

# DINÁMICA MOLECULAR CON TRANSICIONES CUÁNTICAS EN EL SISTEMA ArXeHg

ROLANDO LOZADA GARCÍA † Y GERMÁN ROJAS-LORENZO

Departamento de Matemática y Computación  
Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas  
Ave. Salvador Allende esq. Luaces. Plaza. La Habana. Cuba; roly@instec.cu  
† autor para la correspondencia

Durante la fotoexcitación de mercurio atómico, a un estado electrónico ( $^3P_1$ ), en matrices sólidas mixtas de Ar y Xe se observa la formación de complejos moleculares diatómicos y triatómicos, durante la fotoexcitación. El estudio se realiza por medio de la técnica de Dinámica Molecular con Transiciones Cuánticas. Las superficies de energía potencial fueron construidas por medio del método de Estructuras Diatómicas en Moléculas. Los resultados permitieron correlacionar las diferentes señales registradas en los datos espectroscópicos experimentales con los diferentes complejos moleculares que se observan en las simulaciones durante la fotoexcitación de la impureza.

Formation of diatomic and triatomic exciplexes upon photoexcitation of atomic mercury to its  $^3P_1$  electronic state in mixed Ar/Xe matrices is observed. The simulations were carried out using the Molecular Dynamics with Quantum Transition method. The Potential Energy Surfaces were built in the framework of the Diatomic in Molecule approximation. The different experimental spectroscopic bands were assignment to the different molecular complexes.

**Palabras Clave.** dinámica molecular 31.15.xv, estado electrónico excitado 31.50.Df.

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas el estudio de los procesos fotoinducidos en los sistemas moleculares en fase condensada ha despertado el interés en la comunidad científica [1-17]. La fotodisociación, la isomerización, y el confinamiento y relajación de energía son algunos de los procesos de mayor interés. El conocimiento de los mecanismos básicos presentes en ellos no solo enriquece nuestra visión de la naturaleza, sino que ha permitido desarrollar innumerables aplicaciones tecnológicas, entre las que resaltan la obtención de energía solar, la optoelectrónica, la fototerapia, el uso de combustibles sólidos, y la generación de energía a partir de la fusión [18-21].

En todos los casos, las propiedades de un centro activo (soluto) son afectadas por su entorno (solvente) dificultando el entendimiento de los procesos fotoinducidos a escala microscópica. Estas complicaciones pueden ser salvadas parcialmente con la técnica de aislamiento matricial [22-23], en la cual se confinan impurezas atómicas o moleculares en matrices sólidas de gases nobles. Los sólidos de gases nobles son empleados como sistemas modelos porque en ellos las interacciones soluto-solvente se minimizan permitiendo analizar los efectos del medio. Estos sólidos presentan estructuras estables y bien ordenadas, y pueden ser dopados con moléculas pequeñas y bien caracterizadas en fase gaseosa [1-8].

El estudio del mercurio atómico como soluto, utilizando la técnica de aislamiento matricial, permite explorar los efectos del

solvente sobre la dinámica de los orbitales electrónicos [24-25]. La importancia de estudiar este elemento está en que el mismo tiene múltiples usos, que abarcan la producción de pesticidas, las amalgamas dentales, pinturas, baterías, catalizadores, y equipos de laboratorios como termómetros, barómetros y otros instrumentos. Por otra parte, es un elemento que tiene interés biológico y para el medio ambiente, pues es tóxico para la salud y es un contaminante del aire y el agua [26].

En este trabajo se presenta un estudio acerca de la fotoexcitación del mercurio embebido en matrices sólidas de gases nobles, a un estado electrónico  $^3P_1$ . El interés por este estado electrónico en particular se debe a que es un estado degenerado para el átomo de mercurio, pero esta degeneración se rompe con la presencia de un átomo de gas noble. Bajo estas condiciones la aproximación adiabática falla en la descripción del sistema, pues no se pueden despreciar los términos no adiabáticos de acoplamiento entre las ecuaciones electrónica y vibracional. Este rompimiento de la degeneración del estado  $^3P_1$  ha sido observado experimentalmente. Para el complejo Hg-gas noble en estado gaseoso se han observado dos bandas de absorción, una correspondiente al estado  $\Omega=0$  y la otra a los estados  $\Omega=\pm 1$ , donde  $\Omega$  es la proyección del momento angular total  $J$ .

Además, la interacción entre el mercurio en el estado ( $^3P_1$ ) y los átomos de gases nobles no es isotrópica puesto que los orbitales

P no tienen simetría esférica.

Las investigaciones sobre los cristales de gases nobles puros y dopados se han realizado por medio de técnicas experimentales novedosas, entre las que se encuentran las espectroscopias de estados estacionarios y de resolución temporal en femtosegundos[12-16], y por métodos teóricos –analíticos y numéricos–, como la dinámica molecular[27-29]. Sin embargo, la mayoría de los estudios teóricos en estos sistemas se han dirigido a los aspectos energéticos del proceso de confinamiento y relajación de la energía, y no a los aspectos dinámicos que se reflejan en la respuesta del solvente. Existen trabajos previos sobre la dinámica de relajación presente en las matrices de gases nobles puras dopadas con átomos de mercurio[30-33].

Hasta donde conocemos, no existen estudios teóricos sobre la dinámica de relajación que acontece en los cristales de una mezcla de argón con xenón dopados con mercurio, cuando dicha impureza es fotoexcitada. Hacemos el estudio de estos procesos en dicho sistema, aplicando los métodos de Dinámica Molecular con Transiciones Cuánticas y el de Estructuras Diatómicas en Moléculas (DIM), por sus siglas en inglés.

## MATERIALES Y MÉTODOS

*Dinámica Molecular con Transiciones Cuánticas:* Con esta metodología el problema electrónico es resuelto cuánticamente para determinar los elementos de la matriz de densidad electrónica, mientras que el problema nuclear es tratado clásicamente.

Con la selección de cualquier conjunto ortonormal de funciones de bases electrónicas  $\phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  que dependan paramétricamente de las posiciones atómicas, se pueden definir los elementos matriciales del Hamiltoniano electrónico a través de la expresión:

$$V_{ij}(\mathbf{R}) = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \hat{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right| \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle, \quad (1)$$

donde los brackets representan la integración solo sobre las coordenadas electrónicas. De una forma similar se define el vector de acoplamiento no adiabático  $d_{ij}$  como:

$$d_{ij}(\mathbf{R}) = \left\langle \phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \nabla_{\mathbf{R}} \right| \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle, \quad (2)$$

donde el gradiente opera sobre las coordenadas atómicas  $\mathbf{R}$ .

Si asumimos que el movimiento atómico puede ser descrito a través de cierta trayectoria, no determinada aun,  $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$ , donde  $t$  es el tiempo, el Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  será un operador dependiente del tiempo a través de  $\mathbf{R}(t)$ .

La función de onda que describe el estado electrónico en el instante  $t$ ,  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ , se puede expresar en términos de las funciones de bases electrónicas,

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_j c_j(t) \phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3)$$

donde las  $c_j(t)$  son los coeficientes del desarrollo.

Al sustituir la expresión (3) en la ecuación de Schrödinger electrónica dependiente del tiempo, multiplicarla por la izquierda por  $\phi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  e integrarla por las  $\mathbf{r}$ , se llega a

$$i\hbar \dot{c}_k(t) = \sum_j c_j(t) \left[ V_{kj}(\mathbf{R}) - i\hbar \dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj}(\mathbf{R}) \right]. \quad (4)$$

La ecuación (4) es el resultado del método clásico estándar de “mejor trayectoria”. Para cualquier trayectoria que se considere  $\mathbf{R}(t)$ , el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas que se muestran en (4) pueden ser integradas numéricamente para obtener las amplitudes  $c_j(t)$  de cada estado electrónico. Debe notarse que hay dos términos que promueven las transiciones entre estados electrónicos, los elementos no diagonales del Hamiltoniano electrónico  $V_{kj}$  y el acoplamiento no adiabático  $\dot{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{d}_{kj}$ . Los términos  $V_{kj}$  desaparecen si las funciones de base electrónica fueron definidas en la representación adiabática.

La ecuación (4) se puede presentar en términos de los elementos de la matriz de densidad electrónica, los cuales se obtienen de:

$$a_{kj} = c_k c_j^* \quad (5)$$

Los elementos diagonales  $a_{jj}$  representan las poblaciones de los estados electrónicos.

Cada trayectoria  $\mathbf{R}(t)$  se mueve por una sola superficie de energía potencial, y este proceso es interrumpido solo por la probabilidad de ocurrencia de saltos súbitos de un estado a otro en intervalos de tiempo infinitesimales.

**Superficies de energía potencial:** En el sistema compuesto por un átomo de mercurio embebido en una matriz de una mezcla de argón con xenón se trataron siete tipos de interacciones: Ar-Ar, Xe-Xe, Ar-Xe, Ar-Hg ( $6^1S_0$ ), Ar-Hg ( $6^3P_1$ ), Xe-Hg ( $6^1S_0$ ), Xe-Hg ( $6^3P_1$ ).

Estudios realizados en fase gaseosa de las estructuras diatómicas Hg-Ar y Hg-Xe arrojaron dos señales en la región de excitación cercana a la transición electrónica  $^3P_1 \leftarrow ^1S_0$  del átomo de mercurio[34-37]. Una de las bandas aparece desplazada hacia el rojo con respecto a la línea espectral del mercurio, mientras que la otra banda aparece desplazada hacia el azul. La banda corrida hacia el rojo se asoció con el estado electrónico  $A$  de la molécula diatómica, mientras que la señal desplazada hacia el azul se relacionó con el estado electrónico  $B$  del complejo. Estas bandas están correlacionadas con la transición al estado excitado electrónico Hg( $^3P_1$ ), pero para la  $A$  la proyección del momento angular electrónico del mercurio sobre el eje interatómico es  $\Omega=0$ , a diferencia de la  $B$  donde  $\Omega=\pm 1$ . Se empleó la representación acoplada  $\mathbf{J}, \Omega$  porque la estructura diatómica satisface el caso c) de Hund. En nuestro trabajo los potenciales de interacción se

representaron a través de funciones de Morse. Los parámetros de todos los potenciales de interacción por pares utilizados en la caracterización del sistema Hg-Rg<sub>499</sub> se presentan en la tabla I.

Cuando el mercurio está en su estado básico, se construye una superficie de energía potencial considerando las interacciones del sistema aditivas por pares.

**Método DIM:** Dado que el átomo de mercurio en el estado  $6^3P_1$  posee un momento angular electrónico diferente de cero, las interacciones Rg-Hg ( $6^3P_1$ ) no son aditivas por pares. Lo contrario implicaría en el sólido definir simultáneamente tantos ejes de cuantificación como pares Rg-Hg estén presentes en el sistema. La superficie de energía potencial se construyó utilizando el método semiempírico (DIM) desarrollado por Ellison[43-44], para calcular las superficies de energía potencial del estado básico y de los estados excitados de sistemas poliatómicos, a partir de los potenciales de estructuras diatómicas.

En el problema que nos ocupa, encontramos  $N-1$  estructuras diatómicas Rg-Hg, siendo  $N$  el número total de átomos del cristal. Para cada uno de los pares (Rg-Hg)<sub>k</sub>, ( $k=1, \dots, N-1$ ), los potenciales  $V_A$  y  $V_B$  están definidos con respecto a un sistema de coordenadas ( $X_k, Y_k, Z_k$ ) fijo en la estructura diatómica  $k$ , de manera que el eje de cuantificación  $Z_k$  coincide con la dirección internuclear. En esta representación el Hamiltoniano de interacción se considera electrostático puro y queda como,

$$H_{int}^{(Rg-Hg)_k} = \begin{bmatrix} V_B & 0 & 0 \\ 0 & V_B & 0 \\ 0 & 0 & V_A \end{bmatrix} \quad (6)$$

A través de una operación de rotación definimos a las matrices de potencial de las  $N-1$  estructuras diatómicas del sólido con respecto a un sistema de referencias arbitrario ( $X', Y', Z'$ ) fijo en el laboratorio,

$$D H_{int}^{(Rg-Hg)_k} D^{-1}, \quad (7)$$

donde  $D$  es la matriz de rotación cartesiana:

$$D = \begin{bmatrix} \sin(\alpha) & 0 & \cos(\alpha) \\ -\cos(\beta) \cos(\alpha) & \sin(\beta) & \cos(\beta) \sin(\alpha) \\ -\sin(\beta) \cos(\alpha) & -\cos(\beta) & \sin(\beta) \sin(\alpha) \end{bmatrix} \quad (8)$$

para la cual,  $\alpha$  es el ángulo comprendido entre la dirección internuclear (Rg-Hg)<sub>k</sub> y el eje  $X'$ , y  $\beta$  es el ángulo formado entre la proyección de la dirección (Rg-Hg)<sub>k</sub> sobre el plano  $Y'Z'$  y el eje  $Y'$ .

Con una segunda operación de rotación similar a (7) expresamos las matrices de interacción con respecto a un sistema de referencias arbitrario ( $X, Y, Z$ ) fijo en la matriz. Por conveniencia se hizo coincidir la dirección  $Z$  con la dirección internuclear de una de las estructuras diatómicas (Rg-Hg)<sub>k</sub>. Es decir,

una dirección en la que se encuentran el átomo de mercurio y uno de los átomos de la matriz. En nuestro caso se seleccionó a uno de los átomos de la primera capa de vecinos.

Producto de las transformaciones de rotación, las matrices de interacción de cada par (Rg-Hg)<sub>k</sub> presentan elementos no diagonales distintos de cero, lo que manifiesta una mezcla de los estados  $A$  y  $B$  en el cristal. La suma de las matrices de interacción de cada estructura diatómica más las contribuciones Rg-Rg nos da la matriz de interacción del sistema,

$$H_o = \sum_{k=1}^{N-1} H_{int}^{(Rg-Hg)_k} + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{N-1} V_{ij}^{Rg-Rg}, \quad (9)$$

cuyos elementos diagonales constituyen las superficies de energía potencial diabáticas del sólido.

Morse	$D_o$ (cm <sup>-1</sup> )	$R_o$ (Å)	$\alpha$ (Å <sup>-1</sup> )
Ar-Hg(X) <sup>a</sup>	130.25	3.98	1.45
Ar-Hg(A) <sup>a</sup>	353.63	3.34	1.54
Ar-Hg(B) <sup>a</sup>	51.57	4.66	1.12
Xe-Hg(X) <sup>b</sup>	254.00	4.25	1.23
Xe-Hg(A) <sup>b</sup>	1380.00	3.15	1.58
Xe-Hg(B) <sup>b</sup>	182.00	4.47	0.77
LJ (6-12)	$\epsilon$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (Å)	
Ar-Ar <sup>c,d</sup>	13.48	6.41	
Xe-Xe <sup>c,d</sup>	23.68	7.52	
Xe-Ar <sup>c,d</sup>	20.03	6.90	

a) Referencia [40]; b) M. Okunishi, H. Nakazawa, K. Yamanouchi, and S. Tsuchija, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 7526; c) Ch. Kittel, en *Introduction to solid state physics*, 5th edition (Wiley, New York, 1976); d) *Rare Gas Solids*, editors M. L. Klein and V. A. Venables (Academic Press, New York, 1977).

La diagonalización de  $H_o$  nos proporciona las superficies de energía potencial adiabáticas en las coordenadas nucleares. Cuando la matriz del Hamiltoniano de interacción presenta elementos no diagonales diferentes de cero, manifestando un acoplamiento o mezcla entre los estados, decimos que las superficies de energía potencial involucradas son diabáticas, mientras que el término adiabático lo reservamos para aquellas superficies que se describan a partir de una matriz del Hamiltoniano de interacción diagonal.

Esta metodología, que ha sido empleada con éxito en otros trabajos[11, 38, 39-42], nos proporciona tres superficies de energía potencial, tanto en la representación diabática, como adiabática, para describir al sistema cuando el átomo de mercurio está en el estado excitado  $6^3P_1$ .

*Dinámica molecular del sólido Hg-Rg<sub>499</sub>*: En el cristal de argón dopado con xenón y mercurio, las simulaciones se realizaron en una supercelda computacional cúbica. En la construcción de la celda nos interesó el número  $n$  de átomos de xenón en la primera capa de vecinos siguiendo la notación  $HgXe_nAr_{12-n}$ . Sea  $P(n)$  la probabilidad de encontrar  $n$  átomos de xenón en dicha capa, entonces  $P(0) = 0.54$ ,  $P(1) = 0.34$ ,  $P(n \geq 2) \cong 0.24$ . Las simulaciones se realizaron con estos tres tipos de casos.

Para  $n = 0$  la celda está compuesta por 499 átomos de argón y un átomo de mercurio colocado en un sitio sustitucional de la red.

Para  $n = 1$  la celda está compuesta por 498 átomos de argón, 1 átomo de xenón y un átomo de mercurio colocados en sitios sustitucionales. La posición del átomo de xenón en la primera capa de vecinos respecto al Hg no fue arbitraria. Dada la simetría de las posiciones de los átomos de esta capa se definieron tres posiciones representativas; colocar el átomo de xenón en el eje de cuantificación, colocar el átomo de xenón en el eje perpendicular al eje de cuantificación, y colocarlo en cualquiera de las posiciones restantes.

Para  $n = 2$  la matriz está compuesta por 497 átomos de argón, 2 átomos de xenón y un átomo de mercurio colocados en los sitios sustitucionales. Las posiciones de los dos átomos de xenón en la primera capa de vecinos al mercurio se tomaron a partir de las configuraciones estudiadas para un xenón. Así se construyeron 10 casos.

Solo se consideraron aquellas configuraciones en las que el ángulo formado entre un xenón, el mercurio y el otro xenón era mayor o igual a 90 grados. Las configuraciones que no cumplieron este requisito, ángulo menor de 90 grados, resultaron ser inestables en la simulación, ocasionando la ruptura de la estructura cristalina de la matriz en todos los casos.

Para todas las configuraciones estables se propagaron trayectorias de 20 ps en el estado fundamental y 100 trayectorias de 10 ps en cada uno de los niveles excitados.

Las dimensiones de la celda computacional empleada se estimaron para que el volumen corresponda adecuadamente con la densidad de la matriz, lo que condujo a una longitud para sus lados de 26.55 Å. Se aplicaron las condiciones periódicas de frontera. En la simulación se utilizó el radio de corte igual a la mitad de la longitud de un lado de la celda computacional, y se aplicó una función de error para corregir la discontinuidad del potencial. Las velocidades iniciales se asignaron de acuerdo a la distribución de Boltzmann, respetando que el momento total del sistema fuese igual a cero, y que la temperatura tomara el valor efectivo de 49 K. El sistema fue termalizado con un algoritmo de reescalamiento de velocidades[45] en una trayectoria de 20 ps. Dicha trayectoria evolucionó sobre una superficie de energía potencial que describe al cristal con la impureza

en su estado básico. El paso de integración se tomó igual a 1.0 fs, y a la constante de relajación temporal se le asignó el valor estándar usado en la literatura[11,45-46] de 0.4 ps. A continuación fue simulada otra trayectoria de 20 ps sobre la misma superficie de energía potencial, a partir de la última configuración del cristal guardada en la trayectoria anterior, para comprobar que el sistema está en equilibrio. En esta trayectoria se calculó la energía absorbida por el cristal en cada iteración, y se seleccionaron cien configuraciones distintas del sólido. Las cien configuraciones fueron escogidas en diferentes momentos de la dinámica a intervalos de tiempo suficientemente grandes que garanticen que la función de autocorrelación de las posiciones del átomo de Hg sea cero.

Estas configuraciones representan las condiciones iniciales para las simulaciones en los tres niveles adiabáticos del estado excitado. A continuación se calcularon cien trayectorias, a partir de las configuraciones seleccionadas, comenzando todas, su evolución sobre la superficie de energía potencial del sistema con el átomo de mercurio excitado en su estado adiabático 1. Otro tanto se realizó comenzando la evolución sobre la superficie de energía potencial adiabática 2, y también sobre la superficie de energía potencial adiabática 3.

En cada una de estas trescientas trayectorias se guardaron las posiciones y velocidades de los átomos, así como otras magnitudes de interés como la temperatura del sistema, la distancia de las primeras cuatro capas de vecinos, los acoplamientos diabáticos y adiabáticos, etc.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Niveles adiabáticos*: Del análisis de la evolución de los acoplamientos, entre los estados electrónicos involucrados en el problema, se obtuvieron resultados semejantes a los reportados en el estudio de la fotoexcitación del mercurio atómico en matrices puras de gases nobles[30,31]. En resumen, los acoplamientos entre los estados diabáticos crecen al inicio de la dinámica y se mantienen altos durante el resto de la dinámica. Esto provoca que las poblaciones de los estados diabáticos se mantengan alrededor del 33 % durante toda la simulación. El comportamiento de los acoplamientos adiabáticos es diferente. El acoplamiento entre los niveles 2 y 3 predomina durante toda la dinámica, los acoplamientos entre los niveles 1 y 2, y los niveles 1 y 3 son importantes solamente en los primeros picosegundos después de la excitación. Esta característica de la evolución es la responsable de la transferencia de toda la población hacia el nivel adiabático 1, que es el de menor energía. Lo interesante es que estos comportamientos son independientes del valor de  $n$ . Las magnitudes que son afectadas por el número de Xe en la primera capa de solvatación son la fortaleza de los acoplamientos, los tiempos de decaimiento de los mismos, y los tiempos necesarios para que el nivel adiabático 1 se pueble al 100 %. Estas magnitudes, en todos los casos estudiados, aumentan con el aumento del valor de  $n$ , excepto la fortaleza de los acoplamientos, la

cual disminuye. Una estimación de los tiempos de decaimiento para el acoplamiento  $d_{1-2}$ , a través del ajuste de una función monoexponencial a la data obtenida, proporcionó valores de 0.17 ps, 0.38 ps y 0.58 ps cuando  $n$  es cero, uno y dos respectivamente. Mientras que los tiempos necesarios para que el nivel adiabático 1 se pueble al cien por ciento son 0.5 ps, 1.0 ps y 2.0 ps, en ese mismo orden.

Debemos resaltar cómo la presencia de átomos de Xenón en la primera capa de vecinos del mercurio modifica el comportamiento temporal del sistema. En la medida en que más átomos de xenón se incorporen a esta capa más lento es el proceso de migración de las poblaciones de los niveles involucrados hacia el nivel 1. La adición de átomos de xenón provoca cambios en la simetría espacial entorno al mercurio. Estos cambios originan modificaciones en la fortaleza de los acoplamientos adiabáticos disminuyendo su intensidad.

**Bandas de absorción y emisión:** Al realizar los cálculos de las bandas de absorción y emisión, estos presentan una buena correspondencia con los resultados experimentales (ver figuras 1 y 2). La banda de absorción está compuesta por la contribución de tres configuraciones de los complejos formados ( $n = 0$ ,  $n = 1$  y  $n = 2$ ) dadas por el número de átomos de Xe en la primera capa de vecinos. Esta fue construida teniendo en cuenta la probabilidad  $P(n)$  de encontrar estas configuraciones en el experimento. Podemos concluir que para las configuraciones  $n = 0$  y  $n = 1$  tenemos bandas absorción con estructura de tripletes que contribuyen significativamente a la banda de absorción del sistema. El aporte a la banda de absorción de las configuraciones obtenidas con  $n = 2$ , se manifiesta en un ensanchamiento de la banda.

En el experimento no se hace esta clasificación de los aportes de las diferentes configuraciones a la banda de absorción. Solo se menciona de forma intuitiva que el ancho de la banda es producido por el número de átomos de Xe y Ar en la primera capa de vecinos[24].

De la evolución de las poblaciones, era de esperar una estructura de singlete en la banda de emisión para cada una de las configuraciones ( $n = 0$ ,  $n = 1$  y  $n = 2$ ). Este comportamiento se observa para  $n = 0$  y  $n = 1$ , en correspondencia con el experimento, pero no para  $n = 2$ .

La banda de emisión obtenida para  $n = 2$  presenta dos picos relacionados con la formación de los complejos  $[Xe-Hg-Ar]^*$  y  $[Xe-Hg-Xe]^*$ . El pico de menor intensidad está en la zona de la banda obtenida para  $n = 1$ .

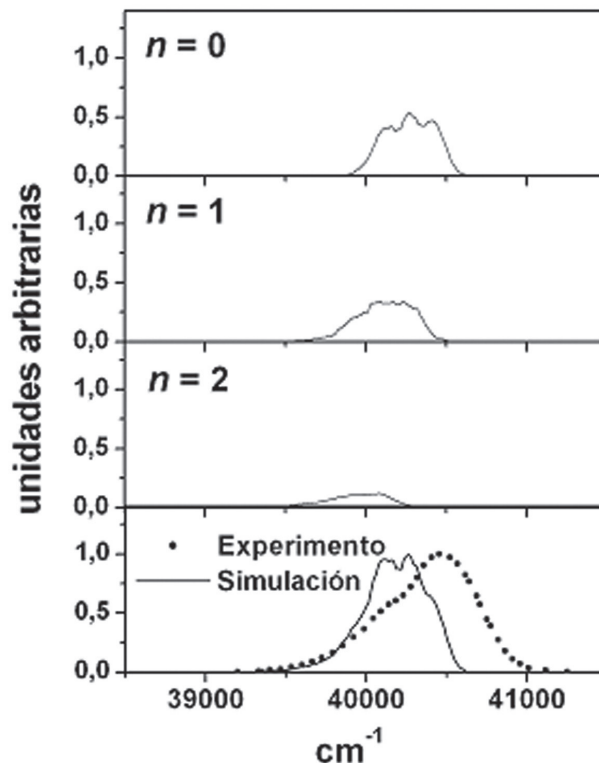


Fig. 1: Bandas de absorción para el sistema Hg-Rg. Las contribuciones de los diferentes complejos se señalan con los valores de  $n$ . Con círculos negros se representan los datos experimentales[24].

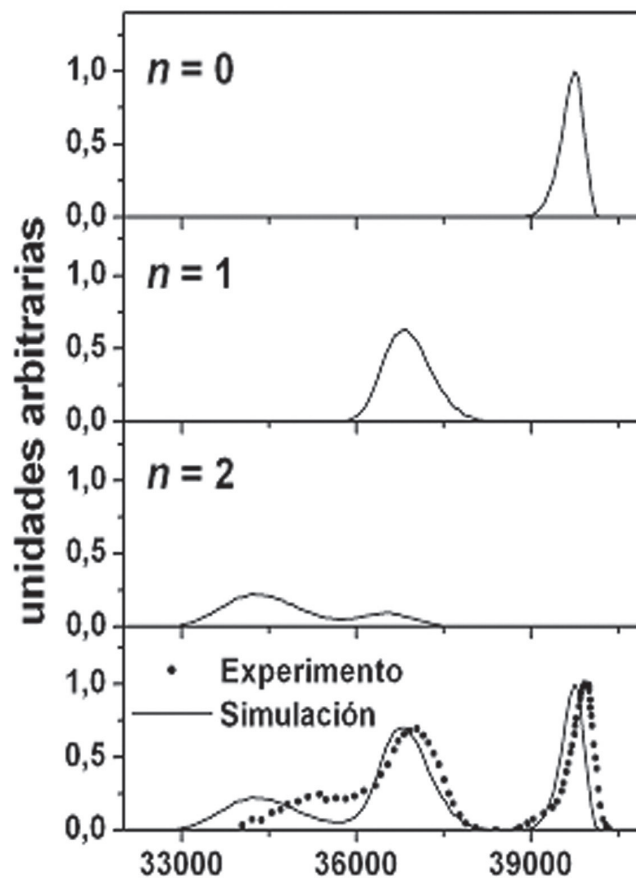


Fig. 2: Bandas de emisión para el sistema Hg-Rg. Las contribuciones de los diferentes complejos se señalan con los valores de  $n$ . Con círculos negros se representan los datos experimentales[24].

**Formación de complejos moleculares:** La estructura de las bandas de emisión se puede asociar a la formación de dos complejos moleculares. En la figura 2 vemos que la emisión tiene tres picos[24]. Para la configuración  $n = 0$  obtenemos la emisión del mercurio aislado en una matriz de argón, lo cual corresponde con lo predicho en el experimento. Para los casos en que tenemos un átomo de xenón en la primera capa de vecinos, durante la dinámica posterior a la fotoexcitación se forma el complejo molecular  $[\text{Xe-Hg}(^3\text{P}_1)\text{-Ar}]^*$ , en lugar del complejo esperado  $[\text{Xe-Hg}(^3\text{P}_1)]$ . Todos estos complejos son lineales. En el caso de las configuraciones con dos átomos de xenón en la primera capa para las distribuciones con el ángulo Xe-Hg-Xe mayores de  $90^\circ$  y cercanos a  $180^\circ$  se forma el complejo molecular triatómico  $[\text{Xe-Hg}(^3\text{P}_1)\text{-Xe}]^*$ . Para las configuraciones en las que este ángulo es cercano a  $90^\circ$  se pueden formar en el tiempo los dos complejos moleculares  $[\text{Xe-Hg}(^3\text{P}_1)\text{-Ar}]^*$  y  $[\text{Xe-Hg}(^3\text{P}_1)\text{-Xe}]^*$ .

En el cálculo de las bandas de absorción y emisión, las contribuciones de los diferentes complejos formados, fueron pesadas de acuerdo a las probabilidades de encontrar un átomo de Xe en la primera capa de vecinos. No se realizaron estudios de las distribuciones espaciales de los complejos formados.

En el marco de la metodología presentada no fue posible explicar las desviaciones encontradas en las bandas espectroscópicas. Tampoco fue evaluada, desde el punto de vista energético y estérico, la presencia de átomos de Xe en la segunda capa de vecinos. Esto último podría modificar los resultados espectroscópicos obtenidos.

## CONCLUSIONES

Con los métodos DIM y de dinámica molecular con transiciones cuánticas se ha podido realizar un estudio del proceso de fotoexcitación del mercurio atómico embebido en matrices puras de argón, cuando entre sus vecinos más próximos se incluyen átomos de xenón. Los resultados de la simulación describen cualitativamente la data espectroscópica experimental. En términos absolutos las desviaciones entre el experimento y la simulación no fueron mayores del 3%. Se pudo describir el aporte de las diferentes configuraciones a las bandas de absorción y emisión.

La inclusión de átomos de xenón en la primera capa de vecinos afecta el comportamiento temporal de las poblaciones electrónicas, retardando la respuesta del sistema con el incremento de la cantidad de átomos de Xe.

Tal como se ha reportado en trabajos previos el aporte a la fluorescencia de cada configuración estudiada tiene lugar a partir del nivel adiabático de menor energía.

La emisión correspondiente a la configuración  $n = 1$  no es debido a la formación del complejo molecular diatómico  $[\text{Hg}(^3\text{P}_1)\text{-Xe}]^*$  como predice el experimento, sino a la formación del complejo  $[\text{Ar-Hg}(^3\text{P}_1)\text{-Xe}]^*$

## RECOMENDACIONES

Se propone ampliar el estudio de estos procesos considerando también la inclusión de átomos de Xe en la segunda capa de vecinos próximos a la impureza.

- [1] V. V. Goldman, "Debye-Waller factors in rare-gas solids", *Phys. Rev.* 174 (1968) 1041
- [2] E. Boursey, M. C. Castex, and V. Chandrasekharan, "A priori calculation of the  $n = 1$  valence exciton of solid neon", *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2858
- [3] I. Ya. Fugol, "Excitons in rare-gas crystals", *Adv. Phys.* 27 (1978) 1
- [4] I. Ya. Fugol, "Free and self-trapped excitons in cryocrystals: Kinetics and relaxation processes", *Adv. Phys.* 37 (1988) 1
- [5] C. M. Weinert, F. Forstmann, H. Abe, R. Grinter, and D. M. Kolb, "Line shape analysis for absorption spectra of matrix isolated gold atoms", *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3392
- [6] L. C. Balling and J. J. Wright, "Use of dimer potentials to calculate the energy levels of alkali atoms in rare-gas matrices", *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 2941
- [7] N. Schwentner and M. Chergui, "A model potential for Rydberg states of alkali atoms in rare gas matrices", *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 3458
- [8] M. E. Fajardo, "Classical Monte Carlo simulations of relaxed trapping site structures in Li atom doped solid Ne", *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 119
- [9] I. Gersonde and H. Gabriel, "Molecular dynamics of photodissociation in matrices including nonadiabatic processes", *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 2094
- [10] R. Zadoyan, Z. Li, P. Ashjian, C.C. Martens, and V. A. Apkarian, "Femtosecond dynamics of coherent photodissociation-recombination of I2 isolated in matrix Ar", *Chem. Phys. Lett.* 218 (1994) 504
- [11] C. R. Gonzalez, S. Fernandez-Alberti, J. Echave, and M. Chergui, "Vibrational coherence and nonadiabatic dynamics in the condensed phase", *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 3343
- [12] E. D. Potter, Q. Liu, and A. H. Zewail, "Femtosecond reaction dynamics in macroclusters - effect of solvation on wave-packet motion", *Chem. Phys. Lett.* 200 (1992) 605
- [13] Q. Liu, J.-K. Wang, and A. H. Zewail, "Femtosecond dynamics of dissociation and recombination in solvent cages", *Nature* 364 (1993) 427
- [14] J.-K. Wang, Q. Liu, and A. H. Zewail, "Solvation ultrafast dynamics of reactions. 9. Femtosecond studies of dissociation and recombination of iodine in argon clusters", *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11309
- [15] A. V. Benderskii, R. Zadoyan, and V. A. Apkarian, "Caged spin-orbit excited  $\text{I}^*(2\text{P}_{1/2}) + \text{I}^*(2\text{P}_{3/2})$  atom pairs in liquids and in cryogenic matrices: Spectroscopy and dipolar quenching", *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 8437
- [16] F. Vigliotti, L. Bonacina, and M. Chergui, "Structural dynamics in quantum solids. II. Real-time probing of the electronic bubble formation in solid hydrogens", *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 4553
- [17] M. E. Fajardo, S. Tam, T. L. Thompson, and M. E. Cordonnier, "Spectroscopy and reactive dynamics of atoms trapped in molecular hydrogen matrices", *Chem. Phys.* 189 (1994) 351
- [18] P. G. Carrick, en *High Energy Density Matter Contractors Conference*, ed. T. L. Thompson (USA Phillips Laboratory, Edwards Air Force Base, 1993)
- [19] M. E. Fajardo, "Matrix isolation spectroscopy of metal atoms generated by laser ablation. II. The Li/Ne, Li/D2, and Li/H2 systems", *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 110
- [20] M. E. Fajardo, P. G. Carrick, and J. W. Kenney III, "Matrix isolation spectroscopy of metal atoms generated by laser ablation. I. The Li/Ar, Li/Kr, and Li/Xe systems", *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 5812
- [21] P. C. Souers, en *Hydrogen properties for fusion energy* (University of California Press, Berkeley, 1986)
- [22] *Spectroscopy of Matrix Isolated Species*, ed. R. J. H. Clark and R. E. Hester (Wiley, Chichester, 1989)
- [23] *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, ed. L. Andrews and M. Moskovitz (North Holland, Amsterdam, 1989)
- [24] C. Crepin and A. Tramer, "Spectra and relaxation paths of  $\text{Hg}(^3\text{P}_1)$  in rare gas matrices", *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 4772
- [25] J. Helbing, A. Haydar, and M. Chergui, "Spectroscopy and energy relaxation processes of  $\text{Hg}_2$  and Hg in solid Ne", *Chem. Phys. Lett.* 310 (1999) 43

- [26] M. Amyot, G. Mierle, D. R. S. Lean, and D. J. McQueen, "Sunlight-induced formation of dissolved gaseous Hg in lake waters", *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 2366
- [27] J. Jortner, en *Femtochemistry, Chemistry and Physics of Ultrafast Processes in Molecular Systems*, ed. M. Chergui (World Scientific, Singapore, 1996)
- [28] Z. Li, R. Zadoyan, V. A. Apkarian, and C. C. Martens, "Femtosecond many-body dynamics of caging: Experiment and simulation of I2 photodissociation-recombination in solid Ar", *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7453
- [29] C. Jeannin, M. T. Portella-Orbeli, S. Jimenez, F. Vigliotti, B. Lang, and M. Chergui, "Femtosecond dynamics of electronic 'bubble' in solid argon: Viewing the inertial response and the bath coherences", *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 51
- [30] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, M. Chergui, S. Fernandez-Alberti. "Non-adiabatic dynamics of excited Hg(3P1) in Ar matrices". *Journal of Physical Chemistry A* 107, 8225-8231, 2003
- [31] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, S. Fernández Alberti. "Dynamics of exciplex formation in rare gas media". *Chemical Physics* 362, 34-40, 2009
- [32] M. A. Collier, J. G. McCaffrey, "Luminescence spectroscopy of P-3(1) and P-3(0) state atomic mercury isolated in solid Ar, Kr, and Xe", *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 11878
- [33] M. A. Collier, J. G. McCaffrey, "A pair-potentials analysis of the emission spectroscopy of P-3(1) state atomic mercury isolated in solid Ar, Kr, and Xe", *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 11888
- [34] K. Fuke, T. Saito, and K. Kaya, "Electronic spectra of van der Waals molecules HgNe, HgAr, and HgKr in a supersonic jet", *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2591
- [35] K. Yamanouchi, J. Fukuyama, H. Horiguchi, S. Tsuchija, K. Fuke, T. Saito, and K. Kaya, "Interatomic potentials of HgXe van der Waals complex formed in supersonic jets as studied by laser induced fluorescence spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1806
- [36] M. C. Duval, O. B. D'Azy, W. H. Breckenridge, C. Jouvét, and B. Soep, "The structure of several electronic states of the Hg-Ar complex as determined by laser double resonance in a supersonic jet", *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6324
- [37] K. Yamanouchi, S. Isogai, M. Okunishi, and S. Tsuchija, "Interatomic potentials of A 30+ and B 31 states of HgHe, HgNe, and HgAr van der Waals complexes", *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 205
- [38] V.S. Batista and D.F. Coker, "Nonadiabatic molecular dynamics simulation of ultrafast pump-probe experiments on I2 in solid rare gases", *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 6923
- [39] V. S. Batista and D. F. Coker, "Nonadiabatic molecular dynamics simulation of photodissociation and geminate recombination of I2 liquid xenon", *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 4033
- [40] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, and B. Soep, en *Dynamics of Polyatomic van der Waals Complexes*, eds: N. Halberstadt, and K. C. Janda (Plenum Press, New York 1990)
- [41] J. Zúñiga, A. Bastida, A. Requena, N. Halberstadt, and J. A. Beswick, "A theoretical study of the HgAr2(3P1  $\Sigma$  1S0) vibronic spectrum", *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1007
- [42] A. Bastida, J. Zúñiga, A. Requena, N. Halberstadt, and J. A. Beswick, "Excited state dynamics in HgAr2: Statistical analysis of vibrational state distribution", *Faraday Discuss.* 97 (1994) 131
- [43] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, "Molecular-dynamics with coupling to an external bath", *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684
- [44] F. O. Ellison, J. C. Patel, "Method of Diatomics in Molecules .3. H2X + X2H (X-H,F,Cl,Br, + I)", *J. Ame. Chem. Soc.* 86 (1964) 2115
- [45] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath" *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684