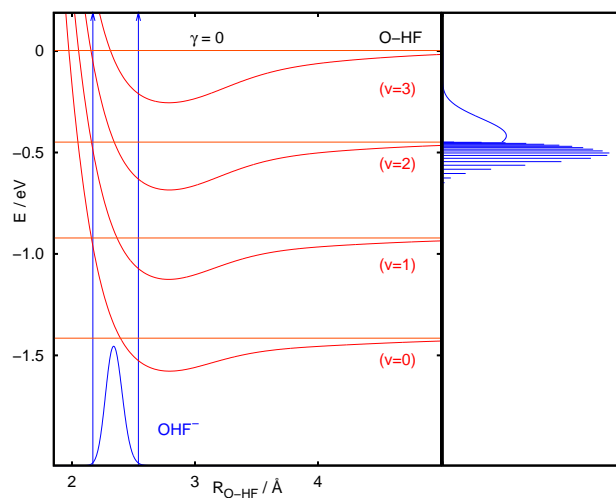
Aquí se han hecho cálculos independientes para  $P_v$ ,  $v = 0, 1, 2$ , y  $Q$ . En la Fig.5.24 se presentan los espectros indendientes para cada porción de paquete

inicial. El procedimiento es aproximado, a menos que las distintas porciones de paquete de ondas correspondan a ventanas energéticas diferentes del espectro, porque al construirse el espectro independientemente para cada propagación, algunos términos de interferencias se pierden. Es por ello que la suma de todos los espectros obtenidos independientemente no da exactamente el espectro de la Fig.5.23, aunque sí lo reproduce de modo cualitativo. Esto nos sirve para corroborar las asignaciones previas [4, 10], y establecer el origen de cada banda del espectro. Según las etiquetas en la Fig.5.26, la banda A correspondería a  $\text{HF}(v=0)$ , la B a  $\text{HF}(v=1)$ , etc.

Por otro lado, se ha empleado el método de Balint-Kurti *et al* [161] (ver también la Ref. [162]) para analizar la distribución del estado vibracional final en la propagación del paquete de onda completo. Como puede observarse en la Fig.5.25, para bajas energías hay siempre un canal vibracional dominante. De este modo, para las bandas casi continuas, se puede considerar que la disociación es un proceso directo, mientras que para los picos asociados a resonancias estrechas, se trataría más bien de predisociación vibracional. La comparación de las Fig.5.24 y 5.25 pone de manifiesto la conexión que hay entre el estado vibracional inicial, responsable de la absorción, y el estado vibracional final del HF, obtenido tras la disociación.

Asignar las bandas a niveles vibracionales del HF es razonable mientras el paquete de ondas no explore el canal  $\text{OH}+\text{F}$ . Para energías altas éste no es un canal cerrado, y surge la posibilidad de que haya procesos de relajación vibracional intramolecular (IVR) que darán lugar a distribuciones vibracionales finales mucho más anchas [163]. Cuando el canal  $\text{OH}(v=0)+\text{F}$  está abierto, las resonancias resultan, en efecto, mucho más anchas y aparecen distribuidas en energía de manera errática. A estas energías el ligero átomo H puede oscilar entre los dos átomos pesados, y se pueden detectar las resonancias denominadas HLH.

## Resonancias por debajo del umbral OH+F y comparación con cálculos TICC



**Figura 5.27:** En el panel izquierdo, potenciales promediados vibracionalmente,  $\langle \phi_v | V(R, r, \gamma = 0) | \phi_v \rangle$ , para diferentes niveles vibracionales del HF. En la parte inferior, se representa también la amplitud de la función de onda del estado vibracional fundamental del  $\text{OHF}^-$ . En el panel derecho, el solapamiento entre el estado vibracional inicial del  $\text{OHF}^-$  y las funciones de onda, para el caso  $v = 2$ .

Si analizamos la estructura de cada banda en el espectro de la Fig.5.26, veremos que presenta una zona de picos y otra con una distribución más ancha. Para interpretar esto hemos considerado el potencial unidimensional colineal del OHF neutro, obtenido promediando la SEP con las soluciones vibracionales del HF libre, que presenta un pozo, como se ve en la Fig.5.27. La distancia de equilibrio  $R_e$  es más corta en el  $\text{OHF}^-$  que en el OHF neutro con  $r_e$ , y el paquete inicial solapará tanto con los estados ligados soportados por el pozo como con la solución disociativa, para el canal  $v$ . Para los primeros, los factores de Frank-Condon para la excitación de dichos estados ligados son muy importantes, mientras que la distribución más ancha corresponde a la excitación directa a la solución disociativa correspondiente, como se representa a la derecha de la Fig.5.27 para el caso de  $\text{HF}(v = 2)$ . Estos estados ligados se van a transformar en resonancias al intro-

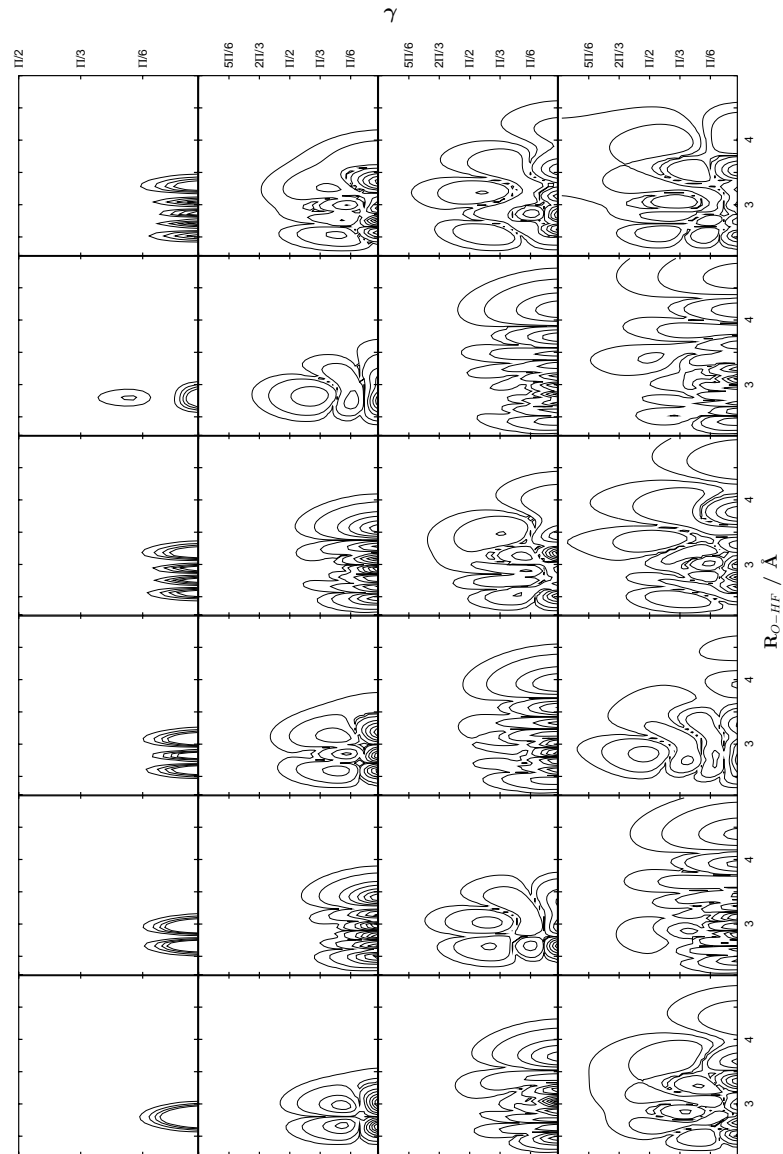
ducir el acoplamiento entre los diferentes canales vibracionales, y las anchuras se deben a una relativamente lenta predisociación vibracional (VP). La distribución continua se ensancha aún más, con lo que los espectros asociados a cada canal vibracional se solaparán unos con otros.

Tanto el pozo del canal  $\text{OH}+\text{F}$  como el del  $\text{OHF}^-$  corresponden a una configuración colineal. Los factores de Frank-Condon favorecen el solapamiento de las resonancias correspondientes a estados cuasiligados sin excitación de flexión. Los niveles cuasiligados correspondientes a  $v=1$  se muestran en la Fig.5.28, y se han obtenido de la misma forma que los estados ligados de la Sección 5.1.2, pero eliminando las funciones  $v=0$  de la base. Estas energías son una buena aproximación a las posición de las resonancias asociadas que se pueden ver en el panel de  $v=1$  de la Fig.5.29, con un un pequeño desplazamiento. Las secuencias de tensión y flexión se diferencian para energías bajas, mientras que para energías mayores están mezcladas.

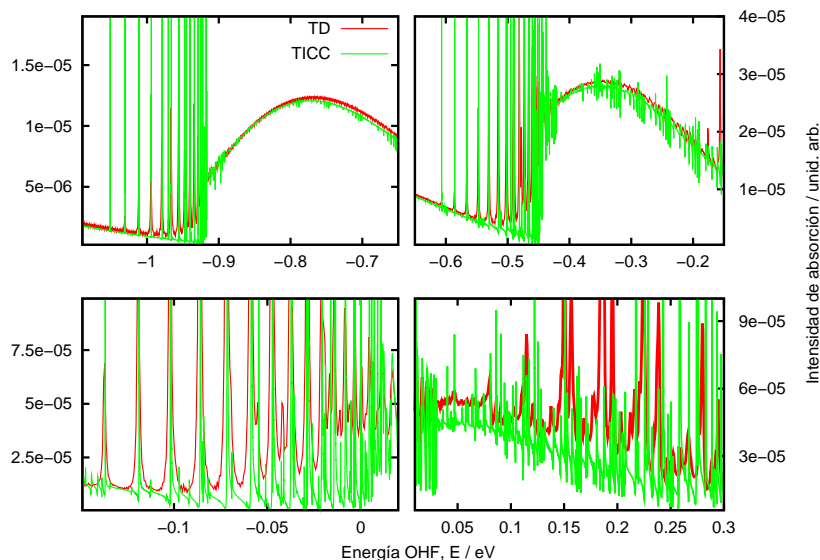
Para energías por debajo de cero, la convergencia de los cálculos con paquetes de onda es difícil, ya que la existencia de resonancias estrechas requiere tiempos de propagación muy largos, mientras que el ancho intervalo de energía que se considera precisa de pasos de tiempo pequeños. Por ello se han llevado a cabo también cálculos TICC (del inglés *time-independent close coupling*), usando para los fragmentos HF bases vibracionales y rotacionales reducidas, ( $v = 0 - 7$ ) y ( $j = 0 - 40$ ). Con este método [164, 165] se puede resolver la estructura resonante del espectro en la zona de energías bajas. El resultado de los cálculos se puede ver en la Fig.5.29, y la discrepancia entre ambos tipos de cálculos se debe a que los resultados TICC son más exactos, mientras que los cálculos de paquetes de onda no están totalmente convergidos.

Sin embargo, la descripción del canal  $\text{OH}+\text{F}$  por parte del método TICC con la base reducida no es adecuada; para esas energías por encima de cero, al ser las resonancias más anchas, el cálculo con paquetes de onda describe correcta-





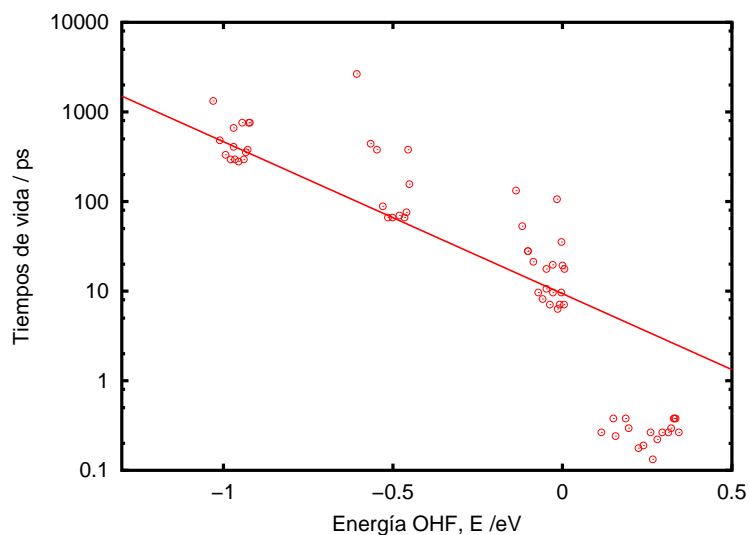
**Figura 5.28:** Líneas de contorno de la densidad de amplitud de los estados cuasiligados, para  $r_e$  fija en la distancia de equilibrio HF, obtenidos para O-HF( $v=1$ ).



**Figura 5.29:** Comparación del espectro calculado con paquetes de onda TD (rojo) y TICC (verde), con una base vibracional limitada. Cada panel corresponde, aproximadamente, a la región de energía de cada banda vibracional, es decir, de izquierda a derecha y de arriba abajo:  $v=0$ , 1, 2, 3, respectivamente.

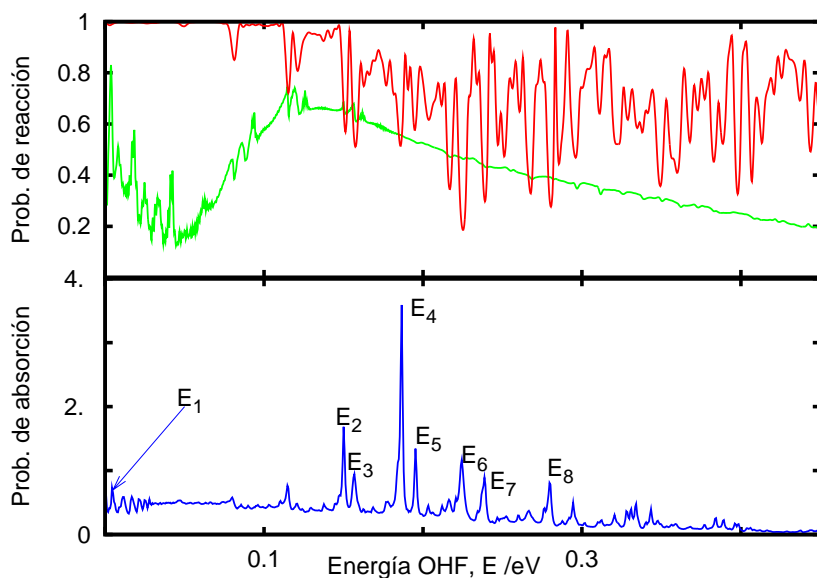
mente este canal de reordenamiento, y se alcanza la convergencia en el tiempo. Por encima de cero, el flujo total hacia reactivos y productos se corresponde perfectamente con el espectro de absorción total obtenido a partir de la función de autocorrelación. Por ello, la divergencia entre los dos tipos de cálculos se puede interpretar como la consideración o no de la apertura del canal  $\text{OH}+\text{F}$ : por un lado, los resultados TICC mantienen la secuencia observada para energías por debajo de cero, mientras que los cálculos con paquetes de onda ponen de manifiesto la desaparición del punto clásico de retorno, Fig.5.13, del potencial del HF en torno a  $v = 3$ , a causa de la apertura del nuevo canal de reordenamiento, ver Fig.5.11.

Si en torno a las resonancias aisladas del espectro calculado con TICC se llevan a cabo ajustes individuales a funciones Lorentzianas, se puede estudiar la



**Figura 5.30:** Tiempos de vida de las resonancias en función de la energía, obtenidos haciendo ajustes individuales a funciones lorentzianas en torno a las resonancias aisladas del espectro calculado con TICC sobre una malla fina de energía.

evolución de los tiempos de vida de las resonancias con la energía, Fig.5.30. Al aumentar la anarmonicidad, los canales vibracionales se aproximan, y la energía cinética para la disociación se reduce, lo que se explica por la llamada *energy gap law* [166], con lo cual, los tiempos de vida disminuirán con la energía. Esta variación es exponencial para las resonancias más bajas, y sin embargo, en torno al umbral de disociación del  $\text{OH}+\text{F}$ , los tiempos de vida se acortan mucho más, y no siguen la tendencia exponencial. La aparición de fenómenos de redistribución vibracional intramolecular (IVR) con la vibración del OH [163], complica aún más la situación. Este cambio en la evolución de los tiempos de vida con la energía puede ser visto también como consecuencia de la apertura de un nuevo canal de reacción.

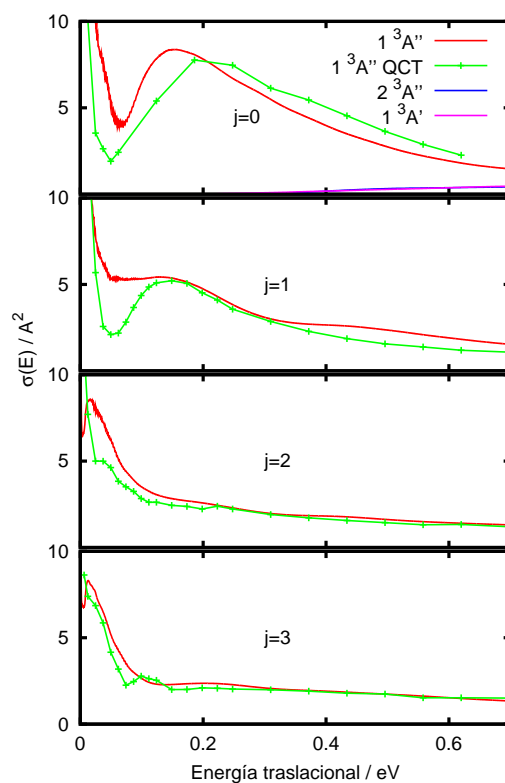


**Figura 5.31:** En el panel superior, comparación entre la probabilidad de formación del HF en el proceso de *photodetachment* (en rojo) y la obtenida en la colisión  $F+OH(v=0, j=0)$  (línea verde) con momento angular total cero. En el panel inferior, espectro de *photodetachment*.

### Resonancias por encima del umbral $OH+F$

Una vez que se abre el canal de reordenamiento que da lugar al producto OH, las anchuras de las resonancias aumentan (reduciéndose consecuentemente los tiempos de vida), como puede verse en la Fig.5.30. Al ser las frecuencias de vibración del OH y el HF similares, los fenómenos de IVR entre ellos son importantes. El hecho de que estas resonancias se sitúen en torno al estado de transición hace que jueguen un papel importante en la dinámica de reacción [159].

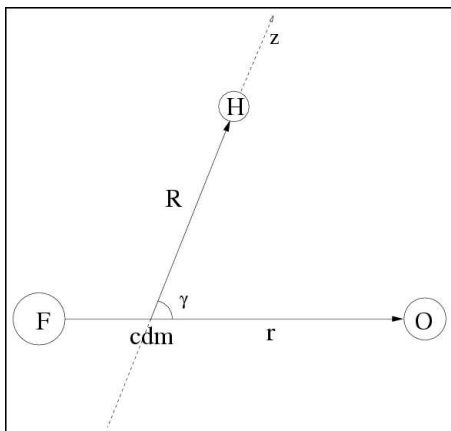
Para analizar las resonancias en esta región, se van a comparar cálculos de colisiones  $F+OH(v=0, j=0)$  a  $J=0$  y de *photodetachment*. Esta comparación entre la probabilidad final del HF y la probabilidad de reacción de las colisiones se presenta en la Fig.5.31.



**Figura 5.32:** Secciones eficaces para la reacción  $\text{OH}(v=0,j)+\text{F}$  obtenidas para diferentes  $j$ s en cada panel. La línea roja corresponde a resultados de paquetes de onda para el estado  $1^3A''$ , mientras que los puntos y línea roja provienen de cálculos cuasiclásicos. Para  $j=0$  se representan también las secciones eficaces para los estados  $2^3A''$  y  $1^3A'$ .

La influencia de las condiciones iniciales se pone de manifiesto en las diferencias que existen entre las dos probabilidades de reacción. Sin embargo, existe una conexión entre las energías de las resonancias del espectro y las probabilidades de reacción, ya que a dichas energías se produce un cambio brusco en ambas probabilidades. Para la colisión existe una especie de energía del punto cero dinámica, de unos 0.125 eV, que puede atribuirse al movimiento de flexión. Por debajo de ella, tanto en el espectro de *photodetachment* como en la probabilidad de reacción colisional, hay una estructura resonante; esta probabilidad colisional va a crecer

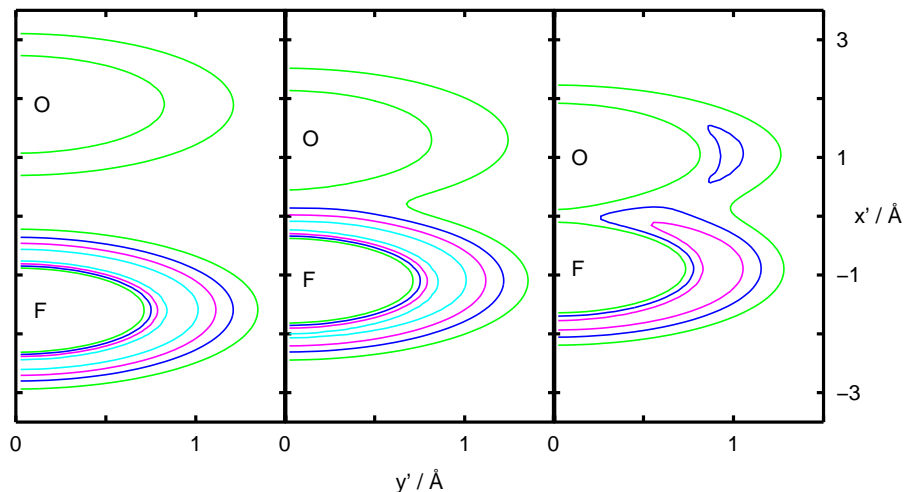
hasta 0.8 en torno a 0.125 eV, y después decrecerá con la energía, como es de esperar en una reacción directa para un proceso exoérgico. Pero a estas energías mayores, la probabilidad de reacción colisional también presenta estructuras resonantes, que pueden verse en el espectro de *photodetachment*. A energías bajas,  $E \leq 0,1$  eV, sin embargo, la reacción está mediada por las resonancias. Aunque las trazas individuales desaparecen, en la sección eficaz, Fig.5.31, aparece un máximo de reacción importante en  $F+OH(v=0, j=0)$ . Este primer máximo desaparece progresivamente al aumentar  $j$ , según se ve en la Fig.5.32. Estas estructuras son inapreciables en la colisión a altas energías, y para las secciones eficaces de reacción desaparecen completamente debido al promediado de ondas parciales. Pero sin embargo, si consideramos cantidades menos promediadas, como la sección eficaz diferencial de "estado-a-estado", este efecto podría mantenerse. El hecho de que estas resonancias aparezcan también en simulaciones clásicas de colisiones  $OH+F$  [159] pone de manifiesto la existencia de órbitas periódicas en la parte superior del punto de silla, que al mediar en la reacción, son de gran interés.



**Figura 5.33:** Nuevas coordenadas de Jacobi. El vector  $\mathbf{r}$  une los átomos de O y F, el vector  $\mathbf{R}$  va desde el centro de masas del FO hasta el H, y el ángulo  $\gamma$  es el que forman ambos vectores.

Es por tanto fundamental la comprensión del movimiento del átomo de hidrógeno (ligero) vibrando entre los dos átomos más pesados (flúor y oxígeno) [21], que

da lugar a las resonancias HLH. Es posible describir adiabáticamente [167, 168] el movimiento rápido del hidrógeno y el lento de los átomos pesados, de modo similar a como se separan los movimientos electrónico y nuclear en la aproximación de Born-Oppenheimer. Puesto que se quieren resaltar los desplazamientos del H entorno a O y F, lo más apropiado es usar unas coordenadas en las que ese movimiento aparezca naturalmente destacado. Esas son las constituidas por un nuevo conjunto de coordenadas de Jacobi, representadas en la Fig.5.33.



**Figura 5.34:** Líneas de contorno de la SEP  $\text{OHF}(^3A'')$ , en función de  $x' = R_{H-OF} \cos \gamma'$  y  $y' = R_{H-OF} \sin \gamma'$ , para tres distancias OF. En el panel de la izquierda,  $r_{OF} = 3.5 \text{ \AA}$ , muy cerca de la disociación, en el panel central,  $r_{OF} = 2.4 \text{ \AA}$ , que es la distancia de equilibrio en el  $\text{OHF}^-$  y en el panel derecho,  $r_{OF} = 1.965 \text{ \AA}$ , correspondiente al punto de silla. Los contornos son  $-1.2$ ,  $-0.5$ ,  $0$  y  $1 \text{ eV}$ , con respecto al umbral  $\text{F} + \text{OH}(v=0)$ .

En ellas se toma  $r_{OF}$  como el vector internuclear FO,  $R_{H-OF}$  el vector que va desde el centro de masas de los dos átomos pesados hasta el átomo de H,  $\gamma$  el ángulo entre estos dos vectores. Vamos a considerar tres situaciones diferentes, tres distancias  $r_{OF}$ : la correspondiente al punto de silla, la del equilibrio en el precursor  $\text{OHF}^-$  y otra cercana a la disociación. Para cada una de estas distancias

$r_{OF}$  analizamos el movimiento del átomo de H, según puede verse en la Fig.5.34. Cuando los dos átomos pesados están separados el uno del otro (panel izquierdo), el átomo de H tiene un movimiento libre de rotación-vibración alrededor de uno u otro. A medida que el F y el O se van acercando, se produce el *salto* del H entre ellos (panel central). El sistema se estabiliza por las resonancias entre las vibraciones HF y OH, para las energías a las que aparecen los estados cuasiligados. Para analizar este tipo de resonancias, en vez de calcular el movimiento del átomo de H para cada distancia  $r_{OF}$ , como hacen Kubach y colaboradores [167, 168, 169], nosotros emplearemos cálculos en tres dimensiones de paquetes de onda. Este método [162, 170, 171] (análisis pseudo-espectral) combina funciones de onda independientes del tiempo, definidas como

$$\Psi_{\Omega}^{JM\epsilon}(r, R, \gamma, E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dt e^{iEt/\hbar} \Phi_{\Omega}^{JM\epsilon}(r, R, \gamma, t) \quad (5.14)$$

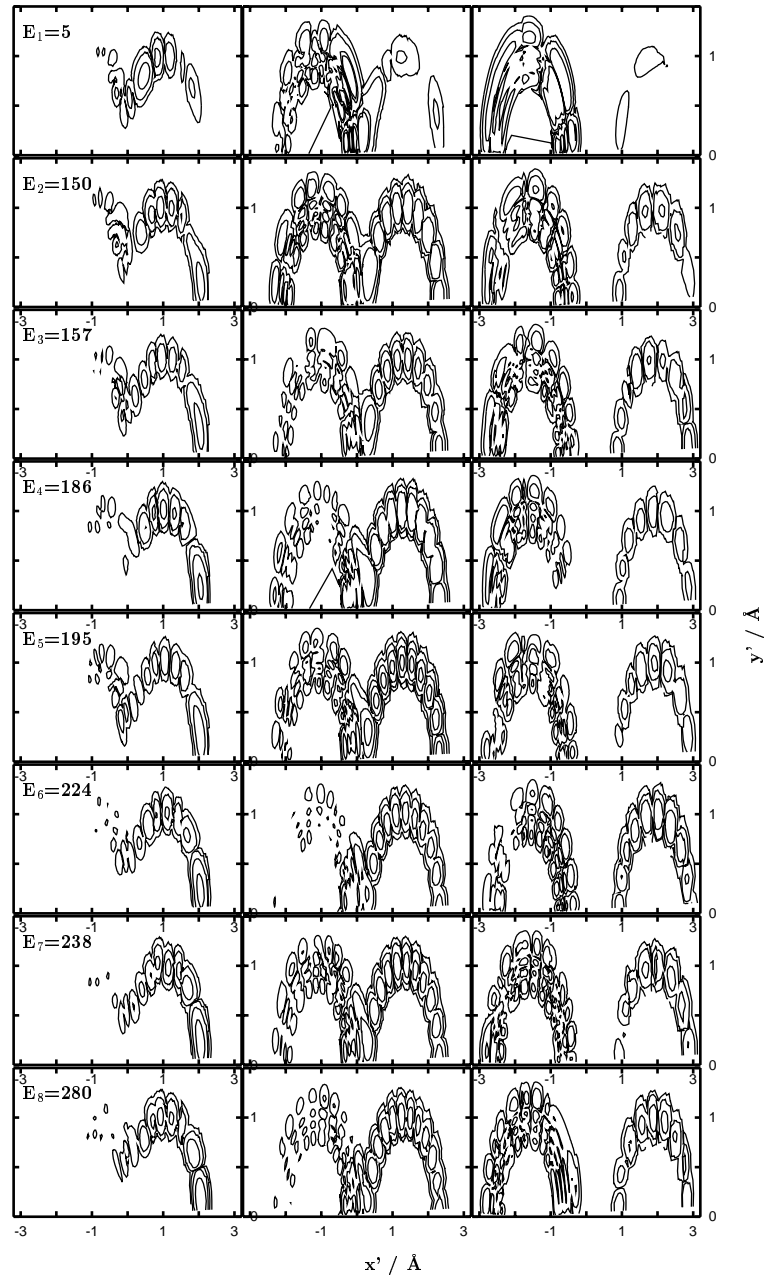
para varias energías totales cercanas a las de la resonancia, con una función peso  $(E - E_n - i\Gamma_n)^{-1} \propto A_n^{\beta*}(E)$ . Esto es equivalente a emplear la expresión

$$\phi_k^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \int_0^{\infty} dt e^{-i(E_k - i\Gamma_k)^* t/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (5.15)$$

donde  $E_k$  son las energías de las resonancias, y  $\Gamma_k$  sus anchuras (se ha usado  $\Gamma_k = 5 \text{ cm}^{-1}$ ). Al terminar la propagación, las funciones cuasiligadas se transforman a las coordenadas  $r_{OF}$  y  $\mathbf{R}_{H-OF}$ . Las líneas de contorno de la probabilidad de densidad así obtenida para alguna de las resonancias pueden verse en la Fig.5.35 (las resonancias que se han tomado son las seleccionadas en el panel inferior de la Fig.5.31).

Mientras los dos átomos pesados están suficientemente separados (panel de la derecha en la Fig.5.35), el átomo de H puede rotar y vibrar casi libremente alrededor de cada uno de ellos, y la asignación de las resonancias es sencilla. Como es de esperar, según la Fig.5.11, casi todas las resonancias corresponden a  $v_{HF} = 3$  y  $v_{OH} = 0$ , e incluso en el panel central ( $r_{OF} = 2.4 \text{ \AA}$ ) se pueden identificar aún los números cuánticos rotacionales asociados a HF u OH. Estos números, para las resonancias elegidas, son casi siempre los mismos, debido probablemente a





**Figura 5.35:** Densidad de probabilidad para varias resonancias HLH en función de  $x' = R_{H-OF} \cos \gamma'$  e  $y' = R_{H-OF} \sin \gamma'$ . La energía de las resonancias viene dada en meV y las distancias en Å. Los paneles de la izquierda corresponden a  $r_{OF} = 1.965$  Å, los centrales a  $r_{OF} = 2.4$  Å y los de la derecha  $r_{OF} = 3.5$  Å.

la energía similar de sus umbrales, y a que las constantes rotacionales asociadas son muy similares. A medida que la distancia entre los dos átomos pesados se va haciendo más pequeña, se produce el solapamiento entre las densidades asociadas a cada diatómica y el movimiento de flexión se constriñe más, hacia OH. Al ser el potencial del HF mucho más repulsivo, si la distribución a distancias cortas tuviera lugar en la región de esta diatómica, el sistema se fragmentaría rápidamente, y se obtendrían órbitas mucho menos estables, asociadas a resonancias más anchas.

## 5.8. Dinámica no adiabática en las intersecciones cónicas

Hasta el momento, hemos comprobado que la simulación del espectro de *photodetachment* es excelente con respecto al experimental [4], pudiéndose atribuir todas las estructuras de manera casi totalmente cuantitativa. Las estructuras resonantes calculadas no aparecen en el espectro experimental, pero eso es debido a la baja resolución experimental para discernir entre energías cinéticas del electrón cercanas. Cabe pensar que hoy en día, con el desarrollo de nuevas técnicas, se podrían detectar.

El interés suscitado por dichas resonancias es que ellas son las responsables de toda la reactividad en colisiones por debajo de 0.1 eV de energía cinética en la superficie fundamental  $1^3A''$ . Como las superficies adiabáticas excitadas tienen una barrera muy elevada, la reactividad debida a esas resonancias es crucial. Además, hemos podido constatar que la constante de velocidad de reacción simulada es demasiado baja, respecto a la experimental [6], como puede verse en la Fig.5.36.

Aunque dichas discrepancias se podrían atribuir a imprecisiones de las superficies adiabáticas de potencial, se puede pensar también en un mecanismo no adiabático que involucre la transición entre estados electrónicos excitados. Dichas

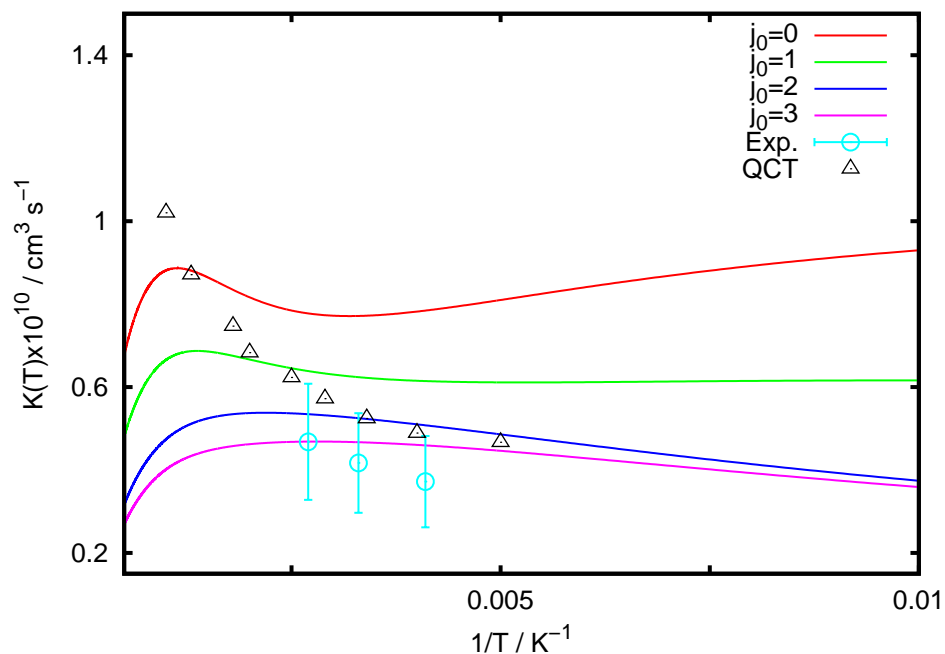
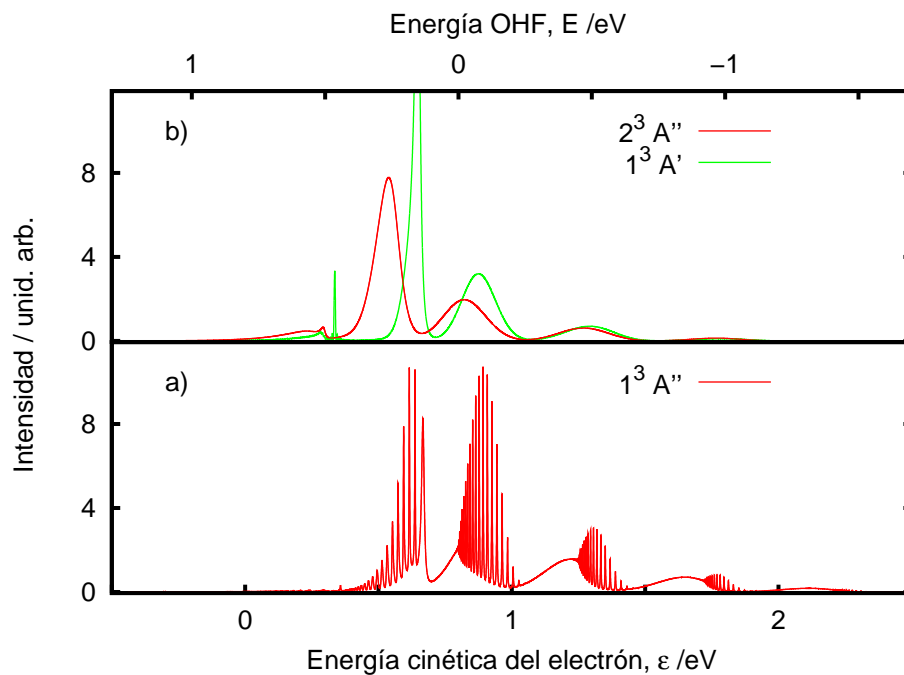


Figura 5.36: Constantes de velocidad para  $\text{OH}(v_0 = 0, j_0) + \text{F}$ .

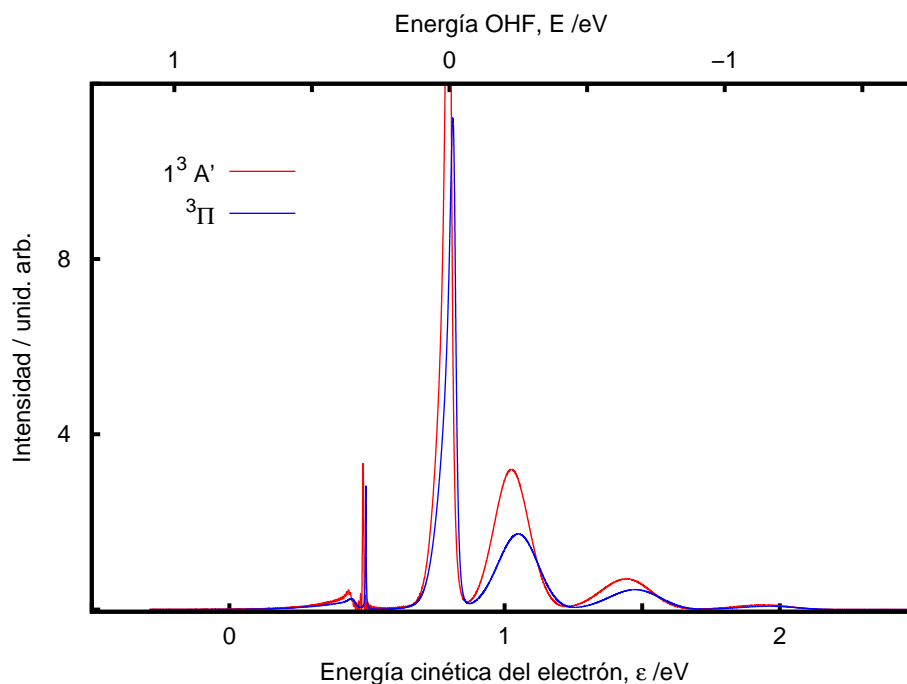
hipótesis se basan en que el paquete de ondas en la colisión tiene que atravesar dos veces el *filo* de las intersecciones cónicas existentes entre las superficies  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$ , Fig.5.8. En cada cruce parte de la probabilidad se puede bifurcar entre los distintos estados electrónicos, como ya se explicaba en la Sección 2.4.4. En el caso de *photodetachment*, el paquete inicial está situado encima de la intersección cónica, ver Fig.5.8, por lo que desde un primer momento cabe esperar que los efectos vibrónicos [158] induzcan importantes transiciones electrónicas. Con lo que, por un lado, la reactividad de las superficies excitadas aumentaría al transferirse alguna probabilidad al fundamental, y por otro, las resonancias podrían ‘repartirse’ entre los tres estados cuasidiabáticos involucrados.

Para estudiar de forma preliminar estos efectos, podemos considerar que los cálculos bidimensionales mostrados en la Fig.5.12 en configuración colineal se han hecho en las superficies diabáticas  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$  del sistema. Sin embargo, si tomamos



**Figura 5.37:** Espectros de *photodetachment* para estados electrónicos triplete obtenidos a partir de las superficies adiabáticas en configuración colineal OHF; abajo para el estado fundamental  $1^3A''$  y arriba para los estados excitados  $2^3A''$  y  $1^3A'$ .

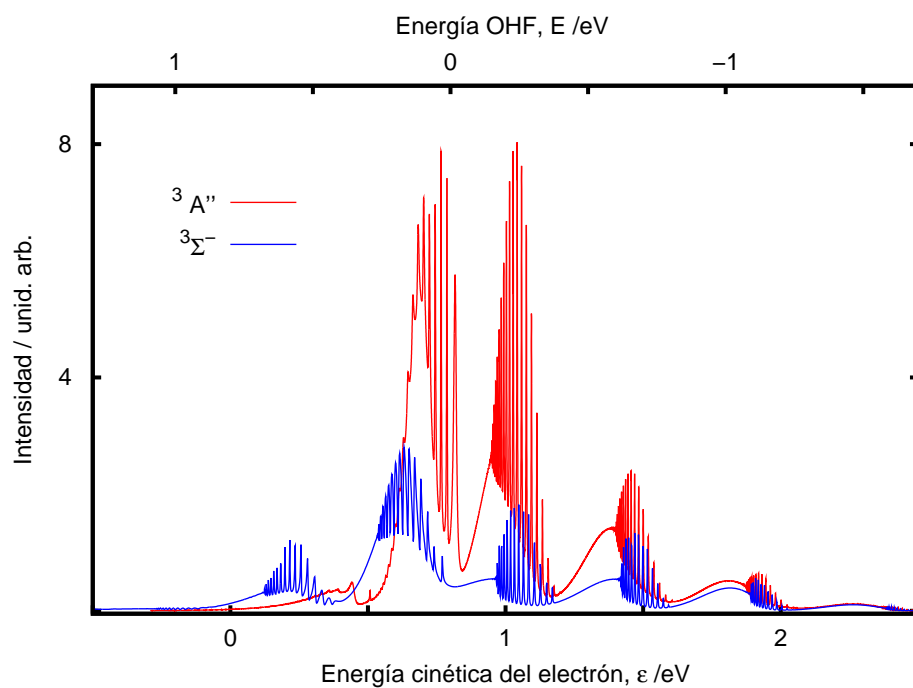
las superficies adiabáticas tridimensionales y las "congelamos" en su configuración colineal, obtenemos una mezcla de los estados diabáticos, de forma que el fundamental tiene la barrera baja (del  $^3\Pi$ ) y los dos pozos (del  $^3\Sigma^-$ ). Los espectros adiabáticos asíobtenidos, Fig.5.37, se pueden comparar con los "diabáticos" de la Fig.5.12. En ambos la geometría es colineal, y al pertenecer a representaciones irreducibles diferentes no hay acoplamiento entre ellos. El espectro de la superficie adiabática  $1^3A'$  tiene gran similitud con el "diabático"  $^3\Pi$ , como puede verse en la Fig.5.38, mientras que para los estados  $^3A''$  hay mayores diferencias. Estos estados adiabáticos corresponden a una mezcla de dos superficies "diabáticas", y por lo tanto, el espectro que se obtiene también es una mezcla de ambos. Cuando se suman los dos espectros "diabáticos", Fig.5.39, se ve que la similitud también



**Figura 5.38:** Comparación del espectro de *photodetachment* del estado  $1^3A'$  obtenido a partir de la superficie adiabática en configuración colineal OHF, y el del estado  $^3\Pi$  en configuración colineal a partir de la superficie diabática bidimensional.

es muy grande, explicando así el por qué el acuerdo obtenido con las PES diabáticas tridimensionales es tan bueno. Sin embargo, las resonancias que aparecen en ambas representaciones, en energías cinéticas del electrón entre 0 y 0.5 eV, están situadas en posiciones muy diferentes.

Hasta aquí la discusión se ciñe al caso colineal, pero cuando el sistema se pliega, las superficies diabáticas se acoplan. Si se considerara un sistema tridimensional de estados diabáticos acoplados, el espectro obtenido se aproximaría aún más al de la representación adiabática. Sin embargo, es importante determinar hasta qué punto la dinámica es diabática o adiabática. En particular, las resonancias HLH descritas para el estado  $1^3A''$  se deben a la presencia de pozos, y exploran la región del estado de transición. Como es el estado diabático que



**Figura 5.39:** Comparación del espectro de *photodetachment* del estado  $1^3A'$  obtenido a partir de la superficie adiabática en configuración colineal OHF, y el del estado  $^3\Pi$  en configuración colineal a partir de la superficie diabática bidimensional.

correlaciona con el estado  $^3\Sigma^-$  el que soporta los pozos, mientras que la barrera de energía potencial aparece en los estados diabáticos  $^3\Pi$ , es de esperar que las resonancias HLH sean *sensibles* a los acoplamientos vibrónicos en torno a las intersecciones cónicas.

Además, los estados singlete también presentan cruces, especialmente en el canal de entrada, y podrían describirse en un esquema tridimensional de estados diabáticos acoplados, donde correlacionarían con los estados  $^1\Delta$ ,  $^1\Pi$ ,  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Sigma^-$ , en geometrías colineales. De todos modos, hay que tener en cuenta que estos estados sólo intervienen para energías cinéticas del electrón bajas, y su interés reside en colisiones reactivas y en fotodisociación desde el pozo profundo del estado  $^1A'$ , en geometrías plegadas. Estudios similares se han llevado a cabo para sistemas como

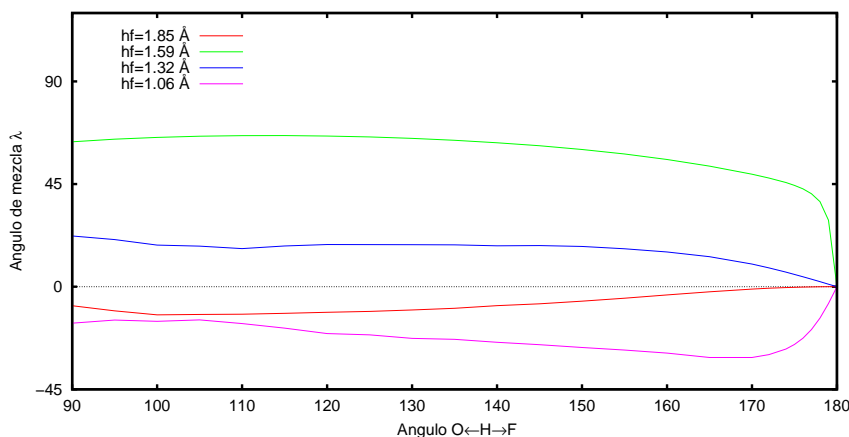
el OHCl, en la proximidad del umbral disociativo [172, 173, 174].

## 5.9. Representación diabática

Es clara la conveniencia de estudiar con profundidad la dinámica en el entorno de las transiciones cónicas, La descripción adiabática de estas intersecciones presenta la dificultad de las singularidades en los acoplamientos no adiabáticos. Por ello resulta recomendable pasar a una representación *diabática*, en la cual los acoplamientos varíen suavemente con la configuración nuclear, como ya se comentó en el Capítulo 3. El único caso para el cual es posible llevar a cabo una diabatización exacta, es el de moléculas diatómicas, que presentan una coordenada nuclear relevante, la distancia interatómica. Es decir, que no existen bases diabáticas estrictas, excepto para diatómicas. En el resto de los casos sólo se puede eliminar parte del acoplamiento no adiabático, quedando un acoplamiento residual [82], por lo cual aparecen los métodos de cuasi-diabatización [49, 85, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 98]. En nuestro caso, vamos a considerar sólo dos estados (de carácter  $^3\Sigma^-$  y  $^3\Pi$ ) con lo cual se simplifica bastante el problema. La transformación de adiabático a diabático viene determinada por un ángulo de mezcla  $\lambda$  que puede determinarse de diferentes formas [175, 176, 177].

Ya sabemos que no hay una única representación diabática para un caso poliatómico, y hay muchos métodos de cuasidiabatización. En primer lugar, hemos elegido el método de la matriz CI, que consiste en elegir una configuración "de partida" en la que los orbitales obtenidos se consideran diabáticos. A continuación se van a calcular varios estados electrónicos en configuración nuclear próxima, y se calcula el solapamiento entre las funciones electrónicas. A partir del solapamiento, se puede calcular el acoplamiento no adiabático (usando el método de diferencias finitas) y el ángulo de mezcla. Con éste último se puede transformar de la representación adiabática a la diabática, según la Ec.(3.46).

En el presente caso, como se ha descrito, se produce un efecto vibrónico entre los estados  $^3\Pi$  y  $^3\Sigma^-$ , que están desacoplados en la configuración colineal. Por ello, hemos elegido como configuración de partida, la configuración lineal O-H-F, para cada distancia OH y HF, de forma que hemos "barrido" todo el camino de reacción desde reactivos a productos. A partir de la configuración colineal, se calculan bastantes puntos en función del ángulo de plegamiento. Para estos cálculos se ha utilizado el paquete de programas MOLPRO [147], y se han calculado 800 puntos, aproximadamente. Es importante tener presente el comportamiento de los estados adiabáticos, según se mostraba en la Fig.5.17.

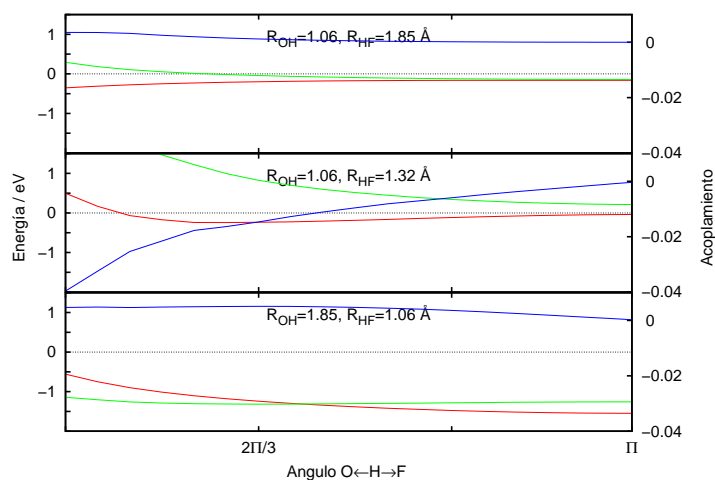


**Figura 5.40:** Variación del ángulo de mezcla en función del ángulo OHF, para varias distancias  $R_{HF}$ , con  $R_{OH} = 1.06 \text{ \AA}$

Respecto a la parte diabática, surgen diferentes problemas con el ángulo de mezcla,  $\lambda$ , y con los estados diabáticos obtenidos. En la Fig.5.40 se representa la variación del ángulo  $\lambda$ , para  $R_{OH}$  y  $R_{HF}$  fijas, con el ángulo  $\gamma$  entre  $r$  y  $R$ , para diferentes geometrías. Como se puede ver, en configuraciones alejadas de las intersecciones cónicas (líneas roja y azul), la mezcla de configuraciones aumenta gradualmente al abandonar la colinearidad. Sin embargo, para geometrías próximas a las intersecciones cónicas, el ángulo de mezcla aumenta bruscamente al disminuir  $\gamma$ , y luego va variando de manera más suave. Este ángulo de mezcla, que es función de las coordenadas nucleares, nos da idea de la participación de



configuraciones de diferente carácter en las funciones propias adiabáticas. En la



**Figura 5.41:** Estados diabáticos obtenidos, con el acoplamiento (en azul) entre ellos, para diferentes geometrías. El panel superior corresponde al canal de entrada, el del medio a la zona del estado de transición, y el inferior al canal de productos.

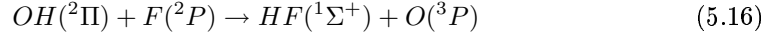
Fig.5.41 lo que se representa son los estados diabáticos obtenidos, y el acoplamiento entre ellos. Puede verse que para configuraciones alejadas de las intersecciones, el acoplamiento entre los estados diabáticos, en azul, se mantiene prácticamente nulo, mientras que en la zona del estado de transición, el acoplamiento aumenta bruscamente cuando se abandona la configuración colineal.

A pesar de todo este trabajo, debido a la inestabilidad de los estados diabáticos obtenidos, hemos tenido problemas a la hora de generar superficies de energía potencial que describan todas las configuraciones desde reactivos a productos. Aunque sin descartar este camino en un futuro, hemos optado por realizar un primer modelo que por un lado nos ayude a comprender los procesos, y por otro nos lleve a la obtención de superficies diabáticas acopladas de forma eficaz.

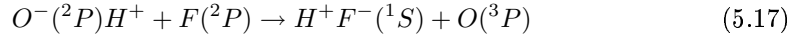
Para pasar de una representación adiabática a una diabática es necesario determinar primeramente el Hamiltoniano efectivo. Como alternativa se desarrolla

un modelo [178] con el que se llega a un resultado equivalente al de otros tratamientos, y que resulta igualmente válido, dada la ambigüedad en la obtención de las curvas adiabáticas.

La reacción que vamos a considerar es la siguiente



ya que el otro canal de reordenamiento para dar productos  $OF$  está cerrado energéticamente. La transferencia del átomo de  $H$  se produce a distancias bastante cortas, así que se puede considerar que los fragmentos diatómicos  $OH$  ó  $HF$  están en sus correspondientes geometrías de equilibrio en los canales de reactivos y productos. Como ambas diatómicas tienen un fuerte carácter iónico se puede considerar, en una aproximación de orden cero, como  $O^-H^+$  y  $H^+F^-$ . La reacción, entonces, se podría escribir como



donde  $H^+$  es un protón sin estructura, y el resto de los átomos e iones se describen de la siguiente manera:

$O^-(^2P)$  → un hueco electrónico en un orbital atómico  $p$ , con la restricción de que la componente  $p_z$  no existe,

$F(^2P)$  → un hueco electrónico en un orbital atómico  $p$ ,

$F^-(^1S)$  → anión esférico de capa cerrada,

$O(^3P)$  → dos huecos electrónicos en un orbital atómico  $p$ .

Con todo esto, se puede interpretar la reacción como el intercambio de un protón y un hueco electrónico entre los dos fragmentos atómicos más pesados. El eje  $OF$  resulta ser un eje natural de cuantización, y el protón y los dos huecos electrónicos se mueven alrededor de él. Al tratarse de un modelo de dos huecos electrónicos, la parte del espín puede tratarse por separado de la parte del orbital. El conjunto de

funciones de base orbitales se clasifican en función de la proyección del momento angular orbital sobre el eje  $OF$ ,  $\Lambda$ . En este modelo sencillo, el conjunto de funciones de base orbitales para el hueco electrónico en el caso de los estados triplete, está formado por funciones con  $\Lambda = 0$ ,

$$p_1^O(1)p_{-1}^F(2) - p_1^O(2)p_{-1}^F(1) - p_{-1}^O(1)p_1^F(2) + p_{-1}^O(2)p_1^F(1) \quad \text{para reactivos}$$

$$(5.18)$$

$$p_1^O(1)p_{-1}^O(2) - p_1^O(2)p_{-1}^O(1) \quad \text{para productos}$$

o con  $\Lambda = 1$ ,

$$p_1^O(1)p_0^F(2) - p_1^O(2)p_0^F(1) \quad \text{para reactivos}$$

$$(5.19)$$

$$p_1^O(1)p_0^O(2) - p_1^O(2)p_0^O(1) \quad \text{para productos}$$

y con  $\Lambda = -1$ , son equivalentes a las de  $\Lambda = 1$ , pero con  $p_{-1}^O$  en vez de  $p_1^O$  (en las expresiones anteriores (*i*) se refiere a los huecos electrónicos 1 ó 2). Estas funciones tienen valor propio -1 respecto a la reflexión en el plano  $x - z$  B.F., dando lugar al estado  ${}^3\Sigma^-$ .

El Hamiltoniano electrónico total,  $\hat{H}_e$ , se puede desarrollar como

$$\hat{H}_e = \hat{H}_e^0 + \hat{V}_e \quad (5.20)$$

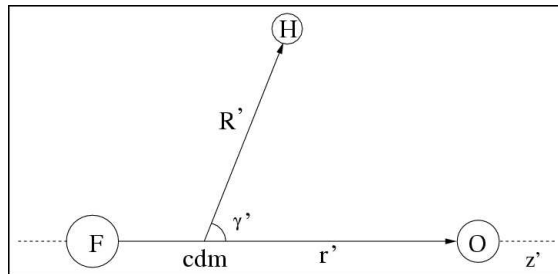
donde  $\hat{H}_e^0$  representa el fragmento  $FO^-$  como un sistema de dos huecos electrónicos, y mientras que  $\hat{V}_e$  incluye los términos electrostáticos de la interacción del protón con el resto de las partículas del sistema OHF. Se puede construir una representación diabática a partir de las funciones propias de  $\hat{H}_e^0$ , en función del conjunto de funciones de base electrónicas expresadas en las Ecs. (5.18) y (5.19), las cuales tienen una proyección definida  $\Lambda$ . Aquí consideraremos el estado más bajo para cada  $\Lambda = 0, \pm 1$ , y lo denotaremos<sup>2</sup>  $\phi_\Lambda$ , con valores propios  $E_\Lambda$ .

<sup>2</sup>En el Capítulo 4 se hacía un abuso de notación al emplear la proyección  $\Lambda$  para designar las funciones electrónicas.

Dentro de este subespacio de  $3 \times 3$ , los estados diabáticos se acoplan a través del término del potencial  $\hat{V}_e$ . Los acoplamientos de huecos con O ó F tienen simetría cilíndrica, y no acoplan estados con diferente proyección  $\Lambda$ . Sin embargo, los términos de acoplamiento entre el  $H^+$  y los huecos rompen esta simetría cilíndrica, acoplando estados  $\Lambda = 0, \pm 1$ . Por todo ello, la matriz del Hamiltoniano en esta representación  $(\phi_{-1}, \phi_0, \phi_1)$  es

$$\tilde{H}_e = \begin{pmatrix} E_{-1}(r, R, \gamma) & V_1(r, R, \gamma)e^{i\chi} & 0 \\ V_1(r, R, \gamma)e^{-i\chi} & E_0(r, R, \gamma) & -V_1(r, R, \gamma)e^{i\chi} \\ 0 & -V_1(r, R, \gamma)e^{-i\chi} & E_1(r, R, \gamma) \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

donde  $E_1 = E_{-1}$ , y el acoplamiento directo entre  $\phi_1$  y  $\phi_{-1}$  es cero por dos razones: por un lado, no es posible el acoplamiento directo porque  $V_e$  incluye términos de un *mono-hueco-electrónico*, con lo que la proyección del momento angular de dos electrones no puede cambiar simultáneamente. Y por otro, los acoplamientos indirectos podrían deberse a otros estados, pero en nuestro modelo simple, con tres estados diabáticos, no es posible. Respecto al acoplamiento directo  $\langle \phi_1 | \hat{H}_e | \phi_{-1} \rangle$ , que es similar al que aparece al tratar los efectos Renner-Teller [158], se espera que sea bastante pequeño. El término de acoplamiento  $\hat{V}_e$  se puede desarrollar en función de armónicos esféricos, Ec.(4.55), de donde se deduce que los términos de acoplamiento  $V_1(r, R, \gamma)$  tienden a cero cuando  $\gamma \rightarrow 0$  ó  $\pi$ , proporcionalmente a  $\sin \gamma$ . La Ec.(5.21) es entonces completamente análoga a la usada en el tratamiento de efectos vibrónicos  $\Sigma - \Pi$ , según presentan Köppel *et al* [158].



**Figura 5.42:** Coordenadas de Jacobi empleadas en la diabatización. El vector  $\mathbf{r}'$  une los átomos de O y F, el vector  $\mathbf{R}'$  va desde el centro de masas del FO hasta el H, y el ángulo  $\gamma'$  es el que forman ambos vectores.

Los elementos de matriz de la Ec.(5.21) dependen de las coordenadas utilizadas, en nuestro caso hemos utilizado las coordenadas de Jacobi que se representaron en la Fig.5.42, similares a las empleadas anteriormente<sup>3</sup>, ver Fig.5.33, aunque ahora en este sistema de referencia B.F. se considera el eje  $z'$  paralelo al vector  $r'$ , y la orientación respecto al sistema S.F. se especifica mediante dos ángulos de Euler  $(\phi_{r'}, \theta_{r'}, 0)$ . Por otro lado, la orientación del vector  $\mathbf{R}'$  en el sistema B.F. viene dada por los ángulos  $(\gamma', \chi')$ . Como el sistema presenta un plano de simetría, la representación diabática puede transformarse en una nueva base diabática adaptada a la simetría  $(\phi_X, \phi_Y, \phi_Z)$ , en la cual se coloca  $\mathbf{R}'$  sobre el plano  $x - z$  de la siguiente manera [158]

$$\begin{pmatrix} \tilde{\phi}_Y & \tilde{\phi}_Z & \tilde{\phi}_X \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_{-1} & \phi_0 & \phi_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\chi'}/\sqrt{2} & 0 & e^{i\chi'}/\sqrt{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ -e^{-i\chi'}/\sqrt{2} & 0 & e^{-i\chi'}/\sqrt{2} \end{pmatrix}. \quad (5.22)$$

En esta representación el Hamiltoniano resulta diagonal por bloques

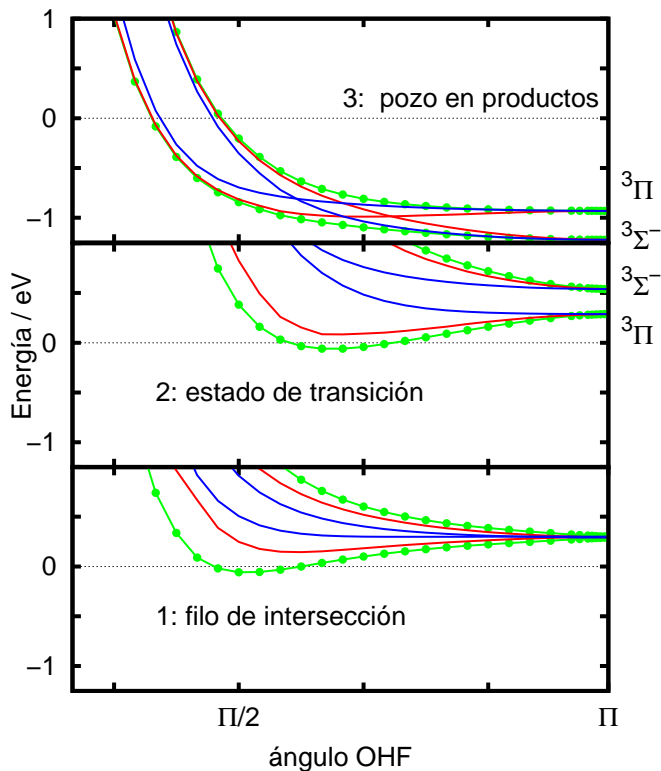
$$\tilde{H}_e = \begin{pmatrix} E_1(r', R', \gamma') & V_1(r', R', \gamma')\sqrt{2} & 0 \\ V_1(r', R', \gamma')\sqrt{2} & E_0(r', R', \gamma') & 0 \\ 0 & 0 & E_1(r', R', \gamma') \end{pmatrix}, \quad (5.23)$$

cuyos valores propios, obtenidos en los cálculos *ab initio* son

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left( E_1 + E_0 \pm \sqrt{(E_1 - E_0)^2 + 8V_1^2} \right) \quad \text{y} \quad E_1 \quad (5.24)$$

En este modelo, las matrices del Hamiltoniano diabático dependen sólo de tres cantidades,  $E_1$ ,  $E_0$  y  $V_1$ , que son función de las coordenadas internas.  $E_1$  corresponde a los valores propios del estado electrónico  $1^3A'$ , cuyo ajuste a una función dependiente de las coordenadas internas se describe en la Ref.[157].  $E_0$  y  $V_1$  se pueden obtener directamente a partir de los valores propios de los estados  $1^3A''$  y  $2^3A''$ , mediante una procedimiento secuencial ajustando primero  $E_0 = E_+ + E_- - E_1$ , usando el método de Aguado y Paniagua [151]. Después  $V_1^2 = \frac{1}{8} [(E_+ - E_-)^2 - (E_1 - E_0)^2]$ , en el que la dependencia del acoplamiento sobre  $\gamma$  está incluido para considerar las condiciones de simetría adecuadas de la matriz del Hamiltoniano, usando una modificación del método de ajuste estándar empleado para otros términos [151].

<sup>3</sup>Se introducen las primas para distinguir de la notación que se usa en los cálculos de dinámica



**Figura 5.43:** Curvas de energía potencial en función del ángulo OHF, en diferentes zonas. En verde las curvas adiabáticas, en rojo las obtenidas por la diabatización con el vector CI [147, 175], y en azul las obtenidas por el procedimiento presentado en esta Sección.

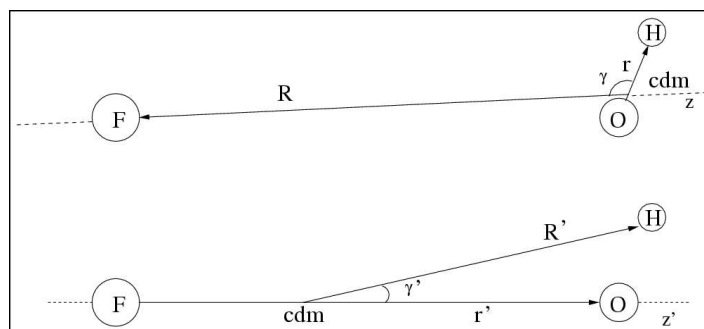
En la Fig.5.43 se comparan las curvas adiabáticas iniciales, con las que se obtuvieron mediante la diabatización con el vector CI, y las resultantes de la diabatización descrita anteriormente. Puede verse que en ambas representaciones diabáticas, en la zona correspondiente al canal de productos, los dos estados diabáticos se cruzan al abandonar la configuración colineal. En esta configuración, el estado  ${}^3\Pi$  se sitúa por encima del  ${}^3\Sigma^-$ , mientras que como se observa para la región del estado de transición, es el  ${}^3\Pi$  el de menor energía. Sin embargo, como era de esperar, en la zona correspondiente al *filo* de intersección, ambos estados

son degenerados.

Los estados diabáticos procedentes de ambos tipos de diabatización no son coincidentes, y son los correspondientes a la diabatización usando el vector CI los que más se aproximan a los estados diabáticos iniciales.

Hasta el momento, los ajustes realizados conducen a unas SEP adiabáticas similares a las utilizadas en las Secciones anteriores. Sin embargo, aparecen pequeñas diferencias que introducen cambios significativos en la dinámica adiabática, como veremos a continuación.

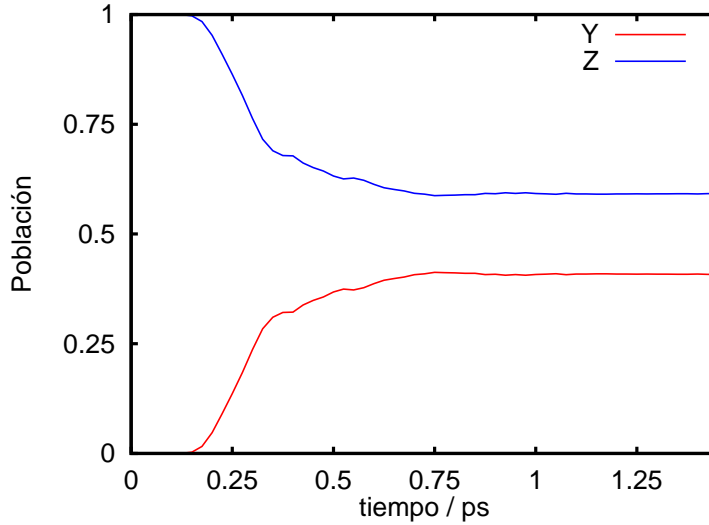
## 5.10. Dinámica diabática con paquetes de onda



**Figura 5.44:** Coordenadas B.F. empleadas en la diabatización, en la parte inferior, y de Jacobi de reactivos en la superior. Los respectivos ejes  $z'$  y  $z$  son prácticamente coincidentes.

Una vez que ya se ha llevado a cabo la diabatización, disponemos de la base diabática adaptada a la simetría  $(\phi_X, \phi_Y, \phi_Z)$ , ver Ec.(5.22), con sus respectivos valores propios. El primer problema surge con las coordenadas, ya que las que se han empleado en la diabatización, ver Fig.5.42, no describen correctamente ni el canal de reactivos ni el de productos. Aquí sería conveniente utilizar coordenadas de Jacobi o bien de reactivos o de productos, según se definieron en la Fig.4.1, de

tal modo que el eje  $z$  se define paralelo al vector  $\mathbf{R}$ , mientras que en las coordenadas de diabatización el eje  $z'$  era paralelo al vector  $\mathbf{r}'$ . El átomo de hidrógeno es muy ligero, apareciendo siempre unido a uno de los otros dos, más pesados, con lo que se puede considerar, de acuerdo con la Fig.5.44, que el vector  $\mathbf{R}$  casi coincide con el eje de cuantización usado en el modelo de diabatización  $\mathbf{r}'_{OF}$ , especialmente para valores grandes de  $\mathbf{R}$ . De este modo, las funciones diabáticas electrónicas se pueden referir, dentro de esta aproximación, al eje  $\mathbf{R}$  actual.



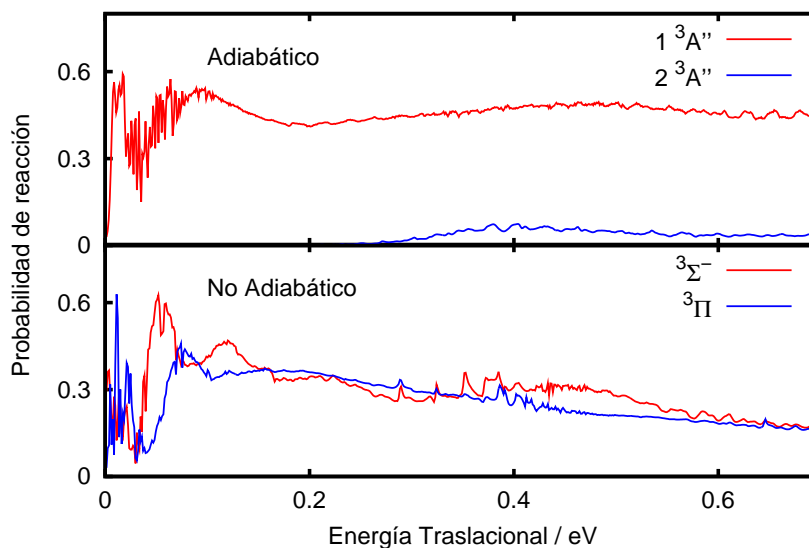
**Figura 5.45:** Población de los estados electrónicos diabáticos obtenidos en las colisiones  $\text{OH}+\text{F}(\Lambda = Z, v = 0, j = 1, J = 0)$ .

En estas coordenadas el paquete de ondas para un momento angular total  $J$ , con proyección  $\Omega$  sobre el eje  $z$  B.F., viene representado en una base finita como

$$\Psi_i^{JMS\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \sum_{j,\Omega,\Lambda} D_{M\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi) Y_{j-\Lambda}(\gamma, 0) \phi_{\Lambda}^{S\Sigma} \frac{\Phi_{i,j,\Omega,\Lambda}^{JS}(r, R, t)}{rR} \quad (5.25)$$

donde  $i$  se refiere a los números cuánticos necesarios para especificar el paquete de onda inicial,  $(\phi, \theta)$  son los ángulos polares de  $\mathbf{R}$  en el sistema de referencia S.F., mientras que  $(\gamma, \chi)$  son los ángulos polares de  $\mathbf{r}$  en el correspondiente sistema de referencia B.F.

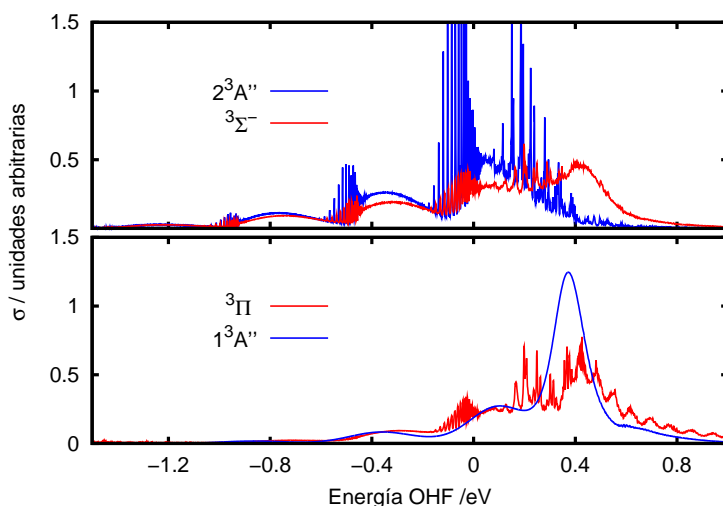




**Figura 5.46:** Probabilidades de reacción colisionales para diferentes estados electrónicos iniciales. En el panel superior para la representación adiabática, y en el inferior para la no adiabática.

Respecto al operador Hamiltoniano, resulta similar al de un átomo de capa abierta junto a un diátomo [179], y viene dado por la Ec.(4.7). Si no se consideraran los acoplamientos de Coriolis electrónicos, el estado  $X$ , equivalente al estado adiabático  $1^3A'$  se separaría de la pareja  $Y, Z$ , correspondiente a los estados electrónicos  $^3A''$ .

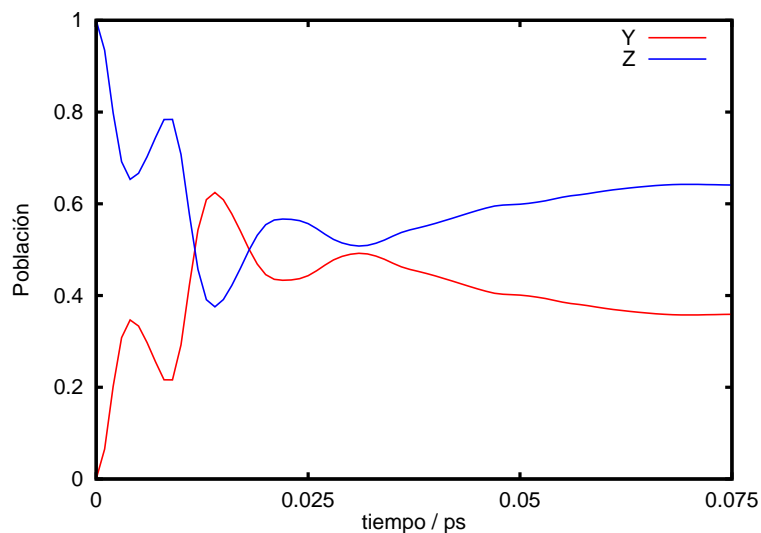
Los cálculos de dinámica con paquete de onda llevados a cabo para colisiones reactivas  $F+OH(\Lambda = Y \text{ ó } Z, v=0, j=1, J=0)$  indican que la población electrónica se transfiere esencialmente en la región próxima al estado de transición, donde aparecen las dos intersecciones cónicas. Empezando en el canal asintótico de reactivos  $OH+F$ , el paquete de ondas se ensancha con la propagación, debido a la ancha distribución de energía, y cuando llega a la región del cruce su anchura es mucho mayor que la región del estado de transición. La dinámica no puede diferenciar entre los efectos debidos a cada cruce, o en canal de reactivos o en



**Figura 5.47:** Espectro de *photodetachment* en función de la energía OHF para la representaciones diabática (en azul) y adiabática (en rojo).

canal de productos, porque cuando el paquete llega a esta zona se encuentra ya muy "ensanchado". Como consecuencia la transferencia de población electrónica presenta una variación suave, como puede verse en la Fig.5.45.

Debido al carácter HLH de la reacción, ésta tiene lugar mayoritariamente en las proximidades de la geometría colineal, donde los acoplamientos vibrónicos  $\Sigma-\Pi$  son más importantes, porque aunque los acoplamientos son menores, las curvas diabáticas se tocan. Esto explica la alta eficiencia de la transferencia de población, que conduce a una distribución casi igual de la población entre los dos estados electrónicos diabáticos. Cuando el cálculo se lleva a cabo en la representación adiabática correspondiente, la probabilidad de reacción para el  $1^3A''$  es mucho mayor que la que se obtiene para el  $2^3A''$ , que es casi despreciable, Fig.5.46. La suma de las probabilidades de reacción obtenidas en la representación diabática no es igual a la suma para la representación adiabática, lo que pone de manifiesto la importancia de los efectos de las transiciones no adiabáticas en la presencia de las intersecciones cónicas. Vemos que en la representación diabática acoplada

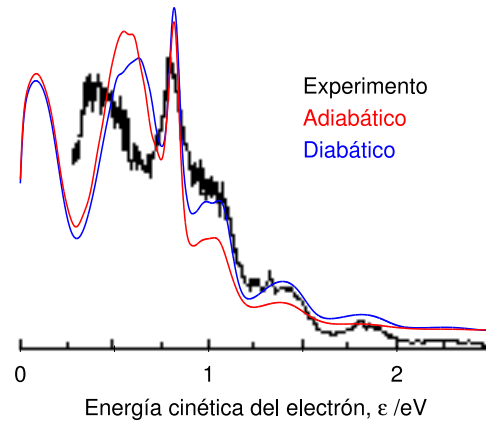


**Figura 5.48:** Población de los estados electrónicos diabáticos obtenidos en las simulaciones del espectro de *photodetachment*.

desaparece el umbral de los estados excitados, y por ello estos últimos también contribuyen significativamente a la reactividad. Cabe, por tanto, esperar un efecto significativo en las constantes de velocidad a bajas temperaturas. Sin embargo, las secciones eficaces de reacción total y las constantes de velocidad deberían calcularse para determinar mejor la relevancia de este efecto.

Por otra parte, las probabilidades de reacción colisionales presentan resonancias para los dos estados electrónicos diabáticos iniciales, mientras que en la representación adiabática sólo el estado fundamental  $1^3A''$  muestra resonancias, ver Fig.5.46. Esto puede considerarse como una evidencia indirecta de que las resonancias aparecen asociadas a estados cuasiligados distribuidos entre los dos estados diabáticos.

Sin embargo, si analizamos el espectro de *photodetachment*, ver Fig.5.47, encontramos algunos aspectos diferentes. El paquete inicial se sitúa por encima de las dos intersecciones cónicas, como podía verse en la Fig.5.8, y cuando vibra en la



**Figura 5.49:** Espectros de *photodetachment* convolucionados para la representación adiabática (en rojo) y diabática (en azul), se comparan con el experimental de la Ref.[4].

región del estado de transición, para varias veces a través de las dos intersecciones cónicas, con lo cual, la variación de las poblaciones electrónicas con el tiempo presenta oscilaciones, como puede verse en la Fig.5.48. Como en el caso colisional, las poblaciones finales de los dos estados diabáticos resultan similares, y consecuencia de esto, los espectros correspondientes a la excitación inicial a cualquiera de los dos estados diabáticos comparten la mayoría de los rasgos relevantes. En particular, las resonancias HLH discutidas anteriormente están presentes en ambos espectros, mientras que en la representación adiabática sólo aparecían en el estado electrónico fundamental  $1^3A''$ . Respecto a las resonancias, localizadas en los *filos* de intersecciones cónicas, tienen componentes en los dos estados electrónicos diabáticos.

En la comparación con el experimento, Fig.5.49, se puede ver que las super-

ficies diabáticas acopladas tienen mayores errores de ajuste.



## 6 Resumen y conclusiones

- Para el estado fundamental del anión  $\text{OHF}^-$ , se ha considerado que los dos estados  ${}^2\Pi$  son cuasi-degenerados, utilizando como SEP inicial sólo la  ${}^2A'$ . Esto está justificado en base a los cálculos 1D que se realizaron, en función del ángulo, para estimar el desdoblamiento *Renner-Teller*. La separación entre los estados  ${}^2A'$  y  ${}^2A''$  es de unos 19 meV, que resulta grande si se compara con las bajas temperaturas del precursor  $\text{OHF}^-$  en el experimento.
- Se ha usado una tecnología dependiente del tiempo (paquetes de onda, WP) para propagar una solución inicial, obtenida en la superficie (PES) fundamental del anión (PES previamente calculada *ab initio* y ajustada a una función analítica), en una primera etapa sobre la PES fundamental  $1^3A''$  del neutro (calculada en [5]) bajo la hipótesis de una transición Franck-Condon.
- La propagación de la función de onda, prolongada hasta convergencia, ha exigido, ocasionalmente, tiempos de integración de varios ps, esfuerzo computacional considerable. La transformada de Fourier del solapamiento entre las funciones de onda inicial y final es proporcional a la sección eficaz lo que, en función de la energía, proporciona el espectro de *photodetachment* simulado.
- El espectro hacia OHF ( $1^3A''$ ) consta, a energías bajo el umbral de formación de F+OH, de un fondo formado por una secuencia de bandas anchas a la que se superponen picos agudos (resonancias). La secuencia de bandas reproduce bien el experimento [4] y un cálculo preciso permite asignarlas a los

estados vibracionales  $v=0-3$  de HF. Las resonancias, ausentes del resultado experimental (probablemente, por insuficiente resolución o por el promediado rotacional) son atribuidas a estados cuasi-ligados de van der Waals en el canal O+HF [5].

- Por encima del umbral de formación de F+OH, el espectro simulado presenta sólo la estructura (resonante) de picos, si bien estos son más anchos que los anteriormente citados. Estas nuevas resonancias se atribuyen a un origen diferente: su soporte por estados cuasi-ligados debidos al rápido intercambio (IVR entre las vibraciones de HF y OH) de H entre F y O, una masa ligera entre dos pesadas, o sea, un sistema HLH. Las resonancias se han asignado (es decir, han sido etiquetadas por un conjunto de números cuánticos) usando un método pseudoespectral en base a la estructura nodal de las funciones de onda estacionarias (finales) de la propagación. Son del mismo origen, por tanto, que las encontradas en el *scattering* F+OH [5] y tienen un paralelismo clásico en las trayectorias atrapadas de muy larga duración. Como el acuerdo no era excesivamente bueno, después se ha procedido a incluir varios estados electrónicos excitados del OHF neutro, primero en 2D, y luego los tripletes en 3D.
- Para estimar la participación de cada uno de los estados singlete y triplete del OHF en el espectro de *photodetachment* total, ha sido necesario evaluar el momento dipolar de transición. Esto se ha hecho a partir de las configuraciones electrónicas del OHF<sup>-</sup> y las de los diferentes estados del OHF. Todas ellas se obtuvieron a partir de un mismo conjunto de orbitales moleculares, con lo que al comparar las configuraciones dominantes de los estados del OHF con las del OHF<sup>-</sup>, se podían identificar las que procedían de monoexcitaciones, y por lo tanto, contribuían al espectro.
- Se han obtenidos las PES triplete y singlete en 2D, y se han efectuado cálculos análogos del espectro de *photodetachment* hacia esas PES. En el caso de la PES  $^3\Sigma^-$ , aparece una estructura resonante superimpuesta a la de bandas anchas, mientras que el espectro calculado sobre  $^3\Pi$  no manifiesta



resonancias. La explicación reside en la intersección cónica  ${}^3\Sigma^-/{}^3\Pi$  con el resultado de que los pozos de van der Waals pertenecen a  ${}^3\Sigma^-$ , y el estado de transición más bajo a  ${}^3\Pi$ .

- Los cálculos propagados sobre las PES singlete 2D (que correlacionan adiabáticamente con  $O({}^1D)+HF$  en vez de  $O({}^3P)+HF$ ) producen espectros con bandas anchas y sin resonancias, en la zona de más altas energías del experimento, tan altas, realmente, que, aparentemente, sólo el último pico sería asignable a todos (en principio) los estados singlete del neutro.
- Usando PES triplete 3D calculadas en la Ref.[5], se han obtenido los espectros de *photodetachment* para estos estados. Como las PES excitadas  $2{}^3A''$ ,  $1{}^3A'$  carecen de pozos de van der Waals, y sus estados de transición son mucho más altos que el de  $1{}^3A''$ , los espectros correspondientes no muestran estructura resonante. El espectro en el caso de las PES  $1{}^3A''$  presenta, como en la  ${}^3\Sigma^-$ , resonancias.
- El acuerdo con el espectro experimental [4] es muy bueno, por primera vez se reproducen y asignan todas la estructuras que en él aparecen. El único problema surge de la zona de los singletes (por encima del umbral  $OH+F$ ), ya que las PES de estos estados son 2D, y al no incluir la energía del punto cero, se sobreestima la energía cinética del electrón. Respecto a las resonancias detectadas, son muy importantes, ya que median en la reacción, y no aparecen en el experimento debido a la baja resolución de éste. Para simular este efecto se ha llevado a cabo un convolución del espectro total calculado, con una función gaussian, y en el espectro así obtenido desaparecen las resonancias, con lo cual el acuerdo con el experimental es entonces excelente.
- Se considera la posibilidad de que haya mecanismos no adiabáticos en las transiciones entre estados electrónicos excitados, que modificarían la reactividad de estas superficies. Resulta conveniente, entonces, la descripción diabática de las intersecciones cónicas, y para ello se sigue un método de cuasidiabatización. Sobre los estados "diabáticos" así obtenidos, se realizan

cálculos de dinámica con paquetes de onda tanto para colisiones como para *photodetachment*.

- Al analizar los resultados de la dinámica no adiabática se pueden extraer una serie de conclusiones. Por un lado, es importante destacar que las resonancias siguen mediando en la reacción, como ocurría en dinámica adiabática. Por otro lado, en los cálculos de colisiones, se ve que la transferencia de población entre los diferentes estados diabáticos tiene lugar en la zona del estado de transición, en la región de las intersecciones cónicas. Esta transferencia de población resulta muy eficaz, y la población de los dos estados electrónicos diabáticos termina siendo prácticamente igual. Debido a esto, las probabilidades de reacción partiendo de diferentes estados diabáticos, resultan similares. Al comparar la suma de las probabilidades de reacción "diabáticas" con las "adiabáticas", se ve que son distintas, lo que revela el efecto de las transiciones no adiabáticas en el entorno de las intersecciones cónicas. Además, en la representación diabática de estados acoplados, desaparece la barrera para los estados excitados, que contribuirán, entonces, de manera importante, a la reactividad.

# Bibliografía

- [1] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*. Clarendon Press, Oxford, (2000).
- [2] [www.nobel.se/chemistry/laureates/1995](http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1995).
- [3] Cf., p. ej., T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvaríño, F. J. Aoiz, V. Sáez Rábanos. *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 7871, y refs. allí contenidas.
- [4] S. E. Bradforth, D. W. Arnold, R. B. Metz, A. Weaver, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 8066.
- [5] S. Gómez Carrasco. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, (2005).
- [6] C. D. Walter, H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges Phys. Phys.*, **87** (1983) 403.
- [7] J. J. Sloan, D. G. Watson, J. M. Willianson, J. S. Wright, *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 1190.
- [8] C. Jouvet, M. Boivineau, M.C. Duval, B. Soep, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 5416.
- [9] H.-J. Foth, J.C. Polanyi, H.H. Telle, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 5027.
- [10] R. N. Dixon, H. Tachikawa, *Mol. Phys.*, **97** (1999) 195.

- [11] R. Schinke, *Photodissociation dynamics*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, (1993).
- [12] K. Liu, A. T. Skodje, D. E. Manolopoulos, *Phys. Chem. Comm.*, **5** (2002) 27.
- [13] R. Loudon, *The quantum theory of light*. Oxford Univ. Press, Oxford, (1983).
- [14] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Quantum Mechanics*. Wiley, New York, (1977).
- [15] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand-Reinhold, New York, (1966).
- [16] A. Szabo, *Modern quantum chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge, (1982).
- [17] R. N. Zare, *Angular momentum*. John Wiley & Sons, New York, (1988).
- [18] D. M. Brink, G. R. Satchler, *Angular Momentum*. Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [19] E. U. Condon, *Am. J. Phys.*, **15** (1947) 365.
- [20] G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 6157.
- [21] R. B. Metz, S. E. Bradforth, D. M. Neumark, *Adv. Chem. Phys.*, **81** (1992) 1.
- [22] D. M. Neumark, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43** (1992) 153.
- [23] A. D. Buckingham, B. J. Orr, J. M. Sichel, *Philos. Trans. R. Soc. London A*, **268** (1970) 147.
- [24] J. M. Sichel, *Mol. Phys.*, **18** (1970) 95.
- [25] Y. Itikawa, *Chem. Phys.*, **28** (1978) 461.

- [26] Y. Itikawa, *Chem. Phys.*, **30** (1978) 109.
- [27] P. A. Schulz, R. D. Mead, W. C. Lineberger, *Phys. Rev. A*, **27** (1983) 2229.
- [28] R. A. Bonham, M. L. Lively, *Phys. Rev. A*, **29** (1984) 1224.
- [29] G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 3582.
- [30] G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 4847.
- [31] J. M. Bowman, B. Gazdy, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 5129.
- [32] B. Gazdy, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 4615.
- [33] L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, New York, (1935).
- [34] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand-Reinhold, New York, (1950).
- [35] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, New York, (1955).
- [36] J. Z. H. Zhang, *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, (1999).
- [37] G. G. Balint-Kurti, M. Shapiro, *Chem. Phys.*, **61** (1981) 137.
- [38] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*. Princeton Univ. Press, Princeton, (1960).
- [39] M. V. Rama Krishna, R. D. Coalson, *Chem. Phys.*, **120** (1988) 327.
- [40] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69.
- [41] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97** (1955) 1474.
- [42] R. J. Buenker, *Gazzetta Chimica Italiana*, **108** (1978) 245.
- [43] D. Feller, K. A. Peterson, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **400** (1997) 69.
- [44] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1007.

- [45] T. Pacher, L. S. Cederbaum, H. Köppel, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 7367.
- [46] J. C. Tully, *Modern Theoretical Chemistry*. Plenum, New York, (1976).
- [47] M. Desouter-Lecomte, J. C. Leclerc, J. C. Lorquet, *Chem. Phys.*, **9** (1975) 147.
- [48] V. Sidis, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 5838.
- [49] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **74** (1981) 5802.
- [50] S. E. Butler, *Phys. Rev. A*, **23** (1981) 1.
- [51] J. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig, (1937).
- [52] R. P. Feynmann, *Phys. Rev.*, **56** (1939) 340.
- [53] M. Desouter-Lecomte, J. C. Leclerc, J. C. Lorquet, *J. Chem. Phys.*, **66** (1977) 4006.
- [54] C. Petrongolo, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 3655.
- [55] P. J. Bruna, G. Hirsch, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Mol Phys.*, **47** (1981) 875.
- [56] E. F. van Dishoeck, M. C. van Hermert, A. C. Allison, A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 5209.
- [57] B. H. Lengsfeld III, P. Saxe, D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 4549.
- [58] P. Saxe, B. H. Lengsfeld, D. R. Yarkony, *Chem. Phys. Lett.*, **113** (1985) 139.
- [59] B. H. Lengsfeld III, D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 348.
- [60] D. G. Truhlar, J. W. Duff, N. C. Blais, J. C. Tully, B. C. Garrett, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 764.

- [61] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 4543.
- [62] P. Pulay, H. Sellers, *Chem. Phys. Lett.*, **103** (1984) 463.
- [63] D. M. Bishop, L. M. Cheung, *Phys. Rev. A*, **18** (1978) 1846.
- [64] N. C. Handy, Y. Yamaguchi, H. F. Schefer, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 4481.
- [65] D. Stahel, M. Leoni, K. Dressler, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 3541.
- [66] C. A. Mead, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 807.
- [67] T. C. Thompson, D. G. Truhlar, C. A. Mead, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 2392.
- [68] T. C. Thompson, C. A. Mead, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 2408.
- [69] D. R. Bates, R. McCarroll, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **245** (1958) 175.
- [70] A. Riera, *J. Phys. B*, **9** (1976) 2877.
- [71] J. B. Delos, *Rev. Mod. Phys.*, **53** (1981) 287.
- [72] M. Desouter-Lecomte, D. Dehareng, J. C. Lorquet, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 1429.
- [73] M. Desouter-Lecomte, B. Leyh-Nihant, M. T. Praet, J. C. Lorquet, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 7025.
- [74] F. X. Gadéa, M. Péliissier, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990).
- [75] C. Zener, *Proc. R. Soc. Lond.*, **137** (1932) 696.
- [76] M. Desouter-Lecomte, D. Dehareng, J. C. Lorquet, *J. Chem. Phys.*, **89** (1985) 214.
- [77] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Vol. 3*. Pergamon, (1997).
- [78] S. Carter, I. M. Mills, R. N. Dixon, *J. Mol. Spectros.*, **106** (1984) 411.

- [79] F. T. Smith, *Phys. Rev.*, **179** (1969) 111.
- [80] J. A. Beswick, " *Cours de Physique Moléculaire*", Univerité de Paris-Sud, DEA Atomes, Molécules et Lasers, (1990).
- [81] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **4** (1961) 417.
- [82] C. A. Mead, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **77** (1982) 6090.
- [83] H. C. Longuet-Hoggins, *Adv. Spectrosc.*, **2** (1961) 429.
- [84] T. Pacher, C. A. Mead, L. S. Cederbaum, H. Köppel, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 7057.
- [85] M. Baer, *Chem. Phys. Lett.*, **35** (1975) 112.
- [86] M. Desouter-Lecomte, C. Galley, J. C. Lorquet, M. Vas Pires, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 3661.
- [87] W. D. Hobie, D. McLachlan, *J. Chem. Phys.*, **33** (1960) 1695.
- [88] M. Baer, *Mol. Phys.*, **40** (1980) 1011.
- [89] C. Petrongolo, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 7284.
- [90] J. Hendekovic, *Chem. Phys. Lett.*, **90** (1982) 193.
- [91] I. Özkan, L. Goodman, *Chem. Rev.*, **79** (1979) 275.
- [92] L. S. Cederbaum, H. Köppel, W. Domcke, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **15** (1981) 251.
- [93] F. Spiegelmann, J. P. Malrieu, *J. Phys. B*, **17** (1984) 1259.
- [94] R. Cimiraglia, J. P. Malrieu, M. Persico, F. Spiegelman, *J. Phys. B*, **18** (1985) 3073.
- [95] M. Persico, *Spectral Line Shapes, Vol. 3*. deGruyter, Berlin, (1985).
- [96] B. Lévy, *Spectral Line Shapes*. deGruyter, Berlin, (1981).



- [97] B. Lévy, *Current Aspects of Quantum Chemistry*. Elsevier, Amsterdam, (1982).
- [98] F. X. Gadéa, F. Spiegelmann, M. Pelissier, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 4872.
- [99] J. des Cloizeaux, *Nucl. Phys.*, **20** (1960) 321.
- [100] H. J. Werner, B. Follmeg, M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 3139.
- [101] B. Heumann, K. Weide, R. Düren, R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5508.
- [102] K. Stark, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 6515.
- [103] E. A. McCullough, R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 1253.
- [104] E. A. McCullough, R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 3578.
- [105] M. D. Feit, J. Fleck Jr, A. Steiger, *J. Comput. Phys.*, **47** (1982) 412.
- [106] M. D. Feit, J. Fleck Jr, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 301.
- [107] M. D. Feit, J. Fleck Jr, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 2578.
- [108] R. Kosloff, D. Kosloff, *J. Phys. Chem.*, **79** (1983) 1823.
- [109] G. C. Schatz, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 4642.
- [110] O. Roncero Villa. Curso de Doctorado, *Dinámica Cuántica Molecular*, (2003).
- [111] R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **60** (1974) 633.
- [112] M. Shapiro, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, **71** (1979) 1461.
- [113] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 2087.
- [114] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 1400.

- [115] A. C. Peet, W. Yang, *J. Chem. Phys.*, **91** (1989) 6598.
- [116] J. T. Muckerman, *Chem. Phys. Lett.*, **173** (1990) 200.
- [117] G. C. Coery, J. W. Tromp, D. Lemoine, *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger Equation*. Kluwer Academy, Dordrecht, (1993).
- [118] O. A. Sharafeddin, J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 3622.
- [119] M. Abramowitz, I. A. Segun, *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, New York, (1972).
- [120] C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **45** (1950) 255.
- [121] A. Nauts, R. E. Wyatt, *Phys. Rev. Lett.*, **51** (1983) 2238.
- [122] C. E. Froberg, *Numerical Mathematics*. Benjamin-Cummings, New York, (1985).
- [123] R. E. Wyatt, *Adv. Chem. Phys.*, **73** (1981) 231.
- [124] R. Barrett, M. Berry, T. F. Chan, J. Demmel, J. Donato, J. Dongarra, V. Eijkhout, R. Pozo, C. Romine, H. Van der Vorst, *Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods, 2nd Edition*. Siam, Philadelphia, (1994).
- [125] A. Askar, A. S. Cakmak, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 2794.
- [126] M. D. Feit, J. Fleck Jr, *Appl. Opt.*, **17** (1978) 3990.
- [127] M. D. Feit, J. Fleck Jr, *Appl. Opt.*, **18** (1979) 2843.
- [128] M. D. Feit, J. Fleck Jr, *Appl. Opt.*, **19** (1980) 1154.
- [129] M. D. Feit, J. Fleck Jr, *Appl. Opt.*, **19** (1980) 2244.
- [130] M. D. Feit, J. Fleck Jr, *Appl. Opt.*, **19** (1980) 3140.
- [131] H. Tal-Ezer, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 3967.

- [132] R. Heather, H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 5009.
- [133] R. Heather, H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 5496.
- [134] R. Heather, *Comput. Phys. Commun.*, **63** (1991) 446.
- [135] P. Pernot, W. A. Lester, *Int. J. Quantum Chem.*, **40** (1991) 577.
- [136] D. E. Manolopoulos, M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 2527.
- [137] M. H. Alexander, C. Rist, D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992) 4836.
- [138] D. H. Zhang, Q. Wu, J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 124.
- [139] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **61** (1974) 1823.
- [140] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 2066.
- [141] E. J. Heller, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 3891.
- [142] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 6796.
- [143] H-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 5053.
- [144] H-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 5803.
- [145] H-J. Werner, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, **145** (1988) 514.
- [146] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17** (1975) 87.
- [147] MOLPRO es un paquete de programas *ab initio* escrito por H. J. Werner, P. J. Knowles, con contribuciones de J. Almlöf *et al*, University of Sussex, UK, (2000).
- [148] K. P. Huber, G. Herzberg, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, Gaithersburg, (2003).
- [149] N. Sathyamurthy, *Comput. Phys. Reports*, **3** (1985) 1.

- [150] K. S. Sorbie, J. N. Murrell, *Mol. Phys.*, **29** (1975) 1387.
- [151] A. Aguado, M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 1265.
- [152] L. Gonzalez-Sanchez, S. Gomez-Carrasco, A. Aguado, M. Paniagua, M. L. Hernandez, J. M. Alvarino, O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004).
- [153] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, (1968).
- [154] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, (1994).
- [155] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, R. Kosloff, *J. Comp. Phys.*, **94** (1991) 59.
- [156] S. Gomez-Carrasco, L. Gonzalez-Sanchez, A. Aguado, M. Paniagua, O. Roncero, M. L. Hernandez, J. M. Alvarino, *Chem. Phys. Let.*, **383** (2004) 25.
- [157] S. Gomez-Carrasco, L. Gonzalez-Sanchez, A. Aguado, O. Roncero, M. L. Hernandez, J. M. Alvarino, M. Paniagua, *en preparación*.
- [158] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.*, **57** (1984) 59.
- [159] S. Gomez-Carrasco, L. Gonzalez-Sanchez, A. Aguado, O. Roncero, M. L. Hernandez, J. M. Alvarino, M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, **121** (2004).
- [160] O. Roncero, J. Campos-Martínez, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 2566.
- [161] G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon, C. C. Marston, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86** (1990) 1741.
- [162] M. Paniagua, A. Aguado, M. Lara, O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 6712.

- [163] O. Roncero, D. Caloto, K. C. Janda, N. Halberstadt, *J. Chem. Phys.*, **105** (1997) 1406.
- [164] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarrela, G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **92** (1990) 3348.
- [165] F. X. Gadéa, H. Berriche, O. Roncero, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 10515.
- [166] J. A. Beswick, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.*, **47** (1981) 363.
- [167] C. Kubach, G. N. Vien, M. Richard-Viard, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991) 1929.
- [168] N. Rougeau, S. Marcotte, C. Kubach, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 8653.
- [169] N. Rougeau, C. Kubach, *Chem. Phys. Lett.*, **274** (1997) 535.
- [170] R. Sadechi, R. T. Skodje, *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 193.
- [171] C. L. Russell, D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 465.
- [172] A. Callegari, J. Rebstein, R. Jost, T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 7359.
- [173] A. Callegari, R. Schmied, P. Theulé, J. Rebstein, T. R. Rizzo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 2245.
- [174] G. Dutton, R. J. Barnes, A. Sinha, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 4976.
- [175] D. Simah, B. Hartke, H-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 4523.
- [176] T. Pacher, L. S. Cederbaum, H. Köppel, *Adv. Chem. Phys.*, **84** (1993) 293.
- [177] A. J. Dobbyn, J. N. L. Connor, N. A. Besley, P. J. Knowles, G. C. Schatz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 957.

- 
- [178] O. Roncero, S. Gomez-Carrasco, L. Gonzalez-Sanchez, M. Paniagua, A. Aguado, “ Reaction dynamics on conical intersections for the OHF system”. En G. A. Worth and S. C. Althorpe, editors, *Quantum Dynamics at Conical Intersections*, page 87. CCP6, Daresbury, (2004).
- [179] F. Reberstrost, W. A. Lester Jr., *J. Chem. Phys.*, **64** (1976) 2879.