

EL CAOS CLÁSICO EN LOS COMPLEJOS MOLECULARES $\text{GrBr}_2(\text{X})$ ($\text{Gr} = \text{He, Ne, Ar}$)

Maykel Leonardo González Martínez* y Jesús Rubayo Soneira**

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Ciudad de La Habana, Cuba

RESUMEN

Se estudia la estructura del espacio de fases de un modelo hamiltoniano genérico, que describe la dinámica vibracional de los complejos moleculares $\text{GrBr}_2(\text{X})$ ($\text{Gr} = \text{He, Ne, Ar}$), mediante la construcción de las superficies de sección de Poincaré y su interpretación utilizando resultados de la Teoría de Perturbaciones Canónicas. Los resultados permiten afirmar que los sistemas estudiados son cuasi-integrables, y que los coeficientes de colocación contienen, al menos, información cualitativamente importante sobre el grado de perturbación de tales hamiltonianos. Se encuentra que dicho grado de perturbación depende significativamente del isómero considerado (lineal o T), así como del gas inerte involucrado. Se comenta además, brevemente, un rasgo no deseado en la superficie de energía potencial reportada en [27] para la molécula HeBr_2 , que no ha sido abordado hasta el momento en la literatura científica.

ABSTRACT

The phase space structure of a generic Hamiltonian model describing the vibrational dynamics of the molecular complexes $\text{GrBr}_2(\text{X})$ ($\text{Gr} = \text{He, Ne, Ar}$) is studied, by constructing the Poincaré surfaces of section and considering results of the Canonical Perturbation Theory. According to our results, we can assure that all the systems studied here exhibit near-integrable behavior, and that the collocation coefficients contain qualitatively important information about the Hamiltonian perturbation strength. The cited perturbation strength, is found to be strongly dependent on the considered isomer (linear or T) so as the rare gas involved. Finally, an undesired feature of the potential energy surface reported in [27] for the HeBr_2 molecule is also briefly commented.

I. INTRODUCCIÓN

Cuando en 1976, Levy y sus colaboradores [1] obtuvieron el espectro de fluorescencia de la molécula de HeI_2 mediante su excitación con láser, lograron tal impacto en la comunidad científica que muchos de sus colegas entonces y durante las casi tres décadas subsiguientes, se orientaron en lo que ha devenido una nueva línea de investigación en el campo de la química-física: el estudio de los complejos gas inerte-dihalógeno.

Desde esa fecha, los numerosos trabajos dedicados al tema han destacado a estos compuestos como representantes de una muy amplia variedad de comportamientos dinámicos, motivo por el que se han consolidado como un problema modelo de enorme importancia en la comprensión de las interacciones intermoleculares en sistemas de van der Waals [2], así como para la investigación del acoplamiento vibracional y electrónico. Entre las líneas que han sido abordadas en los mencionados estudios se encuentran, el análisis de los mecanismos de transferencia de energía [3] - [5], de la fotodisociación [6] y de la predisociación vibracional [7] - [9], destacándose el último como principal proceso en que estos sistemas intervienen.

No obstante, se le ha prestado una menor atención al análisis de la inestabilidad dinámica en estos compuestos, tema sobre el que existen comparativamente pocos estudios en la literatura (i.e. [10] - [13]) y que, sin embargo, tiene la función de complementar el análisis de la dinámica de los mismos y es de gran importancia al considerar la relajación vibracional intramolecular en pequeñas moléculas [14] - [16].

Hasta hace muy poco, para el estudio de la dinámica de estas moléculas, lo común [17, 18] era usar potenciales calculados como una suma de las interacciones por diátomos, considerándolos por separado. Sin embargo, estudios teóricos más detallados [19], han mostrado que este modelo no es consistente con las observaciones experimentales. En particular, datos espectroscópicos recientes [20, 21], y cálculos semiempíricos [22, 23] y *ab initio* de alto nivel [24]-[28], muestran que la topología de la superficie de energía potencial (SEP) en el nivel electrónico básico (X) de algunos de estos complejos moleculares, es de dos mínimos, uno en configuración lineal (linear shaped) y el otro en configuración T (T-shaped), lo cual es irreproducible mediante el cálculo del potencial como una suma por pares, que para este estado predice solo estructuras del último tipo.

E-mail: *mleo@fctn.isctn.edu.cu

**jrs@fctn.isctn.edu.cu

El análisis y explicación de esta nueva topología están considerados dentro de los retos actuales de la teoría general de las interacciones intermoleculares.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio, desde el punto de vista clásico, de la estructura del espacio de fases en cierta clase de sistemas moleculares reales, los GrBr_2 ($\text{Gr} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$), utilizando esta nueva topología de las SEP para el estado básico que enriquece considerablemente la dinámica de los mismos. Para lograrlo se hace uso de algunos de los resultados generales de la Teoría de las Perturbaciones Canónicas (TPC). Pueden considerarse como objetivos complementarios el análisis y breve comentario de un rasgo de los potenciales reportados en [27], que no ha sido abordado hasta ahora en la literatura especializada.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: en el apartado II.A se introduce el sistema de ecuaciones de Hamilton analizado, justificando razonablemente las aproximaciones empleadas. La subsección II.B está referida a algunas de las características y herramientas usadas para el estudio del caos en sistemas hamiltonianos, incluyendo una breve introducción a la TPC. En la subsección II.C se comentan los detalles numéricos del trabajo y otras cuestiones específicas. Los resultados obtenidos son reportados y discutidos en la Sección III. En la Sección IV se hacen las conclusiones y, por último, el Anexo A está destinado a la descripción del método de interpolación conocido como de colocación.

II. METODOLOGÍA

A. Los complejos moleculares $\text{Gr-Br}_2(\mathbf{X})$

Para describir los complejos triatómicos fueron usadas las coordenadas de Jacobi (r, R, θ), siendo R la distancia intermolecular del átomo Gr desde el centro de masas del Br_2 , r la longitud de enlace del Br_2 , y θ el ángulo entre los vectores R y r . Debido a la debilidad del enlace de vdW, las frecuencias asociadas al movimiento del enlace Br-Br y el resto de las vibraciones moleculares difieren aproximadamente en dos órdenes de magnitud, por lo que r fue congelada con el valor de la distancia de equilibrio $r_e = 2.281$. Adicionalmente, se tomó nulo el momentum angular total $J = 0$. De esta forma, el hamiltoniano clásico correspondiente a este modelo de dos grados de libertad de los complejos, es:

$$\hat{\phi}_{\text{Gr}} = \frac{p_R^2}{2\mu_{\text{Gr,Br}_2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_{\text{Gr,Br}_2} R^2} + \frac{1}{\mu_{\text{Br}_2} r_e^2} \right) p_\theta^2 + V_G(r_e, R, \cos \theta) \quad (1)$$

donde $\mu_{\text{Gr,Br}_2}^{-1} = m_{\text{Gr}}^{-1} + (2m_{\text{Br}})^{-1}$ y $\mu_{\text{Br}_2}^{-1} = m_{\text{Br}}^{-1} + m_{\text{Br}}^{-1}$ son las masas reducidas mientras que p_R y p_θ son los momenta conjugados a las coordenadas R y θ respectivamente.

Para reproducir las SEP, los potenciales de interacción fueron tomados de [27]. Se usaron expresiones analíticas del tipo combinado Morse-vdW:

$$V_{\text{Gr}}(R, \theta_i) = \alpha_0^i \left\{ \left(\exp[-\alpha_1^i(R - \alpha_2^i)] - 1 \right)^2 - 1 \right\} - \frac{\alpha_3^i \alpha_4^i}{R^6 R^8} \Bigg|_{\text{Gr}} \quad (2)$$

donde los α_j^i son coeficientes reportados para cada $\theta_i = 0, 30, 60, 90^\circ$ a partir de los ajustes. Para representar los potenciales bidimensionales de la interacción Gr-Br_2 , se realizó una expansión en polinomios de Legendre:

$$V_{\text{Gr}}(r_e, R, \cos \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda, \text{Gr}}(R) P_{\lambda}(\cos \theta) \quad (3)$$

siendo obtenidos los coeficientes $V_{\lambda}(R)$ mediante el método de colocación, y $\lambda = 0, 2, 4, 6$ debido a la simetría de los complejos respecto a $\theta = 90^\circ$.

B. Herramientas empleadas para el análisis de la estructura del espacio de fases

Para visualizar y analizar los espacios de fases de alta dimensionalidad como los que tratamos aquí, se emplea usualmente una técnica matemática ideada por H. Poincaré que reduce el problema a uno con menos dimensiones y consiste básicamente en analizar las intersecciones de las órbitas generadas por el hamiltoniano del sistema con una superficie Σ seleccionada adecuadamente, tomando fijo un sentido del movimiento. La aplicación resultante $\phi: \Sigma \rightarrow \Sigma$ (mapa de Poincaré) conserva muchas de las propiedades de la estructura del espacio de fases que la originó por lo que brinda información valiosa sobre la misma [29]-[31].

Del análisis e interpretación de dichos mapas, para el caso de hamiltonianos cuasi-integrables, se encarga la Teoría de las Perturbaciones Canónicas; la cual tiene como base teórica a un extenso grupo de teoremas y métodos entre los que resaltan el Teorema KAM [32] y el Teorema de Poincaré-Birkhoff [33]. Su principio general, para el estudio del movimiento generado por un hamiltoniano ε , consiste en la descomposición de este en un hamiltoniano integrable conocido 0 y una suma de términos que pueden ser considerados pequeñas perturbaciones al mismo, es decir:

$$\hat{\phi}^\varepsilon = \hat{\phi}^0 + \varepsilon \hat{\phi}^1 + \varepsilon^2 \hat{\phi}^2 + \dots \quad (4)$$

donde ε es el llamado *parámetro de la perturbación*.

En los mapas de Poincaré correspondientes a este tipo de sistemas siempre coexisten trayectorias regulares y zonas de movimiento estocástico. Además, es muy frecuente observar un grupo de estructuras denominadas *islas*, las cuales contornean las resonancias del mismo y surgen debido a la distorsión sufrida por las curvas invariantes en el entorno de estas.

Estas resonancias (y también las mencionadas islas), se dividen en primarias, secundarias, etc.; lo que en principio está determinado por el término en el desarrollo (4) del cual constituyan trayectorias periódicas cerradas, de manera que, por ejemplo, las resonancias secundarias acoplan el movimiento alrededor de las islas primarias y así sucesivamente. La mencionada interacción entre dichas estructuras juega un rol crucial en la aparición del movimiento estocástico. La explicación de estas estructuras y otros muchos logros de la *TPC* son excelentemente expuestos en [29].

Por último, debemos señalar que la *TPC* no tiene un rango de aplicabilidad ilimitado, ya que existen sistemas para los que no brinda información útil. Algunas limitaciones de la misma pueden ser salvadas usando una formulación geométrica del caos en los sistemas hamiltonianos [13].

C. Detalles del cálculo

La integración numérica de las ecuaciones del movimiento de Hamilton fue realizada mediante un algoritmo de Runge-Kutta de 4^{to} orden. El paso de tiempo empleado fue del orden de 10^{-3} ps, de manera que la energía se conservó con un error del orden de 10^{-5} cm⁻¹. Las energías analizadas, en su mayor parte, revisten solamente interés clásico, aunque se incluyeron también los niveles cuánticos vibracionales reportados en la literatura [27].

Para extraer la estructura del espacio de fases de los complejos, para las energías consideradas, construimos las superficies de sección de Poincaré tomando la coordenada de sección sobre el contorno de mínima energía. Fueron analizados los mapas (θ, p_θ) y (R, p_R) , y contienen, cada uno, más de 35000 puntos. Resultaron especialmente útiles las secciones en los planos (θ, p_θ) , pues como p_θ es el momentum conjugado a una coordenada angular, los conjuntos linealmente conexos en estas se

preservan casi idénticos a los formados si, conociendo el hamiltoniano no perturbado 0 para nuestro sistema, se realizase una transformación canónica a las variables angulares y de acción del mismo (hay un homeomorfismo "suave" entre los conjuntos que definen las secciones en ambos sistemas coordinados). Es precisamente en estas variables que frecuentemente se hace el estudio de los sistemas cuasi-integrables.

Los resultados fueron interpretados a partir de la *TPC* [29].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La aparición simultánea, en las secciones de todos los complejos moleculares estudiados, de regiones de movimiento caótico y trayectorias regulares, nos permite asegurar que *no* es posible encontrar otra integral del movimiento en involución con el hamiltoniano de los mismos y clasificar dichos hamiltonianos, en un muy amplio intervalo de energías, como cuasi-integrables. En estos, las trayectorias regulares dependen discontinuamente de la elección de las condiciones iniciales, de manera que su presencia no implica la existencia de una integral aislante (invariante global) o simetría de los mismos.

Como es común en este tipo de sistemas, hallamos que la complejización del movimiento cerca de la separatriz se produce por el mecanismo de *solapamiento de resonancias* que tiende, en última instancia, a romper las curvas invariantes y conduce al régimen ergódico.

Como era de esperar, para energías por encima de la barrera de isomerización de cada uno de los complejos, se obtuvieron secciones no acotadas (*i.e.* Figura 1). Estas representan una sucesión de máximos y mínimos que reproduce la simetría de rotación de los sistemas¹, donde las regiones correspondientes a los mínimos en configuración lineal tienen una mayor amplitud que las de los mínimos en configuración T, pues la profundidad del pozo de potencial en esta última configuración es, en todos los casos, menor que en la primera. En este tipo de secciones, la conservación del área de las regiones en que se visualiza el movimiento, indica una propiedad general de los sistemas hamiltonianos: la conservación del volumen ocupado por el flujo en el espacio de fases.

¹La inclinación de las curvas invariantes viola *aparentemente* la simetría de los potenciales ($\theta = 0^\circ$ y $\theta = 90^\circ$ son planos de reflexión de los complejos moleculares estudiados). La anisotropía de estas curvas se debe al carácter anisotrópico de las condiciones ($p_\theta > 0$ y $p_R > 0$) impuestas para calcular los mapas. La inclinación específica se obtiene de un análisis de los signos en el sistema generado por (1) y estas últimas condiciones.

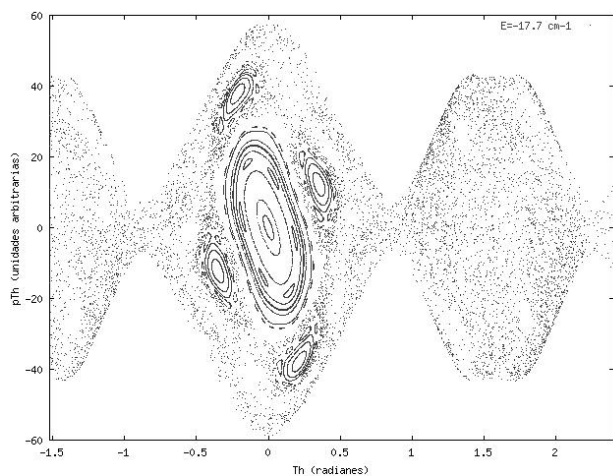


Figura 1. Sección no acotada correspondiente a la molécula HeBr_2 , para una energía por encima de la barrera de isomerización. Cadenas de islas de primer y segundo orden.

Para estas energías (por encima de la barrera de isomerización) se observa que en todos los casos la zona de movimiento estocástico se encuentra interconectada y ocupando una porción muy amplia de las secciones. La misma está constituida por la conjunción de la región en la configuración T y buena parte de la ligada al isómero lineal: ha ocurrido lo que se conoce como *transición global al régimen estocástico*. Dicha transición solamente tiene lugar en sistemas con una perturbación relativamente fuerte. No se encontraron trayectorias regulares que sean compartidas por ambos isómeros.

A medida que la energía disminuye, la porción de las secciones que corresponde al isómero lineal comienza a poblarse preferentemente de curvas invariantes, ocupando estas prácticamente todo el espacio accesible para los niveles cuánticos vibracionales reportados en [27], para el caso $\text{Gr} = \text{Ne}, \text{Ar}$ (Figuras 2 y 3) y para el He, en la región lineal por debajo de $E = -25.0 \text{ cm}^{-1}$.

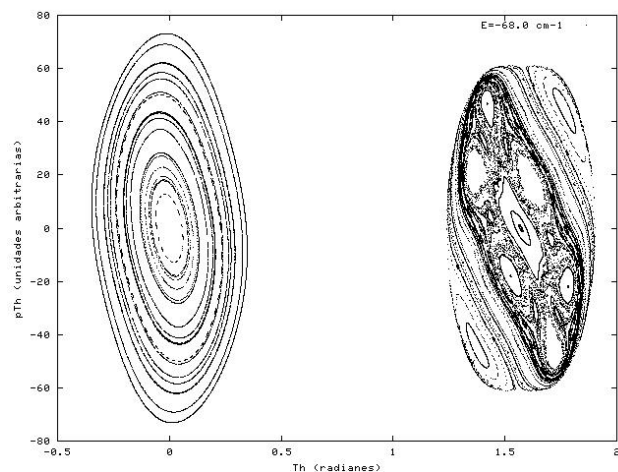


Figura 2. Sección correspondiente a la molécula NeBr_2 , para el nivel vibracional $\nu = 0$.

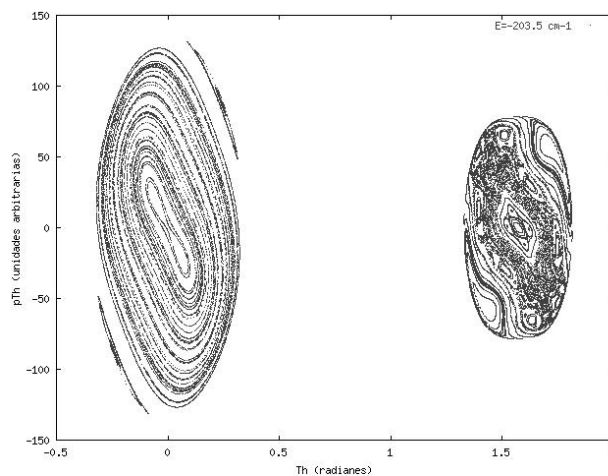


Figura 3. Sección correspondiente a la molécula ArBr_2 , para el nivel vibracional $\nu = 1$.

Un aspecto muy interesante es que, cuando el movimiento tiene lugar en la región de la configuración T, siempre se observan rasgos de una perturbación mucho más fuerte que aquella que puede asociarse a la región lineal que le corresponde (Figuras 1-3). Aunque este es un comportamiento general, el caso extremo lo constituye la molécula de HeBr_2 en la que, solamente para una energía muy próxima al fondo del pozo de potencial en dicha zona, $E = -39.0 \text{ cm}^{-1}$, se observaron unas pocas curvas invariantes ocupando una parte significativa de la sección (Figura 4). Para energías algo superiores el movimiento parece ser totalmente estocástico, observándose solo algunas regiones que semejan islas a punto de ser completamente destruidas. Por otra parte, incluso para $E = -39.0 \text{ cm}^{-1}$ (en el área de la sección correspondiente a la región T) se observan características de una perturbación relativamente fuerte [29]. Por ejemplo: la zona de movimiento estocástico forma una franja ancha interconectada sobre una gran porción del mapa alrededor de la separatriz y las cadenas de islas centrales; entre dichas islas sobresale una cadena de cinco islas primarias. Para esta energía se encontraron solo trayectorias regulares en la región de la configuración lineal.

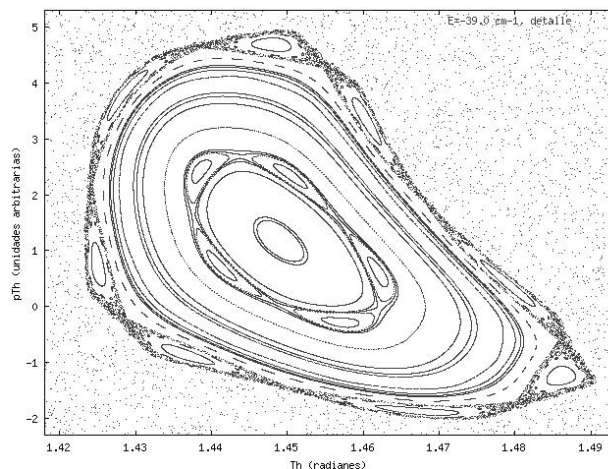


Figura 4. Acercamiento a la región regular en la sección de Poincaré correspondiente a la región de la configuración T en el caso del HeBr_2 , $E = -39.0 \text{ cm}^{-1}$.

Del análisis de la *anarmonicidad* de los mínimos correspondientes a cada configuración resultó que las dos regiones son comparables, de manera que la diferencia esencial no parece estar determinada por la dependencia con la variable R . Sin embargo, en el contorno de mínimo potencial fue observada una clara asimetría entre las perturbaciones en ambas configuraciones.

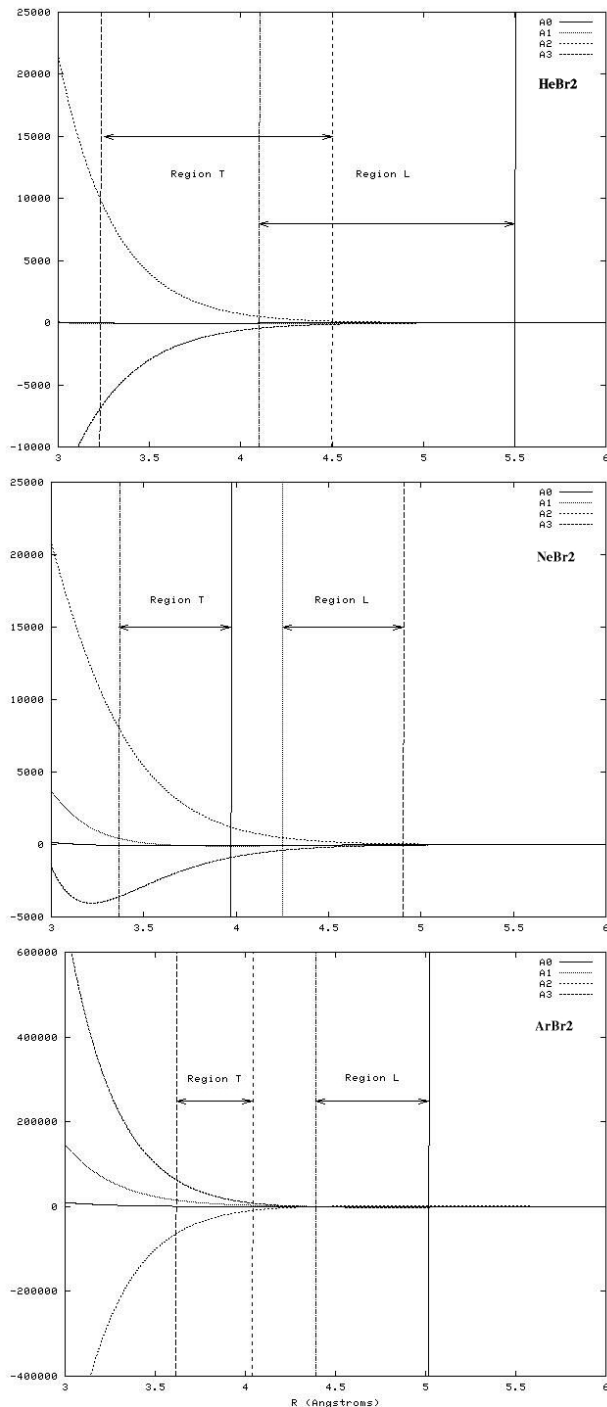


Figura 5. Coeficientes de ajuste del potencial por potencias del $\cos \theta$. $V(R, \theta) = A_0 + A_1 \cos^2 \theta + A_2 \cos^4 \theta + A_3 \cos^6 \theta$. (ver **anexo**). Extensiones en R de las regiones lineal y T para las energías $E = -17.7 \text{ cm}^{-1}$ (**HeBr₂**, $\nu = 0$), $E = -68.0 \text{ cm}^{-1}$ (**NeBr₂**, $\nu = 0$) y $E = -203.5 \text{ cm}^{-1}$ (**ArBr₂**, $\nu = 1$).

Al comparar las dos configuraciones en cuanto a la contribución de cada término en el ajuste del potencial, se observa que en la región T los términos de mayor orden son (para todos los casos y en varios órdenes de magnitud) mucho más importantes que aquellos de menor orden (Figura 5). Es decir, en todos los casos, la importancia relativa de los efectos no lineales de orden superior en el potencial es mucho mayor en configuración T que en configuración lineal.

En particular, para el **HeBr₂** podemos concluir además que, para energías algo superiores a $E = -39.0 \text{ cm}^{-1}$, la perturbación del hamiltoniano integrable más cercano en la configuración T es ya de una importancia tal, que se han roto prácticamente todas las curvas invariantes. Esto explica el carácter global del régimen estocástico que es observado.

Finalmente, de este análisis se deduce que ciertas combinaciones de los coeficientes de colocación (ver anexo) pueden ser empleadas como indicadores cualitativos, del grado de perturbación relativo entre las diferentes zonas del movimiento.

Un rasgo no deseado de la *SEP* para el **HeBr₂**

Al analizar la Figura 6 y la frontera de las secciones en un entorno de la configuración T (Figura 1), observamos un rasgo del potencial, que en un primer momento había pasado inadvertido, y que no está reportado en [27].

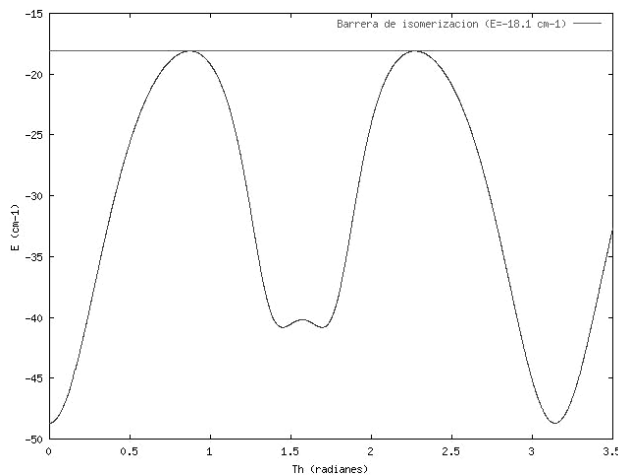


Figura 6. Potencial evaluado *sobre* el contorno de mínima energía para la molécula de **HeBr₂**. Topología inesperada de dos mínimos en el entorno de la configuración T.

El mínimo que debía² aparecer para $\theta = 90^\circ$, se comporta como un máximo local entre dos mínimos locales idénticos, simétricamente dispuestos en $\theta \approx 90.0 \pm 7.04^\circ$. La diferencia entre dichos mínimos del potencial y el máximo en $\theta = 90^\circ$ es $\delta E \approx 0.64 \text{ cm}^{-1}$. Aunque pequeña, es del orden de la distancia entre

²Estrictamente hablando, se desconoce el comportamiento del potencial en esta zona, pues no se reportan cálculos en la misma

los niveles de energía reportados en [27] para la corrección vibracional del estado electrónico básico y cambia, estrictamente hablando, la topología de la SEP.

Los autores de [27] coinciden con nosotros en atribuir estos rasgos *no deseados* del potencial a la pobre convergencia del método de colocación al tomar solamente cuatro ángulos diferentes, de manera que el método introduce dicho comportamiento anómalo en el potencial.

IV. CONCLUSIONES

En el espacio de fases de todos los sistemas bajo estudio se observó como característica más significativa la presencia simultánea de regiones regulares y otras de gran estocasticidad, lo que los clasifica como sistemas hamiltonianos cuasi-integrables. Se ha encontrado, entonces, que la TPC es el marco correcto para el estudio de los sistemas moleculares analizados (en el rango de energías que exploramos en este trabajo), permitiendo comprender los rasgos principales de las secciones obtenidas y establecer relaciones entre las regiones correspondientes a los isómeros lineal y T.

Se determinó que ciertas combinaciones algebraicas de los coeficientes de colocación contienen, al menos, información cualitativamente importante sobre el grado de perturbación de tales hamiltonianos.

Queda aún por determinar cuál podría ser la relación cuantitativa subyacente.

Como rasgo común a todos los sistemas, la perturbación es relativamente alta (régimen estocástico global) para las regiones correspondientes a la configuración T, incluso si el nivel de energía es próximo al fondo del pozo de potencial en la región. Dicha perturbación es relativamente pequeña para el caso del isómero lineal correspondiente (muestra principalmente estocasticidad local) y se incrementa gradualmente con el aumento de la energía. Como era de esperar, el sistema de comportamiento caótico más fuerte es el más ligero HeBr₂, mientras que los dos restantes exhiben un comportamiento similar entre sí.

El problema de la convergencia del método de colocación para el caso del HeBr₂ debe ser corregido (la anomalía en el potencial es incluso algo mayor que la diferencia entre los niveles energéticos reportados en [27] para los primeros dos estados vibracionales de la molécula).

AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer al Prof. Pablo Villareal, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Madrid, España; por las fructíferas discusiones sostenidas y sus valiosas sugerencias. Este trabajo ha sido respaldado por el proyecto PNAP/7/3, del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

ANEXO A. Método de colocación

El método permite dar solución general a la siguiente clase de problemas de interpolación:

Problema. *Determinar cualquier valor de una función $\Gamma(\Sigma, \xi)$, si son conocidos los n valores que toma la misma en su dependencia con cierta variable ξ^3 , y que debe tener la misma simetría de una base de funciones $\Phi_m(\xi)$.*

Para realizar la interpolación tomando en cuenta este criterio, partimos de la suposición de que en el intervalo de variación analizado de la variable ξ es válido el desarrollo:

$$\Gamma(\Sigma, \xi) = \sum_{i=1}^n \Lambda_i(\Sigma) \Phi_i(\xi) \quad (\text{A.1})$$

siendo los $\Lambda_i(\Sigma)$ los coeficientes del desarrollo en la base deseada. Para los puntos ξ_j ($j = \overline{1, n}$), tenemos entonces:

$$\Gamma(\Sigma, \xi_j) = \sum_{i=1}^n \Lambda_i(\Sigma) \Phi_i(\xi_j); \quad j = \overline{1, n} \quad (\text{A.2})$$

que en notación matricial toma la forma⁴:

$$\begin{pmatrix} \Gamma(\Sigma, \xi_1) \\ \Gamma(\Sigma, \xi_2) \\ \vdots \\ \Gamma(\Sigma, \xi_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Phi_1(\xi_1) & \Phi_2(\xi_1) & \cdots & \Phi_n(\xi_1) \\ \Phi_1(\xi_2) & \Phi_2(\xi_2) & \cdots & \Phi_n(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\xi_n) & \Phi_2(\xi_n) & \cdots & \Phi_n(\xi_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Lambda_1(\Sigma) \\ \Lambda_2(\Sigma) \\ \vdots \\ \Lambda_n(\Sigma) \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

o de manera abreviada:

$$\Gamma = \Phi \Lambda \quad (\text{A.4})$$

Mediante una simple transformación en esta última expresión llegamos a:

³ Σ es una variable colectiva, en la que se incluyen otras posibles dependencias de la función analizada de manera que, en general, los valores pueden a su vez ser dependencias funcionales.

⁴A partir de este punto se hace evidente por qué debe truncarse el desarrollo en la serie hasta el n -ésimo vector de la base Φ_m .

$$\Lambda = \Phi^{-1}\Gamma \quad (\text{A.5})$$

El método consiste entonces en calcular las matrices Γ y Φ^{-1} , y mediante (A.5) encontrar los coeficientes Λ_i que luego son empleados para determinar $\Gamma(\Sigma, \xi)$ en cualquier punto ξ , usando la fórmula (A.1).

Entre las limitaciones fundamentales de este método se encuentran la necesidad de truncar el desarrollo en la base, puesto que Φ tiene que ser una matriz cuadrada y el problema de la inversión numérica de la citada matriz, la cual se dificulta a medida que disminuye el intervalo $\delta_i = \xi_{i+1} - \xi_i$ ($\Leftrightarrow \det \Phi \ll 1$).

Observación: En la Figura 4 de este trabajo se utilizaron en lugar de los coeficientes $V_{\lambda, Gr}$ que aparecen en (3), un conjunto de nuevos coeficientes A_k que se relacionan con aquellos mediante la transformación:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 16 & -8 & 6 & -5 \\ 0 & 24 & -60 & 105 \\ 0 & 0 & 70 & -315 \\ 0 & 0 & 0 & 231 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_0 \\ V_2 \\ V_4 \\ V_6 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

de modo que del desarrollo en polinomios de Legendre se pasa a uno en potencias del $\cos \theta$.

REFERENCIAS

- [1] SMALLEY, R.E.; D.H. LEVY, and L. WHARTON (1976): **J. Chem. Phys.** 64, 3266.
- [2] ROHRBACHER, A.; N. HALBERSTADT and K.C. JANDA (2000): **Annu. Rev. Phys. Chem.** 51, 405.
- [3] BESWICK, J.A. and G. DELGADO-BARRIO (1980): **J. Chem. Phys.** 73, 3653.
- [4] SKENE, J.M.; J. C. DROBITS and M. I. LESTER (1986): **J. Chem. Phys.** 85, 2329.
- [5] EVARD, D.D. **et al.** (1988): **J. Chem. Phys.** 89, 2829.
- [6] PROSMITI, R.; P. VILLARREAL, G. DELGADO-BARRIO and O. RONCERO (2002): **Chem. Phys. Lett.** 359, 229.
- [7] JAHN, D.G.; S.G. CLEMENT and K.C. JANDA (1994): **J. Chem. Phys.** 101, 283.
- [8] GONZÁLEZ-LEZANA, T. **et al.** (1996): **J. Chem. Phys.** 105, 7454.
- [9] PROSMITI, R. **et al.** (2002): **J. Chem. Phys.** 117, 10019.
- [10] DAI, H.L. and R.W. FIELD, (1995): *Molecular dynamics and spectroscopy by stimulated emission pumping*, World Scientific, Singapore.
- [11] WYATT, R.E. and J.Z.H. ZHANG (1996): *Dynamics of molecules and chemical reactions*, Marcel Dekker, New York.
- [12] LOSADA, J.C.; J. M. ESTEBARANZ; R.M. BENITO and F. BORONDO (1998): **J. Chem. Phys.** 108, 63.
- [13] SOSPEDRA-ALFONSO, R.; L. VELÁZQUEZ and J. RUBAYO-SONEIRA (2003): **Chem. Phys. Lett.** 375, 261.
- [14] UZER, T. (1991): **Phys. Rep.** 199, 74.
- [15] SCHOFIELD, S. A.; P. G. WOLYNES and R.E. WYATT (1995): **Phys. Rev. Lett.** 74, 3720.
- [16] _____ (1996): **J. Chem. Phys.** 105, 940.
- [17] HERNÁNDEZ, M. I. **et al.** (2000): **J. Chem. Phys.** 113, 4620.
- [18] RONCERO, O. **et al.** (2001): **J. Chem. Phys.** 115, 2566.

- [19] JANHN, D. G. **et al.** (1996): **J. Chem. Phys.** 104, 3501.
- [20] STEVENS MILLER, A. E. **et al** (1999): **J. Chem. Phys.** 111, 7844.
- [21] BURROUGHS, A.; G. KERENKAYA and M.C. HEAVEN (2001): **J. Chem. Phys.** 115, 784.
- [22] NAUMKIN, F. YU. (1998): **J. Chem. Phys.** 226, 319.
- [23] RONCERO, O. **et al** (2001): **J. Chem. Phys.** 115, 6961.
- [24] HIGGINS, K.J.; F. M. TAO and W. KLEMPERER (1998): **J. Chem. Phys.** 109, 3048.
- [25] CHAN, K. W.; T.D. POWER; J. JAI-NHUNKNAN and S.M. CYBULSKI (1999): **J. Chem. Phys.** 110, 860.
- [26] CYBULSKI, S. M. and J. S. HOLT (1999): **J. Chem. Phys.** 110, 7745.
- [27] PROSMITI, R.; C. CUNHA; P. VILLARREAL and G. DELGADO-BARRIO (2002): **J. Chem. Phys.** 115, 9249.
- [28] PROSMITI, R.; P. VILLARREAL, and G. DELGADO-BARRIO (2002): **Chem. Phys. Lett.** 359, 473.
- [29] LICHTENBERG, A.J. and M.A. LIEBERMAN (1983): Regular and stochastic motion, Springer-Verlag, New York.
- [30] RAÑADA, A. (1990): Dinámica Clásica, Alianza Editorial, S. A., Madrid.
- [31] GUCKENHEIMER, J. and P.J. HOLMES (1983): Non-linear oscillations and bifurcations of vector fields, Springer-Verlag, New York.
- [32] KOLMOGOROV, A.N. (1954): Dokl. Akad. Nauk. SSSR 98, 527; ARNOLD, V. I. (1961): Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Math. 25, 21; MOSER, J. (1968): **Am. Math. Soc. Mem.** 81, 1.
- [33] POINCARÉ, H. (1899): Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste, Gauthier-Villars, Paris. (3 Vols.); BERRY, M. V. (1978): AIP Conf. Proc. 46, 16.