



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Estudio teórico de la dinámica molecular
no adiabática en fase condensada

por

Claudia Roxana González

Director de Tesis: *Dr. Julián Echave*

Director Asistente: *Dr. Sebastián Fernández Alberti*

Lugar de Trabajo: *Unidad de Fisicoquímica. Centro de
Estudios e Investigaciones. Universidad Nacional de
Quilmes*

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el
área de Física

28 de abril de 2006

Resumen

El presente trabajo consiste en el estudio teórico de la dinámica de un sistema molecular en matrices criogénicas de gases raros. Específicamente, el estudio de la dinámica de relajación no radiativa de Hg_2 que sigue a la fotoexcitación láser de femtosegundos en matrices de neón, argón y xenón. Este proceso ocurre a través de múltiples eventos de entrecruzamiento entre las superficies de energía potencial electrónica del Hg_2 , debidos a los acoplamientos no adiabáticos inducidos por la matriz. Las transiciones entre estados electrónicos son un fenómeno cuántico, pero el número de grados de libertad involucrados es demasiado grande para un tratamiento cuántico completo del sistema. Con el fin de preservar la descripción cuántica de estos procesos, se utiliza para las simulaciones de la dinámica, el método de Dinámica Molecular con Transiciones Cuánticas (MDQT). Brevemente, el método trata los grados de libertad electrónicos cuánticamente, mientras que el movimiento de los núcleos es tratado clásicamente. El método DIM (*diatomics-in-molecule*) es utilizado para obtener los estados electrónicos de la molécula de Hg_2 y los acoplamientos en fase condensada, inducidos por los átomos de la matriz. La implementación del método DIM para el sistema Hg_2 en matrices de gases raros es desarrollada en este trabajo. Se presentan los resultados de las simulaciones MDQT del proceso de relajación no radiativa de Hg_2 en matriz de Ar luego de la fotoexcitación. Se analiza la transferencia de población electrónica, la transferencia de energía del soluto al solvente y la respuesta dinámica de la matriz. Además, se demuestra la conservación de la coherencia vibracional de Hg_2 durante los primeros picosegundos de la dinámica, a pesar de que ocurren varios eventos de entrecruzamiento durante este tiempo. Finalmente se realiza un estudio comparativo del sistema Hg_2 en las tres matrices, en lo que respecta a la absorción y la emisión. En primer lugar, se muestra que los espectros de absorción simulados reproducen la tendencia observada experimentalmente en la banda de absorción del estado $D1_u$, en términos de los corrimientos relativos y se identifica la causa de estos corrimientos. En segundo lugar, a partir de la distribución final de población electrónica resultante de las simulaciones dinámicas MDQT, se obtiene una nueva interpretación y asignación de estados electrónicos del espectro de emisión, en acuerdo con la espectroscopia experimental pero que corrige y completa asignaciones experimentales previas.

Palabras claves: Dinámica molecular/ Procesos de relajación de energía/ Dinámica no adiabática/ Métodos mixtos clásico cuánticos/ Hg_2 / Transiciones electrónicas/ Fotoasociación/ Matrices a baja temperatura/ Matrices de gases raros/ Neón/ Argón/ Xenón/ Coherencia Vibracional/ Espectros/

Title: Theoretical Study of Nonadiabatic Molecular Dynamics in the Condensed Phase

Abstract:

This work deals with the theoretical study of molecular dynamics in cryogenic rare gas matrices. Namely, the study of the nonradiative relaxation dynamics of Hg₂ after femtosecond photon excitation in neon, argon, and xenon matrices. This process occurs through multiple curve-crossing events which are due to matrix-induced nonadiabatic couplings between the Hg₂ electronic potential energy surfaces. The transitions between electronic states are a quantum phenomenon, but the number of degrees of freedom implied is too large to allow a complete quantum treatment of the system. For preserving the quantum description of these processes, the Molecular Dynamics with Quantum Transitions Method (MDQT) is used in the dynamics simulations. Briefly, the method treats the electronic degrees of freedom quantum mechanically, while the motions of the nuclei are treated classically. The DIM (diatomics-in-molecules) method is used to obtain the Hg₂ electronic states and couplings in condensed phase induced by the matrix atoms. The DIM method implementation for the system Hg₂ in rare gas matrices is developed in this work. The results of the MDQT simulations of Hg₂ the nonradiative relaxation process after photon excitation in Ar matrix are presented. The electronic population transfer, the energy transfer from the solute to the solvent, and the matrix dynamical response are analyzed. Furthermore, the conservation of the vibrational coherence of Hg₂ during the first few picoseconds, despite several nonadiabatic crossing events during this time, is demonstrated. Finally, a comparative study of the Hg₂ system in the three matrices with respect to the absorption and emission spectra is performed. First, the experimentally observed trends in the $D1_u$ absorption band, in terms of relative shifts are reproduced in the absorption spectra simulations, and the cause of these shifts is identified. Second, from the final electronic population distribution obtained by MDQT dynamics simulations, a novel interpretation and electronic states assignment of the emission spectra, in agreement with the experimental spectroscopy but correcting previous experimental assignments of the observed emission bands, is achieved.

Keywords: Molecular Dynamics/ Energy Relaxation Processes/ Nonadiabatic Dynamics/ Mixed Quantum Classical Dynamics Methods/ Hg₂/ Electronic Transitions/ Photoassociation/ Low-Temperature Matrices/ Rare gas matrices/ Neon/ Argon/ Xenon/ Vibrational Coherence/ Spectra/

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a Julián Echave, mi Director de Tesis, por haber confiado en mí cuando me inicié en este trabajo de Investigación, por todas las discusiones que hemos tenido que me fueron tan útiles, y sobre todo por toda la paciencia y el aliento para finalizar este trabajo de tesis. No me puedo olvidar tampoco de cuánto él me ayudó a nivel humano cuando en los inicios me tocó atravesar momentos tan difíciles.

También quiero agradecer a Sebastián Fernández Alberti, Director Asistente, quien estuvo a mi lado trabajando a la par durante la mayor parte del avance en mis tareas de investigación, programando, discutiendo, analizando, respondiendo mis dudas...

Mi agradecimiento para Gabriel Mindlin, mi Consejero de Estudios durante mi Carrera de Doctorado, a quien recurrí en varias oportunidades y supo cumplir con creces su rol de Consejero, con excelente atino y calidez humana.

Fue sumamente importante contar con la colaboración de Majed Chergui, de la Ecole Polytechnique Fderale de Laussane, Suiza. Gracias a él y a Jan Helbing pudimos encarar un análisis teórico-experimental de los resultados. Además, Majed Chergui estuvo siempre dispuesto a colaborar y a dedicarle mucho tiempo y esmero a las discusiones, razón por la cual quiero expresarle mi agradecimiento.

Vaya también mi agradecimiento a todo el grupo de la Unidad de Físicoquímica de la UNQ: Gustavo, Silvina, Juliana, Sandra, Manuel, Martín, Gusp, Nico, Ezequiel, Adrián. A todos, por las amenas horas compartidas a diario. En particular a Gustavo, por estar siempre dispuesto a colaborar desinteresadamente y a ponerle a todo una dosis de optimismo, a Juliana porque me dio la bienvenida al grupo, allá lejos y hace tiempo, y la peleó por mí mas de una vez, a Sandra por su amistad que tanta falta hace, a Silvina por estar siempre tan dispuesta a escuchar y a ayudar.

Un gracias muy especial a mi mamá y a mi hermana, que me contuvieron y ayudaron todo este tiempo, para que finalmente este trabajo se hiciera realidad.

Y por supuesto gracias a todos los que me alentaron: Ale, Fede, Vero, Maria del Carmen ...

Por último, no quiero dejar de mencionar mi agradecimiento a dos Instituciones que hicieron posible la realización de mi Doctorado: a la Universidad Nacional de Quilmes, con los recursos y el ámbito para el desarrollo de esta tarea de Investigación, y la Universidad de Buenos Aires, dando el marco académico para la realización de mi Doctorado.

C.R.G.

A mi padre

INDICE DE CONTENIDOS

Resumen.....	i
<i>I. INTRODUCCIÓN GENERAL.....</i>	<i>1</i>
<i>II. MÉTODOS DE DINÁMICA MOLECULAR.....</i>	<i>7</i>
II.1 Introducción.....	7
II.2 Método de Camino Clásico y Teoría de Redfield.....	9
II.3 Método de Dinámica Molecular convencional.....	11
II.4 Método de campo medio.....	16
II.5 Método de Integral de Camino.....	22
II.6 Métodos de Saltos Cuánticos.....	23
II.7 Dinámica molecular con transiciones cuánticas.....	27
II.7.1 El algoritmo de salto y procedimiento MDQT.....	28
II.7.2 Ajuste de los impulsos.....	31
<i>III. EL SISTEMA Hg₂ EN MATRICES DE GASES RAROS.....</i>	<i>33</i>
III.1 Introducción.....	33
III.2 Modelo computacional del sistema.....	36
III.2.1 Potenciales de interacción.....	36
2.1.i La molécula de Hg ₂ : Potenciales empíricos.....	37
2.1.ii Potenciales empíricos de la interacción electrostática Hg-átomo de gas raro y de las interacciones Ne-Ne, Ar-Ar y Xe-Xe.....	40
III.2.2 La caja de simulación: Condiciones periódicas de contorno y Convención de mínima Imagen.....	43
III.3 Simulación del sistema en equilibrio termodinámico.....	47
III.3.1 Inicialización.....	47
III.3.2 Equilibrado.....	50
III.3.3 Producción.....	51
III.4 Acoplamientos: El método DIM.....	52
III.4.1 Representación de los estados electrónicos de la molécula de Hg ₂	54
III.4.2 Hamiltoniano de la interacción electrostática Hg-átomo de gas raro.....	61
III.4.3 Matriz del Hamiltoniano electrónico del sistema.....	64
III.5 Simulaciones de la dinámica no adiabática de Hg ₂ en matrices de gases raros (MDQT).....	67
III.5.1 Ecuaciones de movimiento: Integración.....	67
III.5.2 Probabilidad y condiciones de salto.....	71
III.5.3 Condiciones iniciales: Simulación de la fotoexcitación.....	71
III.6 Simulaciones del espectro de absorción de Hg ₂ en matrices de gases raros (MD).....	73
<i>IV. COHERENCIA VIBRACIONAL Y DINÁMICA NO ADIABÁTICA DE Hg₂ EN MATRICES DE ARGÓN.....</i>	<i>75</i>
IV.1 Introducción.....	75
IV.2 Población y acoplamientos de estados electrónicos.....	78
IV.3 Vibración y coherencia vibracional de Hg ₂	83
IV.4 Respuesta dinámica de la matriz de argón a la relajación no radiativa de Hg ₂	88
IV.5 Conclusiones y discusión.....	94

<i>V. ABSORCIÓN DEL ESTADO “D” DE Hg₂ EN MATRICES DE Ne, Ar Y Xe.....</i>	97
V.1 Introducción	97
V.2 Espectros de absorción: Banda D1 _u	97
V.3 Conclusiones y discusión	104
<i>VI. RELAJACIÓN NO RADIATIVA DE Hg₂ EN MATRICES DE Ne, Ar Y Xe:</i>	
<i>POBLACIÓN Y ASIGNACIÓN DE ESTADOS ELECTRÓNICOS.....</i>	107
VI.1 Introducción.....	107
VI.2 Las simulaciones: fotoexcitación y dinámicas	110
VI.3 Base diabática para la interpretación de los resultados	112
VI.3 Asignación de estados electrónicos finales	114
VI.3 Conclusiones.....	121
<i>VII. CONCLUSIÓN GENERAL.....</i>	123
REFERENCIAS.....	127

CAPÍTULO I

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

Mediante técnicas espectroscópicas con resolución de femtosegundos es actualmente posible la visualización en “tiempo real” del movimiento nuclear en sistemas moleculares [1]. Un punto clave en esta visualización es la creación y observación de paquetes de onda vibracionales, los cuales reflejan el movimiento nuclear. En los últimos años estas técnicas experimentales se han extendido al estudio de reacciones en fase condensada donde hasta la más sencilla de las reacciones fotoquímicas como es la disociación molecular, resulta un problema bastante más complejo que en fase gaseosa.

Las reacciones que ocurren en fase condensada son fuertemente influenciadas por las moléculas del solvente. Las interacciones soluto-solvente pueden causar cambios en la energía de las superficies de energía potencial del soluto e inducir acoplamientos entre estas. Las moléculas del solvente, pueden también romper la simetría del soluto e incrementar así la velocidad de transición entre diferentes estados.

Una de las diferencias más importante entre la fotodisociación en fase condensada y en fase gaseosa se debe a la habilidad del solvente para evitar que los fragmentos en que se divide la molécula se separen. Al chocar contra las moléculas del solvente estos fragmentos pierden energía cinética y pueden recombinarse o dar lugar a un isómero. Este efecto se llama efecto caja, y ha sido ampliamente estudiado para I_2 [2-5]. Debido a la simetría esférica de I_2 y al hecho de que no haya isómeros posibles, este es uno de los procesos de disociación y recombinación más simples de estudiar. Además, una modificación estructural local fotoinducida como es la excitación del soluto, puede conducir a una reorganización sustancial del entorno, inclusive a grandes distancias. Las matrices criogénicas de gases raros dopadas han sido utilizadas extensamente como sistemas modelos en la descripción y comprensión de los principios básicos existentes detrás de estos reordenamientos configuracionales.

Por lo tanto, el estudio teórico de la dinámica de procesos moleculares en fase condensada es interesante, tanto para obtener comprensión sobre la influencia del entorno sobre estos procesos, como para analizar la repuesta del solvente. La metodología utilizada debe contemplar la naturaleza cuántica del proceso estudiado, en el caso en haya efectos cuánticos relevantes para el proceso. Sin embargo, el cálculo

cuántico completo de la dinámica molecular de procesos que involucran un gran número de grados de libertad (>10) es imposible de practicar, aún con la capacidad computacional actual.

Las simulaciones de Dinámica Molecular (DM) clásicas han sido extensamente utilizadas para el modelado microscópico de la fotoasociación molecular en sólidos, y de las correspondientes reacciones en grandes clusters de gases raros [6,7]. Mediante estas simulaciones fue posible, por ejemplo, la interpretación de experimentos sobre la fotodisociación de F_2 [8] y Cl_2 [9] en sólidos de gases raros. En realidad, mediante simulaciones DM se han reproducido muchos de los hechos experimentales cuantitativos asociados, por ejemplo, con las vibraciones coherentes de I_2 en sólidos de gases raros medidas por técnicas de espectroscopia ultrarrápida. En general, estas simulaciones asumen la validez de la separación de Born-Oppenheimer e involucran el modelado teórico de procesos confinados a una sola superficie de energía potencial electrónica. Sin embargo, la mayoría de los procesos en fotoquímica molecular involucran algún proceso no adiabático, es decir, transiciones entre superficies de energía potencial electrónica, que juegan un rol importante en la escala temporal de los experimentos de interés. Los métodos de dinámica molecular mixtos clásico-cuánticos, desarrollados como métodos aproximados para sistemas extensos, en cambio, conservan el tratamiento cuántico de una parte del sistema y permiten tener en cuenta la no adiabaticidad en procesos de dinámica molecular.

Entre los métodos mixtos clásico cuánticos se encuentran los métodos de saltos cuánticos [10,11], en los cuales una dada trayectoria puede bifurcarse en diferentes ramas, cada una de ellas sujeta a un estado cuántico en particular. Los métodos de saltos cuánticos originales, debido a la localización de los saltos, tienen restringida su aplicación a problemas donde el cruce de curvas es altamente localizado [12]. El método de Dinámica Molecular con Transiciones Cuánticas (MDQT)[13] [14] es una extensión de los métodos de saltos cuánticos originales, que propaga en forma autoconsistente los grados de libertad cuánticos y clásicos, y permite que los cambios de estado cuántico ocurran en cualquier lugar gobernados por la variación de amplitudes de los estados cuánticos. El método MDQT incorpora un tipo de efecto cuántico, el de las transiciones electrónicas, mientras sigue ignorando otros como efecto túnel o energía cero. Es por lo tanto un método apropiado para la simulación de dinámicas con transiciones entre estados electrónicos, como los procesos que siguen a la fotoexcitación de moléculas en fase condensada.

Haciendo una revisión de los trabajos de los últimos años, nos encontramos que ha habido numerosos trabajos teóricos que trataron la dinámica no adiabática en fase

condensada y que se ocuparon especialmente de explorar cómo la evolución de las configuraciones locales puede influir en el acoplamiento entre superficies electrónicas moleculares de diferentes simetrías. Métodos mixtos clásico-cuánticos han sido utilizados para describir la dinámica no adiabática de fotoasociación y recombinación de HCl en sólidos de gases raros [15,16], la dinámica de predisociación de I₂ en xenón líquido [17] y en sólidos de gases raros [18] y la fotoasociación, efecto caja, isomerización y dinámica de relajación de ICN en argón sólido [19-21]. En todos estos trabajos se estudió especialmente la dinámica de relajación debida a los acoplamientos no adiabáticos inducidos por la matriz. A excepción del trabajo de Ben-Num et al. [22], ninguno de ellos ha puesto énfasis en la identificación de coherencia vibracional y su conservación luego de múltiples entrecruzamientos. El sistema modelo por excelencia en fase condensada es la molécula de I₂ en matrices de gases raros, para el cual se ha demostrado coherencia vibracional para algunos procesos moleculares [23-25], pero no es fácil identificar eventos de entrecruzamiento coherente.

Hemos encontrado que un sistema adecuado para estudiar su dinámica desde el punto de vista teórico, es la molécula de Hg₂ luego de fotoexcitación láser en distintos entornos. En fase gaseosa, el estado electrónico fundamental de Hg₂ es muy plano e inestable a temperatura ambiente. Además las únicas transiciones dipolo permitidas entre el estado fundamental y los estados electrónicos excitados, son las que corresponden a estados excitados *ungerade*, como los estados D y F. En cambio, los espectros experimentales de emisión de la molécula de Hg₂ en matrices criogénicas de argón muestran que la excitación de los estados electrónicos *ungerade* (D o F) de Hg₂ dan emisión desde los estados electrónicos más bajos A0[±]_g. Esto indica una relajación intramolecular eficiente hacia los estados electrónicos excitados de más baja energía. Esta relajación no radiativa ocurre a través de múltiples eventos de entrecruzamiento, los cuales se deben a los acoplamientos no adiabáticos inducidos por la matriz, ya que en fase condensada la población transferida al estado D o F permanecería allí. En matrices de neón y de xenón aparecen también bandas de emisión desde los estados electrónicos más altos B y C [26-28]. Las diferentes bandas de emisión deben poder explicarse en términos de los mecanismos de transferencia de población entre estados electrónicos acoplados por efecto del entorno. De manera que la molécula de Hg₂ en matrices sólidas aparece como un sistema interesante para un entendimiento de los acoplamientos no adiabáticos en la relajación de población que sigue a la fotoexcitación.

En esta tesis, mediante simulaciones numéricas de las dinámicas de relajación no radiativa de Hg₂ que sigue a la fotoexcitación láser de 266 nm, hemos estudiado la

distribución final de población entre los distintos estados electrónicos de Hg_2 en matrices sólidas de Ne, Ar y Xe. Las simulaciones nos permitieron hacer una nueva interpretación del espectro de emisión experimental y asignación de los estados moleculares que emiten. Además analizamos detalles de la dinámica, como por ejemplo, cuándo ocurre la transferencia de población entre estados electrónicos, la respuesta de los átomos de la matriz, y la correlación entre su movimiento y la oscilación Hg-Hg [29,30] en matriz de Ar. En nuestras simulaciones utilizamos el método mixto cuántico clásico MDQT, tratando cuánticamente los grados de libertad electrónicos y clásicamente el movimiento de los núcleos, y además un tratamiento *diatomics-in-molecules* (DIM) [31] para los acoplamientos entre los estados electrónicos de Hg_2 inducidos por el entorno. También se simularon espectros de absorción de Hg_2 mediante un tratamiento clásico de la dinámica molecular sobre el estado electrónico fundamental, y se identificó el origen de los corrimientos de las posiciones relativas de las posiciones relativas de la banda de absorción D de Hg_2 en las diferentes matrices de gases raros [32].

La molécula Hg_2 en matrices sólidas es también un sistema interesante para investigar la coherencia vibracional con eventos de entrecruzamiento entre estados electrónicos acoplados. La coherencia vibracional de Hg_2 ha sido predicha por simulaciones basadas en una descripción mecánico cuántica del paquete de onda [33]. Estas simulaciones fueron comparadas con las mediciones de fs de la fotoasociación de Hg_2 en fase gaseosa por Dantus y colaboradores [34,35]. En estos experimentos, un pulso UV de fs transfiere población desde un par colisionante de átomos de Hg en el estado electrónico fundamental al estado ligado D, dando lugar a la asociación. Sin embargo, la coherencia vibracional no puede ser observada, debido a la distribución de los parámetros de impacto a las elevadas temperaturas del vapor de Hg. En cambio, en matrices de gases raros a bajas temperaturas, los pares de átomos de Hg quedan en posiciones fijas de la red y no pueden rotar, pudiéndose seleccionar una configuración internuclear específica eligiendo la longitud de onda de excitación. Nuestras simulaciones sugieren que la coherencia vibracional de Hg_2 en argón se conserva durante los primeros picosegundos de la dinámica que siguen a la fotoexcitación del estado D, aún luego de transiciones entre estados electrónicos [29,30].

En el segundo capítulo de esta tesis se presentan y explican los métodos de dinámica molecular más utilizados, con especial énfasis en los métodos de dinámica molecular mixtos clásico-cuánticos y el método MDQT. En el tercer capítulo se explican y desarrollan todos los métodos y herramientas utilizadas en este trabajo para el modelado del sistema Hg_2 en matrices criogénicas de Ne, Ar y Xe y para la

simulación de la fotoexcitación y dinámica de relajación no radiativa posterior. Los capítulos IV, V y VI conciernen a la presentación y análisis de los resultados de nuestras simulaciones. El capítulo IV se dedica exclusivamente a Hg₂ en matriz de Ar. Se analiza la transferencia de población electrónica entre los diferentes estados electrónicos de la molécula de Hg₂, la respuesta dinámica de la matriz y transferencia de energía del soluto al solvente. El análisis y discusión de la conservación de coherencia vibracional realizado a partir de nuestras simulaciones es también tema del Capítulo IV. En los capítulos V y VI, se hace un estudio comparativo de la absorción y la emisión, respectivamente, de Hg₂ en cada una de las tres matrices. En el capítulo V se presentan simulaciones del espectro de absorción del estado $D1_u$ de Hg₂ en las tres matrices y se identifica el origen de las posiciones relativas de esta banda observadas en las diferentes matrices, explicando el corrimiento inusual de la posición de esta banda observado experimentalmente. En el capítulo VI se presenta la nueva interpretación y asignación de estados a los espectros de emisión experimentales en cada matriz, que fue posible a partir de nuestras simulaciones MDQT de la dinámica de relajación no radiativa de Hg₂ en cada una de las matrices. Por último, se presenta la conclusión general de este trabajo de tesis.

CAPÍTULO II

II. MÉTODOS DE DINÁMICA MOLECULAR

II.1 Introducción

El cálculo cuántico completo o semiclásico de la dinámica molecular de procesos que involucran un gran número de grados de libertad (>10) es, en la práctica, imposible de realizar [36]. En algunos casos, simplificaciones como dimensionalidad reducida, baño armónico, o escalas de tiempo cortas, permiten obtener soluciones mecánico cuánticas. Sin embargo, con frecuencia, estas aproximaciones no son válidas. En esos casos el método más utilizado es el de Dinámica Molecular convencional (MD), que consiste en la integración de las ecuaciones clásicas que gobiernan el movimiento de los átomos interactuantes sobre una superficie de energía potencial multidimensional [37]. El método MD ha sido muy valioso para elucidar la dinámica de un amplio rango de procesos químicos elementales, incluyendo colisiones de pequeñas moléculas en fase gaseosa, reacciones en líquidos, interacciones gas-superficie, propiedades de materiales y dinámica de proteínas. No obstante el método MD tiene severas limitaciones. Una limitación es la necesidad de contar con campos de fuerza multidimensionales adecuados. Pero aún cuando se obtuvieran los potenciales de interacción adecuados, hay limitaciones fundamentales impuestas por las suposiciones sobre las que se basa el método de dinámica molecular [38].

MD convencional está basado en dos suposiciones. La primera de ellas es la aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática, según la cual el movimiento de los electrones se ajusta instantáneamente al de los núcleos, de manera tal que el movimiento de estos últimos puede suponerse gobernado por una única superficie de energía potencial. Esta aproximación usualmente falla al describir los aspectos más cruciales de procesos que involucran transiciones electrónicas, como por ejemplo, fotoquímica y procesos químicos inducidos por láser, transferencia electrónica, reacciones en superficies metálicas, transferencia de energía electrónica, transiciones no radiactivas y reacciones ion-molécula. Todos estos procesos involucran más de una superficie de energía potencial con transiciones entre ellas. La segunda suposición

fundamental del método MD es que el núcleo evoluciona de acuerdo a la mecánica clásica, la cual también es inadecuada en muchos casos. Hay un gran número de procesos químicos en los cuales los efectos cuánticos como movimiento de punto cero, efecto túnel a través de barreras, o niveles de cuantización, juegan un papel dominante y por lo tanto requieren de una descripción cuántica del movimiento. Los métodos de dinámica molecular mixtos clásico/cuánticos han sido desarrollados con el fin de abordar estos problemas.

La estrategia de los métodos de dinámica molecular mixtos clásico/cuánticos consiste en conservar un tratamiento clásico para la mayor parte de los átomos, mientras que ciertos grados de libertad relevantes son tratados cuánticamente. Un punto clave de estos métodos es la autoconsistencia. Los grados de libertad cuánticos deben evolucionar correctamente bajo la influencia del entorno clásico. A su vez, los grados de libertad clásicos deben responder correctamente a las transiciones cuánticas. El segundo requerimiento es el más difícil de satisfacer. Algunas aproximaciones, como el método del camino clásico [39,40] y la aproximación de Redfield [41,42], describen adecuadamente la dinámica de un sistema cuántico interactuante con uno clásico, pero no así la respuesta del sistema clásico al sistema cuántico. Hay dos aproximaciones que intentan tratar las interacciones entre los sistemas clásico y cuántico en forma autoconsistente. Estas son, aproximación de Ehrenfest o de campo medio [40,43], y los métodos de saltos cuánticos[10,11].

Los métodos mixtos/clásicos cuánticos también contemplan la no adiabaticidad en procesos de dinámica molecular, es decir, consideran de una u otra manera el efecto de transiciones electrónicas entre múltiples superficies de energía potencial. Otros métodos como el de campo autoconsistente dependiente del tiempo (TDSCF), completamente cuántico, o el método semiclásico, también lo hacen, pero en general no son aplicables a sistemas con muchos grados de libertad.

En este capítulo se presenta una descripción de los métodos de dinámica molecular convencional (MD) y de los métodos mixtos clásico/cuánticos. En particular se tratará el método de dinámica molecular con transiciones cuánticas (MDQT) [13,14,42,44-50]. Mientras que el método MD es suficiente para simular los espectros de absorción de la molécula de Hg₂ en matrices sólidas, el método MDQT es el utilizado para simular la dinámica de fotoasociación molecular del mismo sistema.

II.2 Método de Camino Clásico y Teoría de Redfield.

Hay situaciones en las cuales el movimiento de las partículas lentas (clásicas) puede considerarse independiente de la dinámica de las partículas rápidas (cuánticas). Generalmente esto ocurre cuando la energía asociada con las transiciones cuánticas de las partículas rápidas es pequeña comparada con la energía cinética de las partículas lentas. Si además el movimiento de las partículas lentas puede ser descrito clásicamente, entonces tenemos el “método del camino clásico”[39].

El conjunto de las coordenadas clásicas será denotado por \mathbf{R} y el de coordenadas cuánticas por \mathbf{r} . Por lo general, \mathbf{R} corresponde a las coordenadas de los núcleos y \mathbf{r} a las de los electrones. Las partículas lentas siguen cierta trayectoria dependiente del tiempo $\mathbf{R}(t)$, solución de la ecuación de movimiento clásica con un dado Hamiltoniano. Eventualmente puede incluirse una interacción efectiva con las partículas rápidas en el Hamiltoniano, pero lo esencial es que este pueda ser calculado independientemente de la dinámica cuántica de las partículas rápidas. A su vez el Hamiltoniano $H_r(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))$ que gobierna el movimiento de las partículas rápidas depende del tiempo a través de la dependencia de $\mathbf{R}(t)$. La dependencia temporal de la dinámica de las partículas cuánticas, puede ser entonces obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo a lo largo del camino clásico $\mathbf{R}(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \Xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)}{\partial t} = H_r[\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)]\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (\text{II.1})$$

donde $\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ es la función de ondas que describe las coordenadas \mathbf{r} cuando las coordenadas clásicas están en la posición \mathbf{R} a un tiempo t . La ecuación (II.1) puede ser integrada directamente

en forma numérica usando métodos de paquete de ondas, o bien, podemos obtener expresiones para las amplitudes dependientes del tiempo $c_j(t)$ de cada estado cuántico, expandiendo $\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ en una base ortonormal:

$$\Xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_i c_i(t) \Phi_i[\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)] \quad (\text{II.2})$$

Consideraremos dos clases de funciones base $\Phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: adiabáticas, si son autofunciones del Hamiltoniano cuántico $H_r(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, y diabáticas, si no lo son. En ambos

casos, la función $\Phi_i(r, R)$ representa el estado cuántico i -ésimo, y $|c_i(t)|^2$ es la población de este estado, o probabilidad de que ese estado esté ocupado a un tiempo t . Sustituyendo la ecuación (II.2) dentro de la ecuación (II.1), multiplicando a la izquierda por $\Phi_j^*(r, R)$ e integrando sobre r resulta:

$$i\hbar \frac{dc_j(t)}{dt} = -i\hbar \sum_{i \neq j} c_i \int \left\{ \Phi_j^*(r, R) \left[\frac{d\Phi_i(r, R)}{dt} \right] \right\} dr + \sum_i c_i H_{ji}(R) \quad (\text{II.3})$$

donde

$$H_{ji}(R) = \int \Phi_j^*(r, R) H_r(r, R) \Phi_i(r, R) dr = H_{ij}(R) \quad (\text{II.4})$$

Usando la regla de la cadena en el primer término de la derecha de (II.3), obtenemos:

$$i\hbar \frac{dc_j(t)}{dt} = -i\hbar \sum_{i \neq j} c_i \dot{R} \cdot d_{ji} + \sum_i c_i H_{ji}(R) \quad (\text{II.5})$$

donde

$$d_{ij}^\alpha(R) = \int \left\{ \Phi_i^*(r, R) \left[\nabla_{R_{\alpha a}} \Phi_j(r, R) \right] \right\} dr = -d_{ji}^\alpha \quad (\text{II.6})$$

es la componente α del vector de acoplamiento no adiabático d_{ij} . El índice α representa cada una de las partículas lentas. La condición $d_{ij}^\alpha(R) = -d_{ji}^\alpha$ se deduce de la condición de ortonormalidad de las funciones base $\Phi_i(r, R)$.

Las transiciones entre los estados cuánticos, es decir la transferencia de amplitud de c_i a c_j es inducida por los términos de acoplamiento noadiabático d_{ij} y por los elementos no diagonales de H_{ji} . Estos últimos son nulos si se usa una base adiabática, y los primeros se suponen pequeños si se usa una base diabática.

La ecuación (II.5) puede ser integrada numéricamente a lo largo de cualquier trayectoria $R(t)$ para obtener la amplitud las amplitudes $c_i(t)$ de cada estado cuántico y sus probabilidades $|c_i(t)|^2$. Este procedimiento no autoconsistente ha sido utilizado exitosamente para describir procesos de colisiones de alta energía, incluyendo a

aquellos en los que se observan efectos de interferencia cuántica. Estos efectos son apropiadamente incluidos en el método de camino clásico aún cuando considera una sola trayectoria, ya que la fase mecánico cuántica asociada con cada estado está contenida en la amplitud $c_i(t)$.

La teoría de Redfield es también un método ampliamente usado, similar al método del camino clásico, pero que se diferencia de este en que no requiere necesariamente una separación de escala temporal entre partículas lentas y partículas rápidas [41,51]. En la teoría de Redfield, r se refiere al sistema y R a las coordenadas del baño. La principal aproximación de la teoría de Redfield, es que la evolución de las coordenadas del baño R es independiente del estado cuántico del sistema, y puede ser descrita por mecánica cuántica o mecánica clásica. La evolución de las coordenadas del sistema r , es gobernada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, predeterminada por las fluctuaciones del baño. Una vez que se tiene la dependencia temporal del baño, la ecuación de Schrödinger del sistema puede ser resuelta exactamente por métodos numéricos, análogos a los del camino clásico.

II.3 Método de Dinámica Molecular convencional

Los métodos de Redfield y de camino clásico, no incorporan realimentación desde la dinámica de las partículas rápidas (o sistema) hacia el movimiento de las partículas lentas (o baño). Esta realimentación es fácil de incorporar cuando no hay transiciones entre los estados de las partículas rápidas, es decir, cuando las partículas lentas se mueven sobre una sola superficie de energía potencial adiabática o diabática. Este es el caso del método MD convencional que consiste en la resolución de las ecuaciones clásicas de movimiento de las partículas lentas evolucionando sobre una sola superficie adiabática de energía potencial de las partículas rápidas.

El método MD parte de la aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer, que consiste en aproximar la función de onda del sistema completo $\Psi(r, R, t)$ por el producto de una función de onda electrónica adiabática independiente del tiempo de las partículas rápidas, y una función de onda dependiente del tiempo de las partículas lentas.

$$\Psi(r, R, t) \approx \Phi_j^a(r, R)\Omega(R, t) \quad (\text{II.7})$$

donde Φ_j^a es usualmente el estado fundamental, aunque también pueden elegirse otros estados para describir la dinámica de los estados excitados. En un tratamiento completamente cuántico, la función de onda $\Psi(r, R, t)$ describe el sistema completo, y evoluciona según la ecuación de Schrödinger con el siguiente Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta} m_{\beta}^{-1} \nabla_{r_{\beta}}^2 + V_{rR}(r, R) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + H_r(r; R) \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Aplicando el método variacional, y utilizando la aproximación adiabática de la ecuación (II.7), y el Hamiltoniano de la ecuación (II.8) obtenemos, para la función de ondas de la partículas lentas $\Omega(R, t)$, la siguiente ecuación [52]:

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(R, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} D_{jj}^{\alpha}(R) + \varepsilon_j^a(R) \right] \Omega(R, t) \quad (\text{II.9})$$

donde D_{jj}^{α} son los elementos diagonales de la matriz cuyos elementos se definen como:

$$D_{ij}^{\alpha} = - \int \{ \Phi_i(r, R) [\nabla_{R_{\alpha}}^2 \Phi_j(r, R)] \} dr \quad (\text{II.10})$$

y ε_j^a es la superficie de energía potencial adiabática correspondiente al estado j-ésimo de las partículas rápidas:

$$\varepsilon_j = \int \Phi_j^a(r, R) H_r(r, R) \Phi_j^a dr \quad (\text{II.11})$$

El término que involucra D_{jj} en la ecuación (II.9), a veces llamado corrección no adiabática de la superficie de energía potencial, es en general pequeño y usualmente puede despreciarse, excepto cuando la función de onda adiabática $\Phi_j^a(r, R)$ varía rápidamente con \mathbf{R} , es decir, cerca de entrecruzamientos evitables. No obstante, en esos

casos, es altamente probable que la aproximación adiabática en sí misma sea inadecuada.

La aproximación adiabática implica que las partículas rápidas ajustan instantáneamente su movimiento al de las partículas lentas, de manera tal que estas últimas son gobernadas por la superficie de energía potencial adiabática $\varepsilon_j^a(R)$. Además de la aproximación adiabática, el método MD supone que las partículas lentas son gobernadas por las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica. Por lo tanto, en vez de resolver la ecuación (II.9) para $\Omega(R,t)$, se integran trayectorias clásicas sobre la superficie de energía potencial $\varepsilon_j^a(R)$. Para obtener el límite clásico de la ecuación (II.9) expresamos la función de ondas de las partículas lentas como [52]:

$$\Omega(R,t) = A(R,t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} S(R,t)\right] \quad (\text{II.12})$$

donde $A(\mathbf{R},t)$ y $S(\mathbf{R},t)$ son consideradas reales. Sustituyendo (II.12) en la ecuación (II.9) y separando parte real e imaginaria tenemos

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} (\nabla_{R_{\alpha}} S)^2 + \varepsilon_j^a(R) = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2} M_{\alpha}^{-1} D_{jj}^{\alpha}(R) + \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2} M_{\alpha}^{-1} \frac{\nabla_{R_{\alpha}}^2 A}{A} \quad (\text{II.13})$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}} A \cdot \nabla_{R_{\alpha}} S + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} A \nabla_{R_{\alpha}}^2 S = 0 \quad (\text{II.14})$$

Si multiplicamos la ecuación (II.14) a la derecha por $2A$, obtenemos:

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} + M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}} \cdot (A^2 \nabla_{R_{\alpha}} S) = 0 \quad (\text{II.15})$$

que es una ecuación de continuidad de flujo. A^2 es la densidad de probabilidad y $M_{\alpha}^{-1} A^2 \nabla_{R_{\alpha}}$ es la densidad de corriente. De manera que identificamos la velocidad como

$$\dot{R}_{\alpha} = M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}} S \quad (\text{II.16})$$

El límite clásico se obtiene tomando $\hbar \rightarrow 0$ en la ecuación (II.13), resultando la ecuación de Hamilton.-Jacobi de la mecánica clásica [53]:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} (\nabla_{R_{\alpha}} S)^2 + \varepsilon_j^{\alpha}(R) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Las ecuaciones (II.15) y (II.17) describen un fluido multidimensional de partículas clásicas no interactuantes, es decir, un conjunto de trayectorias independientes que evolucionan sobre una superficie de energía potencial $\varepsilon_j^{\alpha}(R)$. Sustituyendo la ecuación (II.16) en la ecuación (II.17), obtenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{R}_{\alpha}^2 + \varepsilon_j^{\alpha}(R) = 0 \quad (\text{II.18})$$

Como el segundo y tercer término de la ecuación (II.18) son la energía cinética clásica y la energía potencial respectivamente, entonces:

$$S(t) = - \int_0^t E(t') dt' \quad (\text{II.19})$$

Tomando el gradiente de la ecuación (II.18), obtenemos las ecuaciones de movimiento de Newton:

$$\dot{p}_{\alpha} \equiv M_{\alpha} \ddot{R} = - \nabla_{R_{\alpha}} \varepsilon_j^{\alpha}(R) \quad (\text{II.20})$$

donde p_{α} es el momento clásico de la partícula lenta α . Esto establece la equivalencia de las ecuaciones (II.15) y (II.17) con las ecuaciones de la mecánica clásica.

En todo método autoconsistente debe conservarse la energía total del sistema. Esta propiedad no es satisfecha por los métodos de Redfield y de camino clásico, ya que no tienen en cuenta la realimentación desde de la dinámica de las partículas rápidas a la dinámica de las lentas. En el método MD, la energía total está dada por:

$$E = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} p_{\alpha}^2 + \int \Phi_j^a(r, R) H_r \Phi_j^a(r, R) dr \quad (\text{II.21})$$

Es fácil ver que la energía se conserva. Derivando con respecto al tiempo la ecuación (II.21) e igualando a cero, se obtiene la ecuación (II.20), o equivalentemente:

$$\frac{dp_{\alpha}}{dt} = - \int \Phi_j^a(r, R) \nabla_{R_{\alpha}} H_r \Phi_j^a(r, R) dr \quad (\text{II.22})$$

La ecuación (II.22) es consecuencia directa de la conservación de la energía y del teorema de Hellman-Feynman.

MD trata los grados de libertad cuánticos y clásicos de manera autoconsistente. La energía mecánico cuántica $\varepsilon_j^a(R)$ depende de las posiciones de las partículas clásicas, \mathbf{R} . A su vez, las fuerzas que gobiernan el movimiento de las partículas clásicas son determinadas por el gradiente de la energía mecánico cuántica $\nabla_{R_{\alpha}} \varepsilon_j^a(R)$. En este sentido podría considerarse al método MD, un método mixto clásico/cuántico. Sin embargo, vamos a reservar esta terminología, para los métodos que, como el de Redfield y el de camino clásico, trabajan con las ecuaciones dinámicas cuánticas del subsistema de las partículas rápidas, contemplando la multiplicidad de estados cuánticos. El método MD es esencialmente clásico ya que solamente integra ecuaciones de movimiento clásicas, a pesar de que la superficie de energía potencial adiabática es, en sí misma, un elemento cuántico. Esta superficie puede calcularse por métodos *ab initio*, ajustando los datos experimentales a una forma funcional, o inclusive en el transcurso de la dinámica (método Car-Parrinello). En todos los casos, la dinámica de las partículas lentas es usualmente tratada mediante mecánica clásica y no se consideran transiciones entre estados cuánticos sino un solo estado.

Alternativamente, puede utilizarse una representación diabática en lugar de la adiabática bajo idéntica suposición de que los núcleos evolucionan sobre una única superficie de energía potencial. Pero esta superficie será ahora una superficie de energía potencial diabática en vez de adiabática. En las regiones alejadas de los cruces de superficies, se supone que los electrones se ajustan instantáneamente al movimiento de los núcleos, es decir, se supone válida la aproximación adiabática. El movimiento de los núcleos a través de las regiones de entrecruzamiento, se supone que ocurre lo suficientemente rápido como para que se preserve por completo la configuración electrónica, sin que se produzca mezcla con otros estados diabáticos. Las ecuaciones

diabáticas del movimiento se obtienen en forma análoga a las de la aproximación adiabática.

II.4 Método de campo medio

El método de campo medio o de Eherenfest, se basa también en la separación del movimiento clásico y cuántico. Pero mientras que en las aproximaciones adiabáticas (MD) o diabáticas, la trayectoria clásica evoluciona sobre una sola superficie de energía potencial (adiabática o diabática), en la aproximación de campo medio el movimiento de las partículas clásicas es gobernado por un potencial efectivo dado por el valor medio de la energía del sistema cuántico [54,55].

El método de Ehrenfest puede deducirse como el límite clásico del método de Hartree dependiente del tiempo o método de campo autoconsistente dependiente del tiempo (TDSCF) [56-58]. TDSCF es un método variacional, basado en la aproximación de la función de onda total del sistema por el producto de una parte correspondiente a las partículas rápidas y otra a las partículas lentas:

$$\Psi(r, R, t) = \Xi(r, t)\Omega(R, t)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int^t E_r(t')dt'\right] \quad (\text{II.23})$$

donde $\Xi(r, t)$ y $\Omega(R, t)$ se toman normalizadas para cada tiempo t , sobre la integración en r y en R , respectivamente. $E_r(t)$ es un factor de fase que se introduce con el objeto de simplificar las ecuaciones finales:

$$E_r(t) = \iint \Xi^*(r, t)\Omega^*(R, t)H_r(r, R)\Xi(r, t)\Omega(R, t)drdR \quad (\text{II.24})$$

La diferencia de (II.23) con las aproximaciones adiabáticas o diabáticas de los métodos de dinámica molecular convencional, radica en que la función de ondas de las partículas rápidas $\Xi(r, t)$ no es una única función de una base adiabática o diabática, sino que puede evolucionar como una mezcla de estados dependiente del tiempo.

La ecuación de Schrödinger para la función de onda de las partículas rápidas, $\Xi(r,t)$, se obtiene reemplazando la ecuación (II.23) en la ecuación para el sistema completo con el Hamiltoniano de la ecuación (II.8), multiplicando luego a la izquierda por $\Omega^*(R,t)$, e integrando sobre R:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \Xi(r,t)}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta} m_{\beta}^{-1} \nabla_{r_{\beta}}^2 \Xi(r,t) \\
 &+ \left\{ \int \Omega^*(R,t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + V_{rR}(r,R) \right] \Omega(R,t) dR \right\} \Xi(r,t) \\
 &+ E_r(t) \Xi(r,t) - i\hbar \left[\int \Omega^*(R,t) \frac{\partial \Omega(R,t)}{\partial t} dR \right] \Xi(r,t)
 \end{aligned} \tag{II.25}$$

Análogamente, multiplicando a la izquierda por $\Xi^*(r,t)$ e integrando sobre r, obtenemos para $\Omega(R,t)$ la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \Omega(R,t)}{\partial t} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Omega(R,t) \\
 &+ \left\{ \int \Xi^*(r,t) \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta} m_{\beta}^{-1} \nabla_{r_{\beta}}^2 + V_{rR}(r,R) \right] \Xi(r,t) dr \right\} \Omega(R,t) \\
 &+ E_r(t) \Omega(R,t) - i\hbar \left[\int \Xi^*(r,t) \frac{\partial \Xi(r,t)}{\partial t} dr \right] \Omega(R,t)
 \end{aligned} \tag{II.26}$$

Si multiplicamos la ecuación (II.25) a la derecha por $\Xi^*(r,t)$ e integramos sobre r, resulta:

$$\begin{aligned}
 &i\hbar \int \Xi^*(r,t) \frac{\partial \Xi(r,t)}{\partial t} dr + i\hbar \int \Omega^*(R,t) \frac{\partial \Omega(R,t)}{\partial t} dR - E_r(t) \\
 &= \iint \Xi^*(r,t) \Omega^*(R,t) H | \Xi(r,t) \Omega(R,t) dr dR = E
 \end{aligned} \tag{II.27}$$

y lo mismo obtendríamos si multiplicáramos la ecuación (II.26) a la derecha por $\Omega^*(R,t)$ e integráramos sobre R.

La ecuación (II.26) impone un vínculo sobre los términos que involucran las derivadas de las funciones de onda y el factor de fase $E_r(t)$, para que la energía total del sistema E se conserve. Vamos a definir los factores de fase internos de las dos funciones de onda como:

$$i\hbar \int \Omega^*(R,t) \frac{\partial \Omega(R,t)}{\partial t} dR = E \quad (\text{II.28})$$

$$i\hbar \int \Xi^*(r,t) \frac{\partial \Xi(r,t)}{\partial t} dr = E_r(t) \quad (\text{II.29})$$

Con las definiciones (II.28) y (II.29) se satisface la condición (II.27) y las ecuaciones de Schrödinger para las funciones de onda, ecuaciones (II.25) y (II.26), se convierten en:

$$i\hbar \frac{\partial \Xi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta} m_{\beta}^{-1} \nabla_{r_{\beta}}^2 \Xi(r,t) + \left\{ \int \Omega^*(R,t) V_{rR}(r,R) \Omega(R,t) dR \right\} \Xi(r,t) \quad (\text{II.30})$$

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(R,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Omega(R,t) + \left\{ \int \Xi^*(r,t) H_r(r,R) \Xi(r,t) dr \right\} \Omega(R,t) \quad (\text{II.31})$$

Las ecuaciones (II.30) y (II.31) son las ecuaciones fundamentales del método TDSCF. Las partículas rápidas se mueven en el campo promedio de las partículas lentas y viceversa. La realimentación entre los grados de libertad lentos y rápidos se considera en ambos sentidos. Excepto por la elección asimétrica de los factores de fase, que de hecho es arbitraria, el método TDSCF trata de igual forma a coordenadas lentas y rápidas, y la separación en partículas lentas y rápidas solo se justifica en razón de factorizar la función de onda total, ecuación (II.23).

El método de campo medio o de Ehrenfest se obtiene tomando el límite clásico de la dinámica de las partículas lentas, es decir, de la ecuación (II.31), lo que permite extender la aplicación del método TDSCF a sistemas de muchos átomos. Entre las posibles maneras de obtener el límite clásico, vamos a seguir el procedimiento descrito por Messiah [52], que es similar al utilizado por Micha [55] y por Gerber et al. [57], y esencialmente el mismo que utilizamos para la dinámica adiabática (MD).

Expresamos la función de onda de las partículas lentas como:

$$\Omega(R, t) = A(R, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} S(R, t)\right] \quad (\text{II.32})$$

donde $A(R, t)$ y $S(r, t)$ son tomadas reales. Reemplazando (II.32) en la ecuación (II.31) y separando en parte real e imaginaria, obtenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} (\nabla_{R_{\alpha}} S)^2 + \left[\int \Xi^*(r, t) H(r, R)_r \Xi(r, t) dt \right] = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \hbar^2 M_{\alpha}^{-1} \frac{\nabla_{R_{\alpha}}^2 A}{A} \quad (\text{II.33})$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}} A \cdot \nabla_{R_{\alpha}} S + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} A \nabla_{R_{\alpha}}^2 S = 0 \quad (\text{II.34})$$

El límite clásico se obtiene tomando $\hbar \rightarrow 0$ en la ecuación (II.33).

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} (\nabla_{R_{\alpha}} S)^2 + \left[\int \Xi^*(r, t) H_r(r, R) \Xi(r, t) dt \right] = 0 \quad (\text{II.35})$$

Siguiendo el mismo procedimiento que para el límite clásico de la aproximación MD adiabática, puede mostrarse que las ecuaciones (II.34) y (II.35) son equivalentes a las ecuaciones de movimiento de Newton siguientes:

$$\frac{dp_{\alpha}}{dt} = -\nabla_{R_{\alpha}} \left[\int \Xi^*(r, t) H_r(r, R) \Xi(r, t) dr \right] \quad (\text{II.36})$$

Por lo tanto, las partículas lentas se mueven de acuerdo a la mecánica clásica en un potencial de campo medio, igual al valor de expectación del Hamiltoniano H_r de las partículas rápidas. La ecuación (II.36) no define completamente el límite clásico, ya que la ecuación (II.30) que determina la evolución de la función de ondas de las partículas rápidas $\Xi(r, t)$ depende de la función de ondas de las partículas lentas $\Omega(R, t)$. Reemplazamos $\Omega(R, t)$ en la ecuación (II.30) por una función delta en la trayectoria clásica $R(t)$:

$$i\hbar \frac{\partial \Xi(r,t)}{\partial t} = H_r(r,R)\Xi(r,t) \quad (\text{II.37})$$

Las ecuaciones (II.36) y (II.37) definen el método de campo medio o de Ehrenfest.

Como en la ecuación de movimiento de las partículas rápidas (II.37) la coordenada clásica aparece explícitamente al reemplazarse la función de ondas de las partículas lentas por la trayectoria clásica $R(t)$, a partir de ahora la dependencia de la función de ondas de las partículas rápidas con la coordenada R se indicará también explícitamente.

La energía total en el método de Ehrenfest está dada por:

$$E = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} p_{\alpha}^2 + \int \Xi^*(r,R,t) H_r(r,R) \Xi(r,R,t) dr \quad (\text{II.38})$$

Si derivamos la energía E , de la ecuación (II.38), con respecto al tiempo e igualamos a cero, resulta directamente la ecuación (II.36), por lo que la energía se conserva en el método de Ehrenfest.

De manera que, según determina la ecuación (II.36), las partículas clásicas evolucionan sujetas a un potencial efectivo, correspondiente al promedio sobre los estados cuánticos. Por lo tanto, como en cualquier aproximación de campo medio, en el método de Ehrenfest se desprecian las correlaciones. Mientras que los grados de libertad cuánticos responden rigurosamente al movimiento de las partículas cuánticas, el movimiento de las clásicas es descrito por una sola trayectoria “promedio”. El movimiento clásico sobre un potencial promedio no puede representar adecuadamente situaciones en las que las superficies de energía potencial son tan diferentes que las trayectorias sobre superficies distintas divergen. Esta deficiencia se hace particularmente grave cuando quiere describirse un canal de baja probabilidad. En tales casos, el camino clásico de Ehrenfest será más parecido a la trayectoria sobre el canal de alta probabilidad y describirá pobremente el canal de interés. Una adecuada descripción de la correlación entre los movimientos clásicos y cuánticos requiere de un camino clásico distinto para cada estado cuántico, como por ejemplo en el método de saltos cuánticos. Una segunda deficiencia del método de campo medio es que viola el principio de reversibilidad microscópica. Para ilustrarlo consideremos el caso de dos estados adiabáticos con baja probabilidad de transición entre los estados 1 y 2. El potencial efectivo que gobierna el movimiento de un sistema inicialmente en el estado 1 y que luego desarrolla una pequeña amplitud sobre el estado 2 no será muy diferente del

potencial adiabático del estado 1. En cambio, el potencial efectivo para la trayectoria inversa que comienza en el estado 2 será similar a la superficie de energía potencial adiabática 2. El camino directo y el camino inverso son gobernados por fuerzas muy diferentes, violando la reversibilidad microscópica.

Una ventaja del método de campo medio o de Ehrenfest es que puede ser aplicado sin necesidad de elegir funciones base. Puede propagarse numéricamente el paquete de ondas $\Xi(r, R, t)$, usando la ecuación (II.37), a lo largo de la trayectoria obtenida en forma autoconsistente a partir de (II.36). La función de ondas puede expandirse en términos de funciones base, pero el resultado será independiente de la base elegida si se utiliza un conjunto base completo. Si elegimos un conjunto de funciones base ortonormal cualquiera $\{\Phi_j(r, R)\}$, la función de onda $\Xi(r, R, t)$ puede expandirse como:

$$\Xi(r, R, t) = \sum_j c_j(t) \Phi_j(r, R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int^t H_{jj} dt'\right) \quad (\text{II.39})$$

donde se incluyó explícitamente una parte de la fase de los coeficientes de la expansión. Los elementos de matriz H_{ij} son:

$$H_{ij}(R) = \int \Phi_i^*(r, R) H_r \Phi_j(r, R) dr \quad (\text{II.40})$$

Sustituyendo la ecuación (II.39) en (II.37) resulta el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas para las amplitudes $c_j(t)$:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = - \sum_{i \neq j} c_i(t) \left[\sum_{\alpha} \dot{R}_{\alpha} \cdot d_{ij}^{\alpha} + \frac{i}{\hbar} H_{ij} \right] \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (H_{ii} - H_{jj}) dt'\right] \quad (\text{II.41})$$

donde los acoplamientos no adiabáticos $d_{ij}^{\alpha}(R)$ están definidos por (II.6).

Entonces, si el paquete de ondas cuántico es expandido en una base ortonormal, las amplitudes $c_j(t)$ a lo largo de una trayectoria de campo medio están dadas por la ecuación (II.41).

II.5 Método de Integral de Camino

En el método de la integral de camino o de Pechukas, el movimiento de las partículas lentas se representa mediante una integral de camino, mientras hay transiciones entre los estados cuánticos de las partículas rápidas. Aplicando la aproximación de fase estacionaria para esta integral de camino se obtiene una expresión para el “mejor camino clásico” posible. El resultado es que las partículas pesadas evolucionan de acuerdo a la mecánica clásica sujetas a la siguiente fuerza efectiva [59]:

$$F_p(t) = \frac{\langle \tilde{\Xi}(t) | \nabla_R H_r(R) | \Xi(t) \rangle}{\langle \tilde{\Xi}(t) | \Xi(t) \rangle} \quad (\text{II.42})$$

Donde la notación de *brackets* indica integración sobre las coordenadas r . En la ecuación (II.42), $\Xi(t)$ es la función de onda total definida por la ecuación (II.2), igual a $\Phi_1(t)$ en el tiempo t_0 y que evoluciona hacia el tiempo t de acuerdo a la ecuación (II.5). En tanto $\tilde{\Xi}(t)$ es la función de onda total que es igual a $\Phi_2(t)$ en el tiempo t_1 y que evoluciona de acuerdo a la ecuación (II.5) hacia atrás en el tiempo hacia el tiempo t . Así, una trayectoria gobernada por la fuerza $F_p(t)$ que evoluciona desde el estado 1 al estado 2 conserva la energía total cuántica más clásica. Es además evidente, por la simetría de la ecuación (II.42) con respecto a la propagación hacia atrás y hacia adelante en el tiempo, que el método de Pechukas satisface reversibilidad microscópica. Además, las trayectorias que corresponden a estados cuánticos finales distintos siguen caminos distintos, en vez de un camino medio.

No obstante, el método de Pechukas presenta algunos inconvenientes. El primero de ellos es que la fuerza evaluada a un tiempo t , requiere la función de onda en un tiempo posterior, por lo que la trayectoria debe ser determinada iterativamente. Esto puede ser tedioso y además, no se ha demostrado que exista en todos los casos convergencia a una sola trayectoria. El segundo inconveniente del método de Pechukas es que describe correctamente los estados inicial y final como un estado cuántico puro, pero las variables cuánticas son descritas por una mezcla de estados cuánticos durante largos períodos de tiempo. Esto puede ser problemático en aplicaciones en fase condensada en las cuales no pueden ser definidos sin ambigüedad el comienzo y el final de la interacción, pudiendo ser necesario descomponer el estado mixto en sus componentes en cualquier tiempo intermedio [60,61]. A pesar de estos inconvenientes, el formalismo del método de la integral de camino, significó un giro en la teoría de los

sistemas mixtos clásico-cuánticos, en tanto contempla trayectorias distintas para distintos estados cuánticos finales.

II.6 Métodos de Saltos Cuánticos

En los métodos de saltos cuánticos, una dada trayectoria puede bifurcarse en diferentes ramas, cada una sujeta a un estado cuántico en particular y pesada por la amplitud de ese estado. De esa manera, quedan incluidas las correlaciones clásico-cuánticas. Los métodos de saltos cuánticos también permiten calcular las probabilidades de transiciones cuánticas adecuadamente, conservan la energía total y, dependiendo del algoritmo de salto, satisfacen la reversibilidad microscópica exacta o aproximadamente.

Existen diferentes variantes de los métodos de saltos cuánticos, ya que, a diferencia del método de Eherenfest, estos métodos no son invariantes respecto de la elección de la representación cuántica y el algoritmo de salto no es único [10,11,62,63].

Los métodos de saltos cuánticos se basan en una expansión multiconfiguracional de la función de onda total [36]. El producto de la función de onda de campo medio (II.23) se reemplaza por una suma sobre los estados cuánticos:

$$\Psi(r, R, t) = \sum_i \Phi_i(r, R, t) \Omega_i(R, t) \quad (\text{II.43})$$

con una función de onda $\Omega_i(R, t)$, que describe la evolución de las coordenadas lentas R , diferente para cada estado cuántico i de las partículas rápidas. Supondremos que las funciones base de las partículas rápidas $\Phi_i(r, R)$ son ortonormales y que se especifican de antemano, es decir, se elige una representación adiabática o diabática. Las funciones de onda de las partículas lentas, en cambio, no están normalizadas ni son ortogonales; la integral sobre R de $|\Omega_i(R, t)|^2$ es la población del estado i en el tiempo t . Sustituyendo la ecuación (II.43) en la ecuación de Shrödinger dependiente del tiempo, multiplicando a la izquierda por $\Phi_j^*(r, R)$ e integrando sobre r obtenemos un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para $\Omega_j(R, t)$

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial \Omega_j(R,t)}{\partial t} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Omega_j(R,t) + \sum_i H_{ji}(R) \Omega_i(R,t) \\
 & + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha i} M_{\alpha}^{-1} D_{ji}^{\alpha}(R) \Omega_i(R,t) - \hbar^2 \sum_{\alpha, i \neq j} M_{\alpha}^{-1} d_{ji}^{-1}(R) \nabla_{R_{\alpha}} \Omega_i(R,t)
 \end{aligned} \tag{II.44}$$

donde $H_{ij}(R)$ y $d_{ij}^{\alpha}(R)$ fueron definidos en las ecuaciones (II.41) y (II.43) y

$$D_{ij}^{\alpha} = - \int \left\{ \Phi_i^*(r, R) \left[\nabla_{R_{\alpha}}^2 \Phi_j(r, R) \right] \right\} dr \tag{II.45}$$

El método de saltos cuánticos es el análogo clásico de la expresión multiconfiguracional de la ecuación (II.44), en vez de un límite clásico riguroso. La deducción de los métodos de saltos cuánticos es una extensión de los métodos que usamos para obtener los límites clásicos en las secciones previas. Expresamos la función de onda de las partículas lentas como:

$$\Omega_j(R,t) = A_j(R,t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_j(R,t)\right) \tag{II.46}$$

donde no se requiere que $A_j(R,t)$ y $S_j(R,t)$ sean reales. Sustituyendo la ecuación (II.46) en la ecuación (II.44) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S_j}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} (\nabla_{R_{\alpha}} S_j)^2 + H_{jj} = \\
 \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2} M_{\alpha}^{-1} \frac{\nabla_{R_{\alpha}}^2 A_j}{A_j} - \sum_{\alpha, i} \frac{\hbar^2}{2} M_{\alpha}^{-1} (A_i/A_j) D_{ji}^{\alpha} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (S_i - S_j)\right] \\
 + \hbar^2 \sum_{\alpha, i} M_{\alpha}^{-1} d_{ji}^{\alpha} (\nabla_{\alpha} A_i) A_j^{-1} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (S_i - S_j)\right]
 \end{aligned} \tag{II.47}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial A_j}{\partial t} + \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}} A_j \cdot \nabla_{R_{\alpha}} S_j + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} A_j \nabla_{R_{\alpha}}^2 S_j \\ & + \sum_{i \neq j} A_i \left\{ \left[\sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} d_{ji}^{\alpha} \cdot \nabla_{R_{\alpha}} S_i + \frac{i}{\hbar} H_{ji} \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} (S_i - S_j) \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

donde se han separado los términos diagonales H_{jj} , en la ecuación (II.47), de los acoplamientos no adiabáticos H_{ji} , en la ecuación (II.48). Las ecuaciones (II.47) y (II.48) no son reales, pero son igualmente equivalentes a las ecuaciones de Schrödinger acopladas (II.44). Tomando el límite $\hbar \rightarrow 0$ en la ecuación (II.47), obtenemos una ecuación de Hamilton Jacobi que describe el movimiento sobre una sola superficie de energía potencial, H_{jj}

$$\frac{\partial S_j}{\partial t} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} (\nabla_{R_{\alpha}} S_j)^2 + H_{jj} = 0 \quad (\text{II.49})$$

Podemos entonces considerar S_j definida por la ecuación (II.49). A diferencia de campo medio, la ecuación (II.48) contiene \hbar y A_j no es real. Reemplazando las ecuaciones (II.16) y (II.19) en la ecuación (II.48), obtenemos:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial A_j}{\partial t} + \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}} A_j \cdot \nabla_{R_{\alpha}} S_j + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha}^{-1} A_j \nabla_{R_{\alpha}}^2 S_j \\ & + \sum_{i \neq j} A_i \left\{ \left[\sum_{\alpha} \dot{R}_{i\alpha} \cdot d_{ji}^{\alpha} + \frac{i}{\hbar} H_{ji} \right] \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^t (H_{ii} - H_{jj}) dt' \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

La interpretación física de las ecuaciones (II.49) y (II.50) es la siguiente; el movimiento clásico evoluciona sobre una sola superficie de energía potencial H_{jj} (adiabática o diabática), con transporte de flujo entre superficies de potencial gobernados por el término de la ecuación (II.50) que involucra el término de acoplamiento no adiabático d_{ji}^{α} y los términos no diagonales del Hamiltoniano, H_{ji} .

El último término de la ecuación (II.50) es esencialmente idéntico a la ecuación (II.41). De manera que, en los métodos de saltos cuánticos, las transiciones entre diferentes superficies de energía potencial son gobernadas por la ecuación (II.41), identificando a la amplitud A_j con c_j .

No se ha desarrollado un algoritmo que obtenga soluciones directas de las ecuaciones (II.49) y (II.50), debido a las dificultades asociadas con la no-localización de los términos de acoplamiento en la ecuación (II.50). Los términos de fuente y sumidero sobre cada superficie de energía potencial, son afectados por la distribución de trayectorias sobre las otras superficies de energía potencial [64]. Los métodos de saltos cuánticos eliminan la dificultad computacional de trabajar con distribuciones de trayectorias acopladas, imponiendo la aproximación de trayectoria independiente. Los métodos más precisos integran numéricamente la ecuación (II.41) a lo largo de cada trayectoria, para obtener las amplitudes dependientes del tiempo $c_j(t)$ correspondientes a cada estado cuántico, es decir, los términos de fuente y sumidero de la ecuación (II.50). Luego, mediante un algoritmo estocástico, se permite a las trayectorias bifurcarse desde una superficie de energía potencial a otra. Este algoritmo debe ser diseñado de forma tal que, en cualquier tiempo, la fracción de trayectorias asignadas a cada superficie de energía potencial sea igual, al menos aproximadamente, a la población relativa $|c_j(t)|^2$ de este estado. Las variantes de los métodos de saltos cuánticos difieren principalmente en el algoritmo de salto utilizado [10,11,13,62,63].

Mientras que en el método de campo medio o de Ehrenfest no se satisface reversibilidad microscópica, en los métodos de saltos cuánticos esto depende de cuál variante se utilice. En particular, en la versión original del método de saltos cuánticos [11], en la cual los saltos ocurren en localizaciones predeterminadas, la reversibilidad microscópica se satisface rigurosamente. Hay dos requerimientos para que los métodos mixtos clásico-cuánticos satisfagan reversibilidad microscópica. El primero es que los caminos clásicos de ida y vuelta deben ser idénticos. El segundo es que los pesos o amplitudes de estos caminos también deben ser idénticos. En el método de saltos cuánticos original, el primer criterio se satisface claramente; las trayectorias saltan hacia arriba o hacia abajo exactamente en las mismas localizaciones, y siguen la misma superficie de energía potencial. También se satisface el segundo criterio si el algoritmo de salto es simétrico. Así, si la probabilidad de salto es basada en una expresión aproximada, como la de Landau-Zener [65], entonces debe usarse una velocidad simetrizada en esta expresión para satisfacer reversibilidad microscópica. Si en cambio, se utiliza la velocidad sobre un estado para determinar el salto hacia arriba y la velocidad sobre el estado excitado superior para determinar el salto hacia abajo, se viola la reversibilidad microscópica. Si la probabilidad de salto es determinada integrando la ecuación (II.42) a lo largo de la trayectoria, la velocidad \dot{R} que aparece en la ecuación (II.41) debe ser elegida simétricamente, es decir, debe ser la misma en sentidos directo e inverso. En las versiones más sofisticadas de algoritmos de saltos cuánticos se permite

que las localizaciones de los saltos sean determinadas durante la dinámica, usando las amplitudes $c_j(t)$ de la ecuación (II.41) [13,60,66,67]. En esos casos no es simple dar igual peso a las trayectorias en sentidos directo e inverso, por lo que la reversibilidad microscópica no se satisface rigurosamente. Sin embargo, en general, las desviaciones de la reversibilidad microscópica no son tan severas en los métodos de saltos cuánticos, como lo son en el método de Ehrenfest.

Los métodos de saltos cuánticos originales, debido a la localización de los saltos, tienen restringida su aplicación a problemas donde el cruce de curvas es altamente localizado y no incluyen apropiadamente la dinámica de los grados de libertad cuánticos [68]. El método MDQT [13] es una extensión de los métodos de saltos cuánticos originales, que propaga en forma autoconsistente los grados de libertad cuánticos y clásicos, y permite que los cambios de estado cuántico ocurran en cualquier lugar gobernados por la variación de amplitudes de la ecuación (II.41).

II.7 Dinámica molecular con transiciones cuánticas

En el método MDQT[13], las transiciones entre estados cuánticos pueden ocurrir en cualquier lugar, y no solamente en entrecruzamientos localizados evitables, como en los métodos tradicionales de saltos cuánticos localizados. Puede, además, incluirse cualquier número de estados cuánticos acoplados y se preserva la coherencia cuántica entre los diferentes estados. El método incorpora un tipo de efecto cuántico, el de las transiciones electrónicas, mientras sigue ignorando otros como efecto túnel o energía de punto cero.

El algoritmo MDQT mantiene en todo instante, al menos aproximadamente, la población correcta de cada estado $|c_i(t)|^2$, determinada por la integración numérica de la ecuación (II.41), y lo hace con el menor número de saltos posible.

El método MDQT es válido para cualquier representación; adiabática o diabática. La ecuación (II.49) fuerza a las trayectorias a evolucionar clásicamente sobre las superficies de energía potencial diagonales. La ecuación (II.50), a su vez, corrige esta restricción introduciendo transiciones entre estados cuánticos. No obstante, debido a la aproximación de trayectoria independiente, esta corrección no es rigurosa. Por lo tanto es importante la elección de una representación que minimice el número de transiciones. A bajas energías la representación adecuada es la adiabática, mientras que a altas energías es más apropiada una representación diabática.

II.7.1 El algoritmo de salto y procedimiento MDQT

El punto central que define el método MDQT es el algoritmo que determina cuándo ocurre un salto entre estados cuánticos o electrónicos. Este minimiza el número de transiciones, sujeto a mantener en todo instante, la correcta distribución estadística de población en los estados (*fewest switches (FS) algorithm* o algoritmo del mínimo número de saltos)[13]. El algoritmo que satisface este criterio puede deducirse fácilmente, si se supone que las poblaciones de los estados cuánticos son las mismas para diferentes trayectorias. Consideremos un sistema de dos estados con un gran número de trayectorias, N . Supongamos que en el tiempo t , el número de trayectorias asignadas al estado 1 es

$$N_1(t) = |c_1(t)|^2 N \quad (\text{II.51})$$

donde $|c_1(t)|^2$ es la probabilidad obtenida por integración de la ecuación (II.41) o, más directamente, de la ecuación (II.5). Análogamente, el número de trayectorias asignadas al estado 2 en el tiempo t es

$$N_2(t) = |c_2(t)|^2 N \quad (\text{II.52})$$

En un instante posterior $t + \Delta t$, las probabilidades habrán cambiado a $|c_1(t + \Delta t)|^2$ y $|c_2(t + \Delta t)|^2$. Supongamos que

$$\begin{aligned} |c_1(t + \Delta t)|^2 &< |c_1(t)|^2 \\ |c_2(t + \Delta t)|^2 &< |c_2(t)|^2 \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

Entonces, para que se mantengan las poblaciones correctas en cada estado, el número de trayectorias que cambian del estado 1 al estado 2 en el intervalo de tiempo Δt , debe exceder el número de transiciones desde el estado 2 al 1. El número mínimo de transiciones que satisface esta condición se obtiene si no ocurren saltos desde el estado 1 al 2 y el número de saltos desde el estado 2 al 1 es igual a $\left(|c_1(t)|^2 - |c_1(t + \Delta t)|^2\right)N$.

Como inicialmente hay $|c_1(t)|^2 N$ trayectorias en el estado 1, la probabilidad de que una de las trayectorias salte al estado 2 durante el intervalo de tiempo Δt es

$$g_{1 \rightarrow 2} = \frac{(|c_1(t)|^2 - |c_1(t + \Delta t)|^2)}{|c_1(t)|^2} \approx \frac{\partial (|c_2(t + \Delta t)|^2)}{\partial t} \frac{\Delta t}{|c_1(t)|^2} \quad (\text{II.54})$$

para Δt pequeño.

Generalizando al caso de un conjunto de estados acoplados $\{|\Phi_i\rangle\}$, la probabilidad de transición desde un estado i a un estado j en el intervalo de tiempo comprendido entre t y $t + \Delta t$, está dado por

$$g_{j \rightarrow i} = \frac{\Delta t}{|c_j|^2} \left[\frac{2}{\hbar} \text{Im}\{c_j c_i^* H_{ij}\} - 2 \text{Re}\{c_j c_i^* \dot{R} \cdot d_{ij}\} \right] \quad (\text{II.55})$$

donde se consideró que los coeficientes $c_j(t)$ evolucionan según la ecuación (II.5). H_{ij} y d_{ij} están dados por las ecuaciones (II.40) y (II.42), respectivamente. Si resulta $g_{j \rightarrow i} < 0$, se define nula la probabilidad de transición, es decir, $g_{j \rightarrow i} = 0$ y el salto es prohibido.

Siendo posible calcular para todas las posiciones relevantes R de los átomos los elementos de matriz del Hamiltoniano $H_{ij}(R)$ y los acoplamientos no adiabáticos $d_{ij}(R)$, el método MDQT procede de la siguiente manera:

- 1) Se asignan condiciones iniciales a una trayectoria. Esto incluye definir posición y momento inicial de todos los átomos, y definir las amplitudes cuánticas c_k de los estados cuánticos. En general se elige un estado inicial adiabático $|\Phi_j\rangle$ único, por lo que $c_k = \delta_{jk}$, aunque también podría elegirse una mezcla coherente o incoherente de estados cuánticos.
- 2) Se integran numéricamente sobre un pequeño intervalo de tiempo Δt las ecuaciones clásicas del movimiento de los átomos sobre una única superficie de energía potencial H_{jj} . La ecuación (II.6) para las amplitudes de los estados cuánticos se integra a lo largo de esta trayectoria.

- 3) Se calculan las probabilidades de transición $g_{j \rightarrow i}$ desde el estado j al estado i , para todos los estados i distintos de j , según la ecuación (II.55), definiéndola nula en el caso que resulte $g_{j \rightarrow i} < 0$. (saltos prohibidos)
- 4) Se obtiene un número random ξ , $0 < \xi < 1$, para decidir si se da lugar a una transición desde el estado j a otro estado. Si consideramos los estados cuánticos en el siguiente orden $j, i, i+1, \dots$, entonces:

- si $0 < \xi < g_{j \rightarrow i}$, el sistema salta al estado cuántico $|\Phi_i\rangle$.

- si $g_{j \rightarrow i} < \xi < g_{j \rightarrow i} + g_{j \rightarrow i+1}$, el sistema salta al estado cuántico $|\Phi_{i+1}\rangle$.

En general, si

$$\left(\sum_{i'=0}^{k-1} g_{j \rightarrow i+i'} < \xi < \sum_{i'=0}^k g_{j \rightarrow i+i'} \right)_{j \neq i+i'} \quad (\text{II.56})$$

el sistema salta al estado cuántico $|\Phi_{i+k}\rangle$.

- si, finalmente, $\sum_{i' \neq j-i}^n g_{j \rightarrow i+i'} < \xi < 1$, donde n es el número total de estados cuánticos

considerados, el sistema permanece en el estado $|\Phi_j\rangle$.

- 5) Si en la etapa anterior no hubo transición, se regresa al punto 2. Si ocurrió una transición a un estado electrónico diferente j' , la trayectoria debe continuar evolucionando clásicamente sobre otra superficie de energía potencial $H_{jj'}$. Si en las posiciones atómicas del salto R , $H_{jj}(R) \neq H_{j'j'}(R)$, entonces antes debe hacerse una ajuste de los impulsos de los átomos a fin de que se conserve la energía total del sistema. Luego de este ajuste de impulsos se regresa a la etapa 2.

Este procedimiento se repite hasta que se da por terminada la trayectoria. Mediante repetición de esta secuencia se obtienen tantas trayectorias independientes como sean necesarias para obtener conclusiones estadísticamente significativas.

Debemos reconocer, sin embargo, que el método MDQT no asegura coincidencia de las poblaciones clásicas y cuánticas debido a que el algoritmo del mínimo número de saltos FS es exacto solo en el límite de superficies de energía cuánticas degeneradas [69]. En regiones en las cuales las superficies de energía potencial son muy diferentes, las trayectorias sobre cada estado tendrán diferentes

amplitudes cuánticas y el algoritmo FS no garantiza coincidencia de las poblaciones clásicas y cuánticas salvo en forma aproximada, aún en ausencia de saltos prohibidos.

II.7.2 Ajuste de los impulsos

Cada vez que se produce un salto entre dos estados cuánticos de distinta energía, deben ajustarse los impulsos clásicos para conservar la energía total [13,14]. Cuando se consideran transiciones entre estados cuánticos adiabáticos $\{\Phi_i(r; R)\}$, este ajuste se realiza sobre las componentes de los impulsos clásicos, paralelas al vector de acoplamiento no adiabático definido en la ecuación (II.42). Así, cuando ocurre un pasaje entre un estado cuántico k a otro estado k' , los nuevos impulsos se calculan de la siguiente forma:

$$P'_\alpha = P_\alpha - \gamma_{kk'} d_{kk'}^\alpha \quad (\text{II.57})$$

donde P_α y P'_α son los impulsos clásicos antes y después de la transición, respectivamente. El vector de acoplamiento no adiabático puede calcularse a partir del teorema de Hellman Feynman:

$$\begin{aligned} \nabla_R [\langle \Phi_k(r, R) | H_r(R, r) | \Phi_{k'}(r, R) \rangle] &= 0 \\ &= \langle \Phi_k(r, R) | \nabla_R H_r(R, r) | \Phi_{k'}(r, R) \rangle - [\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}] \langle \Phi_k(r, R) | \nabla_R \Phi_{k'}(r, R) \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.58})$$

de donde

$$d_{kk'}(R) = \frac{\langle \Phi_k(r, R) | \nabla_R H_r(R, r) | \Phi_{k'}(r, R) \rangle}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k} \quad (\text{II.59})$$

O bien puede utilizarse la siguiente relación,

$$\left\langle \Phi_k \left| \frac{\partial \Phi_{k'}}{\partial t} \right. \right\rangle = \dot{R} \cdot d_{kk'}(R) \quad (\text{II.60})$$

que se obtiene aplicando la regla de la cadena. De manera que los acoplamientos no adiabáticos, $\dot{R} \cdot d_{kk'}(R)$, pueden calcularse numéricamente utilizando un método de diferencias finitas para evaluar la derivada de la función de onda con respecto al tiempo. El factor $\gamma_{kk'}$ se obtiene imponiendo conservación de la energía total del sistema:

$$\gamma_{kk'} \equiv \frac{b_{kk'} \pm \sqrt{b_{kk'}^2 + 4a_{kk'}[\varepsilon_k(R) - \varepsilon_{k'}(R)]}}{2a_{kk'}} \quad (\text{II.61})$$

donde

$$a_{kk'} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} |d_{kk'}^{\alpha}|^2 \quad (\text{II.62})$$

y

$$b_{kk'} \equiv \sum_{\alpha} \dot{R}_{\alpha} \cdot d_{kk'}^{\alpha} \quad (\text{II.63})$$

Notemos que la transición entre los estado k y k' , solo puede ocurrir si

$$b_{kk'} + 4a_{kk'}[\varepsilon_k(R) - \varepsilon_{k'}(R)] \geq 0 \quad (\text{II.64})$$

Si esto no sucede, la conservación de la energía total requiere una reducción en el impulso, mayor que la componente del impulso que se ajusta. En este caso, el salto es abortado por ser energéticamente prohibido. Como consecuencia, el método MDQT con su algoritmo de salto FS no reproduce exactamente las poblaciones $|c_i(t)|^2$. Por lo tanto la aparición de saltos prohibidos es otra fuente de divergencia entre la población cuántica y clásica, aunque menos fundamental que la que proviene de la diferencia entre las distintas superficies de energía potencial cuántica. Tales situaciones son una manifestación del efecto túnel, por lo que no pueden ser descritas por una teoría clásica [43,69].

CAPÍTULO III

III. EL SISTEMA Hg₂ EN MATRICES DE GASES RAROS

III.1 Introducción

El entendimiento a nivel atómico o molecular de reacciones fotoquímicas en fase condensada constituye un gran desafío para las investigaciones teóricas, residiendo la mayor dificultad en la naturaleza de “muchos cuerpos” de las interacciones y de la dinámica. Métodos experimentales como las espectroscopias, en el caso de fase condensada, aportan valiosa información, pero en parte velada por el promediado estructural y dinámico que implican. En los últimos años, sin embargo, ha habido un progreso acelerado en este campo debido a la mayor accesibilidad de dos herramientas fundamentales: por un lado, láseres ultrarrápidos que permiten experimentos en las escalas de tiempo relevantes de los procesos elementales en fase condensada y por otro, herramientas computacionales que hacen posibles simulaciones a gran escala. Cabe mencionar que, idealmente un estudio teórico de la dinámica de un sistema extenso requeriría la determinación exacta del Hamiltoniano cuántico dependiente del tiempo para conjuntos de cientos de partículas, lo cual es imposible en la práctica, aún con el desarrollo computacional actual. No obstante, modelos clásicos, semiclásicos y mixtos clásico cuánticos como los que fueron presentados en el Capítulo II, pueden actualmente implementarse para simular la dinámica de sistemas muy extensos con aproximación satisfactoria.

Encontrar sistemas modelos que puedan ser estudiados, tanto experimental como teóricamente, con cierto nivel de detalle es fundamental para converger a descripciones adecuadas de las interacciones y de la dinámica de sistemas de muchos cuerpos. Con este propósito la fotodinámica de pequeñas moléculas en sólidos de gases raros (RGS) representan sistemas modelos ideales y por ese motivo han sido objeto de numerosos estudios teóricos y experimentales. Una revisión completa de estos estudios y sus fundamentos teóricos y experimentales, puede encontrarse en el trabajo de Apkarian y Schwentner de 1999 [70] y otros [71-73]. A manera de ejemplo podemos citar el estudio de la fotodisociación de HI en xenón sólido mediante dinámica molecular clásica sobre una sola superficie [6], trabajos de Gersonde y Gabriel que simulan la

fotodisociación de Cl₂ [16] y HCl [74] aislados en matrices y que tratan por primera vez en forma explícita la recombinación, fotodisociación de HCl en argón sólido [15], fotodinámica de ICN aislada en matrices de argón [19], fotodinámica de F₂ en matrices de argón [75], entre muchos otros.

El proceso de fotoexcitación y de relajación no radiativa que sigue a la fotoexcitación láser de moléculas de Hg₂ como impurezas en matrices criogénicas de gases raros, constituye un sistema modelo ideal. Experimentalmente, el espectro de absorción (excitación) del dímero Hg₂ aislado en matrices ha sido investigado por Crépin *et al.* [28] en matriz de argón, y más recientemente por Helbing *et al.* en matrices de neón, argón y xenón [26,27]. El estudio teórico mediante simulaciones de las interacciones y de la dinámica de relajación posterior a la fotoexcitación de este sistema es el eje principal de este trabajo.

Hemos simulado la dinámica no adiabática que sigue a la fotoexcitación láser de la molécula de Hg₂ en matrices de gases raros mediante el método MDQT [13], tratando clásicamente el movimiento de los núcleos y cuánticamente los grados de libertad electrónicos. Saltos entre los distintos estados electrónicos de la molécula de Hg₂ son permitidos durante la simulación de la dinámica. Debemos mencionar que, si bien el tratamiento del movimiento de los núcleos es clásico, a temperaturas criogénicas los efectos del punto cero no pueden ser ignorados. Por ello, calculamos y consideramos en las simulaciones una temperatura efectiva que reproduce la amplitud vibracional del modo de Debye, como forma de tener en cuenta los efectos del punto cero, lo que se conoce como corrección cuántica térmica armónica [23,76].

En general, para la propagación numérica de las ecuaciones de movimiento clásicas que gobiernan el movimiento de los núcleos, la determinación en cada instante de las fuerzas de interacción es el punto más importante y a su vez un desafío en sistemas de muchos cuerpos. Para sistemas no disipativos estas fuerzas se derivan de un potencial escalar, es decir, de una función de solamente las posiciones de los núcleos. La evaluación exacta del potencial escalar de sistemas de varios cuerpos implica la consideración de todos los términos de interacción, esto es, términos de dos, tres y más cuerpos, lo que para un sistema de cientos de átomos es impracticable. Usualmente, se supone como una buena aproximación, que esta función puede ser expresada como suma de términos de interacciones de a pares, siendo entonces necesario contar únicamente con los potenciales de interacción diatómicos. En nuestro caso, las interacciones Hg-Hg, Hg-Rg y Rg-Rg en función de la distancia interatómica. No obstante, dicha suposición implica que las interacciones átomo-átomo son isotrópicas, lo cual no es cierto en general cuando se consideran átomos de capa abierta. Aunque las

correcciones debidas a dipolos o cuadripolos, son en general pequeñas comparadas con los términos de interacción de pares, en algunos casos deben considerarse, ya que el efecto sumado de todas ellas puede ser relevante. Por ejemplo, la estructura de equilibrio fcc de un cristal de átomos de gas raro, no puede ser obtenida sin la inclusión de fuerzas de tres cuerpos. En nuestro caso ignoramos los términos de interacción de más de dos cuerpos, pero mediante el método DIM (*diatomics in molecules*) podemos contemplar en forma indirecta la anisotropía de las interacciones que involucran átomos de Hg en el estado p.

El formalismo DIM, originalmente desarrollado por Ellison [31], ha sido utilizado en numerosas simulaciones dinámicas de impurezas atómicas y moleculares en sólidos de gases raros. Consiste en partir el Hamiltoniano de sistemas poliatómicos en términos atómicos y diatómicos, y construir conjuntos base para describir los estados electrónicos. Como los conjuntos base invariablemente deben ser truncados, el formalismo es implementado semiempíricamente. Con la elección de conjuntos base y parámetros de pares adecuados, el método DIM da resultados cuantitativos aceptables para impurezas atómicas de capa abierta en matrices de gases raros, ya que permite tener en cuenta la anisotropía de las densidades electrónicas de los átomos de capa abierta. El formalismo es el mismo para un solo átomo de capa abierta que para moléculas, aunque las bases requeridas para describir las interacciones con la matriz crecen exponencialmente con el número de fragmentos de capa abierta. La construcción de estas bases debe hacerse para cada sistema particular. En este trabajo, teniendo en cuenta 9 estados electrónicos excitados para cada átomo de Hg, hemos construido una base de 14 estados moleculares excitados. En la base de estados moleculares, los elementos no diagonales del Hamiltoniano son tan importantes como los diagonales, ya que dan cuenta del acoplamiento entre los estados electrónicos moleculares debidos a la interacción con los átomos de la matriz.

El objetivo de este capítulo es mostrar todos los métodos y herramientas utilizadas en este trabajo para el modelado del sistema Hg₂ en matrices criogénicas de neón, argón y xenón, así como para la simulación de la fotoexcitación, la posterior dinámica de relajación no radiativa y los espectros de absorción. La primera parte (sección III.2) está dedicada al modelado del sistema: los potenciales de interacción de pares de átomos, la construcción de la matriz o caja de simulación y de las condiciones de contorno. La segunda (sección III.3), a la simulación de las condiciones en las que el sistema recibe la excitación láser de femtosegundos. Esto incluye el cálculo de la temperatura efectiva y el equilibrado térmico del sistema. La sección III.4 corresponde a la implementación del método DIM para el sistema en estudio. Por último, las secciones

III.5 y III.6 corresponden a la simulación de la dinámica del sistema que sigue a la fotoexcitación láser de femtosegundos a 266 nm y a la simulación de espectros de absorción, respectivamente.

III.2 Modelo computacional del sistema

El modelo computacional que se utiliza para simular un sistema de muchas partículas, ya sea un gas, un líquido o, como en nuestro caso, un sólido, consiste de un modelo para las interacciones entre las partículas, una caja de simulación y condiciones de contorno.

III.2.1 Potenciales de interacción

La energía de un sistema compuesto por N partículas puede expresarse como suma de términos que dependen de las coordenadas de las partículas individuales, de pares de partículas, de tripletes, etc. Así, para un sistema de N átomos, podemos escribir

$$V = \sum_i^N V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (\text{III.1})$$

donde \mathbf{r}_i es el vector posición del átomo i-ésimo.

El primer término en la ecuación (III.1) proviene de la presencia de un campo externo, el cual se considera nulo en nuestras simulaciones. El segundo término da cuenta de la interacción entre pares de átomos y solo depende de su distancia relativa $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$. El tercer término involucra interacciones entre tres cuerpos y si bien en general no es despreciable, raramente es considerado en una simulación de Dinámica Molecular debido a que la evaluación de este término requiere sumas sobre tripletes de átomos que incrementan considerablemente el tiempo computacional de ejecución de las simulaciones. En general, se supone que el potencial puede describirse en forma suficientemente precisa mediante la suma de las interacciones de pares de átomos. Eventualmente estos potenciales pueden incluir, en forma efectiva o promediada, las

contribuciones provenientes de interacciones de mayor número de partículas. De este modo podemos re escribir el potencial del sistema en forma aproximada como

$$V = \sum_i^N \sum_{j>i}^N V(r_{ij}) \quad (\text{III.2})$$

En lo que sigue se presentan los potenciales empíricos de las interacciones diatómicas que deben considerarse para el sistema Hg₂ en matrices de gases raros. En primer lugar, la interacción entre átomos de Hg tanto para el estado fundamental como para los estados electrónicos excitados de la molécula de Hg₂ que se utilizan en la simulación de la dinámica no adiabática. Luego se dan los potenciales empíricos de la interacción electrostática Hg-Rg y de las interacciones entre átomos de neón, argón y xenón.

2.1.i La molécula de Hg₂: Potenciales empíricos.

Se consideraron el estado fundamental y nueve estados electrónicos excitados de la molécula de Hg₂ en fase gaseosa. Las correspondientes curvas o superficies de energía potencial (PES) se ilustran en la figura III.1 como función de la distancia entre los átomos de Hg. Cada una de las curvas corresponde a una función de Morse de la forma

$$V^{Hg-Hg}(r) = De(1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2 - De + E_\infty \quad (\text{III.3})$$

donde r es la distancia entre los átomos de Hg, r_e es la distancia de equilibrio Hg-Hg, De es la energía de disociación, E_∞ es la energía en el límite asintótico de disociación, y la constante β (en Å⁻¹) se calcula mediante la siguiente expresión [77]:

$$\beta = 0.12177 \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{De}} \quad (\text{III.4})$$

siendo μ la masa reducida de Hg₂ en unidades atómicas, la constante vibracional ω_e en cm⁻¹, y De en cm⁻¹. La masa reducida de Hg₂ en unidades atómicas es igual a 101 u.m.a.

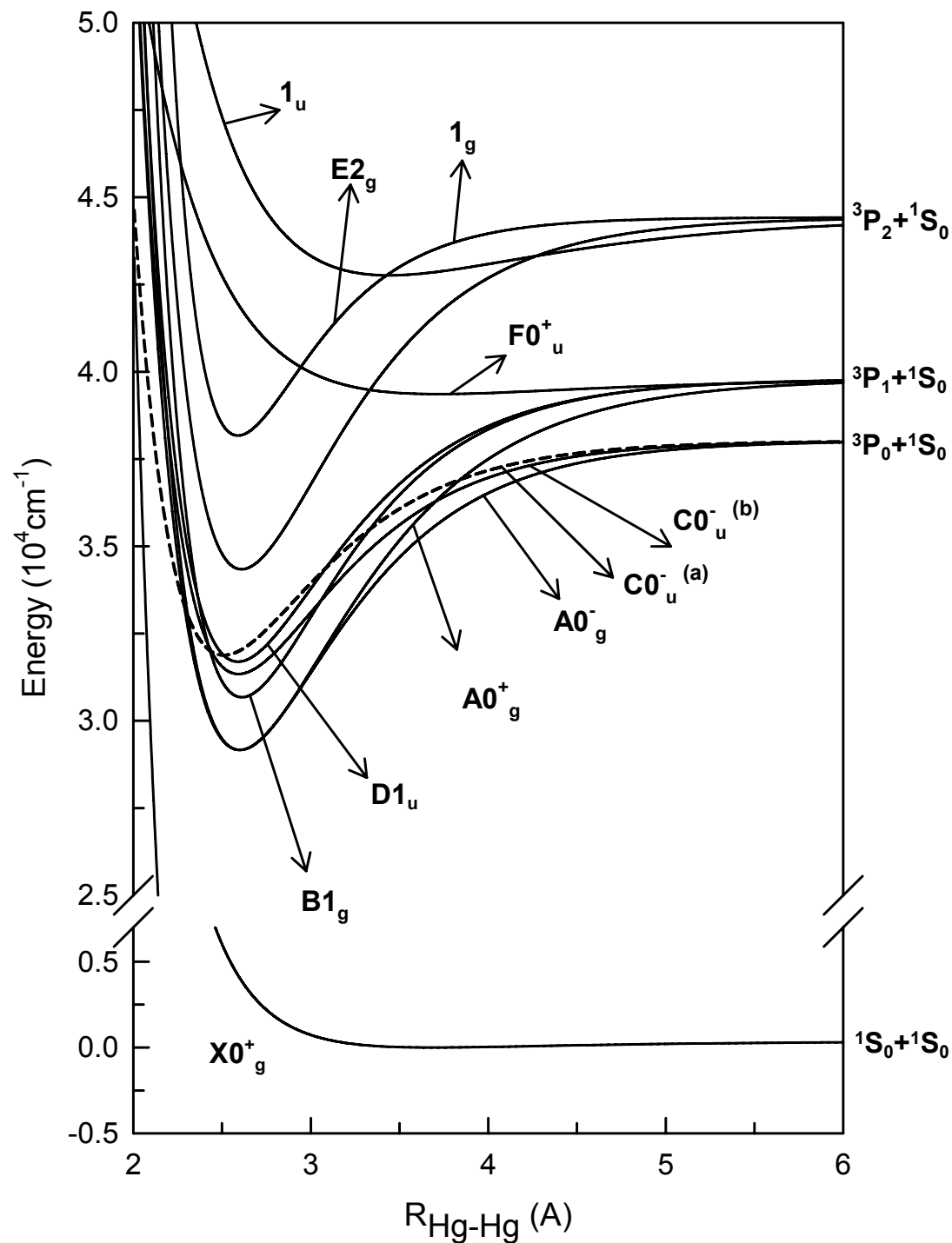


Figura III.1: Superficies de energía potencial electrónicas de Hg_2 en función de la distancia Hg-Hg ($R_{\text{Hg-Hg}}$). ($\text{C0}_u^{-(a)}$ y $\text{C0}_u^{-(b)}$ corresponden a dos ajustes diferentes de cálculos teóricos)

En la tabla III.1 se listan los parámetros utilizados en la ecuación (III.3), para el cálculo de las superficies de energía potencial de Hg₂ consideradas. En el caso del estado fundamental, $X0_g^+$, la curva de energía potencial se construyó de acuerdo a parámetros experimentales [78], utilizando 3.69 Å como distancia de equilibrio. Los parámetros de los estados $F0_u^+$, $D1_u$ y 1_u , también fueron tomados de ajustes experimentales [79,80], así como los parámetros de los estados $A0_g^\pm$, $B1_g$, $E2_g$ y 1_g [81]. El estado $C0_u^-$ aún no ha sido observado experimentalmente en fase gaseosa, por lo que los correspondientes parámetros se obtuvieron ajustando numéricamente a una función de Morse (ecuación III.3) cálculos teóricos de Czuchaj et al. [82]. En la Tabla III.1 se indican dos conjuntos de parámetros para el estado $C0_u^-$, correspondientes a dos ajustes y correcciones diferentes de los cálculos teóricos. En el primero, $C0_u^{-(a)}$, los datos teóricos menos el valor experimental del límite asintótico de disociación, se ajustaron a un potencial de Morse de la forma III.3 con $E_\infty=0$. Lo mismo se hizo con los datos teóricos del estado $D1_u$ [82], del cual además se cuenta con datos experimentales confiables [79,80]. Suponiendo igual error relativo en la determinación de los parámetros del ajuste a los datos teóricos para ambos estados, se corrigen los parámetros del ajuste correspondiente a datos teóricos del estado $C0_u^-$. Estos parámetros semiempíricos fueron utilizados en las primeras dinámicas realizadas para el sistema Hg₂ en argón (Capítulo IV), mientras que un mejor ajuste y corrección de los mismos fue utilizado para el estudio comparativo de la dinámica de Hg₂ en matrices de neón, argón y xenón (Capítulos V y VI). En este caso el ajuste se hizo directamente de los datos teóricos a una función de Morse de la forma III.3, en tanto que para la corrección de los parámetros así obtenidos se tuvo en cuenta el corrimiento en valores absolutos de la energía de disociación D_e y de la distancia de equilibrio r_e obtenidos por ajuste de los datos teóricos a la forma III.3 con respecto a los mismos parámetros experimentales. Se supuso que el corrimiento debería ser el mismo en los estados $D1_u$ y $C0_u^-$, determinando así parámetros semiempíricos del estado $C0_u^-$. En la figura III.1 se indica con líneas discontinua la PES correspondiente a $C0_u^{-(a)}$ y con línea llena la correspondiente a $C0_u^{-(b)}$.

Tabla III.1: Parámetros de las superficies de energía potencial de Hg₂.

Estado	De (cm ⁻¹)	β (Å ⁻¹)	r_e (Å)	E_∞ (cm ⁻¹)
$X0_g^+$	380	1.248	3.69	0.0
$C0_u^-(a)$	6147.3	1.7668	2.51	37645.1
$C0_u^-(b)$	6684.8	1.7714	2.60	37645.1
$A0_g^-$	8861.0	1.7306	2.60	37645.1
$F0_u^+$	432.0	1.0946	3.72	39412.3
$A0_g^+$	10628.0	1.5479	2.60	39412.3
$D1_u$	8100.0	1.7306	2.59	39412.3
$B1_g$	9118.0	1.7985	2.61	39412.3
1_u	1660.0	1.0384	3.44	44043.0
1_g	6250.0	2.319	2.59	44043.0
$E2_g$	10082.0	1.7306	2.61	44043.0

2.1.ii Potenciales empíricos de la interacción electrostática Hg-átomo de gas raro y de las interacciones Ne-Ne, Ar-Ar y Xe-Xe

Las interacciones V^{Hg-Rg} entre un átomo de Hg y un átomo de gas raro, son representadas por potenciales de Morse de la forma

$$V(r) = De(1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2 - D_{exp} \quad (III.5)$$

donde r es la distancia entre los átomos del par interactuante, y los parámetros De y r_e , energía de disociación y distancia de equilibrio respectivamente, son parámetros empíricos dados en la tabla III.2. La constante β en Å⁻¹ se calcula mediante la expresión III.3 y datos experimentales de las referencias citadas en la tabla III.2. En el caso de la interacción Hg-Xe y Hg-Ne, $De = D_{exp}$ y se considera un potencial de la forma

III.5 en todo el rango de r . Para la interacción Hg-Ar, en cambio, se considera un potencial de la forma III.5 para $r \leq R_0$, en tanto que para $r > R_0$ (ver tabla III.2)

$$V(r) = C_6 r^{-6} + C_8 r^{-8} \quad (\text{III.6})$$

donde los parámetros C_6 y C_8 se obtienen imponiendo continuidad de $V(r)$ y de su derivada en $r=R_0$ [83].

Los potenciales de la interacción de pares de átomos de gases raros V^{Rg-Rg} , para átomos de argón y xenón, son representados por potenciales de Lennard-Jones:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.7})$$

Donde r es la distancia entre los átomos y los parámetros σ y ε son dados en la tabla III.2

En tanto que, para átomos de neón, se utiliza un potencial de Morse de la forma (III.5) con los parámetros dados en la tabla III.3.

Tabla III.2: Parámetros de Morse de los potenciales de interacción Hg-Ne [84], Hg-Ar [83], Hg-Xe [85] y Ne-Ne [86].

	D_e (cm ⁻¹)	R_e (cm ⁻¹)	β (Å ⁻¹)	D_{exp} (cm ⁻¹)	R_0 (Å ⁻¹)
<i>Estado fundamental</i>					
$Hg(^1S_0) + Rg(^1S_0) : X^1\Sigma$					
Hg-Ne	4.6	3.90	1.312		
Hg-Ar	130.25	3.98	1.450	136.75	6.0
Hg-Xe	254	4.25	1.246		
<i>Estado excitado A</i>					
$Hg(^3P_1(\Omega = 0)) + Rg(^1S_0) : A^3\Pi$					
Hg-Ne	67	3.47	1.806		
Hg-Ar	353.63	3.34	1.540	382.6	6.0
Hg-Xe	1380.9	3.15	1.630		
<i>Estado excitado B</i>					
$Hg(^3P_1(\Omega = \pm 1)) + Rg(^1S_0) : B^3\Sigma$					
Hg-Ne	13	4.92	1.142		
Hg-Ar	51.57	4.66	1.116	67.7	6.0
Hg-Xe	187.6	4.47	1.006		
<i>Estado fundamental</i>					
$Rg(^1S_0) + Rg(^1S_0) : X^1\Sigma$					
Ne-Ne	29.36	3.09	2.088		

Tabla III.3: Parámetros de Lennard Jones de los potenciales de interacción Ar-Ar [87] y Xe-Xe [17] (estado fundamental).

Rg-Rg	ϵ	σ
Ar-Ar	0.000418	6.406
Xe-Xe	0.000697	7.516

III.2.2 La caja de simulación: Condiciones periódicas de contorno y Convención de mínima Imagen

El primer paso para la simulación de la dinámica de un sistema de muchas partículas es considerar un número limitado de ellas y especificar sus posiciones y velocidades iniciales. Luego, una vez establecidas las interacciones entre todas las partículas, puede estudiarse la dinámica del sistema integrando las ecuaciones de movimiento. En general, nos referimos a ecuaciones clásicas de movimiento, ya que aún cuando no utilicemos el método de Dinámica Molecular íntegramente clásico, en los métodos mixtos clásico-cuánticos una parte del sistema es tratada clásicamente. En nuestro caso, las ecuaciones que gobiernan el movimiento de los núcleos atómicos son ecuaciones clásicas.

Para simular un sistema de densidad ρ podemos ubicar N partículas en un volumen V tal que $\rho=N/V$. Generalmente se realizan simulaciones que involucran un número pequeño de partículas, yendo desde algunas decenas hasta unos pocos miles. La limitación en el número de partículas se debe a que el tiempo de ejecución de los programas de dinámica molecular crece rápidamente con el número de átomos del sistema, debido fundamentalmente al tiempo involucrado en la evaluación de las fuerzas interatómicas, el cual es proporcional al cuadrado del número de átomos. Sin embargo estos arreglos tan reducidos no son representativos del comportamiento en volumen del sistema ya que dominan los efectos de superficie. Por ejemplo, si se consideran N partículas en una caja cúbica de volumen $V=L^3$, donde L es el lado de la caja, la fracción de partículas en las paredes de la caja es proporcional a $N^{-1/3}$. Si $N=1000$, casi la mitad de las partículas estarán en las caras de la caja cúbica. Recién con $N=10^7$, número extraordinariamente grande para una simulación de dinámica molecular, la proporción de partículas influenciadas por la superficie será del orden del 1%. Como el sistema está rodeado de superficies en los que las partículas no experimentan las mismas fuerzas que en el interior, si la fracción de partículas cercanas a la superficie es significativa, la simulación no reproduce en forma realista el comportamiento en volumen de un sistema extenso. Además, si se permite a las partículas salir del volumen al alcanzar las paredes de la caja, la densidad del sistema cambia, mientras que si se permite que reboten en las paredes la solución no es físicamente aceptable, ya que el cambio en el momento de las partículas causa fluctuaciones en el sistema.

El problema de los efectos de superficie puede resolverse estableciendo *condiciones periódicas de contorno*[37]. Se considera para el cálculo no solo una caja de simulación sino también sus imágenes, es decir, copias idénticas de esta caja primaria replicadas a

través del espacio para formar una red infinita. En el curso de la simulación de la dinámica, cuando una partícula se mueve en la caja primaria, su imagen en cada una de las réplicas se mueve exactamente de la misma manera. Así, cuando una partícula de la caja central la abandona por una de sus caras, una de sus imágenes entrará a través de la cara opuesta. De esta manera ya no existen superficies limitantes del sistema y se conserva la densidad numérica de partículas en el sistema. En la figura III.2 se ilustra una versión bidimensional de un sistema con condiciones periódicas de contorno. Si bien el sistema así simulado es infinito, solo es necesario almacenar los datos de los átomos de la caja primaria, pues los de las imágenes pueden obtenerse fácilmente a partir de ellos.

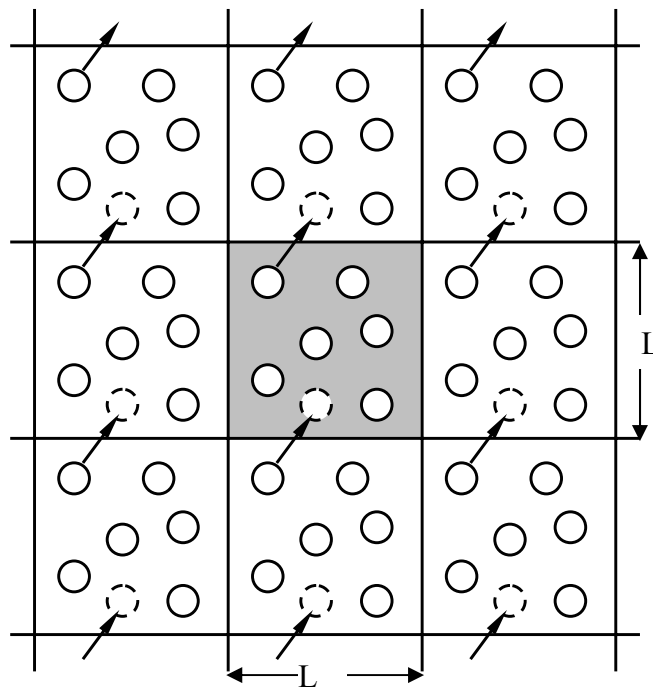


Figura III.2: Condiciones periódicas de contorno en un sistema bidimensional. El área sombreada corresponde a la caja primaria.

Las condiciones periódicas de contorno imponen una periodicidad ficticia al sistema, con un período igual a la dimensión de la caja de simulación. Cabe preguntarse si las propiedades del sistema así simulado son las mismas que la del sistema que se representa. Esto dependerá del rango de los potenciales interatómicos y del fenómeno que se investiga. Así por ejemplo para interacciones del tipo Lennard-Jones (ecuación III.7), es posible realizar una simulación en una caja cúbica de lado $L \approx 6\sigma$ sin que las

partículas sean afectadas por la simetría de la red periódica. Aún así la periodicidad impuesta afectaría la habilidad del modelo para describir fenómenos físicos que ocurran a escalas de longitud del orden de L o mayores, mientras que la habilidad del modelo para representar fenómenos que suceden en escalas de longitud más pequeñas depende fundamentalmente del número de partículas. Por lo tanto la caja primaria de simulación debe elegirse lo suficientemente grande como para que la periodicidad del sistema no afecte las propiedades que se quieren estudiar.

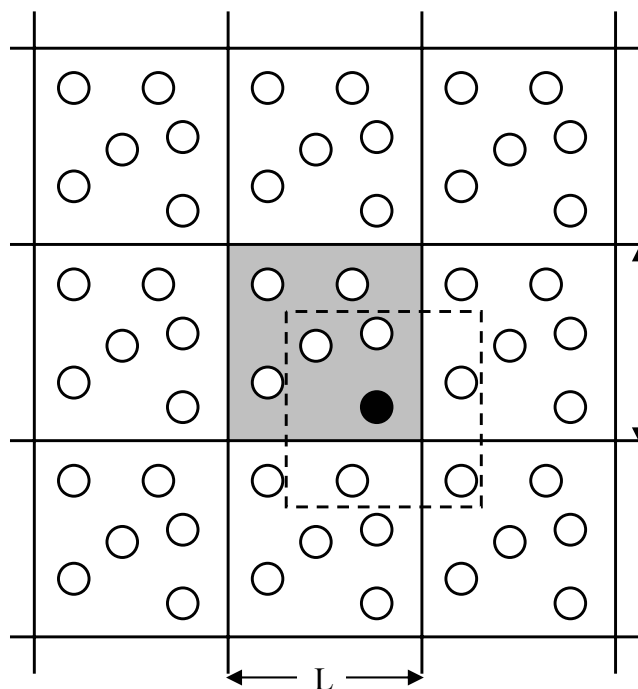


Figura III.3: Convención de mínima imagen en un sistema periódico bidimensional. La partícula resaltada en negro solo interactúa con las partículas dentro una caja centrada en ella de las mismas dimensiones que la caja primaria.

La implementación de los métodos de dinámica molecular requiere la evaluación de todas las fuerzas que sobre cada partícula ejercen el resto de las partículas del sistema, o bien todas las contribuciones a la energía potencial que involucran a esa partícula. Si consideramos un sistema cuya caja de simulación tiene N partículas y asumimos que el potencial se expresa como suma de interacciones de pares de partículas, entonces la suma contiene $N-1$ términos. Pero si se consideran condiciones periódicas de contorno también deben evaluarse las interacciones con las partículas en

las cajas imágenes y la suma es infinita, imposible de calcular en la práctica. No obstante, para potenciales de interacción de corto alcance, podemos restringir la suma y calcularla en forma aproximada. Lo que hacemos es limitar el número de términos de esta suma considerando que la partícula en cuestión se encuentra en una caja cúbica de las mismas dimensiones que la caja primaria y sólo interactúa con las partículas que están dentro de la caja, es decir con las imágenes más próximas de las otras N-1 partículas (ver figura III.3). Este procedimiento se denomina *convención de mínima imagen* y es una consecuencia natural de aplicar las condiciones periódicas de contorno.

En la práctica, la implementación conjunta de las condiciones periódicas de contorno y la convención de mínima imagen, se realiza a partir de las siguientes definiciones:

Sean \mathbf{r}_i , $i=1,N$, los vectores posición de las N partículas en la caja de simulación primitiva, que supondremos cúbica. Los vectores posición de las infinitas imágenes de cada una de las N partículas están dados por $\mathbf{r}_i + \mathbf{m}L$, donde \mathbf{m} es un vector cuyas componentes cartesianas toman valores enteros entre $-\infty$ y $+\infty$. Luego la distancia entre dos partículas en las posiciones \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j se calcula como

$$r_{ij} = \min |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{m}L| \quad (\text{III.8})$$

Así el cálculo de la energía potencial del sistema debido a las interacciones de pares involucra $1/2N(N-1)$ términos, número todavía importante si se considera que una simulación típica considera cientos de partículas. Sin embargo en el caso de potenciales de interacción de corto alcance todavía puede hacerse otra aproximación imponiendo una distancia de corte al potencial, lo cual reduce drásticamente el número de interacciones a evaluar. De esa manera no se evalúan las interacciones entre pares de átomos separados por distancias mayores que la de corte, lo que define potenciales truncados. La distancia de corte R_c debe ser, por consistencia con la convención de mínima imagen, menor que la mitad de la longitud de la arista de la caja de simulación $L/2$, para que la esfera definida por la distancia de corte esté contenida en la caja de simulación. No obstante, esta condición se puede cumplir en general sin problemas para las cajas habitualmente empleadas, ya que los potenciales de corto alcance del tipo de Lennard Jones o de Morse pueden considerarse despreciables para distancias interatómicas mayores que $L/2$.

Tabla III.4: Datos de los átomos de gas raro de las matrices utilizadas.

Rg	Masa (umas)	Constante de red del cristal (fcc) a(Å)	Frecuencia de Debye ω (cm-1)
Ne	20.18	4.43	55.04
Ar	39.95	5.26	66.04
Xe	131.30	6.20	43.36

III.3 Simulación del sistema en equilibrio termodinámico

La simulación de un sistema en equilibrio termodinámico a una dada temperatura, involucra tres etapas, llamadas usualmente en Dinámica Molecular (DM) inicialización, equilibrado y producción. Describiré la implementación de cada una de estas etapas para el caso particular del sistema estudiado: Hg₂ en matrices criogénicas de gases raros.

III.3.1 Inicialización

Consiste en elegir coordenadas y velocidades de todas las partículas de la caja de simulación. La elección natural para una matriz sólida de átomos de gases raros es escoger las posiciones iniciales de los átomos en los sitios de una red cúbica centrada en las caras (*fcc*), ya que estos cristalizan en dicha estructura (ver figura III.4). La celda unidad de una red *fcc* contiene 4 átomos y por lo tanto una caja de simulación cúbica contendrá $4i^3$ átomos, donde i es un entero. La caja de simulación que construimos para nuestras simulaciones contiene 5 celdas unidad, y por lo tanto un total de 500 átomos.

Las posiciones de los 4 átomos que constituyen la celda unidad de una red *fcc* (ver figura III.4), vienen dadas por los vectores

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_1 &= (0,0,0) \\
 \mathbf{r}_2 &= (0, a/2, a/2) \\
 \mathbf{r}_3 &= (a/2, 0, a/2) \\
 \mathbf{r}_4 &= (a/2, a/2, 0)
 \end{aligned}
 \tag{III.9}$$

donde a es la constante de red correspondiente a cada una de las estructuras fcc en las que cristalizan los átomos de gases raros (ver tabla III.4). Para construir la caja de simulación completa, solo es necesario trasladar $i-1$ veces los vectores que definen estas cuatro posiciones una distancia a en las tres direcciones cartesianas, obteniendo así una caja de arista ai . En nuestro caso $i=5$.

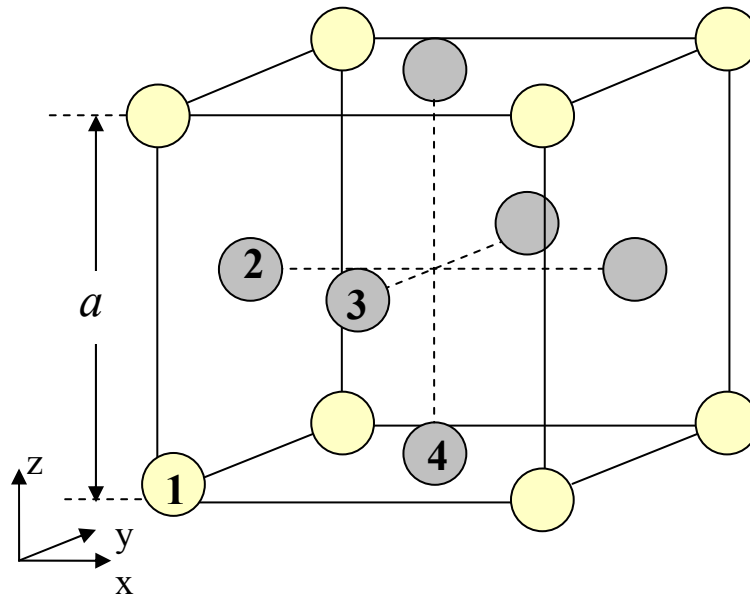


Figura III.4: Celda de una red cúbica centrada en las caras (fcc) de constante de red a . Se localizan los cuatro átomos que definen la celda unidad.

La molécula de Hg_2 es introducida como impureza en la matriz de gas raro, ocupando el sitio de la red en el centro de la caja de simulación y uno de los sitios de la red más cercanos a este con los átomos de Hg de la molécula. Es decir que los átomos de Hg se introducen como impurezas sustitucionales de la red (ver figura III.5) y la caja de simulación queda conformada por 498 átomos de gas raro y dos átomos de Hg. Una vez asignadas las posiciones de todos los átomos de la caja, deben especificarse también sus velocidades iniciales. El procedimiento utilizado consiste en elegir de forma aleatoria las componentes cartesianas de la velocidad de cada átomo de gas raro de la matriz dentro de un cierto rango, para posteriormente dejar que sea la evolución temporal del sistema lo que permita la correcta distribución de energía entre los

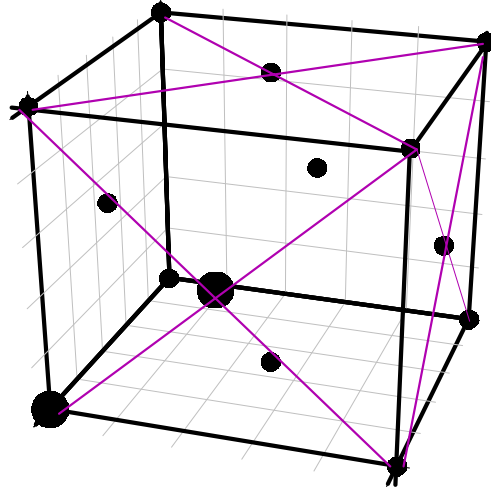


Figura III.5: Orientación de la molécula de Hg_2 en la matriz de gas raro. Los círculos grandes representan los átomos de Hg y los pequeños los átomos de gas raro.

grados de libertad del sistema. Como el sistema no está sometido a fuerzas externas, el momento total debe ser nulo por lo que se desplazan las velocidades iniciales en una constante para que no haya traslación neta del sistema. Así, definimos las velocidades desplazadas \mathbf{v}' a partir de las velocidades \mathbf{v} mediante

$$\mathbf{v}'_{i\lambda} = \mathbf{v}_{i\lambda} - \frac{1}{N'} \sum_{j=1}^{N'} \mathbf{v}_{j\lambda} \quad \lambda = x, y, z; \quad j = 1, \dots, N' \quad (\text{III.10})$$

donde N' es el número de átomos de la matriz de gas raro ($N'=498$). Las velocidades iniciales de los átomos de Hg se eligen nulas en el sistema de momento total nulo. Además las velocidades deben ser compatibles con la temperatura macroscópica del sistema T_0 . De acuerdo al teorema de equipartición de la energía, la energía media de cada grado de libertad del sistema en equilibrio a temperatura T es $k_B T/2$, donde k_B es la constante de Boltzman, por lo que podemos definir la temperatura instantánea como

$$T = \frac{1}{3N'k_B} \sum_{i=1}^{N'} m_i |\mathbf{v}_i|^2 \quad (\text{III.11})$$

en el caso de un sistema sin restricciones internas. En nuestras simulaciones m_i es la masa de los átomos de gas raro. Para reproducir la temperatura macroscópica, las velocidades se reescalan según

$$v''_{i\lambda} = v'_{i\lambda} \sqrt{\frac{T'}{T}} \quad \lambda = x, y, z; \quad i = 1, \dots, N' \quad (\text{III.12})$$

En la ecuación (III.12) T' es la temperatura efectiva del sistema y no la temperatura macroscópica real del sistema T_0 , que para las condiciones experimentales que queremos reproducir es igual a 4K. La temperatura efectiva del sistema T' en cada simulación se calculó de acuerdo a la corrección cuántica térmica armónica [76], que consiste en considerar el movimiento nuclear del sistema como una oscilación armónica cuántica y de acuerdo a ello corregir la temperatura en la cual se realizan los cálculos clásicos. La temperatura efectiva se elige de manera tal que la distribución de probabilidad clásica a T' sea igual a la distribución de probabilidad cuántica a la temperatura real del sistema T_0 . Así, la temperatura efectiva T' está dada por

$$T' = \frac{\hbar\omega}{2k_B} \left(\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T_0}\right) \right)^{-1} \quad (\text{III.13})$$

donde ω es la frecuencia de Debye de la correspondiente matriz sólida de gas raro (ver tabla III.4). Así las temperaturas efectivas T' requeridas para una temperatura real de $T_0= 4\text{K}$, son 40K, 48K y 31K, para neón, argón y xenón, respectivamente.

III.3.2 Equilibrado

Las posiciones de los átomos en la matriz y las velocidades asignadas a cada átomo en el proceso de inicialización distan de ser las condiciones de equilibrio termodinámico a la temperatura del sistema. En cuanto a las posiciones, estas fueron escogidas en las posiciones de equilibrio de la red sólida ideal, y si bien se simula la matriz en estado sólido a baja temperatura, las posiciones de los átomos de la matriz y las de los átomos de la molécula de Hg₂ son distintas en el equilibrio termodinámico a T' . Las velocidades iniciales tampoco corresponden a las del equilibrio a T' , ya que fueron elegidas de forma aleatoria dentro de un cierto intervalo. Por ello es necesario

ejecutar la simulación durante un período de tiempo hasta alcanzar el equilibrio termodinámico buscado.

Durante el equilibrado, la temperatura del sistema debe mantenerse constante para asegurar que el equilibrio se alcanza a la temperatura deseada. Para ello en cada paso de integración durante la simulación de las dinámicas se reescalan las velocidades de los átomos del sistema. En este caso la energía del sistema no se mantiene constante durante la simulación sino que es la energía cinética del sistema la que oscila alrededor de un valor fijo. Para suavizar los cambios en las velocidades debidas al reescalado utilizamos una versión refinada del método de reescalado de velocidades[88] mediante la cual las velocidades se reescalan según la expresión

$$v'_i = \gamma v_i \quad i = 1, N' \quad (\text{III.14})$$

donde el factor γ viene dado por la expresión

$$\gamma = \left[1 + \frac{\Delta t}{2\tau} \left(\frac{T'}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

siendo Δt es el intervalo de integración, T la temperatura actual del sistema, T' la temperatura efectiva y τ la constante de relajación, un parámetro cuyo valor se determina para cada sistema en particular y que controla la velocidad a la que el sistema evoluciona hacia la temperatura deseada. En nuestras simulaciones utilizamos τ igual a 0.4 ps.

III.3.3 Producción

En una Dinámica Molecular convencional (DM) una vez alcanzado el equilibrio termodinámico se generan las trayectorias y se calculan las distintas variables de interés para el sistema estudiado. Este proceso se llama de producción o generación.

Las cantidades de interés para el sistema en equilibrio termodinámico se calculan suponiendo ergodicidad y reemplazando promedios sobre ensambles, por promedios temporales. Así por ejemplo, a partir de la evolución temporal del sistema, su temperatura y presión pueden calcularse utilizando el teorema de equipartición de la

energía y el teorema del virial, realizando los promedios temporales de la energía cinética del sistema y del trabajo sobre las partículas del sistema, respectivamente.

En la Dinámica Molecular Mixta Clásica Cuántica que implementamos (método MDQT), esta etapa de producción es en realidad previa a la dinámica que nos interesa simular. Esto es, la dinámica de relajación vibracional y electrónica no radiactiva de la molécula de Hg₂ en matrices sólidas de gases raros que sigue a la fotoexcitación láser de 266 nm. Esta es una dinámica no adiabática con transiciones entre los estados electrónicos excitados de la molécula de Hg₂. Una trayectoria clásica sobre el estado fundamental electrónico de la molécula de Hg₂ posterior a la etapa de equilibrado a la temperatura efectiva del sistema, nos provee de un conjunto de configuraciones iniciales compatibles con el estado del sistema que recibe la excitación láser. Para cada una de las matrices, se realizó una dinámica de 200 ps con Hg₂ en el estado fundamental, almacenando una configuración cada 0.1 ps. Se supone que las configuraciones del sistema así obtenidas representan en promedio el estado del sistema previo a la excitación.

Tanto para la simulación de la dinámica del sistema que sigue a la fotoexcitación láser como para la simulación del espectro de absorción de Hg₂ en matrices criogénicas de gases raros, deben considerarse los estados electrónicos excitados de Hg₂. En fase gaseosa, los estados electrónicos de Hg₂ se suponen desacoplados, pero en fase condensada, se inducen acoplamientos debidos a la interacción con la matriz. Por lo tanto, antes de describir la simulación de la fotoexcitación y posterior dinámica no adiabática del sistema, así como el procedimiento para obtener numéricamente el espectro de absorción de Hg₂ en matrices de gases raros, nos detendremos en el cálculo de los acoplamientos entre los estados excitados electrónicos de Hg₂. Estos acoplamientos se obtienen mediante un tratamiento DIM (*diatomics-in-molecule*) de la mezcla entre los diferentes estados electrónicos de Hg₂ inducida por los átomos de la matriz.

III.4 Acoplamientos: El método DIM

El método DIM, (*diatomics-in-molecules*), [42,84,89,90] es un método semiempírico desarrollado por Ellison [31] para calcular las superficies de energía potencial de los estados fundamental y excitados de sistemas poliatómicos a partir de potenciales atómicos y diatómicos.

La función de onda electrónica de un sistema poliatómico puede expandirse en términos de un conjunto de funciones de onda $\phi_k(t)$

$$\psi(t) = \sum_k a_k(t) \phi_k(t) \quad (\text{III.16})$$

Mediante el método DIM se obtienen las funciones $\phi_k(t)$, autofunciones del Hamiltoniano electrónico del sistema, con autovalores E_k . En esta formulación, las funciones $\phi_k(t)$ se escriben en términos de funciones base poliatómicas Φ_j

$$\phi_k(t) = \sum_j \Gamma_{kj} \Phi_j \quad (\text{III.17})$$

donde los coeficientes Γ_{kj} constituyen los autovectores DIM. Las funciones base poliatómicas, Φ_j , son productos de funciones atómicas y diatómicas que se escriben como combinaciones lineales de productos simples de funciones atómicas, y que se suponen autofunciones de los respectivos Hamiltonianos atómicos y diatómicos con autovalores iguales a las energías experimentales.

El Hamiltoniano electrónico del sistema puede escribirse como suma de una parte atómica y otra diatómica

$$\hat{H} = \sum_K \sum_{L>K} \hat{H}^{(KL)} - (N-2) \sum_K \hat{H}^{(K)} \quad (\text{III.18})$$

donde N es el número total de átomos en el sistema poliatómico. $\hat{H}^{(K)}$ es el operador Hamiltoniano del átomo K que contiene todos los operadores de energía cinética y energía potencial que dependen solamente de la posición del átomo K y de las coordenadas de los electrones originalmente asignados al átomo K, en tanto que $\hat{H}^{(KL)}$ contiene los operadores de energía cinética y potencial que dependen de las coordenadas de los electrones originalmente asignados a los átomos L y K, y de las coordenadas de los núcleos L y K.

La aproximación DIM consiste en obtener las matrices $\hat{H}^{(K)}$ y $\hat{H}^{(KL)}$, en la base de funciones Φ_j , usando información de los fragmentos diatómicos y atómicos. Los pasos principales a seguir en la implementación del método son: la elección de un conjunto de funciones base Φ_j para aproximar la función de onda molecular total, la

obtención de la matriz del Hamiltoniano electrónico en esta base y cálculo de sus elementos a partir de información empírica de los potenciales de interacción atómicos y diatómicos, y por último, la diagonalización de esta matriz para obtener los estados y energías adiabáticas del sistema.

En este trabajo el método DIM es utilizado para obtener los acoplamientos entre los estados electrónicos de la molécula de Hg₂ en fase condensada, inducidos por la interacción con los átomos de la matriz. El Hamiltoniano electrónico a considerar es suma de las interacciones electrostáticas Hg-Hg y de las interacciones de cada átomo de Hg con los átomos de la matriz. La contribución monoatómica no es tomada en cuenta para el cálculo de los acoplamientos.

En lo que sigue se presenta la base de funciones moleculares de Hg₂, en la que se representa el Hamiltoniano electrónico de Hg₂ en matrices de gases raros. Los elementos no diagonales de la matriz del Hamiltoniano electrónico representan los acoplamientos entre las distintas superficies electrónicas de energía potencial de la molécula de Hg₂ inducidas por el medio. Su diagonalización da las energías electrónicas adiabáticas de Hg₂ en las respectivas matrices.

III.4.1 Representación de los estados electrónicos de la molécula de Hg₂

Los estados electrónicos excitados de la molécula de Hg₂ pueden ser escritos como vectores $|J \Omega\rangle$, donde J y Ω son los números cuánticos que se refieren al momento angular electrónico total y a su proyección sobre el eje de cuantización, respectivamente. El momento angular total J es suma de los momentos angulares electrónicos de cada átomo de Hg que, de acuerdo a los límites asintóticos de los estados considerados, puede tomar los siguientes valores

$$J_{Hg(A)} = 0 \quad \text{y} \quad J_{Hg(B)} = 0,1,2 \quad (\text{II.19})$$

Por lo tanto

$$J = 0,1,2 \quad (\text{III.20})$$

y los estados diatómicos para la molécula de Hg₂, son

$$\begin{aligned}
 {}^3P_0+{}^1S_0 &\rightarrow J=0, \quad \Omega=0 &\rightarrow & |0\ 0\rangle \\
 {}^3P_1+{}^1S_0 &\rightarrow J=1, \quad \Omega=0, \pm 1 &\rightarrow & \begin{cases} |1\ 0\rangle \\ |1\ 1\rangle & |1\ -1\rangle \end{cases} \\
 {}^3P_2+{}^1S_0 &\rightarrow J=2, \quad \Omega=0, \pm 1, \pm 2 &\rightarrow & \begin{cases} |2\ 0\rangle \\ |2\ 1\rangle & |2\ -1\rangle \\ |2\ 2\rangle & |2\ -2\rangle \end{cases}
 \end{aligned} \tag{III.21}$$

Dado que la constante de acoplamiento de spin-órbita para el átomo de Hg es pequeña, la representación más adecuada para los estados electrónicos de la molécula de Hg₂, es la representación L-S. En esta representación, los estados $|J\ \Omega\rangle$ se escriben como

$$|J\ \Omega\rangle = \sum_{\Lambda+\Sigma} C(L=1\ \Lambda, S=1\ \Sigma; J, \Omega) \times |L=1\ \Lambda, S=1\ \Sigma\rangle \tag{III.22}$$

donde C son los coeficientes de Clebsh-Gordan y

$$|L\ \Lambda, S\ \Sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|L\ \Lambda, S\ \Sigma\rangle_A |0\ 0, 0\ 0\rangle_B \pm |0\ 0, 0\ 0\rangle_A |L\ \Lambda, S\ \Sigma\rangle_B \right] \tag{III.23}$$

donde los subíndices A y B se refieren a cada uno de los átomos de Hg en la molécula diatómica.

Para establecer la correspondencia entre los estados $|J\ \Omega\rangle$ escritos en la representación L-S y las superficies de energía potencial (figura III.1), se considera su comportamiento con respecto a operaciones de simetría.

Una molécula diatómica tiene simetría de reflexión en cualquier plano que contenga al eje internuclear (eje z). En la reflexión, el sentido de precesión del momento angular total J se invierte, y su proyección Ω cambia de signo. Por lo tanto estados electrónicos con $\Omega \neq 0$ son doblemente degenerados en ausencia de rotación. Cada uno de estos estados degenerados corresponde a una de las dos posibles orientaciones del momento angular total en la dirección de ligadura. En cambio, para estados con $\Omega = 0$, el estado electrónico de la molécula no cambia ante reflexión, de manera que los estados

con $\Omega = 0$ no son degenerados. La función de onda de un estado con $\Omega = 0$ sólo puede ser multiplicada por un factor de fase p . Como la doble reflexión en el mismo plano debe restablecer al sistema a su condición original, $p^2=1$ y por lo tanto $p=\pm 1$. Así, los estados cuyas funciones de onda no se alteran por reflexión ($p=1$) son identificadas con el signo +, y aquellos cuya función de onda cambia su signo ($p=-1$), son identificadas con el signo -.

Además, para estados electrónicos moleculares de moléculas diatómicas homonucleares, como en el caso de Hg₂, debe también considerarse la simetría de inversión a través del punto medio del eje internuclear. Los estados cuya función de onda no cambian ante esta operación de simetría, se denominan estados *gerade* (g) y aquellos cuya función de onda cambia de signo, se denominan estados *ungerade* (u).

Consideremos primero la asignación de la condición *gerade* o *ungerade* a los estados moleculares electrónicos $|J \Omega\rangle$ escritos en la representación L-S (ecuación III.22 y III.23). La parte espacial de la función de onda electrónica de un átomo $|L \Lambda\rangle$ se transforma como la función armónica esférica $Y_{L,\Lambda}(\theta, \phi)$, donde θ y ϕ son las variables angulares definidas en la figura III.6. Ante inversión con respecto al origen (i), las variables angulares se transforman como

$$\begin{aligned} \phi &\xrightarrow{i} \pi + \phi \\ \theta &\xrightarrow{i} \pi - \theta \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

entonces,

$$Y_{L,\Lambda}(\theta, \phi) \xrightarrow{i} (-1)^L Y_{L,\Lambda}(\theta, \phi) \quad (\text{III.25})$$

Entonces, la parte espacial de la función de onda electrónica de los átomos con $L=1, |L = 1 \Lambda\rangle$, se transforma ante inversión como

$$|L = 1 \Lambda\rangle \begin{cases} |1 0\rangle & \xrightarrow{i} -|1 0\rangle \\ |1 1\rangle & \xrightarrow{i} -|1 1\rangle \\ |1 -1\rangle & \xrightarrow{i} -|1 -1\rangle \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

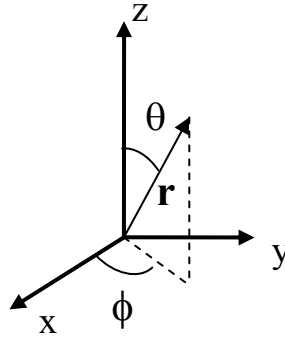


Figura III.6: Coordenadas esféricas.

mientras que la función espacial con $L=0$, $|L = 0 \Lambda = 0\rangle$, no cambia ante inversión. Por otra parte, los estados de spin de cada átomo $|S \Sigma\rangle$ se escriben como

$$\begin{aligned}
 |S = 0 \Sigma\rangle &= |0 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha\rangle|\beta\rangle - |\alpha\rangle|\beta\rangle] \\
 |S = 1 \Sigma\rangle &= \begin{cases} |1 1\rangle = |\alpha\rangle|\alpha\rangle \\ |1 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\alpha\rangle|\beta\rangle + |\alpha\rangle|\beta\rangle] \\ |1 -1\rangle = |\beta\rangle|\beta\rangle \end{cases} \quad \text{(III.26)}
 \end{aligned}$$

siendo $\alpha = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$ y $\beta = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ las funciones de spin de un electrón, las cuales son invariantes ante inversión. Por lo tanto los estados de spin atómicos tampoco cambian ante inversión.

En consecuencia, los estados electrónicos moleculares base, son de simetría *gerade* o *ungerade*, según se elija el signo negativo o positivo en la expresión (III.23), respectivamente, y los estados electrónicos moleculares $|J \Omega\rangle$, escritos según la expresión (III.22), son de simetría *gerade* o *ungerade* según se utilicen estados moleculares base de simetría *gerade* o *ungerade*, respectivamente.

La asignación de su condición + o – corresponde sólo a los estados electrónicos moleculares con $\Omega = 0$ y son identificados considerando su comportamiento con respecto a la reflexión en un plano que contiene al eje internuclear (eje z). Consideramos nuevamente el comportamiento de las funciones de onda electrónicas de los átomos. Bajo reflexión en el plano xz ($\sigma_v(xz)$) las variables angulares (ver figura III.7), se transforman como

$$\begin{aligned} \phi &\xrightarrow{\sigma_v(xz)} -\phi \\ \theta &\xrightarrow{\sigma_v(xz)} \theta \end{aligned} \quad (\text{III.28})$$

entonces

$$Y_{L,\Lambda}(\theta, \phi) \xrightarrow{\sigma_v(xz)} Y_{L,\Lambda}(\theta, -\phi) = [Y_{L,\Lambda}(\theta, \phi)]^* = (-1)^\Lambda Y_{L,-\Lambda}(\theta, \phi) \quad (\text{III.29})$$

Por lo tanto, los estados atómicos $|L = 1 \Lambda\rangle$, se transforman ante reflexión en el plano xz como

$$|L = 1 \Lambda\rangle \begin{cases} |1 0\rangle & \xrightarrow{\sigma_v(xz)} |1 0\rangle \\ |1 1\rangle & \xrightarrow{\sigma_v(xz)} -|1 -1\rangle \\ |1 -1\rangle & \xrightarrow{\sigma_v(xz)} -|1 1\rangle \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

En cuanto a los estados de spin, $|S \Sigma\rangle$, estos se transforman ante reflexión en el plano xz como [91]

$$|S \Sigma\rangle \xrightarrow{\sigma_v(xz)} (-1)^{S-\Sigma} |S - \Sigma\rangle \quad (\text{III.31})$$

Por lo tanto las funciones de spin $|S = 1 \Sigma\rangle$ se transforman ante reflexión en el plano xz de la siguiente manera

$$|S = 1 \Sigma\rangle \begin{cases} |1 0\rangle & \xrightarrow{\sigma_v(xz)} -|1 0\rangle \\ |1 1\rangle & \xrightarrow{\sigma_v(xz)} |1 -1\rangle \\ |1 -1\rangle & \xrightarrow{\sigma_v(xz)} |1 1\rangle \end{cases} \quad (\text{III.32})$$

Combinando las transformaciones dadas por (III.30) y (III.32), obtenemos cómo se transforman las funciones de onda electrónica de los átomos ante reflexión en el plano xz . Puede entonces asignarse a los estados electrónicos de la molécula con $\Omega = 0$, construidos mediante las expresiones (III.22) y (III.23), su condición de + o -.

En resumen, a todos los estados electrónicos de la molécula $|J \Omega\rangle$ en representación L-S, se les asigna la condición de *gerade* o *ungerade* según su comportamiento ante inversión respecto del punto medio del eje internuclear, teniendo en cuenta (III.26) y las expresiones (III.22) y (III.23). A su vez, los estados electrónicos de la molécula correspondientes a $\Omega = 0$ se clasifican con + o -, según su comportamiento ante reflexión en un plano que contiene al eje internuclear y teniendo en cuenta (III.30) y (III.32). En base a esta identificación, puede establecerse la correspondencia entre los estados electrónicos moleculares en la representación L-S y las nueve superficies de energía potencial excitadas de Hg₂ consideradas. Para los estados con $\Omega \neq 0$ hay dos estados distintos en la representación L-S que se corresponden con el mismo estado electrónico de la molécula en fase gaseosa. Debido a esta degeneración los nueve estados excitados se corresponden con una base de 14 estados en la representación L-S, que se indican en la tabla III.5. En la tabla III.5 los estados $|J \Omega\rangle$ en la representación L-S se distribuyen en tres bloques de acuerdo a su límite asintótico, y se indica su correspondencia con las superficies de energía potencial de la figura III.1 y tabla III.1

Tabla III.5: Estados excitados de Hg₂.

$ J \Omega\rangle$	Representación L-S	Límite de Disociación
$ CO_u^- \rangle$	$ 00\rangle$	${}^3P_0 + {}^1S_0$
$ AO_g^- \rangle$	$ 00\rangle$	
$ FO_u^+ \rangle$	$ 10\rangle$	${}^3P_1 + {}^1S_0$
$ AO_g^+ \rangle$	$ 10\rangle$	
$ D1_u \rangle$	$ 11\rangle$	
	$ 1-1\rangle$	
$ B1_g \rangle$	$ 11\rangle$	
	$ 1-1\rangle$	
$ 1_u \rangle$	$ 21\rangle$	${}^3P_2 + {}^1S_0$
	$ 2-1\rangle$	
$ 1_g \rangle$	$ 21\rangle$	
	$ 2-1\rangle$	
$ E2g \rangle$	$ 22\rangle$	
	$ 2-2\rangle$	

III.4.2 Hamiltoniano de la interacción electrostática Hg-átomo de gas raro

La interacción de la molécula de Hg₂ con la matriz se obtiene, en la aproximación DIM (*diatomics in molecules*) como suma de potenciales de pares:

$$H^{Hg-Rg} = \sum_{j=1}^{N'} V^{Hg_A-Rg_j} + \sum_{j=1}^{N'} V^{Hg_B-Rg_j} \quad (III.33)$$

donde N' es el número de átomos del gas raro en el sistema y $V^{Hg_{A,B}-Rg_j}$ es el potencial diatómico de la interacción electrostática entre un átomo de Hg (A o B) y el j -ésimo átomo de gas raro. De igual manera se obtiene el Hamiltoniano correspondiente a la interacción entre los átomos de la matriz:

$$H^{Rg-Rg} = \sum_j^{N'} \sum_{k>j}^{N'} V^{Rg_j-Rg_k} \quad (III.34)$$

donde $V^{Rg_j-Rg_k}$ es el potencial de interacción electrostática entre pares de átomos de gases raros.

El método DIM nos permite calcular las superficies de energía potencial de un sistema poliatómico a partir de los potenciales diatómicos. En nuestra implementación del método, el Hamiltoniano electrónico es escrito como la suma de las interacciones electrostáticas Hg-Hg y Hg-Rg

$$H_{el}(r; R) = H^{Hg-Hg}(r; R) + H^{Hg-Rg}(r; R) \quad (III.35)$$

donde el segundo término en (III.35) está dado por (III.33), es decir, es suma de los potenciales de interacción electrostática de los pares Hg-Rg.

El Hamiltoniano de cada uno de los fragmentos diatómicos Hg_{A,B}Rg_j es construido a partir de los potenciales empíricos en las orientaciones usuales Σ , Π y $\bar{\Pi}$ [92].

$$\begin{aligned} V_{\Sigma} &= 2V_B - V_A \\ V_{\Pi} &= V_{\bar{\Pi}} = V_A \end{aligned} \quad (III.36)$$

donde V_A y V_B son respectivamente los potenciales de los estados $A^3\Pi$ y $B^3\Sigma$ de los fragmentos diatómicos $Hg(^3P_1)$ -Rg cuyos parámetros de Morse se listan en la tabla III.2. El vector Σ es orientado a lo largo del vector R_{ij} que une el átomo de Hg_i (con $i=A,B$) con el j -ésimo átomo de gas raro, Π es perpendicular a Σ y contenido en el plano formado por R_{ij} y el eje x , mientras que $\bar{\Pi}$ es perpendicular a este plano (ver figura III.7). En el sistema de referencia (x',y',z') con x' paralelo a Π , y' paralelo a $\bar{\Pi}$ y z' paralelo a Σ , la matriz del potencial diatómico $V^{Hg_{A,B}-Rg_J}$ es la matriz diagonal

$$V^{Hg_{A,B}-Rg_J} = \begin{bmatrix} V_{\Pi} & 0 & 0 \\ 0 & V_{\bar{\Pi}} & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma \end{bmatrix} \quad (III.37)$$

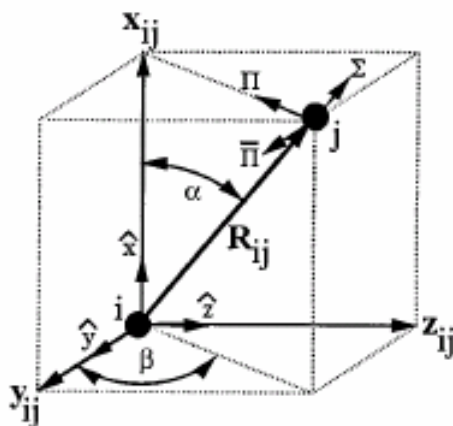


Figura III.7: Sistema de coordenadas que define las matrices de rotación que transforman las funciones base orbitales-p del sistema de referencia molecular a un sistema fijo. El vector R_{ij} une un átomo de Hg (i) en el origen con un átomo de gas raro (j) en el extremo.

Para obtener los elementos de la matriz de este potencial en la representación desacoplada de los estados electrónicos de la molécula de Hg_2 , seguimos el procedimiento de Batista y Coker [17,18]. En primer lugar, la matriz $V^{Hg_{A,B}-Rg_J}$ es rotada dos veces:

- 1) Una rotación desde los estados p definidos en el sistema de referencia del fragmento Hg -Rg ($p_{x'},p_{y'},p_{z'}$), al sistema de referencia fijo al laboratorio (p_x,p_y,p_z), de acuerdo a la transformación:

$$D \left[V^{Hg_{A,B}-Rg_j} \right]_{\{p_{x',y',z'}\}} D^{-1} \quad (III.38)$$

siendo D la matriz de rotación cartesiana

$$D = \begin{bmatrix} \text{sen}(\alpha) & 0 & \text{cos}(\alpha) \\ -\text{cos}(\beta)\text{cos}(\alpha) & \text{sen}(\beta) & \text{cos}(\beta)\text{sen}(\alpha) \\ -\text{sen}(\alpha)\text{cos}(\alpha) & -\text{cos}(\beta) & \text{sen}(\beta)\text{cos}(\alpha) \end{bmatrix} \quad (III.39)$$

donde α es el ángulo del vector Hg-Rg con respecto al eje X, y β es el ángulo entre su proyección en el plano YZ y el eje Y. (ver figura III.7)

- 2) Una rotación de la matriz $V^{Hg_{A,B}-Rg_j}$ expresada en el sistema fijo al laboratorio (X,Y,Z) al sistema de referencia de las funciones base p, definido en el sistema de referencia (x,y,z) de la moléculas de Hg₂ con el eje z paralelo al vector Hg_A-Hg_B, de acuerdo a

$$D \left[V^{Hg_{A,B}-Rg_j} \right]_{\{p_{XYZ}\}} D^{-1} \quad (III.40)$$

con D definido como en (III.39), pero donde ahora los ángulos α y β son el ángulo del vector Hg_A-Hg_B con respecto al eje X y el ángulo de su proyección en el plano YZ con respecto al eje Y respectivamente.

Luego hacemos una transformación al conjunto base de estados atómicos de Hg correspondiente a $|L = 1 \Lambda\rangle$, (p_1, p_0, p_{-1}) , definido por

$$\begin{aligned} p_1 &= -[p_x + ip_y]/\sqrt{2}, \\ p_0 &= p_z, \\ p_{-1} &= [p_x - ip_y]/\sqrt{2} \end{aligned} \quad (III.41)$$

de acuerdo a la transformación definida por (III.38), con la siguiente matriz de transformación

$$D = \begin{bmatrix} -1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III.42})$$

De esta forma se obtienen los elementos de matriz del potencial de interacción $V^{Hg_{A,B}-Rg_J}$ en la base de estados atómicos espaciales $|L \Lambda\rangle$. Como el Hamiltoniano de la interacción electrostática no actúa sobre las funciones de spin, lo podemos escribir en la representación desacoplada $|L \Lambda, S \Sigma\rangle_{A,B}$, realizando el producto externo entre la matriz 3×3 del potencial $V^{Hg_{A,B}-Rg_J}$ en la base $|L \Lambda\rangle$ con la matriz identidad 2×2 . Este procedimiento se repite en el curso de las simulaciones dinámicas para cada átomo de Hg con cada átomo de la matriz, obteniendo el Hamiltoniano de la interacción Hg-Rg como la suma de todos estos términos (expresión (III.33)), en la base de estados $|L \Lambda, S \Sigma\rangle_{A,B}$. Finalmente, la matriz del Hamiltoniano de la interacción de los átomos de Hg con toda la matriz de gas raro es expresada en la base de estados $|J \Omega\rangle$ vía las expresiones III.22 y III.23 o, equivalentemente, haciendo uso de la tabla III.5. Para obtener el Hamiltoniano del sistema, sólo basta sumarle al Hamiltoniano de la interacción Hg-Rg el Hamiltoniano de la interacción Hg-Hg en la misma base de estados.

III.4.3 Matriz del Hamiltoniano electrónico del sistema

El Hamiltoniano electrónico del sistema, H_{el} , en fase condensada, contiene la suma de los potenciales de interacción Hg-Hg y de todas las interacciones Hg-Rg (III.35). En consecuencia, H_{el} está representado por una matriz no diagonal, en la base de estados electrónicos de la molécula de Hg₂ en fase gaseosa (Tabla III.1). Esto se debe a los términos de acoplamiento que se introducen por la interacción de los estados electrónicos de Hg₂ con los átomos de la matriz en fase condensada. Para obtener las

energías de los estados electrónicos adiabáticos de la molécula de Hg₂ en fase condensada se diagonaliza esta matriz.

En la base de estados de la tabla III.5 la matriz de H_{el} tiene elementos complejos. Con el fin de reducir el costo computacional, se realizaron combinaciones lineales de los estados $|J\Omega\rangle$ de la tabla III.5, para que los elementos de matriz $\langle J\Omega|H_{el}|J'\Omega'\rangle$ sean reales. Los nuevos estados así obtenidos se dan en la tabla III.6. Las combinaciones lineales realizadas son similares a las que se utilizan para convertir los orbitales atómicos p y d, a funciones reales [93], aunque multiplicados por un factor i^J . Para nombrar a los nuevos estados construidos, se utilizan los subíndices de la notación usual de los orbitales atómicos reales, como supraíndices.

La matriz obtenida, escrita en la base de estados electrónicos no adiabáticos de la tabla III.6, es entonces diagonalizada para obtener la energía de los estados electrónicos adiabáticos E_i . Dicha diagonalización se obtiene numéricamente para cada configuración durante la simulación de la dinámica. En la energía total del sistema debe también considerarse la energía debida a la interacción Rg-Rg entre todos los átomos de la matriz, y cuyo Hamiltoniano se construye como suma de todas las interacciones de pares Rg_j - Rg_i , según la expresión (III.34).

Tabla III.6: Base de estados excitados de Hg₂.

J	Ω		
0	0	$ A0_g^{-z}\rangle$	$ A0_g^-\rangle$
0	0	$ C0_u^{-z}\rangle$	$ C0_u^-\rangle$
1	0	$ F0_u^{+z}\rangle$	$i F0_u^+\rangle$
1	0	$ A0_g^{+z}\rangle$	$i A0_g^+\rangle$
1	±1	$ D1_u^x\rangle$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}[D1_u\rangle^{\Omega=1} - D1_u\rangle^{\Omega=-1}]$
		$ D1_u^y\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[D1_u\rangle^{\Omega=1} + D1_u\rangle^{\Omega=-1}]$
1	±1	$ B1_g^x\rangle$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}[B1_g\rangle^{\Omega=1} - B1_g\rangle^{\Omega=-1}]$
		$ B1_g^y\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[B1_g\rangle^{\Omega=1} + B1_g\rangle^{\Omega=-1}]$
2	±1	$ 1u^{xz}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[1u\rangle^{\Omega=1} - 1u\rangle^{\Omega=-1}]$
		$ 1u^{yz}\rangle$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}[1u\rangle^{\Omega=1} + 1u\rangle^{\Omega=-1}]$
2	±1	$ 1g^{xz}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[1g\rangle^{\Omega=1} - 1g\rangle^{\Omega=-1}]$
		$ 1g^{yz}\rangle$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}[1g\rangle^{\Omega=1} + 1g\rangle^{\Omega=-1}]$
2	±2	$ E2_g^{x^2-y^2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}[E2_g\rangle^{\Omega=2} + E2_g\rangle^{\Omega=-2}]$
		$ E2_g^{xy}\rangle$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}[E2_g\rangle^{\Omega=2} - E2_g\rangle^{\Omega=-2}]$

III. 5 Simulaciones de la dinámica no adiabática de Hg_2 en matrices de gases raros (MDQT)

Para simular la dinámica de relajación vibracional y electrónica de Hg_2 en matrices sólidas de gases raros que sigue a una fotoexcitación láser de fs, utilizamos el método MDQT. Los grados de libertad electrónicos son tratados cuánticamente, mientras que el movimiento de los núcleos es tratado clásicamente. Las trayectorias clásicas de los núcleos evolucionan sobre una sola superficie de energía potencial electrónica en cada instante, mientras que la función de onda electrónica es utilizada para calcular la probabilidad de salto hacia las otras superficies electrónicas. Se consideró una base adiabática para la expansión de la función de onda electrónica del sistema, por lo que cada trayectoria clásica corre en cada instante sobre una superficie potencial electrónica adiabática.

III.5.1 Ecuaciones de movimiento: Integración

Representamos por el vector \mathbf{r} a las coordenadas electrónicas y por \mathbf{R} a todas las coordenadas nucleares. Más precisamente $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}_{rel}, \mathbf{R}_{Rg1}, \dots, \mathbf{R}_{RgN'})$, donde \mathbf{R}_{Rgi} ($i=1, N'=498$) son los vectores posición de cada átomo de gas raro que conforma la matriz en un sistema de referencia fijo al centro de masa del sistema, mientras que \mathbf{R}_{CM} y \mathbf{R}_{rel} son, respectivamente, vector posición del centro de masa y coordenada relativa de la molécula diatómica de Hg_2 , en el mismo sistema de referencia.

Siendo H el Hamiltoniano del sistema

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha}^{-1} \nabla_{R_{\alpha}}^2 + H_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (III.43)$$

donde $\alpha = CM, rel, Rg_i$ ($i = 1, N = 498$), $M_{CM} = 2m_{Hg}$ es la masa total de la molécula de Hg_2 , $M_{rel} = m_{Hg} / 2$ es la masa asociada a la coordenada relativa de la molécula de Hg_2 , y M_{Rgi} es la masa de los átomos de gas raro de la correspondiente matriz, entonces las ecuaciones clásicas que gobiernan la evolución temporal de las coordenadas nucleares son:

$$\dot{\mathbf{R}} = \left\langle \phi_i \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_\alpha} \right| \phi_i \right\rangle = \frac{\mathbf{P}_\alpha}{M_\alpha} \quad (\text{III.44})$$

$$\dot{\mathbf{P}}_\alpha = \left\langle \phi_i \left| \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right| \phi_i \right\rangle = -\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \varepsilon_i(\mathbf{R})$$

donde ϕ_i es el estado electrónico sobre el que corren las trayectorias clásicas en un dado instante t y $\varepsilon_i(\mathbf{R})$ la energía de ese estado.

Por otro lado, la función de onda electrónica es escrita en la base de funciones ϕ_i como

$$\Xi(r, R, t) = \sum_i c_i(t) \phi_i[r, R(t)] \quad (\text{III.45})$$

siendo ϕ_i las autofunciones del H_{el} con energía $\varepsilon_i(\mathbf{R})$.

Los coeficientes $c_i(t)$ obedecen la ecuación

$$i\hbar \frac{dc_j(t)}{dt} = -i\hbar \sum_{i \neq j} c_i(t) \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ji} + c_j(t) \varepsilon_j(\mathbf{R}) \quad (\text{III.46})$$

siendo

$$\mathbf{d}_{ji} = \langle \phi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} \phi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \quad (\text{III.47})$$

el vector de acoplamiento no adiabático o acoplamiento cinético.

Para su propagación numérica los coeficientes $c_i(t)$ son escritos en función de su módulo y su fase

$$c_j(t) = \sqrt{\eta_j(t)} e^{-iq_j(t)} \quad (\text{III.48})$$

que obedecen las siguientes ecuaciones acopladas

$$\dot{\eta}_j(t) = \sum_i \sqrt{\eta_i(t)\eta_j(t)} 2\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij} \cos(q_j(t) - q_i(t)) \quad (\text{III.49})$$

$$\dot{q}_j(t) = -\sum_i \sqrt{\frac{\eta_i(t)}{\eta_j(t)}} 2\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{ij} \sin(q_j(t) - q_i(t)) + \frac{\varepsilon_j(R)}{\hbar}$$

El sistema de ecuaciones (III.44) es un sistema de 6N ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas, 3N para las posiciones y 3N para los momentos, siendo N el número total de átomos de la caja de simulación incluyendo los átomos de Hg. Estas ecuaciones, escritas en coordenadas cartesianas, son integradas numéricamente. A su vez, durante la propagación, las trayectorias clásicas de los núcleos pueden saltar a otros estados electrónicos con una probabilidad de salto gobernada por los coeficientes de la expansión de la función de onda electrónica $c_i(t)$.

La evolución temporal de los coeficientes $c_i(t)$ se obtiene a partir de la integración numérica del sistema de ecuaciones (III.49) constituido por un conjunto de 2n ecuaciones acopladas, siendo n el número de estados electrónicos excitados de Hg₂ que consideramos (n=14). A su vez, el sistema está acoplado al conjunto de ecuaciones (III.44) ya que depende de las posiciones y momentos nucleares, por lo que la integración de ambos sistemas se ejecuta en forma simultánea.

La manera habitual de resolver numéricamente sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas es mediante los llamados métodos de diferencias finitas. Dadas las variables dinámicas a tiempo t, como posiciones y velocidades, debemos obtenerlas a tiempo t+dt. La base del método de diferencias finitas consiste en sustituir el intervalo de tiempo diferencial dt por un intervalo finito Δt. De este modo, las ecuaciones se resuelven paso a paso, integrándolas a cada intervalo Δt. La elección del paso de integración depende del algoritmo numérico utilizado y del sistema en particular.

La mayoría de los métodos de diferencias finitas aproximan la variable a propagar por una serie de Taylor truncada, lo cual produce un error en la precisión con la que la serie aproxima a la solución exacta. Además, existe otra fuente de error en la integración numérica de las ecuaciones debido al redondeo del valor de todas las variables cada vez que se realiza una operación, ya que es finito el número de cifras significativas con las que pueden realizarse los cálculos computacionalmente. Conforme el paso de integración es más pequeño, el error por truncamiento disminuye y el error por redondeo aumenta. En consecuencia el paso de integración que hace mínimo el error debe determinarse mediante pruebas numéricas.

En nuestras simulaciones para la integración numérica de las ecuaciones de movimiento se utilizó una variante del método Adams (vía la subrutina NAG D02CJF). Este método es basado en diferencias finitas pero es de paso y orden variable. Solo debe especificarse la tolerancia en el error con que quieren determinarse las variables integradas, ya que el paso y orden de integración son variados internamente durante la propagación conforme a satisfacer la tolerancia especificada. En nuestro caso trabajamos con una tolerancia de 10^{-5} , que redundaba en el número de decimales y cifras significativas correctas de la solución. La fiabilidad del método de integración con esta tolerancia se comprueba numéricamente, realizando una simulación a energía constante sobre una sola superficie de energía potencial electrónica adiabática. En un sistema donde solo actúan fuerzas conservativas la energía total debe permanecer constante, por lo que una desviación temprana y significativa de la energía total calculada a partir de las trayectorias integradas, respecto de la energía total inicial es síntoma de que el algoritmo no es suficientemente preciso.

La simulación de la dinámica no adiabática, al igual que la propagación en el estado fundamental, se realiza a temperatura constante, ya que el experimento cuyas condiciones se intentan reproducir se realiza bajo condiciones controladas de temperatura. Además, la energía que es introducida en exceso en el sistema y que el soluto transfiere al solvente, ha de repartirse en la simulación en un número relativamente pequeño de átomos, los que conforman la caja de simulación, lo que produciría un calentamiento artificial del sistema en una simulación a energía constante. El control sobre la temperatura en las simulaciones es el mismo que se describió para la propagación sobre el estado fundamental en la etapa de equilibrado.

Las variables de interés, posiciones y velocidades de todos los átomos de la matriz, así como módulo y fase de los coeficientes de la función de onda electrónica se obtienen cada 1fs para dinámicas de 10 o 20 ps totales. Además, cada 1fs se evalúa la posibilidad de salto a otros estados electrónicos excitados para continuar la propagación de las ecuaciones de movimiento clásicas de los núcleos en otro estado electrónico si se concreta el salto.

III.5.2 Probabilidad y condiciones de salto

La probabilidad de una transición cuántica en el instante t desde el estado electrónico j a otro estado electrónico i se calcula en el transcurso de la propagación de las ecuaciones de movimiento cada $\Delta t = 1$ fs, mediante la expresión

$$g_{j \rightarrow i}(t) = \Delta t \frac{2 \operatorname{Re} \{ c_j(t) c_i^*(t) \dot{R} \cdot d_{ji} \}}{|c_j(t)|^2} \quad (\text{III.50})$$

con la condición de que si resulta $g_{j \rightarrow i} < 0$, se define $g_{j \rightarrow i} = 0$, por lo que el salto es prohibido. La expresión (III.50) se corresponde con la expresión II.55 del Capítulo II, para el caso en que la propagación se realice en base adiabática de estados electrónicos. El procedimiento para aceptar o rechazar una transición también se describe con detalle en la sección II.7 del Capítulo II. Si un salto del estado j al estado i es aceptado de acuerdo al criterio de probabilidad, todavía debe hacerse el ajuste de los impulsos de los átomos a fin de conservar la energía total. Si la conservación de la energía requiere de una reducción en el impulso mayor que la componente del impulso que se ajusta, el salto es energéticamente prohibido y se rechaza.

III.5.3 Condiciones iniciales: Simulación de la fotoexcitación

Del conjunto de 2000 configuraciones almacenadas para cada matriz a la temperatura efectiva T^* sobre el estado fundamental electrónico de Hg₂ (ver sección III.3.3), se seleccionó un conjunto de configuraciones iniciales para la simulación de la dinámica posterior a la fotoexcitación. Las configuraciones seleccionadas son las que satisfacen la condición clásica de Franck-Condon (FC) para una transición electrónica desde el estado fundamental electrónico a uno de los 14 posibles estados electrónicos adiabáticos excitados. La forma de selección e inicio de las trayectorias dinámicas posteriores a la fotoexcitación constituyen la forma en que se simula la fotoexcitación propiamente dicha.

Para las primeras dinámicas simuladas para el sistema Hg₂ en matriz de argón, se seleccionaron aquellas configuraciones para las cuales la diferencia de energía electrónica entre el estado fundamental y alguno de los estados adiabáticos excitados

corresponde a una excitación láser de longitud de onda en el rango $\lambda = 266nm \pm \Delta\lambda$ con $\Delta\lambda = 0.2nm$. Haciendo una proyección de las configuraciones así seleccionadas sobre los estados diabáticos electrónicos del sistema que se corresponden con los estados electrónicos de la molécula de Hg₂ aislada, podemos mostrar que, en promedio, la mayor parte de la población electrónica está inicialmente en el estado D1_u. Luego, la propagación de las trayectorias se comienza desde estas configuraciones poniendo en el sistema una energía adicional correspondiente a la absorción de un fotón de aproximadamente 266 nm, lo cual se simula iniciando la dinámica en el estado adiabático correspondiente a esta absorción. Se propagaron 111 trayectorias, con el objeto de obtener estadística suficiente para calcular la población de los estados electrónicos y otras variables dinámicas de interés. Todos los promedios sobre el conjunto de trayectorias propagadas, fueron pesados por la proyección del correspondiente estado adiabático sobre el estado D1_u en la configuración inicial. Esto equivale a suponer momento de transición del estado fundamental al estado D1_u igual a 1, consistente con la evidencia experimental que indica un fuerte momento de transición electrónico al estado D1_u desde el estado fundamental a la longitud de onda de excitación. Los resultados de estas simulaciones se presentan y discuten en el Capítulo IV.

Para un estudio comparativo de las dinámicas que siguen a la fotoexcitación láser de Hg₂ en matrices de neón, argón y xenón (Capítulo V) se simuló la fotoexcitación de manera diferente y se dejó de lado la suposición de que el momento electrónico de transición desde estado fundamental al D1_u es igual a 1. Para simular la fotoexcitación se consideró una ventana tipo gaussiana para la selección de las configuraciones que satisfacen la condición clásica de FC para la transición electrónica de 266nm desde el estado fundamental a uno de los posibles estados adiabáticos electrónicos excitados. Se supuso que el pulso láser de excitación es de forma gaussiana

$$f(t) = \exp\left(\frac{-t^2}{2\tau_G^2}\right) \quad (\text{III.51})$$

donde τ_G es un parámetro que determina el ancho de la función. Definimos la ventana de FC para el *i*-ésimo estado electrónico excitado como

$$g_i(r, R) = \exp\left[-\tau^2\left(\omega - \frac{\Delta E_i(r, R)}{\hbar}\right)^2\right] \quad (\text{III.52})$$

siendo ω la frecuencia angular del láser, c la velocidad de la luz, y λ la longitud de onda láser. Con el objeto de reproducir el ancho del pulso láser experimental, siendo su ancho a mitad de altura de 80 fs [26,27] el parámetro τ_G de la función gaussiana (ecuación III.51) se eligió igual a 34fs. ΔE_i es la diferencia de energía entre el i -ésimo estado electrónico y el estado fundamental. Se propagaron 100 trayectorias para cada uno de los sistemas, iniciadas en las configuraciones seleccionadas, poniendo en el sistema una energía correspondiente a la absorción de un fotón de 266nm. Las proyecciones de los estados adiabáticos iniciales sobre los estados electrónicos diabáticos correspondientes a la molécula de Hg₂ aislada muestran que en el estado inicial, en promedio, la mayor parte de la población electrónica se encuentra en los estados D1_u y B1_g en matrices de neón y de argón, y en los estados B1_g, A0_g^{+/-} y D1_u en el caso de la matriz de xenón. Muchas de las variables dinámicas de interés se promedian sobre todas las trayectorias, y como no se conocen los momentos de transición entre el estado fundamental y los estados electrónicos excitados, ni se realiza ninguna suposición sobre ellos, se efectúan promedios simples sin considerar factores de peso.

III.6 Simulaciones del espectro de absorción de Hg₂ en matrices de gases raros (MD)

Para obtener los espectros de absorción de la molécula de Hg₂ en matrices criogénicas de gases raros se utilizan los cálculos DM de la evolución del sistema sobre el estado electrónico fundamental X0_g⁺. Se consideraron para cada matriz las 2000 configuraciones almacenadas durante los 200 ps de dinámica sobre el estado fundamental posteriores al equilibrado del sistema en la temperatura efectiva T', con el objeto de reproducir la espectroscopia de Hg₂ a la temperatura experimental de 4 K.

Para las configuraciones almacenadas, se calcularon las energías de transiciones verticales de Franck-Condon desde el estado fundamental hacia los estados electrónicos adiabáticos excitados obtenidos por diagonalización del Hamiltoniano electrónico H_{el}, considerando 9 superficies de energía potencial electrónica de la molécula Hg₂ aislada (figura III.1).

Finalmente, el espectro de absorción se representa como el histograma de las energías de transiciones electrónicas entre el estado fundamental y adiabáticos excitados. Mediante la asignación de un peso a cada energía de transición igual a la probabilidad de que el sistema se encuentre en un dado estado diabático, se selecciona la banda de absorción del espectro asociada a la transición desde el estado fundamental a ese estado diabático de Hg₂. Los resultados de la simulación de los espectros de absorción en matrices de neón, argón y xenón, se presentan en el Capítulo V conjuntamente con el estudio comparativo de las dinámicas en las tres matrices.

CAPÍTULO IV

IV. COHERENCIA VIBRACIONAL Y DINÁMICA NO ADIABÁTICA DE Hg₂ EN MATRICES DE ARGÓN

IV.1 Introducción

Durante muchos años se han llevado a cabo detallados estudios espectroscópicos de las moléculas de Hg₂ libres en fase gaseosa [81,94-96] y en haces supersónicos [78-80,97-100]. Las curvas de energía potencial de los estados electrónicos de más baja energía de Hg₂ que se grafican en la figura III.1 (Capítulo III) se basan fundamentalmente en estos estudios y en algunos cálculos *ab initio* [82]. Las propiedades de los estados fundamental $X0_g^+$ y de los estados radiantes más bajos de simetría *ungerade* $D1_u$ y $F0_u^+$, correlacionados con el estado 3P_1 del átomo de Hg, pueden deducirse de espectros de absorción y excitación experimentales. El estado D es fuertemente ligado, mientras que el estado F y el estado X son estados de Van der Waals prácticamente no ligados. El estado fundamental X es esencialmente repulsivo, muy plano e inestable a temperatura ambiente, por lo que una fotoexcitación desde el estado fundamental a uno de los estados excitados u en general implica la asociación del dímero Hg₂ en un estado estable. Los estados excitados más bajos de simetría *gerade* $A0_g^+$ y $B1_g$ son metaestables, siendo las transiciones $A0_g^+ \rightarrow X0_g^+$ y $B1_g \rightarrow X0_g^+$ prohibidas por la regla de selección $g \leftrightarrow g$. En cambio, las transiciones entre estos estados g y los estados u como la absorción $G0_u^+ \rightarrow A0_g^+$, por ejemplo, son bien conocidas [94,95], si bien las transiciones radiativas $+ \leftrightarrow -$ son también prohibidas por las reglas de selección. Además, los estados $A0_g^+$ juegan un rol importante en la cinética en fase gaseosa como reservorios de población por mecanismos colisionales del estado radiativo $D1_u$, responsable de la emisión $D1_u \rightarrow X0_g^+$ de 335 nm [101,102]. De los estudios experimentales espectroscópicos y termodinámicos puede estimarse la energía de los estados $A0_g^+$ en aproximadamente 28900cm^{-1} , de lo que puede deducirse que

estos estados son fuertemente ligados [94,95,103]. Observar que aún cuando los estados $A0_g^+$ y $A0_g^-$ son estados distintos, con límites asintóticos diferentes, son prácticamente degenerados a baja energía (ver figura III.1).

En los últimos años los estudios espectroscópicos han incluido también los complejos Hg₂-Rg (donde Rg simboliza un átomo de gas raro). El aislamiento de moléculas en matrices provee una herramienta muy útil para la asignación y caracterización de los estados moleculares debido a que, por efecto del entorno, se permite cierta relajación de las reglas de selección, se favorece la población de estados no absorbentes por relajación no radiativa y se abren ventanas de Franck Condon no accesibles en fase gaseosa. La espectroscopia de absorción (excitación) y emisión del dímero Hg₂ aislado en matrices ha sido investigada por Crépin *et al* en matrices de Ar [101] y más recientemente por Helbing *et al* en matrices de Ne, Ar y Xe [26,27]. En matrices de Ar la excitación de cualquiera de los estados *ungerade* absorbentes resulta en emisión solamente desde los estados más bajos $A0_g^\pm$, lo cual es indicativo de una eficiente relajación intramolecular no radiativa desde los estados excitados *u* hacia los estados electrónicos excitados más bajos. Como puede inferirse de la figura III.1, este proceso sólo puede ocurrir a través de múltiples entrecruzamientos entre curvas de energía electrónica, que se originan por los acoplamientos no adiabáticos inducidos por la matriz. En fase gaseosa, en cambio, la población transferida al estado *D* permanece en ese estado por tiempo infinito, excepto que se favorezca la inversión de población, en cuyo caso los estados $A0_g^\pm$ son reservorios para el estado *D*. En matrices de Xe y Ne, además de las bandas de emisión asignadas al estado *A*, hay emisión desde los estados $B1_g$ y $C0_u^-$.

En este Capítulo se presenta el estudio, mediante simulaciones de dinámica molecular con transiciones cuánticas (MDQT), del proceso de relajación no radiativa ultrarrápida que le sigue a la fotoexcitación láser de 266 nm del dímero Hg₂ atrapado en una matriz criogénica de argón. Esta fotoexcitación inicial se corresponde con la absorción del estado electrónico molecular $D1_u$ de la molécula Hg₂ [26,101]. Se analiza la transferencia de población electrónica entre los distintos estados moleculares acoplados y se obtiene la distribución final de población. También se estudia la respuesta dinámica de la matriz y la transferencia de energía del soluto al solvente [2,30]. En las simulaciones se han considerado catorce superficies electrónicas de energía potencial y sus correspondientes acoplamientos. Los acoplamientos entre los distintos estados electrónicos inducidos por la matriz fueron modelados utilizando el tratamiento DIM (*diatomics-in-molecule*) del acoplamiento entre los distintos estados

electrónicos inducidos por la matriz de Ar. Los métodos, modelos y aproximaciones utilizadas para el sistema Hg₂ en matrices de gases raros fueron presentados en detalle en el Capítulo III.

El sistema Hg₂ en fase condensada, además de permitirnos entender cómo los acoplamientos no adiabáticos afectan la relajación no radiativa de la población entre los diferentes estados electrónicos, es también interesante para investigar la conservación de coherencia vibracional en fase condensada aún con múltiples eventos de entrecruzamientos no adiabáticos. En fase condensada son dos los mecanismos principales que pueden causar pérdida de coherencia vibracional. Por un lado, las fluctuaciones del solvente que pueden destruir la coherencia de fase creada inicialmente en el soluto por un pulso láser de femtosegundos a través de las colisiones de los átomos de Hg con los átomos de la matriz. Por otro lado, los eventos de entrecruzamiento entre curvas de energía debidos a los acoplamientos inducidos por el solvente. La conservación de la coherencia es un punto clave tanto para la aplicación de las nuevas técnicas de espectroscopia de fs que permiten visualizar en “tiempo real” el movimiento nuclear de sistemas moleculares [1], como para experimentos de control coherente que conducen el sistema molecular por un canal específico [104]. En ambos casos, nos referimos a la coherencia de fase del paquete de onda vibracional, predicha para Hg₂ por simulaciones basadas en una descripción mecánico cuántica del paquete de onda [33], pero no observadas experimentalmente en fase gaseosa [34,35]. Esto es debido fundamentalmente a la dificultad de poder seleccionar una dada configuración nuclear del dímero Hg₂ a temperaturas elevadas. Las matrices de gases raros a bajas temperaturas ofrecen cierta ventaja, ya que los pares de átomos de Hg quedan relativamente fijos en la red, prácticamente no rotan, permitiendo seleccionar una dada separación internuclear con solo determinar la longitud de onda de excitación. Nuestras simulaciones sugieren que la coherencia vibracional de Hg₂ en argón se conserva durante los primeros picosegundos de la dinámica que siguen a la fotoexcitación del estado D, aún luego de transiciones entre estados electrónicos. El análisis y discusión de la conservación de coherencia vibracional realizado a partir de nuestras simulaciones es tema del presente Capítulo [2,30].

IV.2 Población y acoplamientos de estados electrónicos

Las superficies de energía potencial (PES) electrónicas adiabáticas en una matriz de argón (figura IV.1), se obtuvieron a partir de la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano electrónico que contiene los términos de interacción Hg-Hg y los de la interacción de cada átomo de Hg con los de la matriz de argón. Estos últimos, mediante un tratamiento DIM de la mezcla entre los distintos estados electrónicos de Hg₂. El procedimiento completo se ha descrito en el Capítulo III. Se han considerado el estado fundamental y 9 estados electrónicos excitados de la molécula de Hg₂ aislada. Los estados excitados corresponden en realidad a catorce estados distintos si se consideran las degeneraciones, los que resultan acoplados en fase condensada por la interacción con los átomos de la matriz.

Como puede verse en la figura IV.1, el entorno modifica fuertemente la interacción Hg-Hg en sus distintos estados electrónicos. Es evidente un mayor acoplamiento entre distintas superficies de energía potencial en comparación con las PES adiabáticas de Hg₂ en fase gaseosa (figura III.1), y se advierte un entorno repulsivo de la matriz para los átomos de Hg que impide la disociación de la molécula de Hg₂. En otras palabras, el entorno favorece el efecto caja o de asociación de la molécula de Hg₂, aún en el estado fundamental que en fase gaseosa es muy plano e inestable. Puede verse que la matriz de Ar provee un pozo del estado fundamental bien definido, con su mínimo aproximadamente $0.37 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0.45 \text{ eV}$) más bajo que el mínimo del estado fundamental en fase gaseosa y con una distancia de equilibrio más pequeña (aproximadamente 3.38 \AA , siendo 3.69 \AA en fase gaseosa). Los estados electrónicos excitados también experimentan un decrecimiento en su energía mínima de alrededor de $0.45 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (0.55 eV) debido a la matriz, sin cambio en la distancia de equilibrio con respecto a la fase gaseosa.

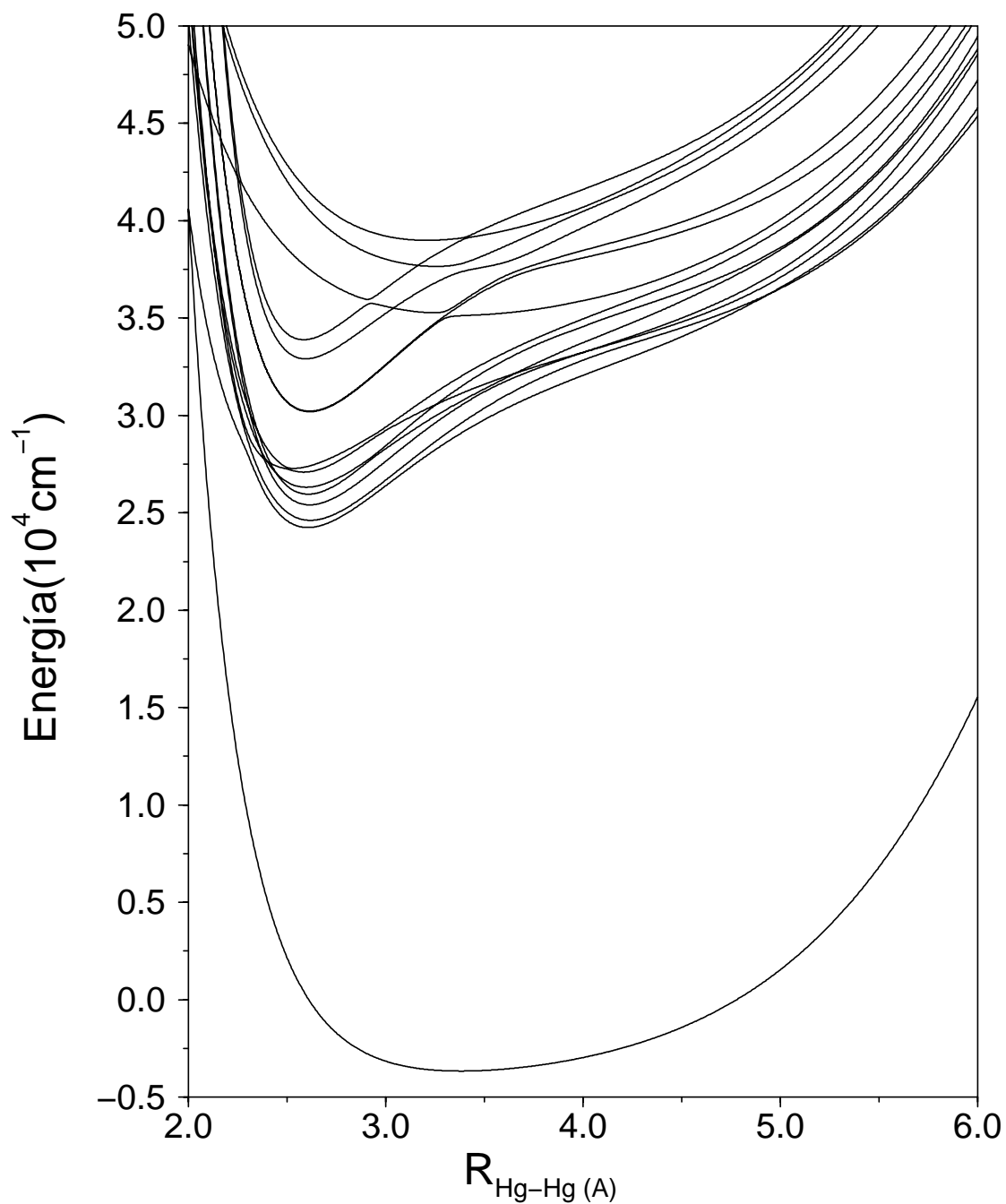


Figura IV.1: Superficies de energía potencial adiabáticas de Hg_2 en matriz de argón como función de la distancia Hg-Hg ($R_{\text{Hg-Hg}}$)

La Figura IV.2 representa la población promedio de los diferentes estados electrónicos de Hg₂ como función del tiempo hasta 10 ps. Estas fueron obtenidas como el promedio pesado sobre todas las trayectorias de las proyecciones sobre la base de estados electrónicos diabáticos que se corresponden con los estados electrónicos de Hg₂ en fase gaseosa. La distribución final de población electrónica es como sigue: $A0_g^-$ (~75%), $A0_g^+$ (~15%), $C0_u^-$ (~8%) y $B1_g$ (~2%). Las poblaciones finales sumadas de los estados $A0_g^-$ y $A0_g^+$ representan el 90% de la población final. Siendo estos estados casi degenerados a bajas energías es controvertida la identificación de uno u otro estado como el estado excitado de Hg₂ cuya relajación radiativa hacia el estado fundamental $X0_g^+$ da lugar a la única banda de emisión observada en matrices de argón. En el trabajo de Crépin et al. [101] se postula que la luminiscencia de 370 nm observada se corresponde con la emisión de una de las componentes $A0_g^-$ o $A0_g^+$ o de ambas mezcladas, argumentando en favor de esto último la existencia de dos componentes en el decaimiento no exponencial de 30 y 200 μ s. En el trabajo de Helbing et. al. [26], en cambio, encuentran un decaimiento monoexponencial de 280 μ s para la emisión de 370 nm, que asignan a la transición $A0_g^+ \rightarrow X0_g^+$. Nuestras simulaciones concuerdan cualitativamente con los resultados de ambos trabajos, si se tiene en cuenta únicamente la energía de emisión, la cual no permite discriminar fehacientemente entre la emisión de uno u otro estado debido a su degeneración. No así, si consideráramos los tiempos de vida media de esta transición, ya que la transición $A0_g^- \rightarrow X0_g^+$ es doblemente prohibida por las reglas de selección y por lo tanto, de acuerdo a la vida media medida para el pico de emisión del dímero en Ar, es más probable que el estado que emita sea el $A0_g^+$ [26]. No obstante, nuestras simulaciones contienen una serie de aproximaciones, entre otras en la determinación de los potenciales de interacción, que solo permiten una interpretación cualitativa. Las simulaciones son sensibles a los potenciales utilizados.

De acuerdo a nuestras simulaciones, el estado $B1_g$ se puebla transitoriamente durante la dinámica de relajación no radiativa pero es vaciado en los primeros 2 ps de dinámica a través de la transición $B1_g \rightarrow A0_g^\pm$, en acuerdo con la no observación experimental de emisión desde el estado $B1_g$ [26,101]. El estado $C0_u^-$ es también poblado al principio y su población permanece constante los 10 ps completos de la simulación. Sin embargo, la emisión de $C0_u^-$ no se observa experimentalmente en argón

lo que puede deberse al hecho de que su tiempo de vida radiativa sea demasiado largo para competir con la relajación no radiativa, apagando completamente la emisión. Además, aún cuando esta fuera apagada en una escala de tiempo del nanosegundo, sería difícil detectar su contribución en el tiempo de escalada de la emisión del estado *A*, dado que éste último está poblado con más del 90% en los primeros picosegundos.

Con el fin de identificar los caminos más importantes durante la relajación vibracional, mostramos en la Tabla IV.1 los valores absolutos de los elementos de la matriz real $\langle J\Omega | H_{el} | J'\Omega' \rangle$ promediados sobre la distancia Hg-Hg en el rango entre 2.25 y 3.9 Å. Este rango corresponde a la amplitud de la primera oscilación de Hg-Hg mostrada en la figura IV.3. Los valores fueron calculados como el promedio sobre todas las configuraciones equilibradas a la temperatura efectiva *T'* con Hg₂ en el estado fundamental. Como puede verse, el estado electrónico $A0_g^-$ no está acoplado ni al estado $D1_u$ ni al estado $B1_g$. Esto implica que los mecanismos más importantes de

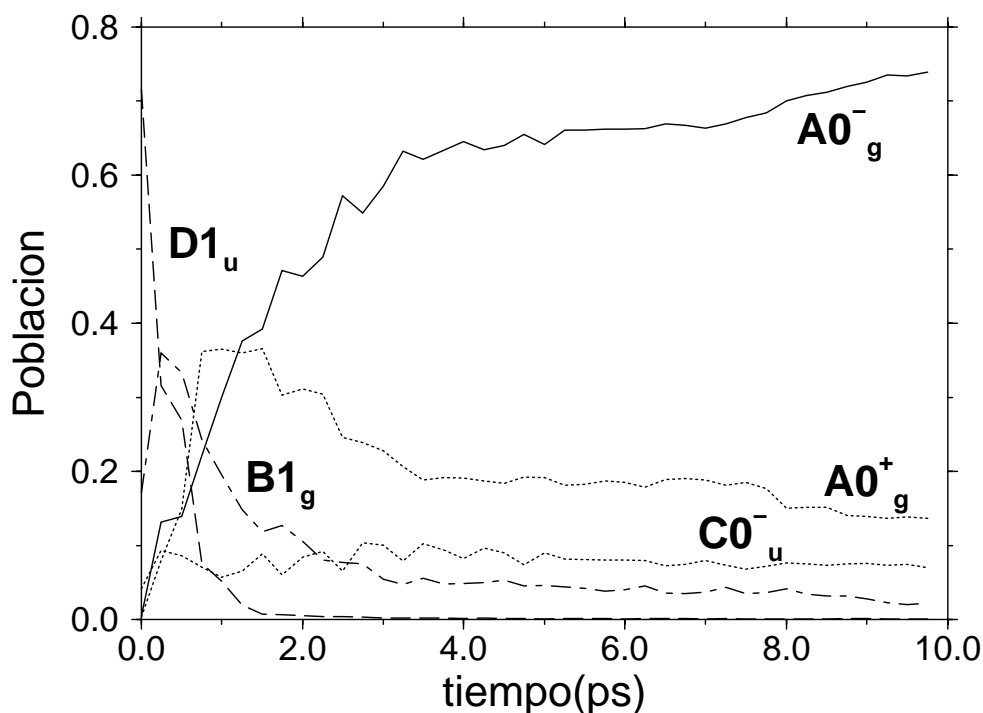


Figura IV.2: Población de las diferentes estados electrónicos de Hg₂ en función del tiempo. Esta es la población de los estados de Hg₂ adiabáticos en la matriz, proyectados sobre la base de estados electrónicos diabáticos que se corresponden con los estados de la molécula de Hg₂ en fase gaseosa.

relajación vibracional involucran los pasos de reacción $D1_u \rightarrow (1_u, 1_g, E2_g) \rightarrow A0_g^-$ o $D1_u \rightarrow B1_g \rightarrow (1_u, 1_g, E2_g) \rightarrow A0_g^-$. Aún cuando las poblaciones de los estados 1_u , 1_g y $E2_g$ permanecen pequeñas, estos estados parecen jugar un rol importante en caminos intermedios ayudando a la relajación hacia el $A0_g^-$ a través de su mezcla con los estados $A0_g^-$ o con los estados $D1_u$ y $B1_g$.

Tabla IV.1: Valores absolutos de los elementos de matriz $\langle J\Omega | H_{el} | J'\Omega' \rangle$ en cm^{-1} , promediados sobre el rango de distancias Hg-Hg (2.25Å-3.29Å), correspondiente a la amplitud de la primera oscilación Hg-Hg mostrada en la figura IV.3. Los valores fueron también promediados sobre todas las configuraciones equilibradas a la temperatura efectiva con Hg₂ en el estado fundamental.

	$C0_u^{-z}$	$F0_u^{+z}$	$A0_g^{+z}$	$D1_u^x$	$D1_u^y$	$B1_g^x$	$B1_g^y$	$1u^{xz}$	$1u^{yz}$	$1g^{xz}$	$1g^{yz}$	$E2_g^{x^2-y^2}$	$E2_g^{xy}$
$A0_g^{-z}$	474.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	160.8	226.2	195.5	172.5	1155.7	151.3
$C0_u^{-z}$		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	195.5	172.5	160.8	226.2	307.3	108.2
$F0_u^{+z}$			83.5	119.7	105.6	98.5	138.5	105.6	119.7	138.5	98.5	132.5	376.4
$A0_g^{+z}$				98.5	138.5	119.7	105.6	138.5	98.5	105.6	119.7	185.2	1415.5
$D1_u^x$					92.6	129.0	66.3	92.6	248.3	66.3	249.7	138.5	98.5
$D1_u^y$						66.3	297.5	1643.9	92.6	154.5	66.3	98.5	138.5
$B1_g^x$							92.6	66.3	249.7	92.6	248.3	105.6	119.7
$B1_g^y$								154.5	66.3	1643.9	92.6	119.7	105.6
$1u^{xz}$									92.6	297.5	66.3	98.5	138.5
$1u^{yz}$										66.3	129.0	155.7	89.3
$1g^{xz}$											66.3	119.7	105.6
$1g^{yz}$												105.6	119.7
$E2_g^{x^2-y^2}$													0.0

IV.3 Vibración y coherencia vibracional de Hg₂

Si bien las simulaciones con las PES utilizadas reproducen sólo cualitativamente los resultados de los experimentos de estado estacionario, las hemos analizado para investigar la conservación de la coherencia vibracional en presencia de acoplamientos no adiabáticos. Recurrimos a la idea clásica de coherencia, definida para un conjunto de trayectorias en el espacio de fases. Así, dado un conjunto de trayectorias clásicas que inicialmente tienen un ancho finito de distribución espacial (de la coordenada vibracional Hg-Hg, en nuestro caso) y un ancho finito de la correspondiente distribución de momentos, puede inferirse la pérdida o conservación de su coherencia vibracional a partir de la observación de su evolución en el espacio de fases [105]. Un ensanchamiento de la distribución de momentos y de posiciones significa una pérdida de coherencia vibracional. Esto puede deberse a desfasajes introducidos por choques elásticos con el entorno sin pérdida de energía vibracional en la colisión, o a choques con disipación de energía que implican relajación vibracional, o a saltos no adiabáticos con el consecuente cambio en la energía vibracional. La observación del ensanchamiento en el espacio de momentos y de posiciones puede hacerse representando el conjunto de trayectorias a distintos tiempos en el espacio de fases u observando directamente la superposición de trayectorias vibracionales en función del tiempo. En este último caso lo que se observa frente a pérdida de coherencia vibracional es un desfasaje temporal variable entre las trayectorias, que luego de cierto tiempo hace imposible predecir la fase de la vibración en un dado instante. La idea clásica de coherencia que presentamos aquí ha sido ya utilizada para describir muchos experimentos como, por ejemplo, por Apkarian y sus colaboradores [23,106-108] que han utilizado trayectorias clásicas para la simulación de experimentos de *pump-probe*. Sin embargo, el fenómeno de interferencia no puede ser simulado mediante la aproximación clásica, en cuyo caso debería introducirse la coherencia cuántica. En nuestro caso, nos limitamos a la interpretación clásica de la coherencia vibracional de la molécula de Hg₂, ya que realizamos un tratamiento clásico en la simulación de su modo vibracional.

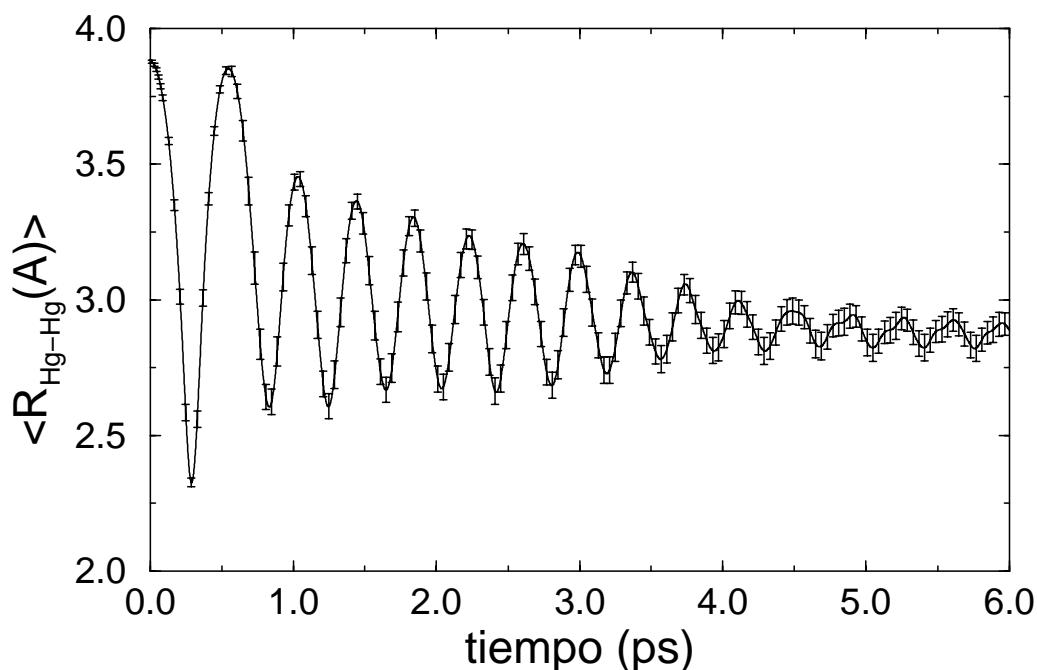


Figura IV.3: Promedio sobre todas las trayectorias de la distancia Hg-Hg en función del tiempo.

La figura IV.3 muestra el promedio sobre todas las trayectorias de la separación Hg-Hg que sigue a la excitación de la molécula en matrices de Ar. Inmediatamente después de la excitación, la molécula experimenta una repentina contracción, típica de los procesos de fotoasociación. Prosigue entonces con un movimiento vibracional coherente como puede verse del abanico de trayectorias (ver figura IV.4 (b)). Mientras que la primera oscilación lleva a la distancia internuclear promedio a su valor inicial, la siguiente (alrededor de 0.8 ps) experimenta una reducción abrupta de su amplitud de oscilación. Como veremos más tarde, el primer retorno no es debido a la conservación de la energía sino que es el resultado de un repentino salto no adiabático. Dado que la figura IV.3 representa la distancia Hg-Hg promediada sobre todas las trayectorias, el mero hecho de que muestre un movimiento oscilatorio es casi una prueba de que la coherencia vibracional se preserva, independientemente de cuándo y dónde suceden los eventos de entrecruzamiento. La reducción del valor medio de la amplitud es debida al decrecimiento de la energía interna y a la pérdida de coherencia vibracional entre trayectorias. Esta última debida a la interacción con los átomos de argón y los acoplamientos no adiabáticos inducidos por el entorno.

Con el objeto de distinguir entre la pérdida de coherencia vibracional debida a las colisiones con los átomos de argón y la pérdida debida a los saltos no adiabáticos, se presenta en la figura IV.4 (a) trayectorias que resultan de simulaciones donde solo se considera el estado $D1_u$. En estas trayectorias no son tomados en cuenta acoplamientos a otros estados por lo que la relajación de población hacia otros estados electrónicos no es posible. De esta manera podemos ver la pérdida de coherencia vibracional debida a la interacción de los átomos de Hg con el entorno. Las trayectorias permanecen prácticamente coherentes hasta 1.5-2 ps y comienzan a desfasarse gradualmente a tiempos más largos, pero mantienen un grado razonable de coherencia hasta los 4 ps. A diferencia de lo observado en figura IV.3, la amplitud comienza decreciendo suavemente desde $t=0$, mientras que el período de oscilación decrece desde ~ 500 fs al principio de la dinámica hasta ~ 400 fs en $t=3-4$ ps, debido a la relajación vibracional en el estado D . Estas trayectorias son comparadas con las de la figura IV.4 (b), las cuales son corridas usando 14 estados electrónicos acoplados y el método MDQT para simular los efectos debidos a los acoplamientos no adiabáticos. El promedio de estas trayectorias es el mostrado en la figura IV.3. Podemos ver una pérdida más rápida de la coherencia vibracional que en la figura IV.4 (a). Sin embargo, aún en este caso, podemos ver una coherencia vibracional sostenida sobre varios ciclos. Por lo tanto, la pérdida de coherencia del modo de vibracional de Hg₂ es debida tanto a los acoplamientos no adiabáticos inducidos por la matriz como a las colisiones de los átomos de Hg con los átomos de la matriz de argón.

A partir del análisis de los datos experimentales sus autores sugieren que la ramificación de la población entre los diferentes estados electrónicos toma lugar cerca del límite asintótico Hg-Hg y no en una etapa más tardía después de la relajación dentro de un dado estado electrónico. Esta hipótesis es confirmada por nuestras simulaciones. En realidad, el primer salto desde el estado adiabático inicialmente poblado al siguiente ocurre muy al principio de la primera contracción de Hg₂ en cada trayectoria, a distancias de Hg-Hg de entre 3.1 a 3.2 Å y entre 0.2 y 0.3 ps luego de la fotoexcitación. Esto se ve claramente de la figura IV.2 donde podemos ver que el primer (y más significativo) salto ocurre desde el estado D a los estados B , C y A muy al principio de la primera contracción, por lo que los acoplamientos entre estados electrónicos son más importantes cerca del límite asintótico, en acuerdo con las predicciones experimentales. Este salto es seguido por otros saltos de población fuera del estado B , dentro de los 2 ps y fuera del estado $A0_g^+$ dentro de los 4 ps. Todos los saltos entre estados adiabáticos cesan luego de 4 ps de dinámica. Aunque el paquete de onda creado inicialmente, se ramifica entre los diferentes estados excitados varias veces dentro de los primeros 4 ps,

las figuras IV.3 y IV.4 muestran que las trayectorias retienen su coherencia vibracional durante varias oscilaciones. Esto demuestra la conservación de la coherencia vibracional aún en presencia de acoplamientos no adiabáticos inducidos por el solvente.

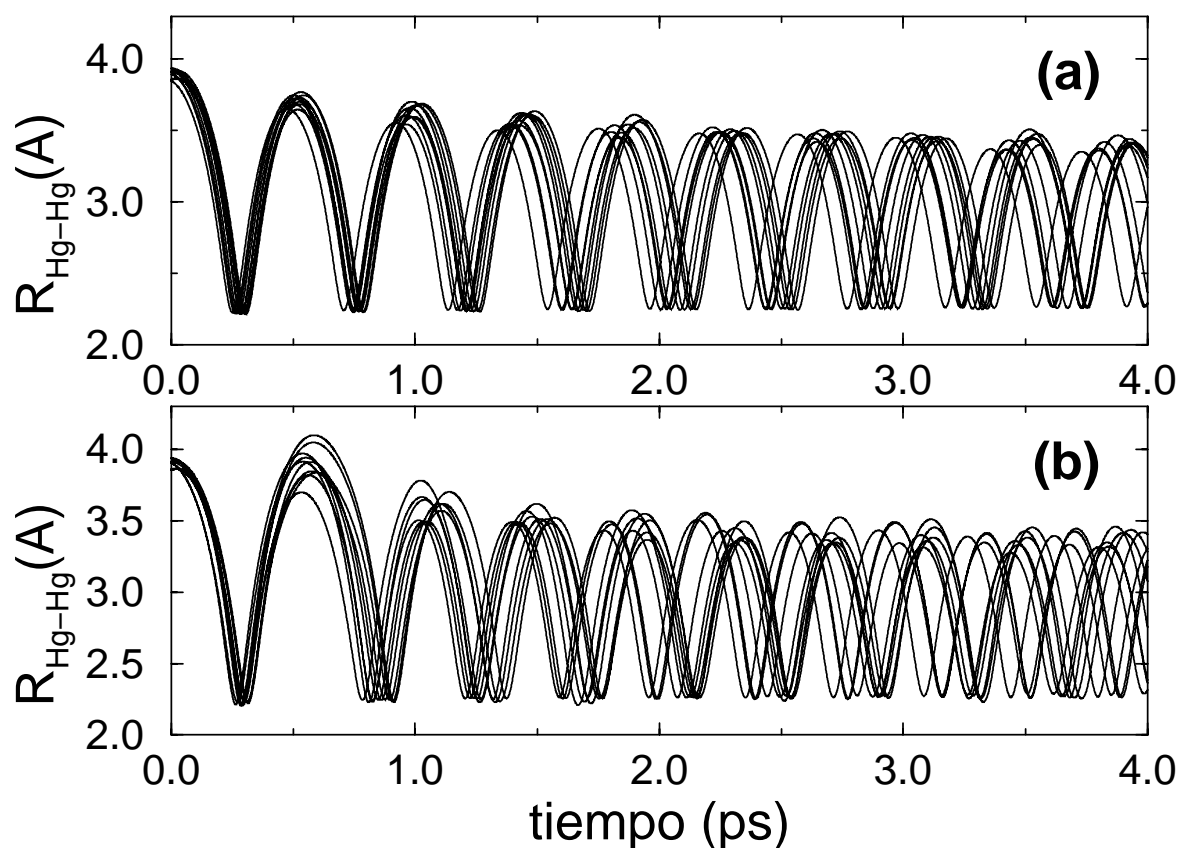


Figura IV.4: Distancia Hg-Hg en función del tiempo. a) Diez trayectorias correspondientes a la simulación de la dinámica no acoplada, considerando solo el estado $D1_u$. b) Diez trayectorias usando 14 superficies electrónicas adiabáticas y el método MDQT para simular los efectos debidos a los acoplamientos no adiabáticos.

Es también interesante examinar la dependencia temporal del promedio de la energía interna de Hg₂, la cual se muestra en la figura IV.5. La energía interna contiene la energía cinética de vibración de la molécula de Hg₂ y la energía potencial de la interacción Hg-Hg. Se calcula como

$$E_{\text{int}} = \frac{p_r^2}{2\mu} - \frac{j^2}{2\mu r^2} + V^{\text{Hg-Hg}}(r) \quad (\text{IV.1})$$

donde μ es la masa reducida de la molécula de Hg_2 , p_r es el momento lineal de la masa reducida y r es la coordenada de posición relativa de los átomos de Hg en el dímero. En tanto, j es el momento angular de la molécula de Hg_2 , por lo que el segundo término de (IV.1) representa la energía cinética de rotación de la molécula y se resta en el cálculo de la energía interna. Se observa un importante decrecimiento de la energía interna durante los primeros picosegundos de la dinámica. Como el 90 % de la población está en los estados diabáticos excitados más bajos $A0_g^\pm$ después de 10 ps de dinámica de relajación no radiativa, la molécula de Hg_2 está aún vibracionalmente excitada. Deberíamos notar que la segunda oscilación de Hg_2 observada en la figura IV.3 tiene la misma amplitud que la primera. Esto puede parecer estar en contradicción con el rápido decrecimiento de la energía interna observado en la figura IV.5. La explicación es que hay una importante transferencia de población al estado B que tiene una amplitud de oscilación mayor que el estado D . La transferencia de población por los acoplamientos inducidos por la matriz (figura IV.2) ocurren en la misma escala de tiempo que la relajación de energía interna (figura IV.5). Por lo tanto, la relajación vibracional y electrónica en el conjunto de estados electrónicos compiten en el mismo nivel en la dinámica de la molécula de Hg_2 en fase condensada.

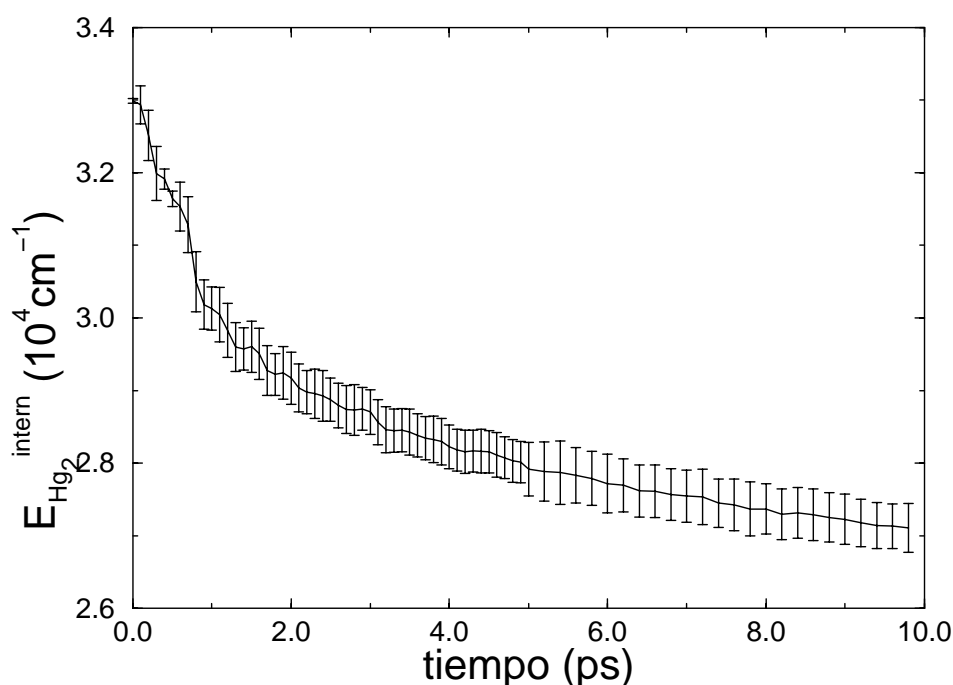


Figura IV.5: Dependencia temporal de la energía interna promedio de Hg_2 .

IV.4 Respuesta dinámica de la matriz de argón a la relajación no radiativa de Hg₂

Finalmente, también se analiza la respuesta dinámica de la matriz de argón que sigue a la excitación de la molécula de Hg₂. En los primeros 10 ps de dinámica, los ángulos (en coordenadas esféricas) que describen el vector posición relativa $\mathbf{R}_{\text{Hg-Hg}}$, experimentan muy poca variación desde los valores iniciales a lo largo de las simulaciones dinámicas. Esto significa que la orientación espacial de la molécula de Hg₂ se conserva durante la dinámica. En consecuencia, los ejes intramoleculares de la molécula de Hg₂ pueden considerarse como un sistema de ejes fijos para el sistema de referencia de los átomos de la matriz de argón. En primer lugar, consideremos los cuatro átomos ecuatoriales más cercanos al centro de masa de Hg₂. Estos átomos están en el plano perpendicular al eje internuclear de Hg₂ que contiene a su centro de masa. La figura IV.6 (a) muestra la dependencia temporal del promedio sobre todas las trayectorias de la distancia media de estos átomos de argón al centro de masa de Hg₂. Podemos ver que estos experimentan un alejamiento en este plano. En segundo lugar, también miramos el comportamiento de los átomos de argón primeros y segundos vecinos del centro de masa de Hg₂ en la dirección del eje internuclear. Las figuras IV.6 (b) y IV.6 (c) muestran la dependencia temporal del promedio sobre todas las trayectorias de la distancia de estos átomos al centro de masa de Hg₂. En este caso, observamos una contracción inicial de la distancia de estos átomos de argón al centro de masa de Hg₂. La figura IV.7 muestra las transformadas de Fourier correspondientes a las trazas de la figura V.6. La transformada de Fourier (figura IV.8) de la coordenada Hg-Hg de la figura IV.3 muestra un pico centrado en 75 cm^{-1} , el cual representa la frecuencia media de oscilación (correspondiente a un período medio de $\sim 440 \text{ fs}$) de los estados electrónicos excitados por los que pasa el paquete de onda. Por otro lado, la figura IV.7 (a) muestra que los átomos de argón localizados ecuatorialmente son principalmente conducidos por la vibración intramolecular Hg-Hg, ya que sus frecuencias características son las del oscilador Hg₂. Las figuras IV.7 (b) y IV.7 (c) muestran un patrón diferente, el cual está principalmente caracterizado por modos que tienen frecuencias $<40 \text{ cm}^{-1}$. En la figura IV.7 (b) hay también un modo a $\sim 85 \text{ cm}^{-1}$ el cual se debe a la dinámica conducida por el oscilador Hg₂. Notemos que tanto los vecinos axiales como ecuatoriales comienzan a moverse en forma significativa aproximadamente 200 fs después del comienzo de la dinámica y están en movimiento durante los siguientes saltos no adiabáticos de los estados electrónicos de Hg₂. Esto

implica que los acoplamientos no adiabáticos están modulados por el movimiento del solvente.

El efecto opuesto del movimiento vibracional de Hg₂ sobre los átomos de argón ecuatoriales y los axiales, puede ser entendido a partir de la figura IV.8 (a), la cual muestra curvas correspondientes al mínimo del potencial de interacción Ar-Hg₂ considerando la molécula de Hg₂ en los estados electrónicos $X0_g^\pm$ y $D1_u$. Las distancias internucleares Hg-Hg fueron tomadas iguales a sus respectivas distancias de equilibrio en cada estado electrónico considerado. Para este gráfico se usó un sistema de referencia centrado en el centro de masa (CM) de Hg₂ y el eje z fijo al eje internuclear de la molécula. Por un lado podemos ver que la curva correspondiente al estado excitado es menos repulsiva que la curva del estado fundamental de Hg₂ en la dirección del eje z. Esto explica la contracción observada en las figuras IV.6 (b) y IV.6 (c). Por otro lado, en la dirección perpendicular al eje z, el estado excitado es más repulsivo que el estado fundamental lo cual explica la expansión de la matriz mostrada en la figura IV.6 (a). Esto lo podemos observar también en la figura IV.8 (b) que grafica la distancia ρ al mínimo del potencial Ar-Hg₂ (CM) para los estados $X0_g^\pm$ y $D1_u$ como función del ángulo θ entre la posición del átomo de argón y el eje z.

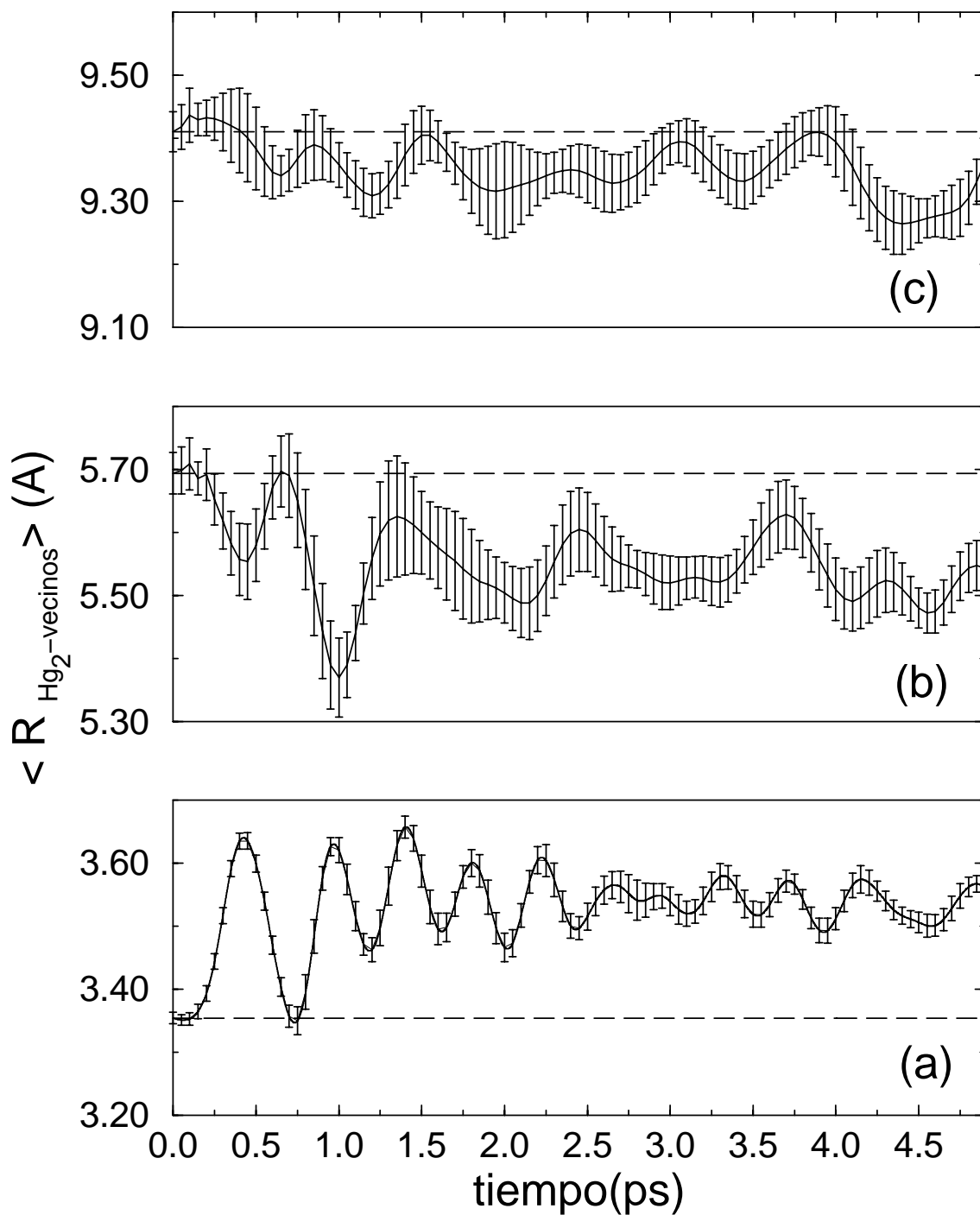


Figura IV. 6: Promedio sobre todas las trayectorias de la distancia entre átomos de Ar y el centro de masa de Hg_2 para a) átomos ecuatoriales más cercanos al centro de masa de Hg_2 en el plano perpendicular al eje internuclear Hg-Hg. b) y c) primeros y segundos átomos de Ar vecinos con respecto al centro de masa de Hg_2 en la dirección del eje internuclear.

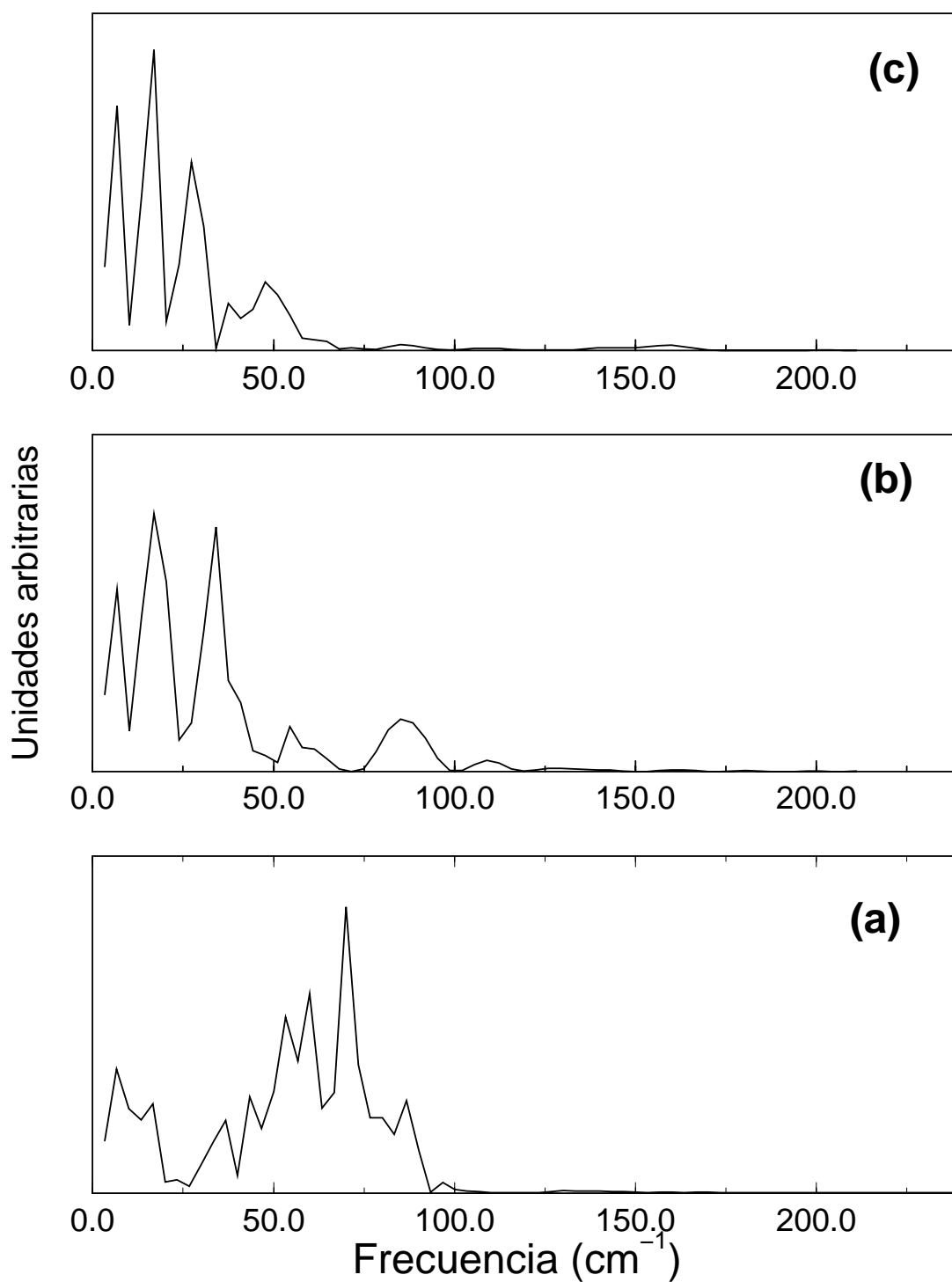


Figura IV.7: Transformadas de Fourier de las trayectorias presentadas en la figura IV.6

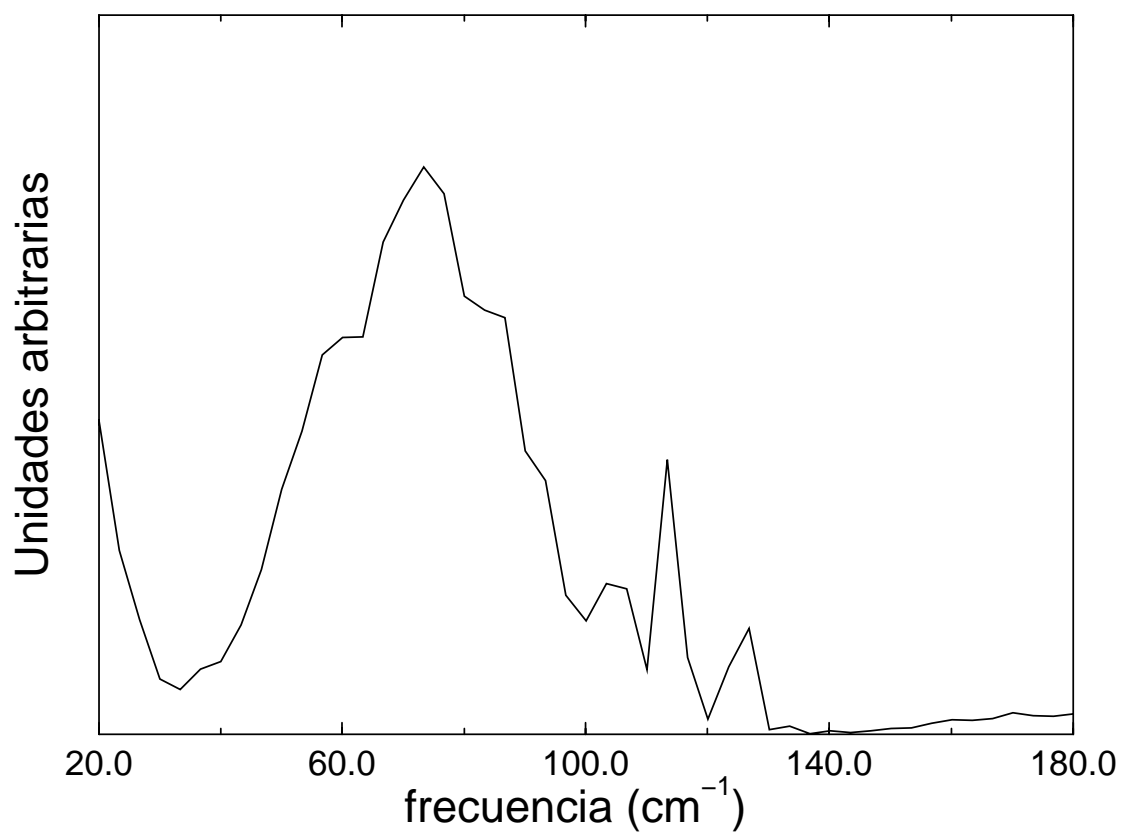


Figura IV.8: Transformada de Fourier de la trayectoria promedio Hg-Hg mostrada en la figura IV.3.

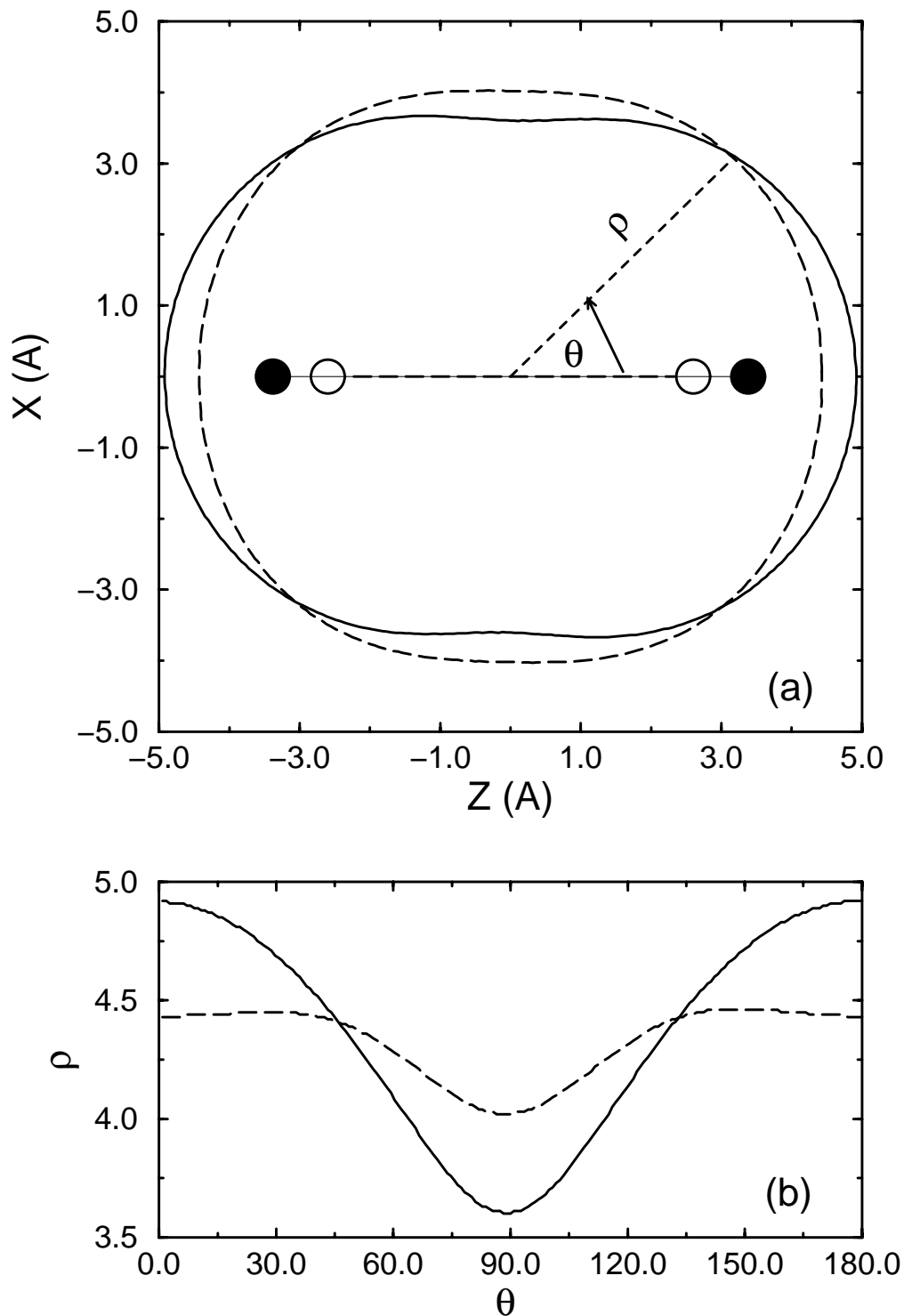


Figura IV.9: a) Curvas del mínimo del potencial de interacción en el plano que contiene a la molécula de Hg_2 para el estado fundamental (línea llena) y para el estado excitado $D1_u$ (línea de trazos) a la correspondiente distancia de equilibrio Hg-Hg. Las posiciones de los átomos de Hg están indicadas con círculos llenos para el estado fundamental y círculos vacíos para el estado excitado. b) Distancia entre los átomos de Ar y el centro de masa de Hg_2 ρ , en función del ángulo polar θ en grados, correspondientes a las curvas en a).

IV.5 Conclusiones y discusión

En este capítulo se han presentado resultados teóricos preliminares del proceso de relajación no radiativa luego de la fotoexcitación a 266 nm de Hg₂ atrapado en una matriz criogénica de argón. Hemos realizado simulaciones mixtas clásico cuánticas usando el método MDQT propuesto por Tully, incluyendo en el cálculo catorce superficies electrónicas y sus acoplamientos. Estos últimos fueron obtenidos mediante un tratamiento DIM de la interacción electrostática entre la molécula de Hg₂ y los átomos de argón. Los resultados son preliminares en tanto pueden utilizarse mejores potenciales de interacción. No obstante esto, los resultados obtenidos pudieron compararse cualitativamente con resultados experimentales, y nos permitieron investigar acerca de la posibilidad de la conservación de la coherencia vibracional en dinámicas no adiabáticas.

Los resultados indican que la transferencia de población entre estados electrónicos adiabáticos ocurre en unos pocos picosegundos luego de la fotoexcitación. Hemos interpretado estos resultados a partir de las proyecciones sobre los estados electrónicos diabáticos definidos como los estados de electrónicos de Hg₂ en fase gaseosa y hemos encontrado que la ramificación entre estados excitados ocurre principalmente en las primeras etapas de la dinámica, en concordancia con las predicciones de los estudios espectroscópicos en estado estacionario. Estas simulaciones muestran que dentro de los 10 ps, la mayor parte de la población final está en los estados más bajos $A0_g^\pm$, aunque mayoritariamente es el $A0_g^-$, lo cual es extraño dado el tiempo de decaimiento medido para esa transición[26]. Dado lo sensible del método a los potenciales, estos son revisados y mejorados para nuevas simulaciones en las que hacemos hincapié en las poblaciones finales y asignación de estados a las transiciones observadas. Esto resultados se presentan en el Capítulo VI.

Es importante la demostración de que la coherencia vibracional es conservada aún luego de múltiples eventos de entrecruzamiento debidos a los acoplamientos no adiabáticos inducidos por la matriz. Más aún, los átomos de la matriz se mueven en las escalas de tiempo de los eventos de entrecruzamiento. La coherencia vibracional es gradualmente perdida debido a ambos mecanismos, las transiciones no adiabáticas y las colisiones de los átomos de Hg con los átomos de la matriz de argón. El movimiento de los átomos de argón también ha sido analizado y se encontró que este ocurre de forma correlacionada con la oscilación de Hg₂.

Los resultados que se presentan aquí en cuanto a la conservación de la coherencia vibracional son como una extensión a la fase condensada de las simulaciones

en fase gaseosa de Backhaus y Schmidt [33] y confirman que Hg₂ en matrices es un candidato potencial para experimentos de pump-probe. Backhaus y Schmidt han demostrado la formación de una ligadura coherente obtenida en la escala de los femtosegundos desde los reactivos no ligados. Un pulso inicial forma Hg₂ en el estado $D1_u$ y un pulso de prueba causa excitación al estado 1_g . Se analiza el agotamiento de la fluorescencia $D1_u \rightarrow X0_g^+$. Un método similar puede utilizarse para estudiar las vibraciones de Hg₂ en fase condensada, aunque solo por la absorción transitoria, ya que el estado D no fluoresce en matrices.

CAPÍTULO V

V. ABSORCIÓN DEL ESTADO “D” DE Hg₂ EN MATRICES DE Ne, Ar Y Xe

V.1 Introducción

Uno de los últimos trabajos que caracterizan completamente la espectroscopia (absorción, excitación, emisión) de la molécula de Hg₂ es el de Helbing et al.[26], que estudia las transiciones ópticas de Hg₂ atrapado en matrices criogénicas de gases raros. En este trabajo se observó que el centro de la banda de absorción asociada a la transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$ se encuentra en 266 nm en matrices de neón, 270 nm en matrices de argón y 264 nm en matrices de xenón, mientras que en fase gaseosa esta banda está centrada en 266 nm[97]. Esta tendencia es contraria a lo esperado en matrices de gases raros, donde el corrimiento se relaciona con la polarizabilidad y el tamaño de la caja de la matriz [109,110]. Ambos parámetros, característicos de cada matriz, aumentan yendo desde Ne a Xe. Es entonces necesario identificar el origen de esta tendencia inusual de los corrimientos de la banda de absorción del estado D observados en las distintas matrices.

En este capítulo presentamos simulaciones del espectro de absorción del estado $D1_u$ de Hg₂ en matrices de neón, argón y xenón. Utilizamos para ello simulaciones de dinámica molecular (DM) y la representación DIM (*diatomics-in-molecule*) de los estados electrónicos de Hg₂ en la matriz, para tener en cuenta su interacción con los átomos de la matriz de gas raro. Nos proponemos identificar el origen de las posiciones relativas observadas en las diferentes matrices.

V.2 Espectros de absorción: Banda $D1_u$

El procedimiento para la obtención teórica de espectros de absorción se presentó en el Capítulo III. Básicamente, el espectro de absorción se representa como el

histograma de las energías de transiciones de FC entre el estado fundamental de Hg₂ ($X0_g^+$) y los estados adiabáticos excitados. Se selecciona la banda de absorción que se quiere simular mediante la asignación de un peso a cada energía de transición igual a la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado diabático correspondiente a esta banda. El conjunto de configuraciones equilibradas a la temperatura efectiva T' en el estado fundamental se obtuvo mediante cálculos DM y las energías de los estados excitados mediante un tratamiento DIM de la interacción de los estados de Hg₂ con la matriz.

En la figura V.1 se muestran los resultados de la simulación de la banda de absorción del estado D1_u en matrices de neón, argón y xenón. Las temperaturas efectivas son de 39k, 48k y 31K para neón, argón y xenón, respectivamente, correspondientes a la temperatura experimental de 4 K. Para comparar las bandas obtenidas mediante simulaciones numéricas con los resultados experimentales [26], se indican con flechas las longitudes de onda de los máximos de absorción experimentales de esta banda en cada matriz.

Podemos ver que las simulaciones reproducen cualitativamente el corrimiento al rojo de la transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$ observado en matrices de argón, con respecto a la misma banda en matrices de neón y de xenón.

Es importante mencionar que se tuvieron en cuenta todos los estados correlacionados con los límites de disociación Hg (3P_1) + Hg (1S_0) y Hg (3P_0) + Hg(1S_0) pero no se consideraron todos los estados correlacionados con el límite de disociación Hg (3P_2) + Hg (1S_0). La mezcla de los estados de mas alta energía correlacionados con el limite de disociación Hg (3P_2) + Hg (1S_0) no debería influir significativamente sobre la banda de transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$.

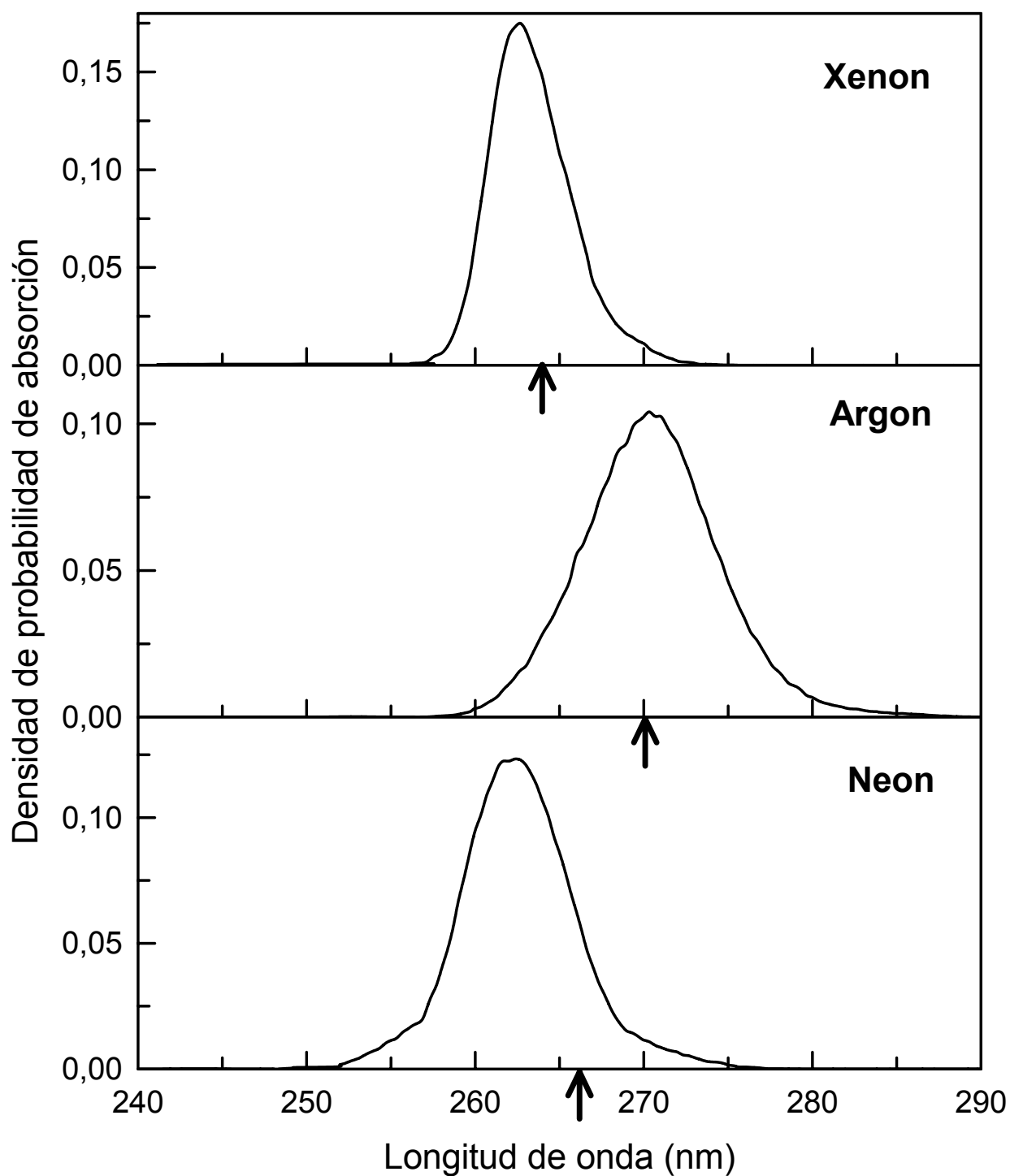


Figura V.1: Simulaciones de los espectros de absorción del estado D1_u de Hg₂ en matrices de neón, argón y xenón. Las flechas indican las longitudes de onda del máximo de absorción experimental del estado D1_u.

Si consideramos las PES de Hg₂ en fase gaseosa, el corrimiento al rojo de la transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$ en argón respecto a la misma transición en matrices de neón y xenón, podría explicarse como debido a la reducción de la distancia de equilibrio de Hg-Hg en matrices de argón. La matriz más liviana de neón y la constante de red más grande de la matriz de xenón permitirían distancias de equilibrio Hg-Hg mayores y en consecuencia, menores longitudes de onda de la radiación absorbida en la transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$. Esta es la explicación dada a partir de los espectros observados experimentalmente[26], pero el análisis de los resultados numéricos que aquí se presentan ofrece una interpretación diferente.

Las simulaciones numéricas nos permiten analizar separadamente los distintos factores que contribuyen a los espectros de absorción en cada matriz. La figura V.2 muestra la distribución de las distancias de equilibrio Hg-Hg en el estado fundamental para cada una de las matrices. El máximo de la distribución corresponde a una mayor distancia de equilibrio Hg-Hg cuanto mayor es la constante de red. Este resultado es consistente con la distribución radial de los átomos de la matriz de gas raro con respecto al centro de masa de la molécula de Hg₂ que se muestra en la figura V.3. Cuanto más pesado es el átomo de la matriz, mayor es su distancia al centro de masa de Hg₂ y mayor la distancia de equilibrio Hg-Hg.

En la tabla V.1 se listan las distancias de equilibrio Hg-Hg y Hg₂-Rg calculadas comparadas con las correspondientes distancias en fase gaseosa y los parámetros de red de las matrices. En primer lugar, se observa que la mayor constante de red del xenón estabiliza los pares Hg-Hg a distancias aún mayores que en fase gaseosa. En segundo lugar, la distancia a los primeros vecinos en el cristal de argón es muy cercana la distancia de equilibrio Hg-Hg en fase gaseosa pero más pequeña que la distancia de equilibrio Hg-Ar. En consecuencia la distancia de equilibrio Hg-Hg es levemente menor que en fase gaseosa. Finalmente, la distancia de equilibrio Hg-Hg en matrices de neón es aún menor, debido a la constante de red más pequeña para neón. Si consideramos las PES de Hg₂ en fase gaseosa (figura III.1), las excitaciones verticales de acuerdo a las distribuciones de las distancias de equilibrio de la figura darían un corrimiento de la banda espectral de la transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$ hacia longitudes de onda menores yendo desde neón a xenón, pasando por argón. Sin embargo, la interacción con la matriz modifica las PES de manera tal que se produce un corrimiento al rojo de la banda de absorción en argón, con respecto a las otras dos matrices.

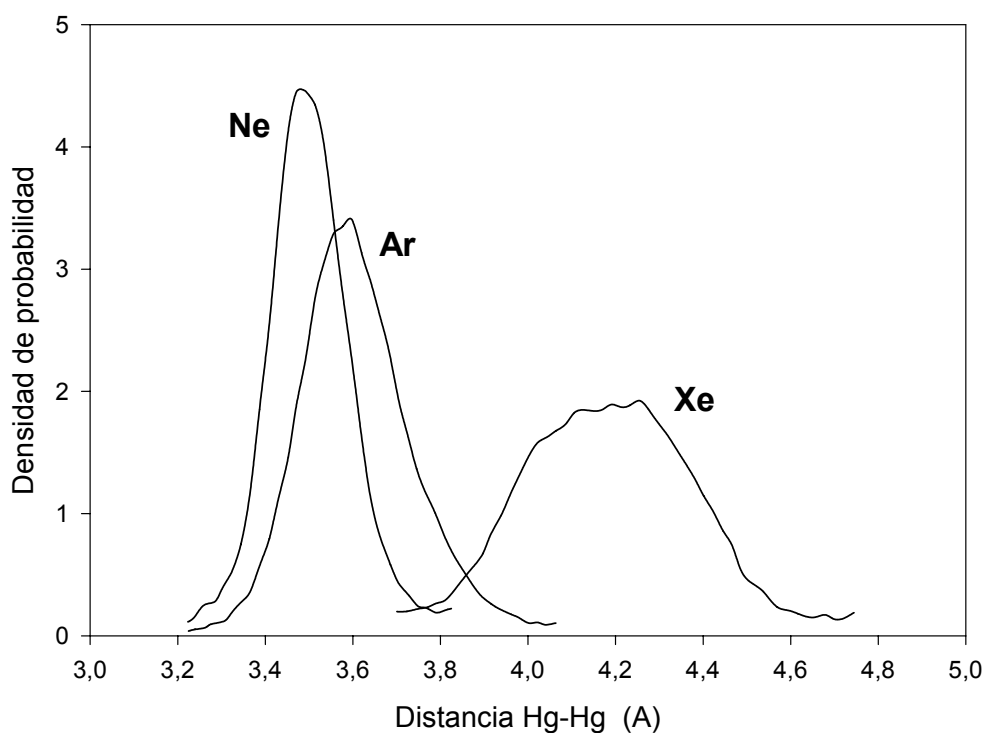


Figura V.2: Distribución de las distancias de equilibrio Hg-Hg en el estado fundamental en matrices de neón, argón y xenón a la temperatura experimental.

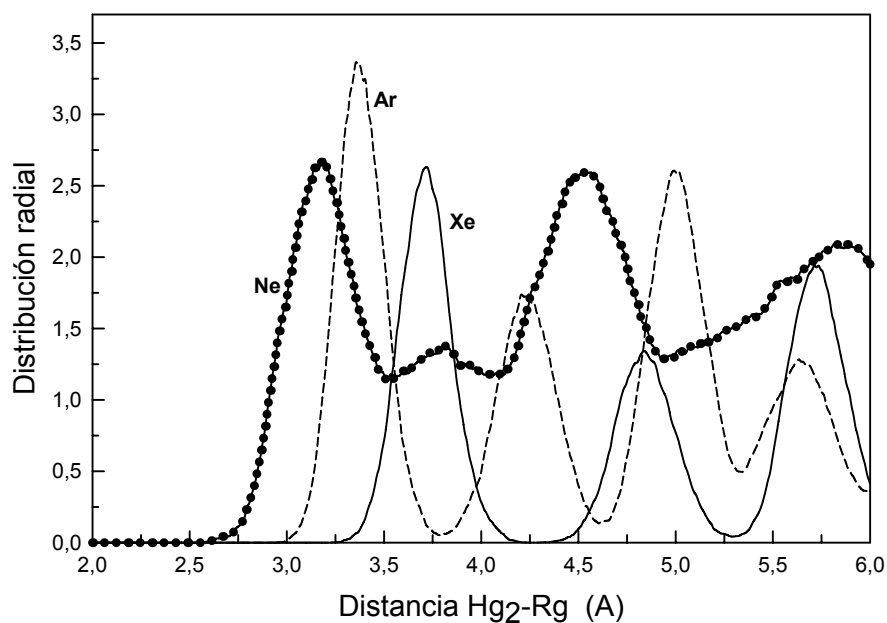


Figura V.3: Distribución radial de los átomos de la matriz (neón, argón y xenón) con respecto al centro de masa de la molécula de Hg₂ en el estado fundamental. La función de distribución radial es obtenida como la probabilidad de encontrar un átomo de la matriz a una dada distancia del centro de masa de la molécula de Hg₂, relativa a la probabilidad esperada para una distribución aleatoria con la misma densidad.

Tabla V.1: Distancias de equilibrio Hg-Hg y Hg₂-Rg obtenidas por simulaciones numéricas en fase condensada comparadas con estas distancias en fase gaseosa y con los parámetros de la red de átomos Rg.

	Distancia Hg-Hg (Å)	Distancia Hg ₂ -Rg (Å)	Distancia Hg-Rg (fase gaseosa) (Å)	Distancia entre primeros vecinos en la red = r_0^a (Å)
Neon	3.49	3.21	3.9	3.13
Argon	3.60	3.37	3.98	3.71
Xenon	4.2	3.71	4.25	4.38
Fase gaseosa	3.69 ^b			

^a $r_0 = l_0/\sqrt{2}$, l_0 es tomado de la referencia [111].

^b Tomado de la referencia [109].

La figura V.4 muestra las curvas de energía potencial diabáticas (elementos diagonales de H_{el}) correspondiente a los estados $X0_g^+$ y $D1_u$ de la molécula diatómica promediadas sobre todas las configuraciones almacenadas. También se indican las transiciones verticales en el máximo de las distribuciones de la distancia de equilibrio Hg-Hg en las configuraciones del estado fundamental. En el inserto se muestra la contribución de la interacción Hg-Rg al H_{el} como función de la distancia Hg-Hg. En la región de Franck Condon, la interacción del estado $D1_u$ con la matriz de neón es particularmente repulsiva y, en consecuencia, este estado se desestabiliza con respecto al estado fundamental. En cambio, la interacción de los estados $D1_u$ y $X0_g^+$ en las matrices de xenón y argón estabilizan levemente al estado fundamental. Por un lado, la desestabilización relativa del estado $D1_u$ en la matriz de neón contribuyen al incremento de la energía de la transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$ superando a la energía de transición en argón. Por otro lado, el hecho de que el mínimo de la distancia de equilibrio Hg-Hg en el estado fundamental sea mayor en matrices de xenón, implica que es mayor la energía necesaria para alcanzar el estado D desde el estado fundamental en xenón que en matrices de argón.

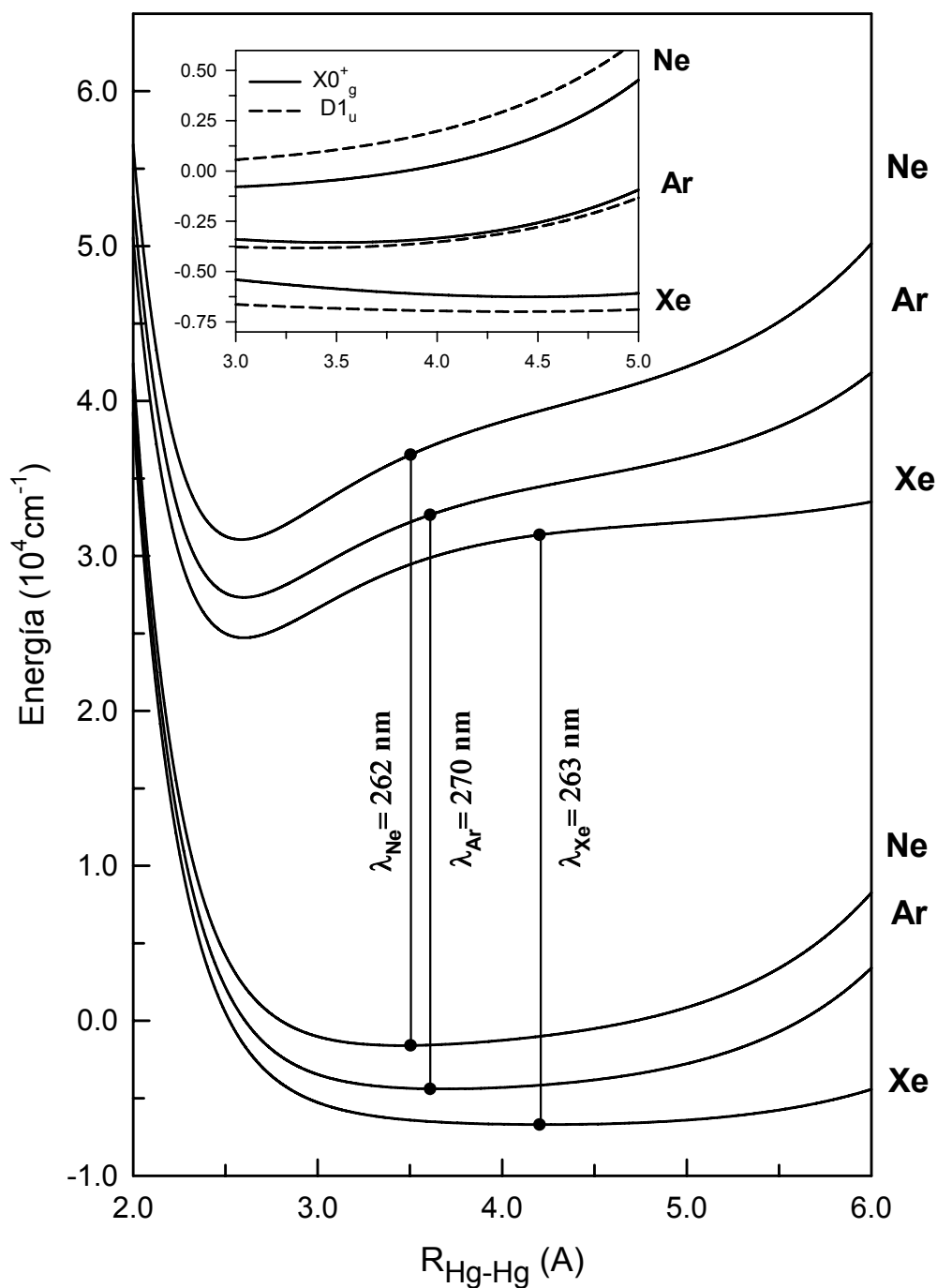


Figura V.4: Superficies de energía potencial del estado fundamental $X0_g^+$ y del estado diabático $D1_u$ (promedio de $D1_u^x$ y $D1_u^y$) en matrices de neón, xenón y argón, promediadas sobre las configuraciones equilibradas a la temperatura experimental. Las líneas verticales indican las transiciones de Franck-Condon en el máximo de las distribuciones de las distancias de equilibrio Hg-Hg en cada matriz. En el inserto se muestran los potenciales de interacción calculados considerando solo los términos de interacción Hg-Rg.

Por lo tanto, el corrimiento relativo de la banda de absorción del estado D1_u de Hg₂ en matrices de gases raros es una combinación de distintos factores, los cuales incluyen la estabilización de los estados electrónicos y la distancia de equilibrio Hg-Hg según la matriz. Notemos que, aún cuando la espectroscopia muestra una tendencia aparentemente inusual, la estabilización de los estados electrónicos de Hg₂ por la interacción con las distintas matrices sigue el comportamiento esperado de acuerdo con la polarizabilidad de la matriz. Esto es, un incremento en la energía de solvatación yendo desde la matriz de neón, de menor polarizabilidad, a la de xenón.

V.3 Conclusiones y discusión

Las simulaciones de los espectros de absorción de la banda D1_u en matrices de neón, argón y xenón, reproducen cualitativamente la tendencia observada experimentalmente [26], en términos de corrimientos relativos. Permiten explicar el corrimiento al rojo de esta banda en la matriz de argón con respecto a las otras matrices como el resultado de la combinación de dos factores. El primero, la manera que la matriz afecta la distancia de equilibrio Hg-Hg. A mayor constante de red de la matriz corresponde una mayor distancia de equilibrio Hg-Hg. El segundo, la diferente interacción de cada matriz con los estados electrónicos de la molécula de Hg₂. Es por lo tanto fundamental una buena simulación de la interacción Hg-Rg con los estados electrónicos de Hg₂.

Por un lado, el corrimiento al rojo de la banda D1_u observado en matriz de argón con respecto a xenón, se debe a las menores distancias de equilibrio Hg-Hg en las que se estabiliza la molécula de Hg₂ en matriz de argón con respecto a la distancia de equilibrio en matriz de xenón. En consecuencia la energía de la transición $X0_g^+ \rightarrow D1_u$ es menor en argón que en xenón. Por otro lado el corrimiento al rojo de la banda de absorción D1_u en argón con respecto a neón, se debe a que a las distancias de estabilización de Hg₂ en neón, menores que las que se observan en argón, se corresponden con un entorno mas repulsivo para el estado D1_u en neón que hace mayor la energía de la transición en neón que en argón.

Los resultados de las simulaciones de los espectros de absorción muestran que el tratamiento DIM de la interacción de Hg₂ con el entorno es efectivo para el estudio comparativo del efecto de los diferentes solventes sobre los estados electrónicos de Hg₂. Por lo tanto, esta aproximación también se utilizó para el estudio teórico comparativo de

la dinámica ultrarrápida de fostoasociación de la molécula Hg₂ en diferentes matrices de gases raros, que se presenta en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO VI

VI. RELAJACIÓN NO RADIATIVA DE Hg₂ EN MATRICES DE Ne, Ar Y Xe: POBLACIÓN Y ASIGNACIÓN DE ESTADOS ELECTRÓNICOS

VI.1 Introducción

La inclusión de moléculas como impurezas en matrices de gases raros provee una importante herramienta para la asignación de sus estados moleculares debido a la relajación de las reglas de selección por efecto del entorno, la población vía relajación no radiativa de estados no directamente poblados por la absorción y la apertura de ventanas de Franck Condon no accesibles en fase gaseosa. Esto último debido a la capacidad del solvente para afectar las superficies de energía de potencial electrónica del soluto. En el caso de Hg₂, este recurso ha sido utilizado en los trabajos de Crépin et al. [28,101] y de Helbing et al. [26,27], asignando estados moleculares de Hg₂ en fase gaseosa a las transiciones ópticas observadas, tanto en la absorción como en la emisión.

La asignación de estados moleculares basada en espectros de emisión experimentales [26] considera la energía de la radiación emitida en las transiciones ópticas al estado fundamental y la vida media de estos decaimientos, que se relacionan con su condición de transición prohibida o permitida por las reglas de selección para las transiciones electrónicas radiativas del dímero. Estas reglas de selección son las que prohíben las transiciones $g \leftrightarrow g$ y las transiciones $+ \leftrightarrow -$. Las transiciones observadas que corresponderían a una transición prohibida en fase gaseosa deberían presentar tiempos de vida media grandes en fase condensada, comparados con los de las transiciones permitidas.

Siguiendo a la fotoexcitación en el rango de longitudes de onda que excitan los estados $D1_u$, $F0_u^+$ o $G0_u^+$ del dímero Hg₂, se observa experimentalmente un pico dominante de emisión de Hg₂ en las tres matrices de neón, argón y xenón, con longitudes de onda de 383 nm, 370 nm y 388 nm, y tiempos de vida media de 1.0 ms, 285 μ s y 12 μ s, respectivamente. Esta emisión es asignada experimentalmente a la transición $A0_g^+ \rightarrow X0_g^+$ en las tres matrices. El carácter prohibido de la transición

$g \leftrightarrow g$ en fase gaseosa se reflejaría en tiempos de vida media grandes de estas transiciones en fase condensada. Los tiempos de decaimiento dependen de la matriz, siendo menor en Xe que en Ar y sorprendentemente grande en neón comparado con las otras dos matrices. En el caso de Ar, y dado que en trabajos previos se ha demostrado que la eficiencia cuántica de la transición al estado fundamental desde el estado $A0_g^+$ es cercana a la unidad[28], el menor tiempo de vida media puede explicarse debido a efectos de sitio, que perturbarían la simetría de los estados moleculares debilitando la regla de selección de la transición del estado $A0_g^+$ al estado fundamental. Por efectos de sitio entendemos a aquellos debidos a la configuración del entorno, es decir a las distintas posiciones de los átomos de gas raro en la red y ubicación relativa de Hg₂ en la red. En el caso de Xe, puede haber transiciones a otros estados que disminuyan el tiempo de vida media del decaimiento desde $A0_g^+$. Sin embargo, dada la fuerte interacción Hg-Xe, es muy posible que la regla de selección $g \leftrightarrow g$ sea también debilitada en esta matriz por ruptura de simetría de los estados electrónicos del dímero Hg₂ por efectos de sitio. Notemos también que la energía de la emisión experimentalmente asignada a la transición $A0_g^+ \rightarrow X0_g^+$ no sigue la tendencia usual en función de la matriz, ya que es menor en Ne que en Ar.

En el caso de Ar, el pico de emisión principal es señalado como la única emisión observada en matrices dopadas con Hg que se corresponde con la emisión del dímero Hg₂. Hay sin embargo otra pequeña banda de emisión centrada en 385 nm y de vida media muy grande, de cientos de μ s, cuyo origen es dudoso. Tentativamente, en el trabajo experimental proponen que esta banda también correspondería a emisión desde el estado $A0_g^+$ del dímero de Hg₂ aunque alterado por efectos de sitio.

En matriz de Ne se observa una segunda banda de emisión a 363 nm, con un vida media de 80 μ s que se asigna experimentalmente al estado $B1_g$ de Hg₂. Cuando el estado excitado es el $D1_u$, los resultados experimentales indican que la población del estado $B1_g$ depende de la longitud de onda de excitación, siendo menor a mayor longitud de onda. Esto indicaría que la transferencia de población entre estos estados se da en el límite asintótico, ya que ambos estados tienen el mismo límite asintótico (3P_1) y por lo tanto son mas cercanos en energía a mayor distancia internuclear.

En matriz de Xe, además del pico principal de emisión se asignan otros dos picos a la emisión del dímero. Estos son la banda de absorción centrada en 353 nm y cuya vida media es de 350 μ s y una banda a 370 nm, que decae rápidamente. Su vida

media es menor de 0.1 μ s y se observa solo a temperaturas inferiores a 13 K. La asignación de un estado electrónico de Hg₂ a la banda de 353 nm en xenón es particularmente difícil. Es extraño encontrar un estado con una vida media tan grande a una energía más alta que la transición $A0_g^+ \rightarrow X0_g^+$. Un candidato posible, dada la energía de la transición, es el estado $C0_u^-$. Además, el carácter prohibido de la transición $+ \leftrightarrow -$ y el hecho de que $C0_u^-$ se corresponda asintóticamente con el estado (3P_0), explicaría por qué esa transición es extraordinariamente lenta. Otra propuesta es que en realidad se trate del estado $A0_g^-$, suponiendo que este pueda tener una energía diferente a la del estado $A0_g^+$, por la diferente interacción de estos estados con el solvente. La banda de 370 nm es solo visible en espectros de emisión que detectan las primeras decenas de ns luego de la fotoexcitación. Su decaimiento es extremadamente rápido pero la energía de la emisión no coincide con la de la transición permitida de más baja energía, es decir con la de la transición $D1_u \rightarrow X0_g^+$. Por lo tanto, experimentalmente se asigna el estado $B1_g$ a esta transición, banda que se encuentra también presente en el espectro de emisión de Hg₂ en matriz de Ne. Su vida media tan pequeña podría deberse a la relajación no radiativa de $B1_g$ hacia el estado $A0_g^+$. Se observan además otros picos en las regiones alrededor de 400 y 500 nm de difícil identificación.

Los trabajos experimentales previos han entonces realizado un trabajo exhaustivo respecto de la identificación de estados del dímero Hg₂ que se corresponden con las distintas bandas observadas en los espectros de emisión en diferentes matrices criogénicas de gases raros. Sin embargo, quedan dudas respecto de algunas de estas identificaciones. Entre otras, la tendencia inusual de las energías de las transiciones $A0_g^+ \rightarrow X0_g^+$ en las distintas matrices, el hecho de que esta transición tenga una vida media demasiado grande en neón, y los estados responsables de las transiciones que dan las bandas de emisión en xenón.

En este trabajo se realizan simulaciones mediante el método MDQT de la dinámica de relajación no radiativa que sigue a la fotoexcitación de 266nm a 4K. La interacción con la matriz es tenida en cuenta mediante un tratamiento DIM de la mezcla entre los distintos estados electrónicos de Hg₂. Estas simulaciones nos permitieron hacer una nueva identificación de los estados responsables de los espectros de emisión de Hg₂ en cada una de las tres matrices: Ne, Ar y Xe, que se presenta en este capítulo. Algunas confirman las asignaciones propuestas en los trabajos experimentales mientras que otras

sugieren una reasignación o proponen alternativas para aquellas bandas no identificadas o identificadas en forma dudosa a partir de los espectros experimentales.

VI.2 Las simulaciones: fotoexcitación y dinámicas

La excitación electrónica es modelada de acuerdo al límite clásico del principio de Franck Condon (FC): cada una de las configuraciones iniciales del sistema (previamente seleccionadas) es promovida verticalmente a una dada energía de excitación, reteniendo las posiciones y momentos de todos los núcleos en la excitación. Las configuraciones iniciales se seleccionan de un conjunto de configuraciones estabilizadas a la temperatura efectiva del sistema y que satisfacen la condición FC para alguno de los estados adiabáticos excitados de Hg₂. (Para más detalles, ver la sección III.5.3 del Capítulo III).

La energía de excitación utilizada (37594 cm⁻¹), correspondiente a la excitación láser experimental de 266 nm, coincide con el máximo de absorción del estado $D1_u$ de Hg₂ en fase gaseosa y está dentro del rango de energía de las bandas de absorción del mismo estado electrónico de Hg₂ en matrices de neón, argón y xenón (Ref.[32] y Capítulo V). Por este motivo, y porque enfocamos nuestro análisis al atrapamiento de población entre los diferentes estados electrónicos y su identificación, es que hemos tratado igualitariamente la absorción por parte de cada uno de los estados electrónicos excitados, sin hacer suposiciones sobre los momentos de transición dipolares que podrían favorecer unas transiciones sobre otras.

En la figura VI.1 se muestran las PES adiabáticas de Hg₂ en matrices de neón, argón y xenón, en función de la distancia Hg-Hg, en una de las configuraciones iniciales del sistema. Estas PES adiabáticas son los autovalores obtenidos de la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano electrónico H_{el} , expresada en la representación diabática de los estados de Hg₂ en fase gaseosa (ver tabla III.1, Capítulo III). Los elementos diagonales y no diagonales de dicha matriz fueron calculados a partir de las PES de la figura III.1 (Capítulo III) y de un tratamiento DIM de la mezcla entre los estados electrónicos excitados, respectivamente. Las flechas indican transiciones verticales en el máximo de las distribuciones de la distancia Hg-Hg en el estado fundamental (Capítulo V).

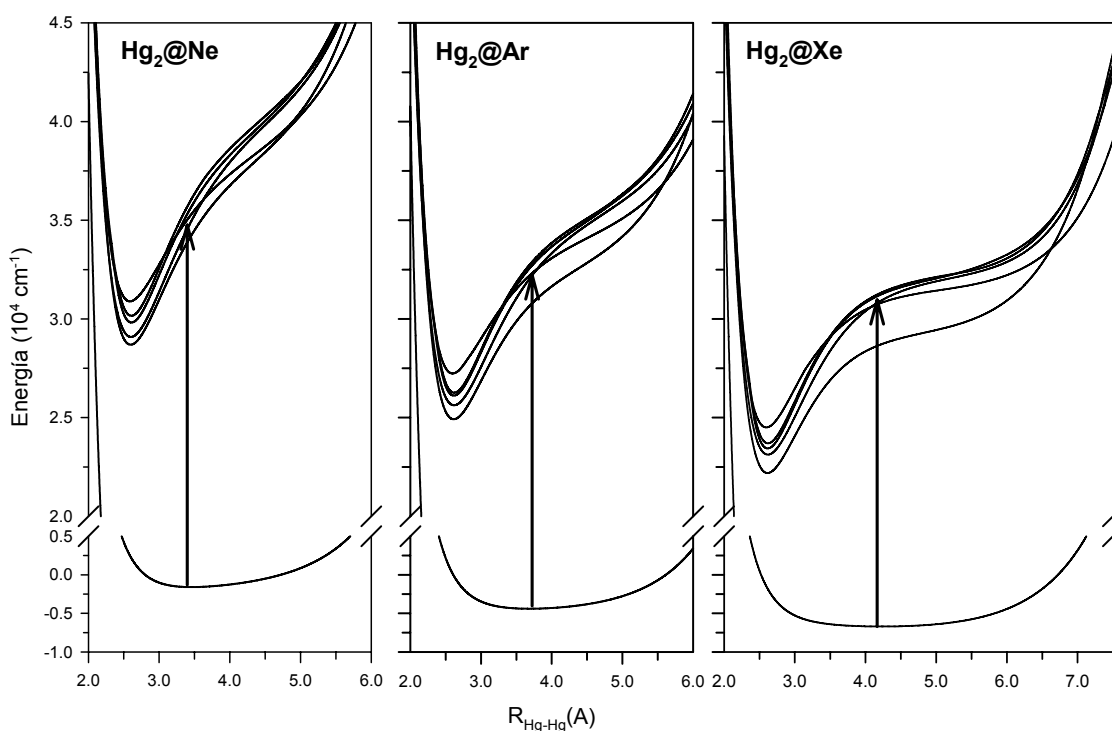


Figura VI.1: Superficies de energía potencial de Hg_2 en matrices de neón, argón y xenón, en función de la distancia Hg-Hg ($R_{\text{Hg-Hg}}$). Las flechas indican transiciones verticales en el máximo de las distribuciones de la distancia Hg-Hg para cada matriz. (Solo se grafican las primeras cinco PES adiabáticas excitadas y la PES del estado fundamental)

La influencia del entorno sobre los estados electrónicos de Hg_2 es significativa en las tres matrices. Basta comparar las PES de la figura VI.1 con las PES de Hg_2 aislado (figura III.1). Todos los estados electrónicos presentan un efecto caja importante a distancias Hg-Hg grandes. Puede observarse que, en la región de Franck Condon, las interacciones de los estados electrónicos con la matriz de neón son particularmente repulsivas comparadas con las interacciones en matrices de argón y xenón. Los entornos cristalinos impiden grandes amplitudes de oscilación de Hg_2 luego de la fotoexcitación de acuerdo con su respectiva constante de red. Se observa además una estabilización relativa creciente de los estados electrónicos con respecto al estado fundamental yendo desde la matriz de Ne, pasando por la matriz de Ar, hacia la matriz de Xe, consistente con la tendencia esperada de acuerdo a la intensidad de la interacción Hg-Rg.

Con la energía de excitación utilizada, cada evento de excitación pone al sistema en alguna de las superficies de energía potencial adiabática. Las proyecciones al cuadrado de cada uno de los estados adiabáticos sobre los estados electrónicos del dímero Hg_2 aislado, promediadas sobre todas las configuraciones iniciales nos dan una estimación de la distribución de población entre los estados electrónicos de Hg_2 aislado

al principio de las dinámicas. En Ne y Ar, la población inicial se distribuye mayoritariamente entre los estados $D1_u$ y $B1_g$ y entre los estados $B1_g, A0_g^+, A0_g^-$ y $D1_u$ en matriz de Xe.

Luego de la excitación a un estado adiabático excitado, cada trayectoria se inicia en una de las configuraciones iniciales sobre el correspondiente estado adiabático y es propagada de acuerdo al método de simulación MDQT que se describió en el Capítulo II. En total, fueron propagadas 100 trayectorias para cada matriz con el fin de obtener una estadística razonable para reproducir las poblaciones electrónicas. El tiempo total de propagación fue de 20 ps. De acuerdo con el método MDQT, cada trayectoria consiste en la propagación clásica del movimiento de los núcleos sobre una sola superficie de energía potencial, al tiempo que se calcula una probabilidad cuántica de salto entre las distintas superficies, permitiendo ocasionales eventos de entrecruzamiento no adiabáticos entre distintas las superficies de energía potencial. Como se describió en el Capítulo II, está en la esencia del método MDQT que las superficies de energía potencial sobre las que se propague el movimiento de los núcleos deben ser aquellas que minimicen el número de saltos entre superficies. En nuestro caso la base elegida para la propagación fue la base adiabática de autoestados del He₁, por lo que los acoplamientos entre las diferentes superficies son los acoplamientos de tipo cinético ($\dot{R} \cdot d_{kk'}(R)$). Con estos acoplamientos el mayor número de saltos entre estados adiabáticos se produce al principio de la dinámica tendiendo más rápidamente a cero en Xe que en Ar, aunque subsisten algunos saltos aún a 20 ps, en el caso de Ne.

VI.3 Base diabática para la interpretación de los resultados

La base de estados adiabáticos es adecuada para la simulación MDQT de la evolución dinámica del sistema. Sin embargo para el análisis de resultados, como identificación de estados electrónicos y población electrónica, es conveniente elegir una base no variable con la configuración del sistema, es decir una base que verifique que:

$$\langle \Phi_k^d(r; R) | \nabla_R \Phi_k^d(r; R) \rangle = 0 \quad (\text{VI.1})$$

donde $|\Phi_k^d(r; R)\rangle$ es elemento k-ésimo de la base de estados, r representa las coordenadas electrónicas y R las coordenadas nucleares de todos los átomos del sistema. Tal base constituye una base diabática[112]. Una posibilidad es la base diabática conformada por los estados electrónicos de la molécula de Hg₂ aislada, es decir libre de interacciones con el entorno. Si el entorno no mezcla significativamente estos estados, la base diabática de los estados de Hg₂ aislado es la base “natural” para la interpretación de los resultados. Esta opción fue la utilizada en el análisis de la dinámica de Hg₂ en matriz de argón (Capítulo IV y Ref. [29]) y también en otros trabajos como, por ejemplo, en el trabajo de Krylov y Gerber[15] donde se simula la dinámica de fotodiscociación de HCl en Ar sólido.

Cualquier base que sea combinación lineal de los elementos de la base diabática conformada por los estados de Hg₂ aislado es también base diabática. Si el entorno mezcla significativamente los estados de Hg₂ aislado, la base natural para la interpretación de los resultados no es la de los estados de Hg₂ aislado sino una combinación lineal de estos. Este es el caso de Hg₂ en matriz de Xe, donde la fuerte interacción Hg-Xe mezcla significativamente los estados electrónicos de Hg₂ aislado, aún estáticamente.

Consideraremos para la interpretación de los resultados la base diabática constituida por los estados adiabáticos en una de las configuraciones finales del sistema. Aunque la mezcla de estados de Hg₂ aislado no es tan importante en matrices de Ne y de Ar, también consideraremos para estos sistemas la base diabática constituida por los estados adiabáticos en una de las configuraciones finales. Observemos que esta base es dependiente de la matriz considerada. Nos referiremos a ella como “base diabática en la matriz” o simplemente “base diabática”.

Se consideraron los 14 estados electrónicos del dímero Hg₂ aislado que son los que se listaron en la tabla III.6 del Capítulo III. Los estados adiabáticos en cada instante y para cada configuración del sistema pueden escribirse en función de los estados de Hg₂ aislado:

$$|\Phi_i^a(r; R_j(t))\rangle = \sum_k c_{ki}(R_j(t)) |\Phi_k^{db}(r)\rangle \quad (\text{VI.2})$$

donde $|\Phi_i^a\rangle$ representa el estado adiabático i-ésimo, $|\Phi_k^{db}\rangle$ el estado de k-ésimo de Hg₂ aislado, r las coordenadas electrónicas y $R_j(t)$ el vector de todas las coordenadas nucleares de la trayectoria j-ésima. Los coeficientes c_{ki} se obtienen de la

diagonalización del H_{el} en la base de estados de Hg₂ aislado, en cada instante y para cada configuración correspondiente a la trayectoria j -ésima.

De acuerdo a esta notación, la base de estados “diabáticos en la matriz” que utilizamos está constituida por los estados:

$$|\Phi_i^{dm}\rangle = |\Phi_i^a(r; R_{j=1}(t_f))\rangle \quad (VI.3)$$

donde t_f representa el tiempo final de las dinámicas y la elección $j=1$ es arbitraria.

VI.3 Asignación de estados electrónicos finales

La distribución de población electrónica entre los estados diabáticos en la matriz obtenida al final de la dinámica para matrices de Ne, Ar y Xe se presenta en la tabla VI.6. Para el caso de Xe y Ne, son tres los estados finales mayormente poblados y dos en el caso de la matriz de Ar, en coincidencia con el número de bandas asociadas a la emisión del dímero en los espectros de emisión experimentales.

Tabla VI.1: Población final de los estados diabáticos en la matriz. Se destacan los estados con mayor población final en cada matriz. Los estados diabáticos más altos no tabulados no son poblados.

Estado Diabático	Población Ne	Población Ar	Población Xe
1	0.48	0.08	0.38
2	0.03	0.88	0.49
3	0.29	0.02	0.07
4	0.14	0.02	0.03
5	0	0	0
6	0.03	0	0.01
7	0.02	0	0.01
8	0	0	0

En la tabla VI.2 se da la composición de los estados diabáticos en la matriz en términos de los estados del dímero de Hg₂ aislado. En base a estos estados es posible una reinterpretación de la asignación de los estados responsables de las bandas de emisión observadas experimentalmente, que se resume en la tabla VI.3. Esta reinterpretación involucra varios puntos especialmente interesantes:

- El estado $A0_g^+$ se mezcla con el estado $C0_u^-$ en forma creciente yendo desde Ne, a Ar y Xe, correspondiendo esta mezcla, en general, al estado diabático de más baja energía.
- El estado diabático final más poblado en Ne es el estado 1, que es un 97% estado $A0_g^-$. Por lo tanto, proponemos que el pico dominante en el espectro de emisión de Hg₂ en matriz de Ne, es el $A0_g^-$, en vez del estado $A0_g^+$ que fue propuesto en el trabajo experimental. Esta nueva asignación podría además explicar la vida media tan grande observada experimentalmente para esta emisión. La transición $A0_g^- \rightarrow X0_g^+$ viola dos reglas de selección ya que ambas transiciones radiativas, $g \leftrightarrow g$ y $+ \leftrightarrow -$, son prohibidas.
- El segundo pico de emisión observado en Ne es asignado de acuerdo a nuestras simulaciones al estado $B1_g$, en acuerdo con la asignación experimental. Además, el hecho de que la transición dominante en Ne sea $A0_g^-$ en vez de $A0_g^+$ explica el aparentemente inusual corrimiento de la banda principal de emisión en Ne con respecto a estas bandas en Ar y Xe. Simplemente se trataría de emisión desde un estado diferente. En Ar y posiblemente en Xe la banda de emisión principal corresponde al estado $A0_g^+$ de más alta energía, mientras que en Ne es el estado más bajo en energía $A0_g^-$ el que emite. De acuerdo a los experimentos previos las bandas de emisión dominantes centradas en 383 nm, 379 nm y 388 nm, para Ne, Ar y Xe, respectivamente habían sido consideradas anómalas. De acuerdo a esta reasignación, tal anomalía no existiría ya que la banda dominante en Ne se corresponde a $A0_g^-$, de menor energía que $A0_g^+$, lo que explica la inesperada mayor longitud de onda.
- En Ar, en cambio, la banda dominante es $A0_g^+$, en acuerdo con la asignación experimental.
- La banda secundaria observada experimentalmente en Ar, que fue asignada al estado $A0_g^+$ considerando un hipotético efecto de sitio, podría corresponder

según nuestras simulaciones a emisión desde $A0_g^-$, lo cual además explicaría la vida media grande observada experimentalmente de cientos de microsegundos. Por otra parte, esta banda corresponde a la transición principal en Neón.

- En Xe, el grado de mezcla de estados de Hg₂ es más alto y la interpretación es mucho más compleja, tanto teórica como experimental. En los espectros de emisión se observan varios picos de emisión, en las regiones de 370 nm, 400 nm y 500 nm. A partir del resultado experimental solo se realiza la asignación de estados a tres picos observados en la región de 370-390 nm, en tanto son dudosas las asignaciones en la región de 400 nm y tampoco pudieron asignarse estados a las transiciones a 500 nm. Básicamente a partir de los experimentos se asignaron tres bandas: la principal a 388 nm al estado $A0_g^+$, la segunda banda a 370 nm al $B1_g$ y la tercera banda a 353 nm, de rápido decaimiento, al $C0_u^-$, o posiblemente al $A0_g^-$. La vidas medias de estas transiciones son, respectivamente, 12 μ s, 0.1 μ s y 350 μ s. De acuerdo a nuestras simulaciones, solo se pueblan tres estados diabáticos: el 1 que es mayoritariamente $A0_g^-$ con mezcla de $C0_u^-$, el 2 que es esencialmente $A0_g^+$ y el 3 que corresponde a $B1_g$ (en realidad mezcla de $B1_g^x$ y $B1_g^y$ en diferentes proporciones, con energías similares). De manera que, tomando en cuenta las vidas medias, proponemos las siguientes asignaciones: banda a 388 nm, emisión desde $A0_g^+$ en acuerdo con la asignación experimental previa, banda a 370 nm, emisión desde $B1_g$, también en acuerdo con el experimento, y por último la banda a 353 nm, emisión desde el estado $A0_g^-$, siendo esta una de las posibilidades mencionadas en la interpretación experimental y que de acuerdo a nuestras simulaciones sería la correcta.

Tabla VI.2: Estados Diabáticos utilizados en las asignaciones. Se indica su composición (coeficientes al cuadrado) en la base de estados de Hg₂ aislado.

Ne	$A0_g^-$	$A0_g^+$	$B1_g^x$	$B1_g^y$	$C0_u^-$	$D1_u^x$	$D1_u^y$	$E2_g^{xy}$	$E2_g^{x^2-y^2}$	1_g^{yz}	1_g^{xz}	$F0_u^+$	$1u_y^{yz}$	$1u_y^{xz}$
1	0.97	0	0	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0.99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0.96	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0.88	0	0	0	0.11	0	0	0	0	0	0	0
5	0.03	0	0	0	0.96	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0.11	0	0	0	0.89	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0.03	0	0.96	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0.97	0	0	0.02	0	0

Ar	$A0_g^-$	$A0_g^+$	$B1_g^x$	$B1_g^y$	$C0_u^-$	$D1_u^x$	$D1_u^y$	$E2_g^{xy}$	$E2_g^{x^2-y^2}$	1_g^{yz}	1_g^{xz}	$F0_u^+$	$1u_y^{yz}$	$1u_y^{xz}$
1	0.91	0	0	0	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0.72	0.27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0.27	0.72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.09	0	0	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0.81	0.19	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0.19	0.81	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	0.73	0.27	0	0	0	0	0

Xe	$A0_g^-$	$A0_g^+$	$B1_g^x$	$B1_g^y$	$C0_u^-$	$D1_u^x$	$D1_u^y$	$E2_g^{xy}$	$E2_g^{x^2-y^2}$	1_g^{yz}	1_g^{xz}	$F0_u^+$	$1u_y^{yz}$	$1u_y^{xz}$
1	0.79	0	0	0	0.21	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0.99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0.77	0.16	0	0.06	0	0	0	0.01	0	0	0	0
4	0	0	0.12	0.72	0	0.06	0.09	0	0	0	0.01	0	0	0
5	0.21	0	0	0	0.79	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0.11	0.05	0	0.75	0.08	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0.06	0	0.12	0.81	0	0	0	0	0	0	0.01
8	0	0	0	0	0	0	0	0.57	0.42	0	0	0	0	0

- Es muy interesante observar que en Xe, las frecuencias de emisión de los estados finales yacen en regiones de longitudes de onda diferentes para cada uno de los estados (ver figura VI.2). De manera tal que pareciera ser que existen al menos tres regiones de emisión de los estados $A0_g^-$ y $A0_g^+$. Una de estas regiones que correspondería a los picos ya mencionados, una segunda región alrededor de los 400 nm y una tercera región con longitudes de onda mayores de 450 nm. Estas emisiones son debidas a efectos de sitio sobre los estados diabáticos, y explicarían y permitirían asignación a los picos sin previa asignación experimental. De manera tal que los picos a 353, 400 y 426 nm, todos con vidas medias de cientos de microsegundos, corresponderían al estado diabático más bajo el cual es 80% $A0_g^-$ y 20% $C0_u^-$. En tanto, los picos experimentales a 388 y 400 nm con vidas medias de 12 y 15 μ s, respectivamente, podrían corresponder ambos al estado $A0_g^+$ en diferentes entornos, es decir a efectos de sitio. Además, nuestras simulaciones muestran picos de emisión en la región de 500 nm que podrían dar cuenta de picos observados pero no explicados previamente a partir del experimento.

Tabla VI.3: Nueva asignación teórica de estados responsables de las bandas de emisión experimentales de Hg₂ en matrices de Ne, Ar y Xe. Se indica longitud de onda y tiempo de vida media de los picos de emisión experimentales y asignación experimental. Se destacan en azul aquellas nuevas asignaciones que coinciden con las experimentales y en rojo las reasignaciones teóricas que difieren de las experimentales.

Gas Noble	Pico (nm)	Vida Media (μs)	Asignación Experimental	Nueva Asignación
Ne	363	80	$B1_g$	$B1_g$
Ne	383 (dominante)	1000	$A0_g^+$	$A0_g^-$
Ar	370 (dominante)	285	$A0_g^+$	$A0_g^+$
Ar	385	Cientos (muy larga)	$A0_g^+$ (efectos de sitio)	$A0_g^-$
Xe	353	350	$C0_u^-$, pero podría ser también $A0_g^-$	$0.79 A0_g^- + 0.21 C0_u^-$?
Xe	370	<0.1	$B1_g$	$B1_g$?
Xe	388 (dominante)	12	$A0_g^+$	$A0_g^+$
Xe	400 y 426	Aprox. 300	?	$A0_g^-$ (efectos de sitio)
Xe	400	15	?	$A0_g^+$ (efectos de sitio)

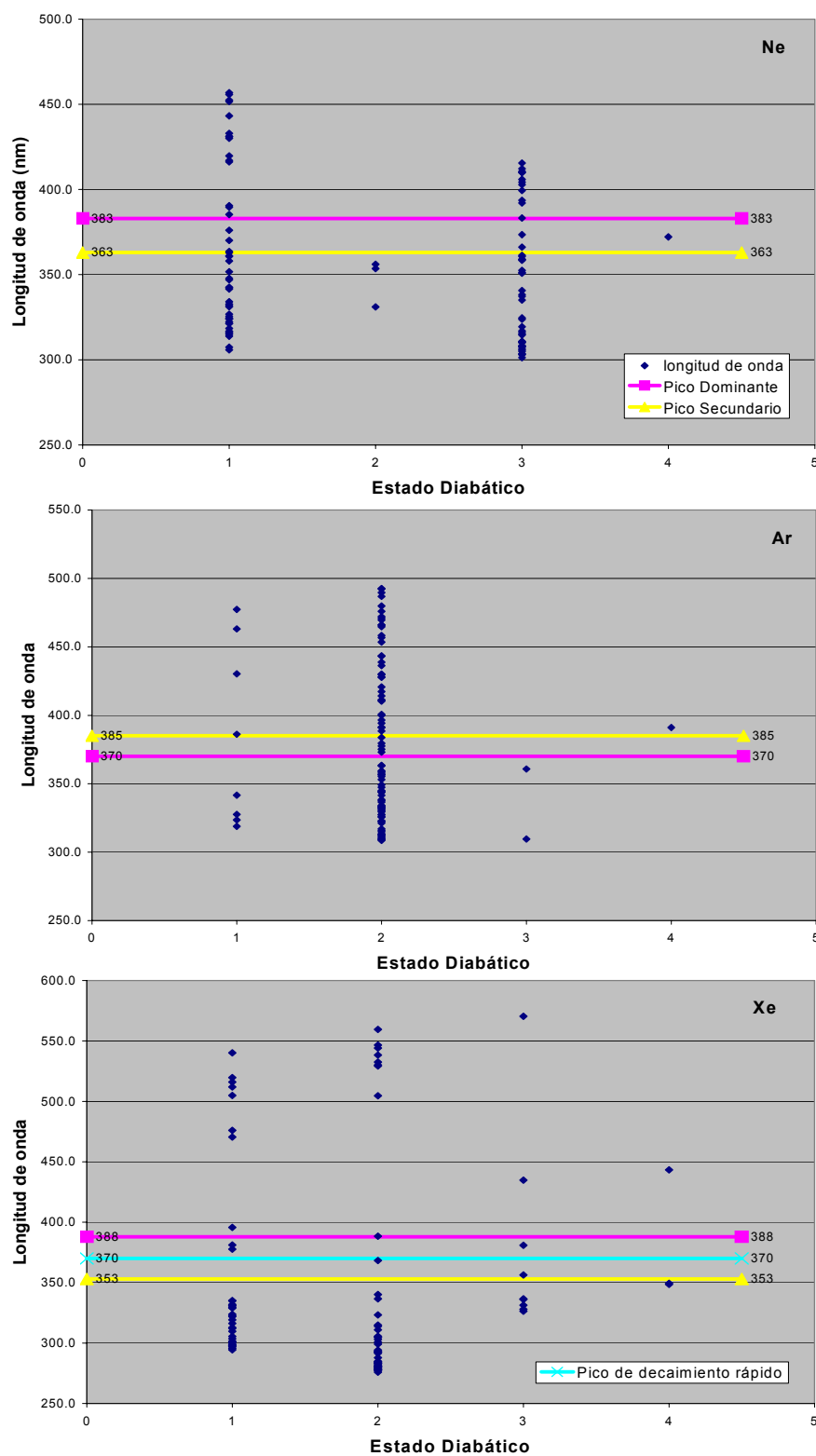


Figura VI.2: Longitudes de onda predichas para la emisión desde la configuración final en cada una de las trayectorias de la simulación de la dinámica de relajación no radiativa de Hg_2 en Ne, Ar y Xe. Las líneas horizontales indican las longitudes de onda centrales de las principales bandas de emisión experimentales.

VI.3 Conclusiones

Nuestras simulaciones muestran una descripción consistente de la espectroscopia de emisión de Hg₂ en matrices de Ne, Ar y Xe. Hay básicamente tres estados posibles responsables de la emisión de Hg₂ en estas tres matrices. Estos son los estados $A0_g^-$, $A0_g^+$ y $B1_g^-$. Debido a las reglas de selección, las vidas medias radiativas deberían ser mayores para el estado $A0_g^-$ que para los estados $A0_g^+$ y $B1_g^-$. El verdadero espectro de emisión depende de las poblaciones de estos estados. En Ne y Ar notablemente son dos estados diferentes los mayoritariamente poblados: $A0_g^-$ en Ne y $A0_g^+$ en Ar. Esto por un lado explica el corrimiento aparentemente extraño de esta banda en Ne, reportada previamente en el trabajo experimental y por otro lado da cuenta del tiempo de vida medio grande observado para la banda principal de emisión en matriz de Ne. En Xe, la situación es mucho más complicada debido a que la energía de cada uno de los posibles estados depende de las distintas configuraciones del entorno, es decir, a efectos de sitio. De manera que cada banda se separa en componentes dando lugar a un espectro de múltiples picos.

Con estas simulaciones la asignación al estado final poblado en Ar es el $A0_g^+$, a diferencia de lo que se había obtenido en las simulaciones presentadas en el Capítulo IV. Para las simulaciones del presente capítulo se consideró una superficie de energía potencial mejorada para el estado $C0_u^-$ y se simuló de manera diferente la fotoexcitación propiamente dicha. Estas últimas simulaciones son más confiables, ya que son consistentes con la vida media medida para la correspondiente transición.

Es notable la complejidad tanto experimental como teórica del espectro de Hg₂ en Xe, en comparación con los espectros en Ar y Ne, lo cual se debe a la fuerte interacción Hg-Xe, comparable a la interacción Hg-Hg. Esta interacción perturba fuertemente tanto los estados electrónicos de Hg₂ como las configuraciones del entorno, lo cual podría explicar por qué los efectos de sitio son más notables en Xe que en las otras dos matrices.

CAPÍTULO VII

VII. CONCLUSIÓN GENERAL

En esta tesis se ha aplicado un método mixto clásico-cuántico, el método de dinámica molecular con transiciones cuánticas (MDTQ), para estudiar y simular la dinámica de un problema que involucra un gran número de grados de libertad y cuyo tratamiento cuántico exacto es, por ese motivo, imposible. El problema es la dinámica de relajación no radiativa que sigue a la fotoexcitación del dímero Hg_2 como impureza en matrices criogénicas de gases raros. Se debieron considerar tanto los grados de libertad electrónicos de la molécula de Hg_2 , como todos los grados de libertad nucleares de los átomos que conforman la matriz y los núcleos de Hg. Se ha considerado que una simulación realista del sistema involucra al menos un matriz de 498 átomos de gas raro y condiciones periódicas de contorno. El método MDQT nos permitió una separación y tratamiento diferente de los grados de libertad: por un lado un tratamiento cuántico de los grados de libertad electrónicos y, por otro, un tratamiento clásico de las coordenadas nucleares, sin sacrificar la posibilidad de transiciones cuánticas entre diferentes superficies electrónicas de energía potencial del dímero, fenómeno intrínsecamente cuántico pero que el método MDQT permitió simular adecuadamente.

Otro punto crucial en las simulaciones es el modelado de la interacción de la matriz con la molécula de Hg_2 en cada uno de sus posibles estados electrónicos. La matriz modifica las PES electrónicas del dímero, a la vez que puede provocar cierto grado de mezcla entre sus estados electrónicos, dependiendo de la intensidad de la interacción Hg-Rg y de las diferentes configuraciones. El método DIM (*diatomics-in-molecule*) fue el método utilizado para este modelado. Considerando solo interacciones de a pares, pero teniendo en cuenta una base de estados apropiada para definir los estados electrónicos del dímero, hemos visto que este método es efectivo para simular los acoplamientos entre los diferentes estados electrónicos de Hg_2 inducidos por el entorno. La base de estados electrónicos de Hg_2 se construyó en representación LS y su correspondencia entre cada elemento de la base construido y los estados de Hg_2 se determinó teniendo en cuenta su comportamiento ante las operaciones de simetría. Potenciales semiempíricos de Morse y de Lennard-Jones fueron considerados para tener en cuenta las interacciones Hg-Hg y Hg-Rg, en cada uno de los estados electrónicos de Hg_2 . Hemos visto que los resultados son muy sensibles a la utilización de los

potenciales de interacción adecuados, por lo que este es un punto a tener en cuenta en las aplicaciones del método.

Las primeras simulaciones de la dinámica no adiabática de Hg₂ en argón sólido que sigue a la fotoexcitación a 266nm, se realizaron suponiendo momento de transición al estado $D1_u$ igual a 1, y con esta suposición se simuló la fotoexcitación propiamente dicha y se analizaron los resultados. Los resultados en cuanto a la población final, que resultan en que el estado más poblado es el $A0_g^-$ son consistentes con la energía que corresponde a la banda de emisión principal del dímero en matriz de argón, pero no consigue explicar que esta banda no tenga un tiempo de decaimiento grande en virtud de su condición de transición prohibida por las dos reglas de selección que “prohíben” (en fase gaseosa) transiciones radiativas $g \leftrightarrow g$ $y+ \leftrightarrow -$. En simulaciones posteriores se utilizaron potenciales de interacción mejorados y se simuló de manera diferente la fotoexcitación. Los resultados, son igualmente interesantes, sobre todo en lo que respecta a la demostración de que la coherencia vibracional puede conservarse aún después de varios eventos de entrecruzamientos debidos a los acoplamientos no adiabáticos inducidos por la matriz. La coherencia vibracional se pierde gradualmente debido tanto a los acoplamientos no adiabáticos como a las colisiones de los átomos de Hg con los átomos de la matriz de Ar. También se ha analizado el movimiento de los átomos de Ar y se ha encontrado que este ocurre de manera coordinada con la oscilación Hg-Hg.

Se han simulado los espectros de absorción de Hg₂ en las matrices de Ne, Ar y Xe. En particular, la banda de absorción del estado $D1_u$, cuyo comportamiento observado experimentalmente en cuanto al corrimiento relativo de esta banda entre las diferentes matrices y con respecto a fase gaseosa, ha podido ser reproducido con nuestras simulaciones. En las simulaciones, se ha utilizado el método DIM para obtener las superficies de energía potencial electrónicas excitadas y fundamental, y una dinámica molecular clásica (DM) sobre el estado fundamental para generar un conjunto de configuraciones del sistema equilibradas a la temperatura experimental. El inesperado corrimiento al rojo de la banda de absorción del estado $D1_u$ en matrices de Ar con respecto a las otras dos matrices (Ne y Xe) encontrado experimentalmente, se reprodujo en las simulaciones y se explicó como debido al efecto combinado de dos factores: la diferente distancia de equilibrio Hg-Rg en el estado fundamental en equilibrio térmico según la matriz y la diferente interacción de los estados $D1_u$ y fundamental, también dependiente de la matriz.

Finalmente, se han simulado las dinámicas de relajación no radiativa que sigue a la fotoexcitación láser de 266 nm en matrices de Ne, Ar y Xe, con el fin último de identificar los estados de Hg₂ responsables del espectro de Hg₂ experimental en estas matrices. Tanto en la asignación experimental previa de estos estados, como también en trabajos teóricos de simulaciones de la dinámica de otras moléculas como HCl en Ar, la interpretación se hace en términos de los estados de la molécula aislada. Nuestros resultados nos muestran que no siempre esta interpretación es la adecuada, sobre todo cuando el entorno interactúa fuertemente con la molécula provocando un alto grado de mezcla entre los estados de la molécula aislada, aún en el caso estacionario. Hemos podido demostrar que este es el caso de Hg₂ en matriz de Xe. Por lo tanto, la interpretación debe hacerse en función de los estados mezcla de los estados de la molécula aislada: estados diabáticos que dependen de la matriz. Hacemos también extensiva esta metodología a Hg₂ en matrices de Ar y Ne, aunque el grado de mezcla de los estados de Hg₂ en estas matrices es menos significativo.

La asignación teórica, basada en nuestras simulaciones, de los estados electrónicos de Hg₂ en cada matriz, responsables de los picos de emisión observados experimentalmente, se hizo considerando la distribución final de población entre los estados diabáticos, su descomposición en los estados de Hg₂ aislado y los tiempos de vida media de las transiciones que se quieren identificar. Estos últimos, si son grandes, son indicativos de transiciones prohibidas por las reglas de selección y, por lo tanto, son un dato que se tuvo en cuenta en las asignaciones teóricas, así como también la energía de la transición radiativa al estado fundamental. Así pudo determinarse que los estados responsables del pico dominante del espectro de emisión en matrices de Xe, y Ar es el $A0_g^+$, en acuerdo con la designación experimental, pero, en contraste con la asignación experimental, es el $A0_g^-$ en Ne, permitiendo esta reasignación una explicación al aparentemente extraño corrimiento de la banda principal de emisión en Ne con respecto a Ar, así como su tiempo de vida media muy grande. Se confirmaron otras asignaciones experimentales como el estado $B1_g$ para el pico secundario en Ne y para el pico de rápido decaimiento en Xe. Se reasignó el estado $A0_g^-$ al pico secundario en Ar. El pico secundario en Xe es en realidad mezcla de dos estados $A0_g^-$ y $C0_u^-$. También se identificaron otros picos en Xe como debidos a la emisión desde los estados $A0_g^-$ y $A0_g^+$ en otras longitudes de onda, mayores a la de los picos principales, y debidas a efectos de sitio. La complejidad del espectro de emisión en Xe es evidente tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Se debe a la mayor intensidad de la

interacción Hg-Xe, comparable a la interacción Hg-Hg, la cual explica el grado de mezcla entre los estados de Hg₂ y la mayor incidencia de los efectos de sitio sobre el espectro observado.

Por lo tanto, las simulaciones MDQT de dinámica molecular de sistemas de muchos grados de libertad, combinadas con el método DIM, han demostrado ser eficaces para la simulación de procesos de dinámica no adiabática en fase condensada, con transiciones entre superficies de energía potencial electrónica. Permiten analizar el movimiento de los núcleos, coherencia vibracional y tiempos característicos de relajación no radiativa, a la vez de poder ser utilizados para la identificación de los estados que decaen radiativamente en el caso estacionario, aún cuando el entorno modifique y mezcle significativamente los estados electrónicos de la especie que emite. Estos estudios teóricos han demostrado ser indispensables para la correcta interpretación de las observaciones experimentales de este tipo de sistemas relativamente complejos.

REFERENCIAS

- [1] Zewail, A. H., Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond *Journal of Physical Chemistry a*, vol. 104, pp. 5660-5694, Jun 22, 2000.
- [2] Berg, M., Harris, A. L., and Harris, C. B., Rapid solvent-induced recombination and slow energy relaxation in a simple chemical reaction: Picosecond studies of iodine photodissociation in CCl₄ *Physical Review Letters*, vol. 54, pp. 951-954, Mar, 1985.
- [3] Chuang, T. J., H. G. W., and Eisinger, K. B., Picosecond studies of the cage effect and collision induced predissociation of iodine in liquids *Chemical Physics Letters*, vol. 25, pp. 201-205, Mar 15, 1974.
- [4] Liu, Q. L., Wang, J. K., and Zewail, A. H., Femtosecond Dynamics of Dissociation and Recombination in Solvent Cages *Nature*, vol. 364, pp. 427-430, Jul 29, 1993.
- [5] Smith, D. E. and Harris, C. B., Studies of chemical reactivity in the condensed phase. III. Direct measurement of predissociation and geminate recombination times for iodine in solution *Journal of Chemical Physics*, vol. 87, pp. 2709-1987.
- [6] Alimi, R., Gerber, R. B., and Apkarian, V. A., Dynamics of Molecular Reactions in Solids - Photodissociation of HI in Crystalline Xe *Journal of Chemical Physics*, vol. 89, pp. 174-183, Jul 1, 1988.
- [7] R. Alimi, R.B. Gerber, and A. Brokman. *Stochasticity and Intramolecular Redistribution of Energy*, Dordrecht: Reidel, 1987.
- [8] Alimi, R., Gerber, R. B., McCaffrey, J. G., Kunz, H., and Schwentner, N., Delayed and direct cage exit in photodissociation of Cl₂ in solid Ar *Physical Review Letters*, vol. 69, pp. 856-859, Aug, 1992.
- [9] Alimi, R., Gerber, R. B., and Apkarian, V. A., Photodissociation dynamics of F₂ in solid Kr: Theory versus experiment *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 1295--1297Mar, 1991.
- [10] Blais, N. C. and Truhlar, D. G., Trajectory-Surface-Hopping Study of Na(3p2p) +H₂-]Na(3s2s)+H₂(V',J',Theta) *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, pp. 1334-1342, 1983.
- [11] Tully, J. C. and Preston, R. K., Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions: The Reaction of H⁺ with D₂ *Journal of Chemical Physics*, vol. 55, pp. 562-1971.

- [12] Muller, U. and Gerhard Stock, G., Consistent treatment of quantum-mechanical and classical degrees of freedom in mixed quantum-classical simulations *Journal of Chemical Physics*, vol. 108, pp. 7516-1998.
- [13] Tully, J. C., Molecular-Dynamics With Electronic-Transitions *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, pp. 1061-1071, Jul 15, 1990.
- [14] Hammeschiffer, S. and Tully, J. C., Proton-Transfer in Solution - Molecular-Dynamics With Quantum Transitions *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, pp. 4657-4667, Sep 15, 1994.
- [15] Krylov, A. I. and Gerber, R. B., Photodissociation Dynamics of Hcl in Solid Ar: Cage Exit, Nonadiabatic Transitions, and Recombination *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 6574-6587, Apr 22, 1997.
- [16] Gersonde, I. H. and Gabriel, H., Molecular-Dynamics of Photodissociation in Matrices Including Nonadiabatic Processes *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 2094-2106, Feb 1, 1993.
- [17] Batista, V. S. and Coker, D. F., Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulation of Photodissociation and Geminate Recombination of I-2 Liquid Xenon *Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 4033-4054, Sep 8, 1996.
- [18] Batista, V. S. and Coker, D. F., Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulation of Ultrafast Pump-Probe Experiments on I-2 in Solid Rare Gases *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 6923-6941, May 1, 1997.
- [19] Alberti, S. F., Halberstadt, N., Beswick, J. A., and Echave, J., A Theoretical Study of Photofragmentation and Geminate Recombination of Icn in Solid Ar *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 2844-2850, Aug 15, 1998.
- [20] Alberti, S. F., Echave, J., Engel, V., Halberstadt, N., and Beswick, J. A., Hybrid Quantum/Classical Study of Icn in an Ar Matrix: Photofragmentation and Cage Exit *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, pp. 1027-1034, Jul 15, 2000.
- [21] Helbing, J., Chergui, M., Fernandez-Alberti, S., Echave, J., Halberstadt, N., and Beswick, J. A., Caging and Excited State Emission of Icn Trapped in Cryogenic Matrices: Experiment and Theory *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pp. 4131-4138, 2000.
- [22] Bennun, M., Levine, R. D., and Fleming, G. R., Solvent-Induced Nonadiabatic Transitions in Iodine: an Ultrafast Pump-Probe Computational Study *Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 3035-3056, Aug 22, 1996.
- [23] Zadoyan, R., Sterling, M., Ovchinnikov, M., and Apkarian, V. A., Predissociation Dynamics of I-2(B) in Liquid Ccl4 Observed Through Femtosecond Pump-Probe Measurements: Electronic Caging Through

- Solvent Symmetry *Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 8446-8460, Nov 22, 1997.
- [24] Li, Z., Zadoyan, R., Apkarian, V. A., and Martens, C. C., Femtosecond Many-Body Dynamics of Caging - Experiment and Simulation of I-2 Photodissociation-Recombination in Solid Ar *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 7453-7465, May 11, 1995.
- [25] Zadoyan, R., Li, Z., Martens, C. C., and Apkarian, V. A., The Breaking and Remaking of a Bond - Caging of I-2 in Solid Kr *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, pp. 6648-6657, Oct 15, 1994.
- [26] Helbing, J., Chergui, M., and Haydar, A., Spectroscopy and Energy Relaxation Processes of Hg-Doped Solid Neon, Argon, and Xenon *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, pp. 3621-3632, Sep 1, 2000.
- [27] Helbing, J., Haydar, A., and Chergui, M., Spectroscopy and Energy Relaxation Processes of Hg-2 and Hg in Solid Ne *Chemical Physics Letters*, vol. 310, pp. 43-51, Aug 27, 1999.
- [28] Crepin, C. and Tramer, A., Spectra and relaxation of Hg atoms and molecules in low temperature matrices. III. Hg_m and Hg_mX_n (X=H₂O and NH₃ systems in rare gas matrices *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 5475 - 1994.
- [29] Gonzalez, C. R., Fernandez-Alberti, S., Echave, J., and Chergui, M., Vibrational Coherence and Nonadiabatic Dynamics in the Condensed Phase *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 3343-3352, Feb 22, 2002.
- [30] Gonzalez, C.R., Fernandez-Alberti, S., Echave, J., Helbing, J., and Chergui, M., "Vibrational Coherence and Solvent-Induced Non-Adiabatic" in Couplings Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science 2002. A. Douhal and J. Santamaria. World Scientific, Singapore.
- [31] Ellison, F. O., A Method of Diatomics in Molecules .1. General Theory and Application to H₂o *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, pp. 3540-&1963.
- [32] Gonzalez, C. R., Fernandez-Alberti, S., Echave, J., Helbing, J., and Chergui, M., Simulations of the Absorption Band of the D-State of Hg-2 in Rare Gas Matrices *Chemical Physics Letters*, vol. 367, pp. 651-656, Jan 10, 2003.
- [33] Backhaus, P. and Schmidt, B., Femtosecond Quantum Dynamics of Photoassociation Reactions: the Exciplex Formation of Mercury *Chemical Physics*, vol. 217, pp. 131-143, May 1, 1997.
- [34] Gross, P. and Dantus, M., Femtosecond Photoassociation: Coherence and

- Implications for Control in Bimolecular Reactions *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 8013-8021, May 15, 1997.
- [35] Marvet, U. and Dantus, M., Femtosecond Photoassociation Spectroscopy - Coherent Bond Formation *Chemical Physics Letters*, vol. 245, pp. 393-399, Nov 3, 1995.
- [36] Tully, J. C., Mixed Quantum-Classical Dynamics *Faraday Discussions*, vol. pp. 407-419, 1998.
- [37] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [38] Tully, J. C. Nonadiabatic Dynamics. In: *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*, ed. Donald L. Thompson. Oklahoma State University : 1998. pp. 34-71.
- [39] E.E. Nikitin. *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases*, Oxford: Clarendon Press, 1974.
- [40] Billing, G. D., Classical Path Method in Inelastic and Reactive Scattering *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 13, pp. 309-335, Sep, 1994.
- [41] Redfield, A. G., The Theory of Relaxation Processes *Adv. Magn. Reson.*, vol. 1, pp. 1-32, 1965.
- [42] Hammeschiffer, S., Multiconfigurational Molecular Dynamics With Quantum Transitions: Multiple Proton Transfer Reactions *Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 2236-2246, Aug 8, 1996.
- [43] Fang, J. Y. and Hammes-Schiffer, S., Comparison of Surface Hopping and Mean Field Approaches for Model Proton Transfer Reactions *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 11166-11175, Jun 15, 1999.
- [44] Hammeschiffer, S. and Tully, J. C., Nonadiabatic Transition-State Theory and Multiple Potential-Energy Surface Molecular-Dynamics of Infrequent Events *Journal of Chemical Physics*, vol. 103, pp. 8528-8537, Nov 15, 1995.
- [45] Fang, J. Y. and Hammeschiffer, S., Nonadiabatic Dynamics for Processes Involving Multiple Avoided Curve Crossings: Double Proton Transfer and Proton-Coupled Electron Transfer Reactions *Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 8933-8939, Dec 1, 1997.
- [46] Fang, J. Y. and Hammeschiffer, S., Excited State Dynamics With Nonadiabatic Transitions for Model Photoinduced Proton-Coupled Electron Transfer Reactions *Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 5727-5739, Oct 15, 1997.

- [47] Fang, J. Y. and Hammeschiffer, S., Proton-Coupled Electron Transfer Reactions in Solution: Molecular Dynamics With Quantum Transitions for Model Systems *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, pp. 8442-8454, May 22, 1997.
- [48] Morelli, J. and Hammeschiffer, S., Surface Hopping and Fully Quantum Dynamical Wavepacket Propagation on Multiple Coupled Adiabatic Potential Surfaces for Proton Transfer Reactions *Chemical Physics Letters*, vol. 269, pp. 161-170, Apr 25, 1997.
- [49] Hammes-Schiffer, S., Mixed Quantum/Classical Dynamics of Hydrogen Transfer Reactions *Journal of Physical Chemistry a*, vol. 102, pp. 10443-10454, Dec 17, 1998.
- [50] Hammes-Schiffer, S., Quantum Dynamics of Multiple Modes for Reactions in Complex Systems *Faraday Discussions*, vol. pp. 391-406, 1998.
- [51] Pollard, W. T., Felts, A. K., and Friesner, R. A., The Redfield Equation in Condensed-Phase Quantum Dynamics Anonymous no. 93, pp. 77-134, 1996. *Advances in Chemical Physics*.
- [52] A. Messiah. *Mecanica Analitica*, Madrid: Tecnos, 1965.
- [53] H. Goldstein. *Classical Mechanics*, New York: Addison -Wesley, 1950.
- [54] Miller, W. H. and Mccurdy, C. W., Classical Trajectory Model for Electronically Non-Adiabatic Collision Phenomena - Classical Analog for Electronic Degrees of Freedom *Journal of Chemical Physics*, vol. 69, pp. 5163-5173, 1978.
- [55] Micha, D. A., A Self-Consistent Eikonal Treatment of Electronic-Transitions in Molecular-Collisions *Journal of Chemical Physics*, vol. 78, pp. 7138-7145, 1983.
- [56] Heller, E. J., Time-Dependent Variational Approach to Semiclassical Dynamics *Journal of Chemical Physics*, vol. 64, pp. 63-73, 1976.
- [57] Gerber, R. B., Buch, V., and Ratner, M. A., Time-Dependent Self-Consistent Field Approximation for Intramolecular Energy-Transfer .1. Formulation and Application to Dissociation of Vanderwaals Molecules *Journal of Chemical Physics*, vol. 77, pp. 3022-3030, 1982.
- [58] Bisseling, R. H., Kosloff, R., Gerber, R. B., Ratner, M. A., Gibson, L., and Cerjan, C., Exact Time-Dependent Quantum-Mechanical Dissociation Dynamics of I₂he - Comparison of Exact Time-Dependent Quantum Calculation With the Quantum Time-Dependent Self-Consistent (Tdscf) Approximation *Journal of Chemical Physics*, vol. 87, pp. 2760-2765, Sep 1, 1987.

- [59] Pechukas, P., Time-Dependent Semiclassical Scattering Theory .i. Potential Scattering *Physical Review*, vol. 181, pp. 166-&1969.
- [60] Webster, F., Rossky, P. J., and Friesner, R. A., Nonadiabatic Processes in Condensed Matter - Semiclassical Theory and Implementation *Computer Physics Communications*, vol. 63, pp. 494-522, Feb, 1991.
- [61] Webster, F., Wang, E. T., Rossky, P. J., and Friesner, R. A., Stationary-Phase Surface Hopping for Nonadiabatic Dynamics - 2-State Systems *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 4835-4847, Apr 1, 1994.
- [62] Stine, J. R. and Muckerman, J. T., Multidimensional Surface Intersection Problem and Classical Trajectory Surface Hopping *Journal of Chemical Physics*, vol. 65, pp. 3975-3984, 1976.
- [63] Parlant, G. and Gislason, E. A., An Exact Trajectory Surface Hopping Procedure - Comparison With Exact Quantal Calculations *Journal of Chemical Physics*, vol. 91, pp. 4416-4418, Oct 1, 1989.
- [64] Tully, J. C., Mixed Quantum - Classical Simulations of Chemical Dynamics at Surfaces. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, vol. 213, pp. 56-PETRApr 13, 1997.
- [65] Zener C., Non-adiabatic crossing of energy levels *Proc. Roy. Soc. London Ser.*, vol. A137, pp. 696-702, 1932.
- [66] Jackson, B., Time-Dependent Wave-Packet Approach to Quantum Reactive Scattering *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 46, pp. 251-274, 1995.
- [67] Webster, F. J., Schnitker, J., Friedrichs, M. S., Friesner, R. A., and Rossky, P. J., Solvation Dynamics of the Hydrated Electron - a Nonadiabatic Quantum Simulation *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 3172-3175, Jun 17, 1991.
- [68] Muller, U. and Stock, G., Surface-Hopping Modeling of Photoinduced Relaxation Dynamics on Coupled Potential-Energy Surfaces *Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 6230-6245, Oct 22, 1997.
- [69] Bastida, A., Cruz, C., Zuniga, J., and Requena, A., Collective Probabilities Algorithm for Surface Hopping Calculations *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, pp. 6489-6499, Oct 1, 2003.
- [70] Apkarian, V. A. and Schwentner, N., Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids *Chemical Reviews*, vol. 99, pp. 1481-1514, Jun, 1999.
- [71] Schwentner, N., Photodissociation of Small Molecules and Generation of Laser-Radiation in Rare-Gas Crystals *Journal of Molecular Structure*, vol. 222, pp. 151-169, May, 1990.

- [72] Klein, M. L. and Lewis, L. J., Simulation of Dynamic Processes in Molecular-Solids *Chemical Reviews*, vol. 90, pp. 459-479, May, 1990.
- [73] Gerber, R. B., McCoy, A. B., and Garcivela, A., Photochemical-Reactions in Weakly-Bound Clusters *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 45, pp. 275-314, 1994.
- [74] Gersonde, I. H., Hennig, S., and Gabriel, H., Nonadiabatic Transitions in the Photodissociation of Hcl *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, pp. 9558-9564, Dec 1, 1994.
- [75] Chaban, G., Gerber, R. B., Korolkov, M. V., Hanz, J., Niv, M. Y., and Schmidt, B., Photodissociation Dynamics of Molecular Fluorine in an Argon Matrix Induced by Ultrashort Laser Pulses *Journal of Physical Chemistry a*, vol. 105, pp. 2770-2782, Mar 29, 2001.
- [76] Bergsma, J. P., Berens, P. H., Wilson, K. R., Fredkin, D. R., and Heller, E. J., Electronic-Spectra From Molecular-Dynamics - a Simple Approach *Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, pp. 612-619, 1984.
- [77] G. Herzberg . *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Malabar, Florida: Krieger Publishing Company, 1989.
- [78] Koperski, J., Atkinson, J. B., and Krause, L., The $G_0(U)^+(6(1) P-1)-X_0(G)^+$ Excitation and Fluorescence Spectra of Hg-2 Excited in a Supersonic Jet *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 184, pp. 300-308, Aug, 1997.
- [79] Koperski, J., Atkinson, J. B., and Krause, L., The $0(U)^+(6(3)P(1))[-X_0(G)^+$ Spectrum of Hg₂ Excited in a Supersonic Jet *Chemical Physics Letters*, vol. 219, pp. 161-168, Mar 11, 1994.
- [80] Koperski, J., Atkinson, J. B., and Krause, L., Molecular-Beam Spectroscopy of the $1(U)(6(3)P(2))-X_0(G)^+$ and $1(U)(6(3)P(1))-X_0(G)^+$ Transitions in Hg-2 *Canadian Journal of Physics*, vol. 72, pp. 1070-1077, Nov, 1994-Dec 31, 1994.
- [81] Niefer, R. J., Supronowicz, J., Atkinson, J. B., and Krause, L., Laser-Induced Fluorescence From the H, I, and J States of Hg₂ *Physical Review a*, vol. 35, pp. 4629-4638, Jun 1, 1987.
- [82] Czuchaj, E., Rebentrost, F., Stoll, H., and Preuss, H., Calculation of Ground- and Excited-State Potential Energy Curves for the Hg-2 Molecule in a Pseudopotential Approach *Chemical Physics*, vol. 214, pp. 277-289, Jan 15, 1997.
- [83] Zuniga, J., Bastida, A., Requena, A., Halberstadt, N., and Beswick, J. A., A Theoretical-Study of the Hgar₂(P-3(1)[-S-1(0)]) Vibronic Spectrum *Journal of Chemical Physics* , vol. 98, pp. 1007-1017, Jan 15, 1993.

- [84] Yamanouchi, K., Isogai, S., Okunishi, M., and Tsuchiya, S., Interatomic Potentials of Alpha-3o+ and Beta-31 States of Hghe, Hgne, and Hgar Vanderwaals Complexes *Journal of Chemical Physics*, vol. 88, pp. 205-212, Jan 1, 1988.
- [85] Okunishi, M., Nakazawa, H., Yamanouchi, K., and Tsuchiya, S., Interatomic Potentials of Hgkr and Hgxe Vanderwaals Complexes in the A30+ and B31 States - Revisited *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, pp. 7526-7527, Nov 15, 1990.
- [86] Rubayosoneira, J., Garcivela, A., Delgadobarrio, G., and Villarreal, P., Vibrational Predissociation of I-2-Ne - a Quasi-Classical Dynamical Study *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 236-242, Sep 15, 1995.
- [87] Amatatsu, Y. and Morokuma, K., A Theoretical-Study on the Photochemical-Reaction of Icn in Liquid Ar *Chemical Physics Letters*, vol. 245, pp. 469-474, Nov 3, 1995.
- [88] J.M. Haile. *Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods.*, John Willey & Sons, 1997.
- [89] Tully, J. C., Diatomics-in-Molecules Potential-Energy Surfaces .1. First-Row Triatomic Hydrides *Journal of Chemical Physics*, vol. 58, pp. 1396-1410, 1973.
- [90] Becker, C. H., Casavecchia, P., and Lee, Y. T., Crossed Molecular-Beam Studies on the Interaction Potentials for F(P-2)+Ne,Ar,Kr(S-1) *Journal of Chemical Physics*, vol. 70, pp. 2986-2990, 1979.
- [91] Zare R. N. *Angular Momentum: Understanding spatial aspects in chemistry and physics*, New York: John & Wiley Sons, 1988.
- [92] Duval, M. C., Dazy, O. B., Breckenridge, W. H., Jouviet, C., and Soep, B., The Structure of Several Electronic States of the Hg-Ar Complex as Determined by Laser Double-Resonance in a Supersonic Jet *Journal of Chemical Physics*, vol. 85, pp. 6324-6334, Dec 1, 1986.
- [93] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and Laloe F. *Quantum Mechanics*, New York: Willey, 1977.
- [94] Callear, A. B., Excited Mercury Complexes *Chemical Reviews*, vol. 87, pp. 335-355, Apr, 1987.
- [95] Niefer, R. J., Supronowicz, J., Atkinson, J. B., and Krause, L., Laser-Induced Fluorescence of Hg₂ H1u Excimer Molecules *Physical Review a*, vol. 34, pp. 1137-1142, Aug, 1986.
- [96] Bras, N. and Bousquet, C., Study of the 1750-a Mercury Absorption-Band - Determination of the Excited Interaction Potential and of the Oscillator

- Strength Related to This Band *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, vol. 16, pp. 3383-3392, 1983.
- [97] Zehnacker, A., Duval, M. C., Jouvét, C., Lardeuxdedonder, C., Solgadi, D., Soep, B., and Dazy, O. B., Experimental-Study of the Cold Mercury Dimer *Journal of Chemical Physics*, vol. 86, pp. 6565-6566, Jun 1, 1987.
- [98] Vanzee, R. D., Blankespoor, S. C., and Zwier, T. S., Direct Spectroscopic Determination of the Hg₂ Bond Length and an Analysis of the 2540-a Band *Journal of Chemical Physics*, vol. 88, pp. 4650-4654, Apr 15, 1988.
- [99] Schlauf, M., Dimopoulourademann, O., Rademann, K., Even, U., and Hensel, F., Direct Absorption-Spectra of Jet-Cooled Hg₂ *Journal of Chemical Physics*, vol. 90, pp. 4630-4631, Apr 15, 1989.
- [100] Kedzierski, W., Supronowicz, J., Czajkowski, A., Atkinson, J. B., and Krause, L., High-Resolution Spectroscopy of the G₀(U)(+)[-A₀(G)(+)] Transition in the (Hg-202)(₂) Excimer *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 173, pp. 510-531, Oct, 1995.
- [101] Crepin, C. and Tramer, A., Spectra and Relaxation of Hg Atoms and Molecules in Low-Temperature Matrices .1. Ch₄, Cd₄, and Mixed Ch₄/Ar, Cd₄/Ar Matrices *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, pp. 5459-5466, Apr 15, 1994.
- [102] Koperski, J., Study of Diatomic Van Der Waals Complexes in Supersonic Beams *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, vol. 369, pp. 177-326, Oct, 2002.
- [103] Drullinger, R. E., Hessel, M. M., and Smith, E. W., Experimental Studies of Mercury Molecules *Journal of Chemical Physics*, vol. 66, pp. 5656-5666, 1977.
- [104] Assion, A., Baumert, T., Bergt, M., Brixner, T., Kiefer, B., Seyfried, V., Strehle, M., and Gerber, G., Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses *Science*, vol. 282, pp. 919-922, Oct 30, 1998.
- [105] Collier, M.A., Experimental and Theoretical Analysis of the Luminiscence Spectroscopy of atomic Mercury and atomic Manganese isolated in Rare Gas Solids Aug, 2004. Ph.D. Thesis. National University of Ireland.
- [106] Zadoyan, R., Li, Z., Ashjian, P., Martens, C. C., and Apkarian, V. A., Femtosecond Dynamics of Coherent Photodissociation-Recombination of I₂ Isolated in Matrix Ar *Chemical Physics Letters*, vol. 218, pp. 504-514, Feb 25, 1994.

-
- [107] Zadoyan, R., Sterling, M., and Apkarian, V. A., Dynamical Spectroscopy of Many-Body Interactions Coherent Vibrations and Predissociation of I-2(B) in Solid Kr *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, vol. 92, pp. 1821-1829, Jun 7, 1996.
- [108] Zadoyan, R., Almy, J., and Apkarian, V. A., Lattice Dynamics From the 'eyes' of the Chromophore - Real-Time Studies of I-2 Isolated in Rare Gas Matrices *Faraday Discussions*, vol. pp. 255-269, 1997.
- [109] Chergui, M., Schwentner, N., and Böhmer, W., Rydberg States of NO Trapped in Rare Gas Matrices *Journal of Chemical Physics*, vol. 85, pp. 2472-2482, 1986.
- [110] Bondybey, V. E. and Brus, L. E., Nonradiative Processes in Small Molecules in Low-Temperature Solids *Advances in Chemical Physics*, vol. 41, pp. 269-320, 1980.
- [111] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*, Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [112] Wynne, K. and Hochstrasser, R. M., Coherence and Adiabaticity in Ultrafast Electron Transfer *Advances in Chemical Physics*, vol. 107, pp. 263-390, 1999.