

DINÁMICA ESTRUCTURAL FOTOINDUCIDA EN SÓLIDOS DE GASES NOBLES

PHOTOINDUCED STRUCTURAL DYNAMICS IN NOBLE GAS SOLIDS

A. MARTÍNEZ MESA[†] Y L. URANGA PIÑA[‡]

a) Facultad de Física, Universidad de la Habana. CP 10400, La Habana, Cuba.

aliezer@fisica.uh.cu[†], llinersy@fisica.uh.cu[‡]

[†] autor para la correspondencia.

(Recibido 11/10/2012; Aceptado 6/11/2012)

La investigación de las propiedades estructurales y la dinámica de relajación fotoinducida de matrices y clusters de gases nobles dopados ha experimentado un progreso acelerado durante las últimas dos décadas. La marcada sensibilidad de los estados electrónicos de la impureza a los cambios en su entorno permite caracterizar, con gran precisión, la evolución de los procesos dinámicos en fase condensada. Los sistemas formados por átomos de gases nobles, a bajas temperaturas, además de presentar grandes ventajas para los estudios de espectroscopía molecular, exhiben propiedades únicas, de gran interés desde el punto de vista fundamental, derivadas de la notable influencia de los efectos de delocalización cuántica sobre la dinámica del sistema. En esta contribución se brinda una panorámica de algunas de las herramientas experimentales y los métodos teóricos empleados en la actualidad en este campo, para el estudio del reordenamiento geométrico y de los mecanismos de transferencia de energía en el medio, así como algunos ejemplos ilustrativos que han contribuido, en años recientes, a moldear nuestra comprensión de estos fenómenos.

The investigation of the structural properties and the photoinduced relaxation dynamics of noble gas matrices and clusters has experienced an accelerated progress during the last two decades. The marked sensibility of the electronic states of the impurity to the modifications in the environment enables the accurate characterization of the time-evolution of the dynamical processes in condensed phase. Noble gas systems at low temperature, apart from their great advantages for molecular spectroscopy studies, exhibit unique properties from the fundamental point of view, derived from the significant influence of quantum delocalization effects on the dynamics of the system. In this review, an overview is presented of some of the experimental and theoretical tools used nowadays, in the study of the geometrical rearrangement and the mechanisms of energy transfer into the medium, as well as several illustrative examples that have contributed, in recent years, to shape our understanding of these phenomena.

PACS: Femtosecond probes of molecules in solids and of molecular solids, 82.53.Xa; Time-resolved optical spectroscopies and other ultrafast optical measurements in condensed matter, 78.47.+p; Computer simulation of molecular and particle dynamics, 83.10.Rs; Other topics in quantum fluids and solids; liquid and solid helium 67.90.+z.

I. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, el progreso en las técnicas de espectroscopía en el dominio temporal ha desencadenado un gran número de investigaciones experimentales y teóricas, dedicadas a la comprensión de procesos dinámicos básicos en sistemas moleculares. En los sistemas de láseres ultrarrápidos modernos un primer pulso electromagnético desencadena una reestructuración dinámica mientras que un segundo pulso, retardado en el tiempo, es usado para monitorear los movimientos atómicos en escalas de tiempo del orden de los femtosegundos (f_s) [1] (ver Figura 1). La energía correspondiente a cada longitud de onda del pulso láser de sondeo coincide con la diferencia de energía potencial entre los estados excitados 1 y 2 para ciertas configuraciones del sistema, representadas por R^* en este esquema. En los casos en que es posible identificar R^* con una coordenada colectiva con significado físico directo, se podrá observar la evolución dinámica de esta coordenada y conocer, con mayor profundidad, los mecanismos de reorganización y de redistribución de la energía entre los

distintos grados de libertad del sistema.

La espectroscopía de femtosegundos constituye una poderosa herramienta que permite investigar una amplia variedad de mecanismos en física, química y biología. Algunos de estos procesos aparecen resumidos en la Figura 2. Las mediciones comprueban la estructura molecular alrededor del centro ópticamente activo, mientras que la influencia del carácter macroscópico del medio (sólido, líquido, proteína) es secundaria. Como consecuencia, las fronteras tradicionales entre estas ramas del conocimiento se vuelven difusas. Las técnicas de bombeo-sonda son especialmente valiosas para el estudio de la dinámica de los estados excitados en fase condensada, asociada con las propiedades ópticas y electrónicas de estos sistemas.

El nacimiento de esta técnica experimental puede situarse alrededor de 1950, cuando fueron reportados los primeros estudios en la escala de tiempo de los microsegundos, utilizando la fotólisis inducida por destellos luminosos [3,4]. El procedimiento utilizado consistía en la generación,

por medios electrónicos, de una intensa descarga de luz que creaba radicales en la muestra. Los espectros de estos radicales eran registrados usando un segundo pulso luminoso. En estos experimentos fue posible observar algunas especies intermedias relativamente estables. La construcción del primer láser de rubí en 1960, sentó las bases para la generación, durante los años siguientes, de pulsos electromagnéticos de corta duración y gran intensidad: con anchos del orden de los nanosegundos en 1961 [5] y picosegundos en 1966 [6]. En 1987 se obtuvo, por primera vez, un pulso láser de femtosegundos (6 fs) [7]. Tras la introducción de los láseres de estado sólido de titanio-zafiro, en 1991, la generación de pulsos de femtosegundos se convirtió, cada vez más, en una herramienta estándar en los laboratorios de espectroscopía molecular [8].

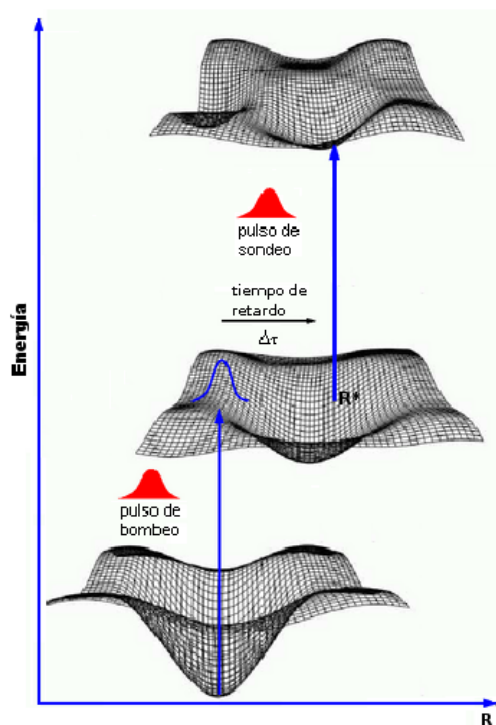


Figura 1. Representación esquemática de la técnica de bombeo-sonda. El pulso de sonda, retrasado un intervalo de tiempo $\Delta\tau$ con respecto al pulso de bombeo, promueve el paquete de ondas al estado excitado 2. La fluorescencia desde este último estado es la señal que se mide en el experimento.

Desde entonces, muchos esfuerzos han estado dirigidos al estudio de la absorción óptica en matrices de gases nobles dopadas. Esta técnica ofrece la oportunidad de obtener información espectroscópica tanto sobre la impureza como del medio circundante, a partir de la comparación entre los resultados de las mediciones en fase condensada y la espectroscopía de la molécula aislada. Debido a la debilidad de las interacciones entre la molécula y su entorno, unido a la transparencia del sólido en el rango ultravioleta del espectro electromagnético, las matrices de gases nobles son especialmente convenientes para los estudios de espectroscopía molecular. Por otra parte, los sólidos de gases nobles son obtenidos mediante deposición directa de los gases correspondientes, en condiciones criogénicas. Debido a este enfriamiento, la densidad de estados accesible a las moléculas

insertadas se reduce significativamente, minimizando la complejidad del sistema, especialmente desde el punto de vista de la modelación teórica.

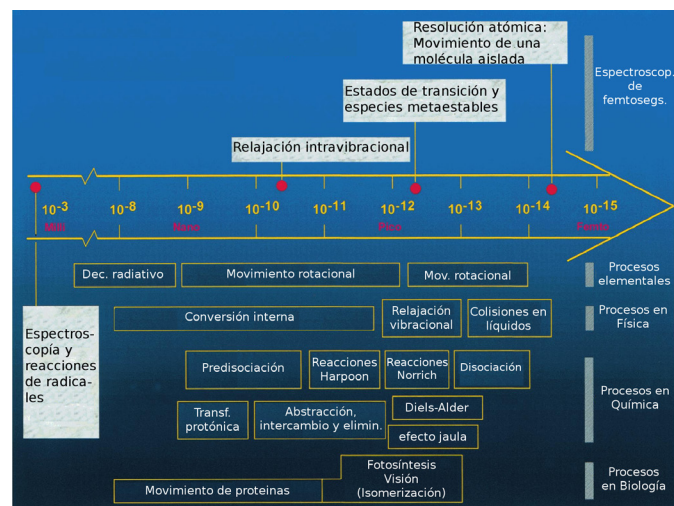


Figura 2. Escalas de tiempo características de los procesos moleculares en física, química y biología. Adaptado de la Ref. [2].

A nivel microscópico, la excitación electrónica de la impureza por el pulso luminoso causa una redistribución de la densidad electrónica de la molécula, la cual es seguida por la reorganización estructural del medio circundante. Se espera que este proceso básico esté presente en cualquier reacción química en fase condensada. La excitación de estados de Rydberg de la molécula blanco resulta particularmente interesante debido a que, durante este proceso, un electrón es promovido a un estado electrónico con número cuántico principal distinto al del estado inicial. Por lo tanto, la excitación conduce a una modificación significativa de la densidad de carga de la impureza y de su interacción con el medio circundante.

En particular, los dihalógenos (Cl_2 , Br_2 , I_2 , F_2 y ClF) en argón sólido han sido estudiados extensamente, tanto desde el punto de vista experimental como teórico [9-16,128]. En estos sistemas, los estudios en el dominio temporal han esclarecido muchos efectos interesantes como el movimiento coherente de los átomos de gas noble circundantes ante la fotoexcitación de la impureza [13,17-20], el desfasaje de las vibraciones de la molécula diatómica [17,21] o la inversión ultrarrápida del espín [12,15,22]. Adicionalmente, se han realizado experimentos de bombeo-sonda para moléculas de NO en matrices de gases nobles [23-28] y para-hidrógeno [29-34]. Muchos de estos estudios fueron realizados en matrices de argón. Sin embargo, al moverse hacia los átomos de gases nobles más ligeros o incluso al hidrógeno molecular, la dinámica inducida de la matriz exhibirá efectos cuánticos más pronunciados.

Debido a que tanto la excitación inicial como la detección involucran procesos moleculares colectivos, la modelación teórica de los experimentos en el dominio temporal es importante para la interpretación de los resultados, con el objetivo de obtener una representación detallada de los procesos

dinámicos estudiados. Sin embargo, el tratamiento teórico de la dinámica cuántica fuera del equilibrio y la interpretación teórica de las señales experimentales para fenómenos que involucran un gran número de átomos constituye un reto considerable para la física molecular contemporánea [35].

Como se desprende los ejemplos anteriores, el campo de la espectroscopía en matrices es extremadamente rico y se encuentra interrelacionado con muchos fenómenos físicos muy distintos entre sí. Las secciones siguientes centran su atención en la discusión de las propiedades estructurales y la reorganización geométrica de las matrices de gases nobles, como consecuencia de la fotoexcitación electrónica de uno de sus átomos o de una impureza. Luego de una breve presentación de los efectos de delocalización cuántica sobre las propiedades estructurales y dinámicas de los sólidos de gases nobles (Sección II) y de los fundamentos de la espectroscopía de femtosegundos (Sección III), en la Sección IV se resumen las técnicas más utilizadas para la simulación computacional de procesos dinámicos en los sólidos de gases nobles. Las secciones siguientes (V y VI) exploran diferentes representaciones cuasiclásicas de la dinámica de reordenamiento configuracional del sistema, tras la fotoexcitación de estados de Rydberg de constituyentes atómicos y moleculares o la fotodisociación de moléculas, cómo estas se relacionan con los resultados experimentales, con los obtenidos mediante la propagación de paquetes de ondas y cómo pueden ser utilizadas en la práctica para calcular la evolución temporal de las propiedades y la estructura microscópica de los sistemas cuánticos. Finalmente, el estado actual de la temática y sus perspectivas de desarrollo, inmediatas y futuras, se resumen en la Sección VII.

II. EFECTOS CUÁNTICOS

En años recientes, las técnicas basadas en la formulación en integrales de camino de la mecánica cuántica [47,48,129,130] y los métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para sistemas de muchos cuerpos, tales como el método de Hartree multiconfiguracional dependiente del tiempo (MCTDH, por sus siglas en inglés) [36-39], han experimentado un desarrollo significativo. A pesar de este progreso, las simulaciones con Dinámica Molecular constituyen aún la herramienta más utilizada para el estudio de procesos dinámicos en sólidos cuánticos [9,14, 15,19,27,34,41,42], debido al alto costo computacional de los métodos más sofisticados. La modificación del estado dinámico del sistema, de acuerdo con las leyes de la mecánica clásica, es local en las variables del espacio de fases, lo que implica un considerable ahorro en cuanto a capacidades de almacenamiento y tiempo de cálculo requeridos para integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento, comparado con la solución del problema cuántico correspondiente. No obstante, en cualquier descripción clásica, la función de onda total del sistema de muchos cuerpos es representada a través de paquetes de ondas uniparticulares que no son autofunciones del Hamiltoniano. El uso de paquetes de ondas uniparticulares trae aparejadas fluctuaciones de la energía total del sistema,

que pueden simularse a través de una temperatura adicional. Como consecuencia, la temperatura efectiva, a la que se simula el sistema clásico, debe ser mayor que la del sistema real.

Para sistemas compuestos por partículas puntuales, para temperaturas relativamente altas, la validez de la hipótesis clásica puede comprobarse a través de la longitud de onda térmica de de Broglie

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}, \quad (1)$$

donde m es la masa de las partículas. Las propiedades termodinámicas en equilibrio pueden calcularse clásicamente si se satisface la relación $\Lambda/a \ll 1$, donde $a = \rho^{-1/3}$ es la distancia promedio entre vecinos más próximos. Los valores de esta relación para distintos gases nobles a la temperatura del punto triple se muestran en la Tabla I.

Por otra parte, el parámetro de de Boer,

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sigma(m\varepsilon)^{1/2}} \quad (2)$$

donde ε representa la energía característica de la interacción interatómica, proporciona una medida cuantitativa de la importancia de los efectos cuánticos en fase condensada, para $T = 0$ K. Este parámetro evalúa la extensión de la función de onda de una partícula, teniendo en cuenta el potencial en el que se encuentra confinada. Para $\lambda \ll 1$ se puede afirmar que el sistema se comporta clásicamente, los efectos cuánticos se vuelven apreciables a medida que se incrementa el valor de λ . Los valores del parámetro de de Boer, para los distintos sistemas formados por átomos de gases nobles y de para-hidrógeno, aparecen recogidos en la Tabla I.

Mientras que los sólidos de argón y los gases nobles más pesados pueden aproximarse bien como un conjunto de osciladores armónicos clásicos entre 0 K y la temperatura del punto triple, los indicadores mostrados en la Tabla I sugieren que los efectos cuánticos son alrededor de tres veces más relevantes para los cristales de neón que para el argón sólido.

Tabla I

Indicadores del grado de delocalización cuántica (parámetro de de Boer λ y relación Λ/a , entre la longitud de onda térmica de de Broglie y el espaciado medio entre las partículas a la temperatura del punto triple T_t) para los sólidos de gases nobles y para-hidrógeno. Los valores experimentales de T_t , utilizados en el cálculo, fueron extraídos de la Ref. [40].

	$T_t(K)$	Λ/a	λ
p-H ₂	14.05	0.970	0.274
Ne	24.50	0.260	0.095
Ar	83.80	0.083	0.030
Kr	117.0	0.046	0.017
Xe	162.0	0.028	0.010

Existe una vasta literatura dedicada a los métodos de simulación de sistemas cuánticos de muchos cuerpos basados

en la implementación del formalismo de integrales de camino, incluyendo aplicaciones a sólidos, líquidos y clusters dopados [48,129,130]. Junto a estos métodos de simulación rigurosos, los cuales son aplicables estrictamente al estudio de sistemas en equilibrio, coexisten tratamientos aproximados como la introducción de una temperatura efectiva, de un potencial efectivo dependiente de la temperatura y la densidad o de paquetes de onda uniparticulares con forma gaussiana, que permiten incorporar los efectos cuánticos en simulaciones de procesos dinámicos. En la Sección IV, se delinean las características generales de las herramientas más utilizadas en la simulación de matrices y clusters de gases nobles dopados.

III. ESPECTROSCOPIA DE FEMTOSEGUNDOS

Como se mencionó en la introducción, la inserción de pequeñas concentraciones de especies moleculares distintas constituye un procedimiento útil para el estudio de las interacciones intermoleculares en fase condensada. Si la molécula incorporada es seleccionada de forma que su rango de absorción óptica no interfiere con el de las moléculas que forman el medio en que está embebida, entonces es posible acceder experimentalmente a los niveles electrónicos de la misma y obtener de esta manera información de carácter local. A pesar de que únicamente la absorción óptica de la molécula es estudiada experimentalmente, las energías de sus estados electrónicos reflejan la influencia del material en que está disuelta. Las interacciones electrostáticas o de dispersión entre la impureza y el medio circundante provocan el corrimiento de las energías de las transiciones entre niveles electrónicos con respecto a sus valores en fase gaseosa. Adicionalmente, las fuerzas ejercidas sobre la molécula huésped pueden causar cambios en su geometría, los cuales, a su vez, también modifican las energías de los estados electrónicos. Además de las posiciones de las líneas espectrales correspondientes a la absorción, sus anchos también de ven afectados por el acoplamiento entre los modos de excitación adicionales presentes en el material dopado (como los fonones de la red) y los estados electrónicos de la impureza. Luego, la medición de las energías de transición electrónicas de las moléculas embebidas proporciona información sobre la interacción con su entorno (a través de los corrimientos espectrales) y acerca de los procesos dinámicos en el sistema dopado (mediante los anchos de las líneas).

La espectroscopía tradicional está basada en la utilización de trenes de ondas electromagnéticas que pueden considerarse infinitamente largos. Estas ondas monocromáticas inducen excitaciones elementales del sistema con energías bien definidas, por lo que esta técnica se conoce también como espectroscopía en el dominio de las frecuencias. En la espectroscopía de femtosegundos, por otra parte, el campo electromagnético interacciona con la muestra durante intervalos de tiempo cortos, comparados con la escala en que ocurre el proceso que se desea estudiar. Como consecuencia de su corta duración, el pulso luminoso contiene un rango finito de frecuencias. La acción del pulso está bien localizada temporalmente, lo que

permite seguir los movimientos atómicos (cuya velocidad típica es de alrededor de 1 km/s), de manera que para registrar desplazamientos del orden de 1 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) se necesita una resolución menor que 100 fs (tiempo medio que tarda un átomo en recorrer una longitud de 1 \AA). Las técnicas de generación de pulsos láser ultrarrápidos han permitido hacer realidad la exploración directa de los procesos que ocurren en estas escalas temporal y espacial.

Para estudiar los procesos que ocurren en escalas de tiempo del orden de los femtosegundos, es necesario controlar el intervalo relativo entre los sucesos. Con este fin, los pulsos láser de bombeo y de sondeo son producidos de forma sincronizada. Posteriormente, el pulso sonda es retrasado haciéndolo recorrer un camino óptico de longitud variable. La velocidad finita de propagación de la luz se traduce en una diferencia al cabo del cual arriban ambos pulsos a la muestra. Por ejemplo, si el pulso de sondeo recorre una distancia adicional de $1 \mu\text{m}$, esto equivale a un retardo de 3.3 fs con respecto al pulso de bombeo. El esquema de la Figura 3 ilustra un diseño experimental típico de este tipo de experimentos. En éste, el primer pulso que llega a la muestra (de bombeo) fotoexcita a la impureza o al centro ópticamente activo y desencadena la reestructuración dinámica del medio alrededor de este último. El segundo pulso láser (o láser de sondeo), llega a la muestra con un retardo con respecto al primero. Este pulso induce una transición a un estado excitado superior, de forma que es posible medir la población transferida a partir de la fluorescencia desde este último estado.

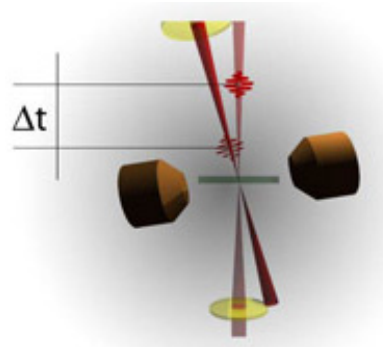


Figura 3. Esquema de un experimento de bombeo-sonda.

La fluorescencia inducida por el segundo pulso láser fue el primer método de sondeo utilizado, pero más tarde se incorporaron la espectrometría de masas y las técnicas de óptica no lineal. Actualmente coexisten un gran número de métodos de sondeo y nuevas técnicas son desarrolladas continuamente, siendo la explosión coulombiana (para la detección de los estados de transición) uno de los más novedosos [2].

En dependencia del espaciamiento entre los niveles de energía del sistema bajo estudio pueden producirse dos escenarios diferentes. Si la separación entre las energías correspondientes a los estados estacionarios del blanco molecular es mucho mayor que el rango de energía de los fotones del láser de bombeo, entonces se excitará uno sólo de estos estados (suponiendo que la frecuencia del láser está sintonizada para excitar un estado

determinado). Por el contrario, si el intervalo de energías de los fotones es mayor, en general se induce la formación de un paquete de ondas vibracional a partir de la superposición coherente de los estados estacionarios del blanco, como se ilustra en la Figura 4. La superposición de las funciones de onda estacionarias, con diferencias de fases escogidas apropiadamente, puede producir un paquete de ondas localizado en el espacio de fases. Usualmente el paquete tiene una posición y una velocidad de grupo bien definidas, dentro de la escala atómica, de forma que su movimiento es análogo al de una partícula clásica. Mientras el grado de localización del paquete, cuyo ancho típico es $\sim 0.05 \text{ \AA}$, sea al menos un orden de magnitud menor que el espacio accesible ($\sim 0.5 \text{ \AA}$ o mayor), la descripción en términos de los conceptos clásicos de posición y momentum está completamente justificada.

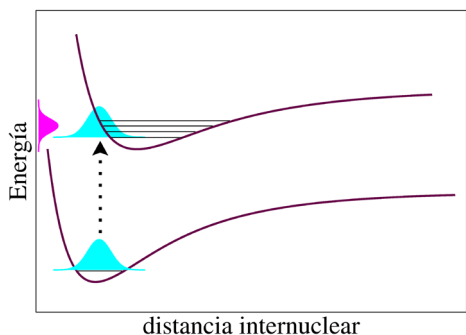


Figura 4. Formación de paquetes de ondas vibratoriales mediante la superposición de estados estacionarios.

IV. MÉTODOS DE SIMULACIÓN

Los sistemas moleculares, formados por átomos de gases nobles, en estado puro o en presencia de impurezas, han sido usados con asiduidad para la descripción y comprensión de los principios básicos de los reordenamientos configuracionales fotoinducidos en sistemas de muchos cuerpos [26,31,74,76]. Los estados de Rydberg e iónicos en sistemas moleculares se caracterizan por una distribución espacial de los orbitales electrónicos marcadamente distinta a la del estado básico. Por lo tanto, la fotoexcitación de estos estados, desde el nivel electrónico fundamental, modifica drásticamente las interacciones intermoleculares y conduce a una reestructuración significativa del medio circundante. Este proceso constituye un candidato ideal para la investigación de la respuesta dinámica del entorno a la redistribución de la densidad electrónica de una molécula.

Mientras que existen métodos de simulación bien establecidos, desarrollados a partir de la década del 60, que permiten predecir con gran exactitud el comportamiento dinámico de sistemas clásicos, el tratamiento teórico de la dinámica de sistemas cuánticos con muchos grados de libertad presenta serias dificultades. A las temperaturas criogénicas a las que se forman los sólidos de gases nobles, la descripción de los efectos de la energía de punto cero sobre la dinámica constituye uno de los retos principales. La información contenida en las mediciones obtenidas a través de experimentos de espectroscopía de femtosegundos, llevados a

cabo en estos sistemas moleculares, está directamente relacionada con el grado de coherencia en la evolución temporal del estado del sistema. Este grado de coherencia está determinado por la distribución inicial en el espacio de configuraciones, la cual depende, a su vez, de las amplitudes de punto cero que caracterizan a las vibraciones de la red.

Superficie de energía potencial. Típicamente, los acoplamientos no adiabáticos entre los estados electrónicos básico y excitados son despreciados dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Como consecuencia, los estados electrónicos están acoplados sólo mediante el pulso láser. La evolución temporal del sistema se describe por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}_{el} + \mu(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}(t), \quad (3)$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética de los núcleos atómicos, \hat{H}_{el} es el Hamiltoniano del sistema electrónico, que incluye las interacciones coulombianas entre los electrones y de éstos con los núcleos, μ es el operador momento dipolar y $\mathbf{E}(t)$ es la intensidad del campo eléctrico del láser.

La dinámica nuclear puede ser modelada tanto clásica como cuánticamente. En el tratamiento clásico, los operadores en la ecuación anterior son reemplazados por las funciones correspondientes de las coordenadas y momentos de las partículas. En ambos casos, el estado dinámico del sistema evoluciona sobre las superficies de energía potencial $U_\lambda(\mathbf{R})$, donde el subíndice λ identifica el autovalor correspondiente del Hamiltoniano electrónico \hat{H}_{el} . Cada una de las superficies de energía potencial es modelada como la superposición de interacciones entre cada par de átomos de gases nobles (Gn) y la interacción entre estos átomos y la impureza.

$$U_\lambda(\mathbf{R}) = \sum_i V_{imp-Gn}^{(\lambda)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \sum_{i \neq j} V_{Gn-Gn}(R_{ij}), \quad (4)$$

donde los índices i, j recorren todos los átomos de gases nobles. \mathbf{r} , \mathbf{R} y R_{ij} denotan, respectivamente, las coordenadas internas de la impureza, las posiciones de los átomos de gases nobles con respecto a ésta y las distancias entre estos últimos.

En la Figura 5 se ilustra la estructura global de la interacción impureza-gas noble. Las curvas de nivel corresponden al estado electrónico básico de una molécula de monóxido de nitrógeno que interactúa con un átomo de argón [49]. En el diagrama se ilustran las conocidas coordenadas de Jacobi: los vectores \mathbf{r} y \mathbf{R} , cuyos módulos coinciden con la distancia de enlace de la molécula diatómica (r) y la distancia R desde el átomo de gas noble al centro de masas de la molécula, además del ángulo α entre ambos vectores. El potencial de interacción depende débilmente de la orientación relativa entre \mathbf{r} y \mathbf{R} . Como consecuencia, la influencia de la interacción impureza-gas noble sobre las propiedades dinámicas del sistema está determinada, en primera aproximación, por el promedio isotrópico del potencial V_{imp-Gn} . En el panel inferior de la Figura 5, se representa este promedio isotrópico en el caso de una molécula de NO que interactúa con distintos átomos de gases nobles (Ne, Ar, Kr). Como se aprecia, la energía característica

de enlace impureza-gas noble varía entre 40 cm^{-1} y 110 cm^{-1} , mientras que la distancia de equilibrio del potencial $V_{\text{imp-Gn}}$ varía en el rango $3.5\text{-}4.0 \text{ \AA}$, dependiendo del elemento químico considerado. En años recientes, un considerable esfuerzo ha sido dedicado a investigar la influencia de las interacciones impureza-gas noble, evaluadas a partir de primeros principios, sobre las propiedades espectroscópicas de las matrices de gases nobles dopadas [49-54].

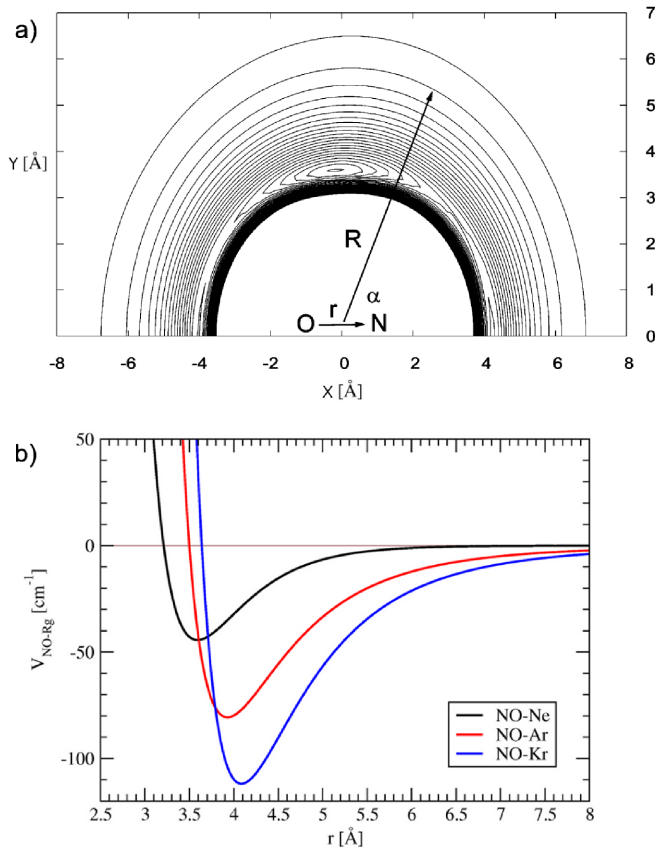


Figura 5. (a) Superficie de energía potencial correspondiente al estado electrónico básico del sistema NO-Ar (Ref. [49]). (b) Promedios isotrópicos de las interacciones NO-Rg (Rg = Ne, Ar, Kr) en el estado electrónico básico.

Los potenciales por pares $V_{\text{Gn-Gn}}$ suelen incluir de forma efectiva los efectos de muchos cuerpos sobre la energía de interacción. Las estimaciones realizadas de la corrección adicional a la superficie de energía potencial global, al tener en cuenta las contribuciones de muchos cuerpos, muestran que estos efectos no modifican apreciablemente los valores de las propiedades estructurales y energéticas calculados dentro del esquema de superposición de potenciales por pares [55-60].

Dinámica Molecular Clásica (DMC). Las ecuaciones clásicas de movimiento son resueltas usualmente dentro de la formulación de Newton, empleando el algoritmo de velocidades de Verlet [62]. Un tratamiento puramente clásico no puede reproducir los efectos cuánticos presentes en sólidos de para-H₂ o Ne [30, 33], por lo que los estudios llevados a cabo mediante la técnica de DMC a menudo incorporan el efecto de la energía de punto cero sobre las oscilaciones de los átomos del cristal a través de una temperatura efectiva T_{ef} . Las condiciones iniciales son seleccionadas aleatoriamente,

de forma que satisfagan la distribución en el espacio de fases correspondiente al ensemble canónico a la temperatura efectiva T_{ef} . Esta última se calcula igualando la distribución clásica de un oscilador anarmónico, cuya frecuencia es representativa de las frecuencias de vibración de los átomos en el sólido, a los elementos diagonales de la matriz densidad en la representación del operador de posición. Estos elementos se calculan dentro del formalismo de integrales de camino, incluyendo los diagramas de Feynmann hasta primer orden en la constante de anarmonicidad [70].

A la temperatura efectiva correspondiente, derivada dentro de la aproximación armónica de las oscilaciones de la red [43], la denotaremos CCAA (corrección cuántica dentro de la aproximación armónica). A pesar de que la hipótesis armónica ha sido ampliamente utilizada para simular los efectos de la energía de punto cero en sólidos cuánticos, es preciso notar que las contribuciones anarmónicas al potencial de interacción juegan un papel importante en la determinación de las propiedades vibracionales de, por ejemplo, el neón sólido, incluso para el estado básico [68,69]. Esta característica explica el hecho de que la temperatura efectiva ($T = 37 \text{ K}$), usada en las simulaciones previas con DMC de la dinámica de relajación de matrices de neón dopadas con NO, para reproducir las condiciones experimentales ($T = 4 \text{ K}$), se encuentra por encima del punto de fusión del cristal de neón. Este ejemplo ilustra la necesidad de emplear formas más sofisticadas de incorporar los efectos de la energía de punto cero en estos sistemas.

Las transiciones electrónicas inducidas por el pulso electromagnético son modeladas, de forma aproximada, por la sustitución instantánea de la superficie de energía potencial del estado inicial por la correspondiente al estado final. Dentro de esta aproximación, la intensidad de la transición entre dos estados λ y λ' puede escribirse

$$I_{\lambda\lambda'}(\omega) \propto |\mu_{\lambda\lambda'}|^2 \left| \int \rho_{\lambda}(\mathbf{R}) \delta(E_{\lambda'}(\mathbf{R}) - E_{\lambda}(\mathbf{R}) - \hbar\omega) d^3\mathbf{R} \right|^2, \quad (5)$$

donde ω es la frecuencia del fotón que provoca la transición y ρ_{λ} es la distribución de equilibrio del sistema nuclear.

La estructura del sistema es analizada a través de las funciones de distribución radial impureza-gas noble y entre átomos del sólido y la transformada de Fourier de las componentes de la densidad de partículas.

Las simulaciones mediante el método de Dinámica Molecular Clásica han demostrado ser una herramienta muy poderosa para la descripción de la dinámica estructural de la materia condensada. Esta técnica ha sido aplicada exitosamente para describir la dinámica fotoinducida de moléculas embebidas en sólidos [9,10] y clusters [63,64] de gases nobles o la dinámica del reordenamiento estructural inducido por la redistribución de carga en una impureza disuelta en líquidos [65], clusters [66] y sólidos [25] de gases nobles. Sin embargo, para sistemas a bajas temperaturas, su utilidad está limitada a medios donde las fluctuaciones de punto cero son despreciables con respecto a las distancias intermoleculares.

Dinámica Molecular Cuántica. El tratamiento cuántico de la dinámica de reestructuración del sólido alrededor de la impureza, tras la fotoexcitación de la misma, se realiza resolviendo numéricamente la ecuación de Schrödinger multidimensional dependiente del tiempo. El Hamiltoniano que describe la evolución temporal de la configuración del subsistema formado por los núcleos atómicos, incluye explícitamente las superficies de energía potencial correspondientes a los estados electrónicos básico (X) y excitado (A) y la intensidad del campo eléctrico $E(t)$ del pulso láser que provoca el acoplamiento

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_X(\mathbf{R}, t) \\ \Psi_A(\mathbf{R}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_X & -\mu \cdot E(t) \\ -\mu \cdot E(t) & H_A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_X(\mathbf{R}, t) \\ \Psi_A(\mathbf{R}, t) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

donde el momento dipolar μ se supone independiente de la configuración nuclear. En los resultados citados en la siguiente sección, esta ecuación de Schrödinger acoplada es utilizada para investigar la dinámica ultrarrápida de reordenamiento alrededor de una molécula de NO fotoexcitada dentro de una matriz de Ne. A diferencia de los métodos basados en simulaciones con DMC, este procedimiento permite una descripción rigurosa de los efectos de delocalización cuántica. En la práctica, la ecuación (6) se resuelve empleando la aproximación de Hartree dependiente del tiempo.

$$\Psi_\lambda(\vec{R}, t) = C(t) \prod_s \phi_\lambda^{(s)}(R_s, t). \quad (7)$$

El subíndice s identifica cada una de las coordenadas generalizadas utilizadas para especificar la configuración del sistema. La parametrización especial de la superficie de energía potencial multidimensional, introducida en la Ref. [67], permite utilizar el paquete de programas MCTDH de Heidelberg [39] para la propagación numérica.

Para comenzar la propagación, el estado inicial se prepara mediante el método de relajación [71]. El método se basa en la introducción del tiempo imaginario $\tau = it$, de forma que la ecuación de Schrödinger puede reescribirse como

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \tau)}{\partial \tau} = \sum_s \frac{\hbar^2}{2M_s} \nabla_s^2 \Psi(\mathbf{R}, \tau) - V(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}, \tau), \quad (8)$$

donde M_s es la masa reducida asociada al grado de libertad s .

Si se consideran únicamente sistemas cuyo Hamiltoniano \hat{H} no depende explícitamente del tiempo, entonces la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo imaginario puede desarrollarse en la base formada por las autofunciones $\varphi_n(\mathbf{R})$ del operador \hat{H} :

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{R}) e^{-E_n \tau / \hbar}. \quad (9)$$

La contribución de cada uno de los autoestados con energía E_n a la función de onda total decae exponencialmente, siendo el término correspondiente al estado básico el que disminuye más lentamente. Por lo tanto, se puede despreciar

la contribución de los estados excitados a la función de onda en el límite $\tau \rightarrow \infty$. Esto permite obtener la función de onda del estado básico $\Psi_0(\mathbf{R})$, resolviendo iterativamente la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo imaginario sobre la superficie de energía potencial del estado electrónico correspondiente. La función $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$ es reescalada después de cada iteración, con el objetivo de mantener constante la norma de la misma. A partir de $\Psi_0(\mathbf{R})$ se evalúan las propiedades de equilibrio del sistema.

V. FOTOEXCITACIÓN DE ESTADOS DE RYDBERG

Excitación electrónica de átomos en cristales puros. Los átomos de gases nobles forman sólidos de van der Waals, débilmente ligados, donde los constituyentes individuales retienen su carácter atómico. La primera transición electrónica en los sólidos de gases nobles se encuentra en el rango ultravioleta, por encima de 8 eV. Esta corresponde a la excitación $np^6 \rightarrow np^5(n+1)s$ de un átomo a su estado de Rydberg de menor energía, formando lo que se conoce como excitón $n=1$ de Frenkel [72,73]. Los estados de Rydberg de átomos y moléculas, correspondientes a valores pequeños del número cuántico principal, se caracterizan por radios del orbital electrónico del orden de la distancia entre vecinos más próximos en el cristal. Por lo tanto, su excitación causa una fuerte repulsión sobre los átomos vecinos, debida al solapamiento del orbital de Rydberg con las capas cerradas de las especies que rodean al centro excitado. La fuerte repulsión entre el electrón de Rydberg y las nubes electrónicas de los átomos circundantes induce un reordenamiento sustancial de la red alrededor del excitón $n=1$. Estos reordenamientos estructurales han sido estudiados intensamente utilizando electrones acelerados [74-76] y radiación sincrotrónica en el rango ultravioleta [72,77].

La espectroscopía electrónica (tanto la absorción como la fluorescencia) del sólido de neón ha sido muy estudiada [72,74-80], en particular la formación de excitones atómicos $n=1$ de Frenkel. Este último corresponde a la excitación $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$ del átomo de neón a su primer estado de Rydberg. Como consecuencia de la fuerte repulsión, a cortas distancias, entre el electrón de Rydberg y las capas cerradas de los átomos de gases nobles la banda de absorción presenta un corrimiento pronunciado hacia el azul, comparada con la línea espectral correspondiente en fase gaseosa [72, 74, 77]. La fuerte repulsión induce la relajación de la cavidad que rodea al centro de excitación hacia una nueva configuración de equilibrio, desde donde ocurre la fluorescencia. La separación significativa entre los centroides de las bandas de absorción y emisión, conocida como corrimiento de Stokes, indica que ocurre un reordenamiento a gran escala de la red en la vecindad de las especies excitadas. Los resultados experimentales permiten inferir que el mecanismo básico consiste en que los átomos circundantes son desplazados hacia afuera, de manera que se forma una cavidad alrededor del centro de excitación, fenómeno que es conocido como formación de la burbuja electrónica.

Este proceso de relajación ha sido estudiado teóricamente, utilizando tanto métodos analíticos [81,82] como a través de simulaciones basadas en procedimientos de minimización [79,83,84]. En ambos tipos de cálculos, la hipótesis principal es que la deformación tiene carácter radial. Estos cálculos predicen que la red se expande en una cantidad considerable alrededor del átomo de neón excitado: la primera capa se desplaza aproximadamente 1.0-1.2 Å, lo que corresponde a un incremento del 30-37% de su radio original. Aquellas capas conectadas con la primera a lo largo del eje cristalográfico (110) (la cuarta, la novena, ...) experimentan también importantes desplazamientos. Se ha estimado que, durante este proceso de relajación de la red, son disipados ~0.5 eV, en concordancia con los resultados de las bandas de absorción y emisión del excitón $n = 1$ [72]. Como se destacó anteriormente, el neón sólido representa un sistema modelo para investigar el papel jugado por los efectos cuánticos en los mecanismos de disipación de energía. Los efectos cuánticos en la relajación del sólido de neón excitado electrónicamente han sido investigados dentro de la aproximación de Hartree (independiente del tiempo) [84]. En este estudio, las funciones de onda correspondientes a cada uno de los átomos de Ne fueron representados mediante funciones gaussianas. Cada una de ellas contenía un parámetro variacional que fue determinado minimizando el valor medio del Hamiltoniano total. Como resultado de este procedimiento, se obtuvo un valor de ~30% para la expansión relativa de la primera capa, en lugar del 37.5% encontrado en la Ref. [83].

Debido a la magnitud de esta reorganización, el proceso de formación de una burbuja en el sólido de neón excitado electrónicamente constituye un caso ideal para el estudio de las deformaciones estructurales de gran amplitud en materia condensada. Sin embargo, hasta el momento no existen investigaciones teóricas sobre la evolución temporal de este proceso. Adicionalmente, los estudios experimentales de la dependencia temporal del proceso de relajación ultrarrápida de la red alrededor del excitón $n = 1$ en el sólido de neón puro son prácticamente imposibles, ya que la energía del excitón (~16.85 eV) es difícil de alcanzar con la tecnología actual de láseres de femtosegundos. Por otra parte, la definición de ventanas de observación para los láseres de sonda, que permitan comprobar la evolución temporal del proceso de reordenamiento, resulta problemática [27].

Un enfoque alternativo, ante las dificultades para acceder experimentalmente a información acerca de la dinámica de reestructuración del sólido, es el estudio de cristales dopados. Las características espectroscópicas (corrimientos espectrales, anchos de las bandas y corrimientos de Stokes) del primer estado de Rydberg del monóxido de nitrógeno, por ejemplo, son muy cercanas a las del excitón $n = 1$ en los sólidos puros y también pueden ser interpretadas en términos de la formación de una burbuja [85-87]. Por otra parte, las matrices de gases nobles dopadas poseen la ventaja de que se evita la complejidad adicional, presente en el sólido puro, debida a la posibilidad de transición del excitón entre los distintos centros

atómicos equivalentes, por lo que sólo tiene lugar la relajación puramente estructural.

Matrices de gases nobles dopadas con metales alcalinos. Además de representar un sistema modelo ideal para el estudio experimental y teórico de la relajación estructural debida a la excitación electrónica del cristal puro, el interés en la interacción entre átomos de metales alcalinos (Li, Na, K) y átomos de gases nobles se ha renovado debido fundamentalmente a la medición, en experimentos recientes, del índice de refracción de una onda de materia que atraviesa un medio diluido de átomos de gases nobles [89]. Adicionalmente, estos sistemas moleculares son útiles para el estudio de las interacciones de van der Waals (vdW) desde el punto de vista fundamental. Esto se debe a que, a pesar de que sólo un pequeño número de electrones está involucrado activamente en el establecimiento de estas fuerzas de interacción, los métodos modernos de cálculo *ab initio* no siempre pueden proporcionar descripciones precisas de la profundidad de los pozos de los débiles potenciales de interacción que caracterizan los estados electrónicos básicos, prediciendo incluso curvas de energía potencial puramente repulsivas. Entre otras aplicaciones, el conocimiento de las interacciones débiles de dispersión permite predecir teóricamente y asistir la síntesis de nuevas moléculas e isómeros [88].

Desde el punto de vista práctico, el comportamiento de los átomos alcalinos insertados en sólidos cuánticos, especialmente en para-hidrógeno, también tiene potenciales aplicaciones tecnológicas. Se espera que la incorporación, al hidrógeno sólido, de pequeñas concentraciones de átomos ligeros como el litio, mejore su rendimiento como combustible en la propulsión de cohetes. El espectro de absorción de matrices de para-hidrógeno dopadas con litio o sodio y la influencia de parámetros como la presión externa, la temperatura o la composición isotópica, sobre los centroides y la estructura general de las bandas, han sido investigados detalladamente tanto desde el punto de vista experimental como teórico [90-96]. Los datos recogidos en la Tabla II ilustran la dependencia, con respecto a la presión y a la concentración de impurezas, del corrimiento espectral de las energías de absorción correspondientes a la transición $Li(2p \leftarrow 2s)$, en una matriz de para-hidrógeno. El desplazamiento de las energías de transición, hacia las regiones más (bajas presiones) o menos (altas presiones) energéticas del espectro, es una magnitud macroscópica que refleja la variación de la separación energética entre los potenciales de interacción correspondientes a los estados electrónicos básico y excitado, como consecuencia de la disminución de las distancias relativas entre las partículas.

Por otra parte, estudios similares de la dinámica de relajación de matrices de argón dopadas con Li [97], después de la excitación de la impureza a su primer estado de Rydberg, se han llevado a cabo utilizando la CCAA para calcular la temperatura efectiva a la que se realizaron las simulaciones clásicas. En este caso, el análisis teórico de la fotoexcitación del metal alcalino y la reorganización posterior del medio

circundante permitió correlacionar las características de las superficies de energía potencial disponibles para este sistema con observables específicos que pueden ser comparados directamente con datos experimentales. Se calculó la banda de absorción, utilizando el principio de Franck-Condon, para tres representaciones diferentes de la interacción LiAr. Se observó que la influencia de la matriz reduce la energía de transición en alrededor de 0.3 eV respecto al valor correspondiente en fase gaseosa, mientras que, si no se considera la barrera energética intermedia característica del potencial LiAr en el primer estado de Rydberg, se obtiene un corrimiento adicional de 0.1 eV. Esta diferencia muestra que los espectros de absorción y emisión de átomos alcalinos inmersos en sólidos de gases nobles pueden ser utilizados como herramienta para comprobar la topología de los potenciales interatómicos en estados excitados.

Tabla II

Corrimiento espectral de la energía de absorción correspondiente a la transición $\text{Li}(2p \leftarrow 2s)$ en una matriz de para-hidrógeno, en función de la presión P y el número N_{Li} de impurezas por sitio [95]. Las energías están expresadas en eV.

P (GPa)	$N_{\text{Li}} = 1$	$N_{\text{Li}} = 2$	$N_{\text{Li}} = 3$	$N_{\text{Li}} = 4$
0.02	0.15	0.14	0.13	0.13
0.10	0.20	0.19	0.19	0.18
1.20	0.24	0.27	0.29	0.30
2.40	0.14	0.20	0.25	0.29

La respuesta dinámica del cristal a la excitación electrónica de la impureza muestra comportamientos diferentes de cada una de las capas en las inmediaciones del centro de absorción. Mientras que la primera esfera de coordinación se contrae y la cuarta se expande, como consecuencia de las características principales de la energía potencial LiAr, la segunda y tercera capas ilustran la dependencia de la propagación de la perturbación con respecto a la dirección cristalográfica. Esta dinámica inicial muestra también una fuerte dependencia con respecto al potencial de interacción impureza-gas noble empleado, por lo que este último también puede ser analizado mediante las técnicas modernas de espectroscopía de femtosegundos. Transcurridos alrededor de 0.5 ps este movimiento da lugar a un patrón de oscilaciones complejo alrededor de las nuevas posiciones de equilibrio. Los valores de estos radios indican que una reorganización significativa de la red tiene lugar después de la fotoexcitación.

La posibilidad de emplear las mediciones realizadas en fase condensada, para estudiar las interacciones entre los metales alcalinos y los átomos de gases nobles, puede ilustrarse a partir de los resultados de experimentos llevados a cabo recientemente en matrices de argón y kriptón dopadas con sodio [98]. En la Figura 6, se muestran las bandas de absorción obtenidas experimentalmente (para la transición entre los estados electrónicos $2s$ y $2p$ del átomo alcalino) y las calculadas a través de simulaciones computacionales. Las simulaciones fueron llevadas a cabo considerando tres tipos de sitios para la inserción de los átomos de sodio en la matriz, clasificados de acuerdo a la disposición geométrica de los átomos de gases nobles alrededor de la impureza: Sv (cubo-octaedro), Tv

(tetraedro) y Hv (octaedro). Resulta evidente que los resultados teóricos no pueden reproducir las energías de absorción obtenidas en el experimento. Sin embargo, las técnicas de simulación permiten modificar artificialmente la interacción impureza-gas noble hasta lograr reproducir cualitativamente los espectros medidos. De esta forma, la combinación de las observaciones experimentales y los métodos de simulación computacional permiten describir cómo se modifican las interacciones entre estos elementos en el sólido, con respecto a la fase gaseosa.

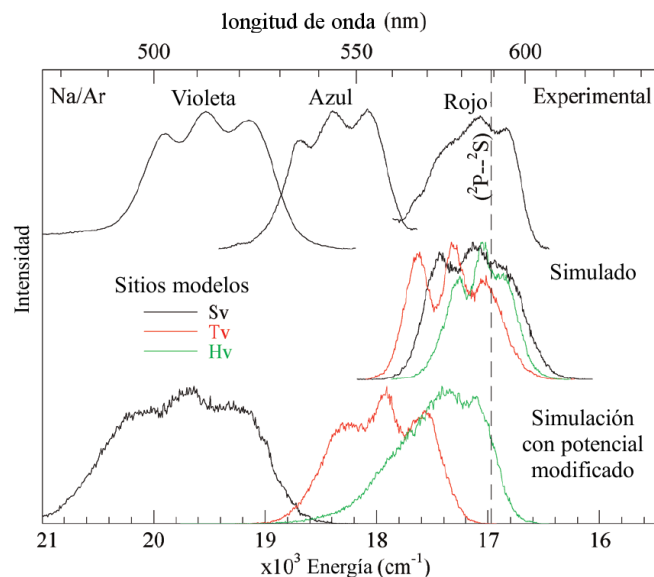


Figura 6. Comparación entre el espectro de absorción medido para la transición $\text{Na}(2p \leftarrow 2s)$ en matrices de argón (panel superior). El panel intermedio indica los resultados correspondientes a simulaciones con DMC utilizando los potenciales de interacción Na-Ar en fase gaseosa. En el panel inferior se representan las bandas de absorción calculadas con el potencial modificado. Adaptado de la Ref. [98].

Matrices de gases nobles dopadas con monóxido de nitrógeno. La combinación de las técnicas de aislamiento matricial y de espectroscopía de femtosegundos ha sido utilizada exitosamente, durante las últimas dos décadas, para acceder a información novedosa, tanto en el dominio temporal como en el de las frecuencias, de una enorme variedad de especies moleculares [99-113]. Dentro de la amplia variedad de los posibles blancos moleculares, el primer estado de Rydberg ($A^2\Sigma^+$ del monóxido de nitrógeno (NO)) resulta propicio para los experimentos de espectroscopía de femtosegundos [8-14]. Adicionalmente, la investigación de las propiedades dinámicas de moléculas de monóxido de nitrógeno embebidas en matrices de gases nobles puede proporcionar una mejor comprensión de su interacción con ambientes biológicos. Este hecho reviste especial importancia, como consecuencia del papel jugado por esta molécula en el metabolismo de las plantas [114] y sus múltiples aplicaciones relacionadas con la salud humana. Por otra parte, la dinámica de relajación de matrices de gases nobles dopadas con NO, a partir de la excitación óptica del primer estado de Rydberg de la molécula, es similar al caso de la creación del excitón $n=1$ de Frenkel en el cristal puro, por lo que también se conoce como formación de una microcavidad o burbuja electrónica. La reorganización de los núcleos atómicos

es acompañada por una cascada de eventos de relajación no radiativos, que ocurren en una escala de tiempo mucho menor (~ 2 ps) que el decaimiento del estado de Rydberg hacia el estado básico o los estados de valencia (~ 200 ns). Por lo tanto, estas últimas transiciones electrónicas tienen lugar desde la nueva configuración de equilibrio del sistema nuclear.

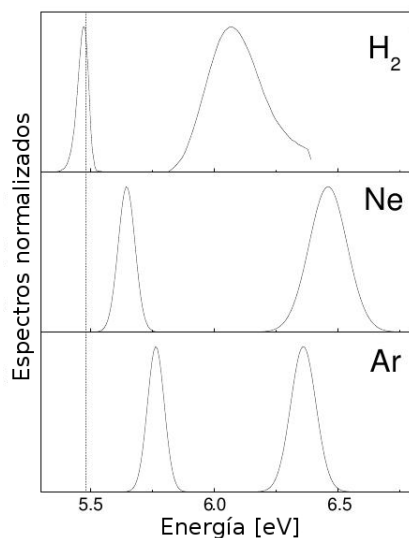


Figura 7. Bandas de absorción ($A \leftarrow X$) y emisión ($X \leftarrow A$) para las matrices de para-hidrógeno, neón y argón, dopadas con NO. La línea vertical indica la energía de la transición entre ambos estados para el NO en fase gaseosa.

En la Figura 7 están representadas las bandas de absorción y emisión, obtenidas experimentalmente, correspondientes a las transiciones entre los estados electrónico básico (X) y primero de Rydberg (A) de la molécula de NO en matrices de para-hidrógeno, neón y argón. A primera vista resalta el hecho de que, en los tres casos, las bandas de absorción están desplazadas hacia el azul (son más energéticas) comparadas con la energía de excitación del NO en fase gaseosa (indicada en la Figura 7 por la línea vertical). Esto refleja la relación mencionada entre las dimensiones del orbital del electrón de Rydberg del NO y el radio de la primera esfera de coordinación, como consecuencia de la cual este electrón ejerce una fuerte repulsión electrostática sobre la primera capa. El segundo aspecto relevante es que mientras las bandas de emisión (ubicadas a la izquierda en el gráfico) de las matrices de Ne y Ar están desplazadas hacia el azul, la del sólido de para-hidrógeno está ligeramente desplazada hacia el rojo (es menos energética) con respecto a su valor para el NO en la fase gaseosa. Esto indica que en los casos de los sólidos de Ne y de Ar, la molécula dopante todavía se encuentra comprimida por los átomos de gases nobles de la primera capa cuando ocurre la fluorescencia, puesto que el resto del cristal ofrece resistencia a la expansión adicional de los vecinos más próximos a la impureza. En la nueva posición de equilibrio, correspondiente al estado excitado, todavía existe una interacción repulsiva entre la molécula y los átomos que la rodean. En el caso del para-hidrógeno, la cavidad es tan grande en la nueva configuración de equilibrio, que no existe prácticamente interacción entre la molécula y su entorno. Esto es consecuencia de la menor rigidez del cristal de para- H_2 , comparado con el de Ne y el de Ar. La matriz de Ne presenta

el mayor corrimiento de Stokes, lo que indica que para este sistema es mayor la magnitud de la reestructuración inducida por la fotoexcitación de la impureza.

Los espectros de absorción y emisión y la dinámica de relajación de matrices de gases nobles dopadas, a partir de la excitación electrónica de una impureza de NO a su primer estado de Rydberg, ha sido investigada a través de simulaciones con DMC, en las cuales se incorpora el efecto de la delocalización cuántica de las partículas a través de la CCAA [25,27,28,31,49,115,116]. Los resultados de estos estudios muestran que la reestructuración de cada uno de los sólidos de gases nobles está caracterizada por una expansión inicial de la capa formada por los vecinos más próximos a la molécula excitada, durante un intervalo de tiempo que varía en el rango 0.2-1.0 ps, seguida por oscilaciones de baja frecuencia fuertemente amortiguadas (como se muestra en la Figura 8). De acuerdo con estas simulaciones clásicas, el incremento relativo de las dimensiones de la burbuja electrónica es de alrededor de un 27% para el cristal de neón, mientras que para el resto de los sólidos esta variación corresponde, aproximadamente, al 8.4% (Ar), 5.7% (Kr) y 5% (Xe) del valor inicial del radio de la cavidad [116]. Para las matrices de argón y kriptón dopadas con NO, también se ha llevado a cabo el análisis de la densidad de estados vibracionales, a partir del cual se han identificado los modos dominantes en el mecanismo de relajación [25].

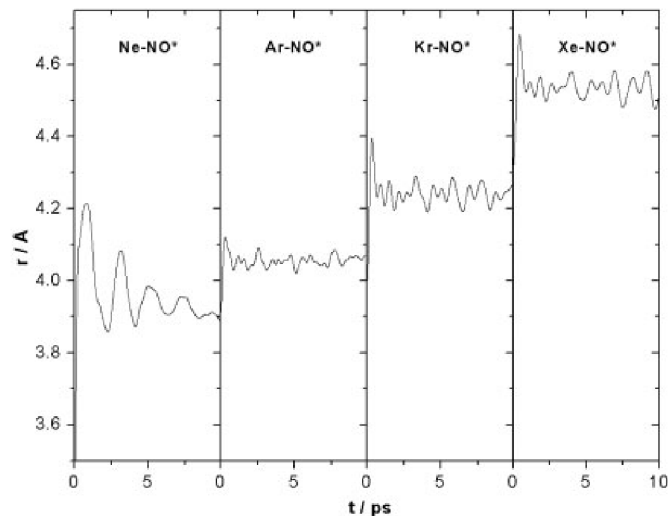


Figura 8. Evolución temporal del radio de la primera capa de vecinos de la impureza, a partir de la fotoexcitación del NO a su primer estado de Rydberg. Tomado de la Ref. [116].

A pesar de no obtenerse una correspondencia cuantitativa entre los resultados de las simulaciones con DMC y de los experimentos de espectroscopía de femtosegundos y estacionaria, estos trabajos permitieron mejorar la comprensión acerca de cuáles parámetros físicos determinan la respuesta estructural del sólido a la excitación electrónica de la impureza. En particular, fue posible dilucidar por qué la reorganización del sólido de neón ocurre más lentamente, comparada con el cristal de argón, a pesar de constituir un medio más ligero. Este hecho es consecuencia del mayor alcance, comparado con las distancias internucleares en el sólido de Ne, de la interacción repulsiva NO-Ne correspondiente al estado electrónico

excitado de la molécula diatómica. Tras la fotoexcitación, como resultado de su interacción con el electrón en el orbital de Rydberg, las tres primeras capas alrededor de la impureza son puestas en movimiento. El desplazamiento de estas primeras tres capas activa la transferencia de energía hacia el resto de los grados de libertad del sistema, lo que retrasa la expansión.

Las discrepancias entre los valores de las magnitudes calculadas y los datos experimentales reportados son más significativas en el caso de las matrices de neón, como consecuencia de la mayor influencia de la energía de punto cero sobre las propiedades estructurales y dinámicas de este sistema. Estudios posteriores han demostrado que la representación de los efectos de delocalización cuántica, a partir de la extensión de la CCAA al caso de potenciales anarmónicos, conduce a una mejor correspondencia entre los resultados de las simulaciones y las mediciones experimentales llevadas a cabo en matrices de neón dopadas con NO, como es el caso de los anchos de las bandas espectrales [42]. Adicionalmente, el análisis de las componentes de Fourier de la densidad de partículas revela que la corrección cuántica basada en la aproximación armónica de las oscilaciones de la red, no es capaz de reproducir la estructura del sólido de neón. Por otra parte, la respuesta dinámica del medio a la redistribución de la densidad electrónica en el soluto muestra una marcada dependencia de la estructura cristalográfica de la red, para cualquiera de los modelos utilizados con el objetivo de incorporar el efecto de las vibraciones de punto cero.

El papel notable jugado por los efectos cuánticos en este sistema, ha motivado el desarrollo de un modelo cuántico para describir la respuesta ultrarrápida de la matriz de neón [67]. El modelo describe el movimiento de aproximadamente 4000 átomos, cuyo desplazamiento está restringido a la dirección radial. Esta restricción se introduce sobre la base de la débil anisotropía de la interacción NO-Ne en el estado excitado. El Hamiltoniano resultante tiene 80 dimensiones y fue utilizado en la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo dentro de la aproximación de Hartree, como se describe en la Sección IV. La propagación numérica del paquete de ondas multidimensional permite analizar tanto las deformaciones estáticas del sólido dopado como su respuesta dinámica a la fotoexcitación del NO.

Los desplazamientos radiales de los átomos de Ne que rodean la impureza, obtenidos a través del método de relajación y representados en la Figura 9, permiten cuantificar el efecto de la presencia de la impureza en el sólido. Se observa que este desplazamiento no es una función monótona de la distancia al origen de coordenadas, sino que presenta saltos bruscos o valores pronunciados de esta magnitud para algunas capas que no son contiguas (1, 4, 9b, ...). Este hecho se explica de la forma siguiente: la primera capa muestra el desplazamiento más importante con respecto a su valor en la matriz pura, de alrededor de 0.26 a.u. (4.5 % de su valor inicial), debido a que la componente repulsiva del potencial de interacción NO-Ne es dominante a la distancia a la que se encuentra esta primera

capa en el sólido de neón puro. A la distancia a la que se encuentra la segunda capa en el cristal (que es de alrededor de 8.13 a.u.), el potencial del NO-Ne es pequeño, pero atractivo, por lo que provoca una débil contracción de la misma. Para la tercera capa y todas las capas posteriores, la interacción NO-Ne es despreciable y los desplazamientos que ocurren se deben al movimiento de los átomos de Ne vecinos. Este fenómeno se vuelve especialmente importante para la cuarta capa: los átomos que la integran se encuentran a la menor distancia, la distancia de vecinos próximos, de los átomos de la primera capa. Luego, los átomos de la cuarta capa son desviados de su posición inicial (1.3 %) como consecuencia del desplazamiento de los átomos de la primera capa. De esta forma, cada uno de los átomos de la primera capa define una línea geométrica que parte de la impureza, sobre la cual los átomos de Ne se encuentran ubicados a la distancia de vecinos más próximos. La perturbación se propaga preferencialmente a lo largo de estas direcciones.

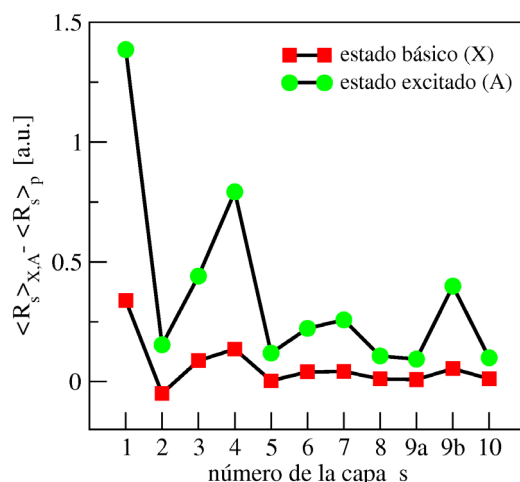


Figura 9. Valores medios R_s de los desplazamientos de las capas (con respecto a las posiciones de los átomos en el cristal puro), causados por la presencia de la impureza de NO en un sitio sustitucional de la matriz. Los cuadrados corresponden a cuando la impureza se encuentra en el estado básico y los círculos a cuando ésta se encuentra en su primer estado de Rydberg.

Para las capas donde sólo un subconjunto de átomos cae en estos ejes privilegiados, el desplazamiento de éstos es tratado de manera independiente al de la subcapa que no está conectada con estos ejes. Esto permite tomar en cuenta las grandes diferencias en los desplazamientos radiales colectivos debido a la presencia de la impureza. La importancia de este efecto estructural se visualiza claramente en la Figura 9, para las capas $s = 9a$ y $s = 9b$. Ambas tienen la misma distancia radial promedio en la matriz pura, mientras que, cuando la impureza está presente, sus desplazamientos relativos son notablemente diferentes. Los átomos de la capa 9b caen a lo largo de los ejes privilegiados y son desplazados, ante la presencia de la impureza, 0.05 a.u. con respecto a su posición en la matriz pura, mientras que los de la capa 9a permanecen prácticamente inafectados. Los desplazamientos medios de los átomos de Ne alrededor de la impureza, cuando ésta se encuentra en el estado excitado NO(A), confirman que la deformación principal ocurre para los átomos que yacen a lo

largo de los ejes cristalográficos (110).

A pesar de la reducción de la dimensionalidad, el modelo descrito permite no sólo realizar un tratamiento puramente cuántico, sino también incluir parámetros del pulso realistas. Se demostró que la dinámica presenta una fuerte dependencia de la duración temporal del pulso de excitación. Para el proceso dinámico se encontró que, en analogía con los resultados clásicos, la dinámica cuántica es un complejo proceso colectivo que involucra muchos átomos de la matriz, donde ocurre la propagación de la perturbación, a lo largo de la dirección cristalográfica definida por los primeros vecinos de la impureza, con las características de una onda de choque. Los átomos ubicados desfavorablemente con respecto a este eje cristalográfico, incluso si se encuentran próximos al centro de la impureza, permanecen prácticamente sin afectación y forman un “baño” hacia donde se disipa la energía. La propagación supersónica de la perturbación, fundamentalmente a lo largo del eje cristalográfico privilegiado, y la existencia de un “baño” hacia donde la energía es disipada, constituyen los mecanismos fundamentales de redistribución de la energía depositada por el láser entre los distintos grados de libertad del sólido. Ambos procesos están caracterizados por valores marcadamente distintos de la potencia disipada: $\sim 9.7 \text{ cm}^{-1}/\text{fs}$ y $\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}/\text{fs}$, respectivamente.

Uno de los efectos dinámicos principales es la expansión de la cavidad formada por los átomos que circundan a la impureza en una escala de tiempo ultrarrápida de alrededor de 150 fs. Como los anchos de los pulsos utilizados en los experimentos son del mismo orden que la escala de tiempo del proceso dinámico, el proceso de bombeo no puede considerarse instantáneo. Esta circunstancia da lugar a la interferencia entre los paquetes de onda promovidos al estado excitado bajo la influencia del láser en instantes de tiempo distintos, situación que sólo puede ser descrita correctamente dentro del marco de la mecánica cuántica. Como consecuencia, el tratamiento cuántico permitió no sólo evaluar el efecto de la duración de los pulsos electromagnéticos, sino también usar los parámetros exactos del experimento para simular las señales de bombeo-sonda. Esta circunstancia permitió llevar a cabo, por primera vez, la comparación de los observables calculados con las señales determinadas directamente en el experimento (espectros de absorción dinámica), en lugar de realizar la comparación con magnitudes inferidas a partir de estas mediciones. Las señales simuladas se corresponden cualitativamente con los resultados experimentales (Figura 10), mostrando claramente la formación ultrarrápida de la burbuja, su contracción alrededor de 1 ps después de la fotoexcitación y su dinámica de relajación subsecuente debido al acoplamiento con otras capas.

La Figura 10 refleja una característica fundamental de la espectroscopía de bombeo-sonda: cada longitud de onda λ del pulso de sondeo define ciertas configuraciones geométricas R_i^* , de los átomos de la matriz, para las cuales la frecuencia del pulso láser satisface la condición de resonancia con la diferencia de energías entre los estados inicial y final. Estos son los llamados puntos dinámicos de Franck-Condon. Cuando

el paquete de ondas pasa por estos puntos, la transición hacia estados de energía superiores es favorecida y la señal medida, que es proporcional a la población de los estados que se excitan con el pulso, se incrementa apreciablemente. Como el ancho temporal del pulso es finito, esta señal se distribuye a lo largo del intervalo temporal del pulso. Esto permite establecer una correspondencia entre el movimiento del paquete de ondas asociado a la primera capa con una señal que se puede detectar experimentalmente.

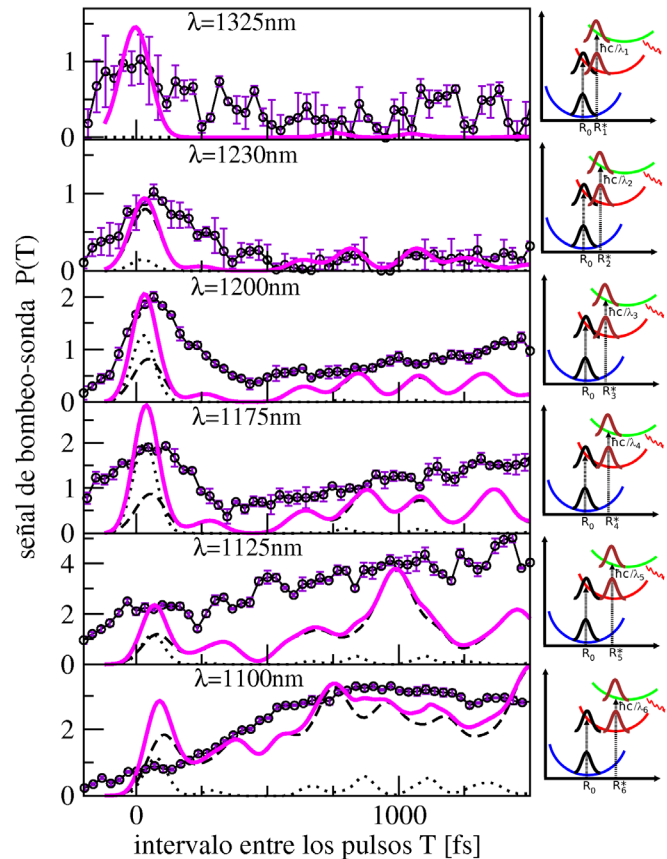


Figura 10. Espectros de absorción dinámica $P(T)$ (líneas continuas), en función del tiempo de retardo T entre los pulsos de bombeo y sonda. Las líneas discontinuas y punteadas representan las contribuciones debidas a las transiciones a los estados electrónicos C y D, respectivamente. Los círculos con barras de errores indican los valores experimentales (Ref. [26]). A la derecha se ilustran las configuraciones para las cuales el pulso de sondeo induce la transiciones $A \rightarrow C$ o $A \rightarrow D$.

La principal diferencia de las simulaciones llevadas a cabo a través de la propagación de paquetes de ondas, con respecto a las señales medidas, es que los resultados teóricos muestran un perfil mucho más estructurado. Este comportamiento es consecuencia de la utilización de la aproximación de Hartree dependiente del tiempo, como han demostrado estudios más recientes que incorporan explícitamente las correlaciones dinámicas entre los distintos grados de libertad del sistema [117]. La inclusión de estas correlaciones conduce al suavizamiento de los espectros simulados, mejorando la correspondencia con los resultados experimentales. La aproximación radial inherente al tratamiento descrito, sin embargo, no conduce a desviaciones significativas de los principales observables calculados, con respecto a la

solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo teniendo en cuenta todos los grados de libertad del sistema [118].

VI. FOTODISOCIACIÓN Y RECOMBINACIÓN DE DIHALÓGENOS

La fotodisociación de moléculas simples, embebidas en matrices de gases nobles, constituye uno de los ejemplos paradigmáticos de fenómenos donde la presencia del entorno puede influir críticamente sobre el resultado del proceso. En este sentido, el comportamiento dinámico de moléculas diatómicas formadas por halógenos y su respuesta a la fotoexcitación, han sido objeto de estudio por parte de numerosos grupos de investigación [9-16,119-123,128].

Consideremos una molécula diatómica que pasa, como consecuencia de la absorción de un fotón, a un estado electrónico excitado donde la energía potencial de interacción es repulsiva para todas las posibles distancias entre ambos núcleos. En fase gaseosa, semejante proceso conduce inevitablemente a la disociación de la molécula. Sin embargo, si la molécula se inserta dentro de un sólido, el mecanismo de fotodisociación depende sensiblemente de la energía de la barrera de potencial que crean los átomos alrededor de la impureza. Esta barrera de potencial restringe, al menos temporalmente, el movimiento de la molécula a la cavidad que forman los átomos del sólido correspondientes a la primera capa de vecinos próximos. Este fenómeno se conoce como efecto jaula y es el responsable de la riqueza fenomenológica del proceso de fotodisociación en fase condensada, relacionada con las distintas alternativas para atravesar la barrera. A continuación nos centraremos en dos de los fenómenos (la recombinación y la fotodisociación retardada), que tienen lugar tras la fotoexcitación de la molécula a un estado disociativo, como consecuencia del efecto jaula.

Para cada uno de los fotofragmentos, las zonas ocupadas por los núcleos de los átomos de la capa de vecinos próximos constituyen barreras de potencial infinitas. Sin embargo, las regiones intermedias entre dos de estos átomos corresponden a barreras de potencial de altura finita. Las zonas donde la barrera de potencial es menor que la energía cinética del fotofragmento se consideran como *ventanas* de la jaula, mientras que el resto de las zonas de la capa se consideran como las *paredes* de la jaula. En los sólidos de gases nobles, las ventanas de la jaula existen sólo para el fotofragmento “más pequeño”, donde el tamaño efectivo de estos productos de la disociación está determinado por el potencial de interacción del fragmento con los átomos de gases nobles. Incluso en el caso de los halógenos más pequeños, estas ventanas constituyen una fracción muy pequeña del área total de la primera esfera de coordinación. La fotodisociación retardada es el proceso en el cual el fotofragmento abre su propia ventana a través de la transferencia de momentum lineal a los átomos de la primera capa y la deformación de la estructura de la jaula. El fragmento debe transferirle suficiente energía a los átomos que forman la jaula para abrir la ventana. En otras palabras, el átomo de halógeno

debe ceder suficiente energía para modificar apreciablemente la configuración de la primera capa y con esto disminuir la barrera de potencial de la jaula, conservando al mismo tiempo energía cinética suficiente para atravesarla. Es evidente que este proceso requiere un alto grado de sincronización entre las colisiones y las correlaciones de los movimientos atómicos. Típicamente, este proceso es mucho más lento que la fotodisociación de la molécula en fase gaseosa. La estrecha interrelación existente entre el movimiento intramolecular con respecto a la dinámica de reorganización del medio circundante, ha estimulado un número significativo de estudios acerca de las propiedades fundamentales de los procesos de decoherencia en un sistema cuántico (la molécula diatómica) como consecuencia de la interacción con un cuerpo “macroscópico” (el entorno cristalino) [17,124-127]. Los resultados de estos estudios han facilitado la comprensión del fenómeno de decoherencia en sistemas multidimensionales y han abierto nuevas perspectivas al control coherente de estos fenómenos.

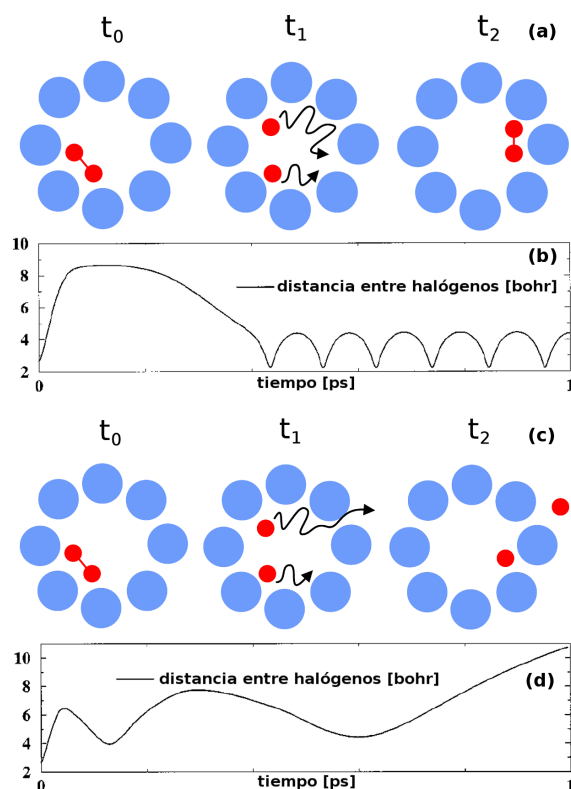


Figura 11. Representación esquemática del mecanismo y variación temporal de la distancia entre los halógenos en los procesos de recombinación (paneles (a) y (b)) y fotodisociación retardada (paneles (c) y (d)).

Por otra parte, el proceso de recombinación por efecto jaula es el resultado más probable en los estudios de fotodisociación en matrices de gases nobles, cuando se utilizan fuentes de luz estándares (láseres de ArF de energía $\hbar\omega = 6.5 \text{ eV}$). Esto ocurre porque para la mayoría de los fotofragmentos, la altura de la barrera de la jaula es mayor que 2 eV , y las energías de enlace moleculares son típicamente del orden de $2 - 4 \text{ eV}$. Adicionalmente, si la energía en exceso no es suficiente para provocar la fotodisociación inmediata de la molécula, para los fotofragmentos de masa comparable con la de los átomos de la matriz, rápidamente comienzan a ocurrir transferencias de

momentum y disipación de la energía en el medio, de forma que usualmente no ocurre la fotodisociación retardada y los fragmentos se recombinan finalmente.

En la Figura 11 se observan los esquemas de estos dos procesos (paneles (a) y (c)), donde, en dependencia de la cantidad de energía que se le entregue a la molécula diatómica ésta se disociará y uno de los fragmentos logrará atravesar la barrera de potencial de la jaula (a) o, de lo contrario, ocurrirá eventualmente la recombinación de los fragmentos dentro de la cavidad. En los paneles (b) y (d) se muestran los comportamientos de las distancias entre los halógenos correspondientes a los procesos (a) y (c) respectivamente. Los datos corresponden al proceso de fotoexcitación de una molécula F_2 en argón sólido [14]. En el panel (b) se observa claramente que la molécula llega a disociarse y producto de las colisiones con los átomos de la jaula, los fragmentos ceden su energía en exceso y se recombinan. El patrón oscilatorio de la distancia entre los halógenos se restablece al cabo de alrededor de 0.4 ps después de la fotoexcitación. En el panel (d) se muestra el caso de fotodisociación retardada, donde uno de los fragmentos se mantiene dentro de la jaula un tiempo relativamente largo efectuando colisiones con los átomos de la jaula y luego logra crear una ventana y atravesar la barrera entre dos átomos de la capa. La disociación completa tiene lugar transcurridos alrededor de 0.8 ps .

VII. CONCLUSIONES

El estudio de la dinámica del reordenamiento geométrico de las matrices de gases nobles dopadas con impurezas atómicas y moleculares ha adquirido, a lo largo de las dos últimas décadas, una sólida posición como herramienta para la investigación de las propiedades estructurales y dinámicas de los sistemas moleculares. Los ejemplos citados ilustran las contribuciones realizadas por este tipo de investigaciones al conocimiento de las características fundamentales de los procesos moleculares que ocurren en fase condensada. A pesar de su relativa madurez, las posibilidades ofrecidas por este campo no están agotadas y continuamente se abren nuevos horizontes para la exploración de los procesos dinámicos a escala atómica y molecular, a partir de la correlación existente entre la evolución dinámica del entorno y el estado de la molécula objeto de estudio. Estas perspectivas están relacionadas con el desarrollo de las técnicas de espectroscopía ultrarrápida, fundamentalmente la extensión a nuevas escalas temporales (attosegundos) y energéticas (a partir de la incorporación, a la espectroscopía en el dominio temporal, de otras regiones del espectro electromagnético, como los rayos X). En este sentido, puede preverse que el análisis de la relajación estructural fotoinducida jugará, en los años venideros, un papel fundamental en la investigación de la dinámica de los procesos no adiabáticos, los efectos de coherencia cuántica que se derivan de la creación de paquetes de ondas vibracionales por pulsos de duración temporal finita, entre otros fenómenos.

Por otra parte, es importante resaltar que en este campo existe

una compenetración ejemplar entre la teoría y el experimento. De forma concatenada, los hallazgos experimentales han sentado las bases para el desarrollo de las herramientas de modelación teórica. Éstas, a su vez, han permitido analizar la información experimental de forma que de ella se derive una comprensión profunda de los mecanismos microscópicos que determinan la evolución dinámica de los fenómenos a esta escala. La modelación teórica juega un papel importante en la evaluación de la influencia de las interacciones intermoleculares sobre la evolución temporal de los procesos dinámicos, y en la traducción de las mediciones llevadas a cabo en estos sistemas en una representación explícita del movimiento nuclear.

Los métodos teóricos empleados para la simulación computacional de estos sistemas físicos han evolucionado hasta volverse tan sofisticados, que es posible, actualmente, realizar la comparación directa de los resultados obtenidos por esta vía con los datos experimentales. Este nivel de precisión, alcanzable desde hace varias décadas por los métodos de simulación para sistemas clásicos, era desconocido hasta el momento para los sistemas moleculares con efectos cuánticos pronunciados. En particular, el tratamiento cuántico de la dinámica de relajación de matrices de neón dopadas con monóxido de nitrógeno, a partir de la fotoexcitación del primer estado de Rydberg de la impureza, constituye el primer estudio reportado en la literatura donde se resuelve explícitamente la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para encontrar la evolución temporal de la función de onda de muchos cuerpos de un sistema molecular en fase condensada, utilizando una descripción realista de las interacciones intermoleculares. Los escasos estudios previos sobre la dinámica cuántica de sistemas moleculares con varias decenas de grados de libertad utilizaban potenciales de interacción bastante simplificados. Se espera que el modelo propuesto, así como los resultados obtenidos en esta investigación, generen desarrollos ulteriores en áreas afines, relacionadas con la simulación computacional de sistemas cuánticos en fase condensada.

-
- [1] M. M. Martin, J. T. Hynes (eds.), *Femtochemistry and Femtobiology*, 1ra Ed. (Elsevier B. V., Amsterdam, 2004).
 - [2] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).
 - [3] R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **164**, 658 (1949).
 - [4] M. Eigen, *Discuss. Faraday Soc.* **17**, 194 (1954).
 - [5] F. J. McClung, R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.* **33**, 828 (1962).
 - [6] A. J. De Maria, D. A. Stetser, H. Heynau, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 174 (1966).
 - [7] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank, *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987).
 - [8] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991).
 - [9] V. A. Apkarian, N. Schwentner, *Chem. Rev.* **99**, 1481 (1999).
 - [10] P. Jungwirth, R. B. Gerber, *Chem. Rev.* **99**, 1583 (1999).
 - [11] A. Accardi, A. Borowski, O. Kühn, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7491 (2009).
 - [12] M. Bargheer, A. Cohen, R. B. Gerber, M. Gühr,

- M. V. Korolkov, J. Manz, M. Y. Niv, M. Schröder, N. Schwentner, *J. Phys. Chem. A* **111**, 9573 (2007).
- [13] H. Eshet, M. A. Ratner, R. B. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **431**, 199 (2006).
- [14] M. Y. Niv, M. Bargheer, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **113**, 6660 (2000).
- [15] M. Bargheer, M. Y. Niv, R. B. Gerber, N. Schwentner, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 108301 (2002).
- [16] M. Gühr, M. Bargheer, M. Fushitani, T. Kiljunen, N. Schwentner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 779 (2007).
- [17] M. Gühr, H. Ibrahim, N. Schwentner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5353 (2004).
- [18] M. Gühr, M. Bargheer, N. Schwentner, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 085504 (2003).
- [19] M. Fushitani, N. Schwentner, M. Schröder, O. Kühn, *J. Chem. Phys.* **124**, 024505 (2006).
- [20] O. Kühn, L. Wöste (eds.), *Coherence and Control of Molecular Dynamics in Rare Gas Matrices*, Vol. 87, (Springer Verlag, Heidelberg, Alemania, 2007).
- [21] M. Fushitani, M. Bargheer, M. Gühr, H. Ibrahim, N. Schwentner, *J. Phys. B* **41**, 074013 (2008).
- [22] M. Bargheer, R. B. Gerber, M. V. Korolkov, O. Kühn, J. Manz, M. Schröder, N. Schwentner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5554 (2002).
- [23] C. Jeannin, M. T. Portella-Oberli, S. Jimenez, F. Vigliotti, B. Lang, M. Chergui, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 51 (2000).
- [24] S. Jimenez, A. Pasquarello, R. Car, M. Chergui, *Chem. Phys.* **233**, 343 (1998).
- [25] S. Jimenez, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.* **114**, 5264 (2001).
- [26] F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui, *Phys. Rev. B* **67**, 115118 (2003).
- [27] G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, F. Vigliotti, M. Chergui, *Phys. Rev. B* **67**, 115119 (2003).
- [28] F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 31 (2002).
- [29] C. Jeannin, M. T. Portella-Oberli, F. Vigliotti, M. Chergui, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 65 (1997).
- [30] F. Vigliotti, A. Cavina, C. Bressler, B. Lang, M. Chergui, *J. Chem. Phys.* **116**, 4542 (2002).
- [31] L. Bonacina, P. Larrégaray, F. van Mourik, M. Chergui, *J. Chem. Phys.* **125**, 054507 (2006).
- [32] F. Vigliotti, L. Bonacina, M. Chergui, *J. Chem. Phys.* **116**, 4553 (2002).
- [33] F. Vigliotti, E. Sarraf, M. Chergui, R. Scholz, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2355 (1999).
- [34] S. A. Egorov, P. Larrégaray, *J. Chem. Phys.* **128**, 244502 (2008).
- [35] D. Micha, I. Burghardt (eds.), *Quantum Dynamics of Complex Molecular Systems* (Springer, Nueva York, Estados Unidos, 2007).
- [36] H. D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [37] U. Manthe, H. D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **97**, 3199 (1992).
- [38] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H. D. Meyer, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000).
- [39] H. D. Meyer, F. Gatti, G. A. Worth (eds.), *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- [40] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
- [41] M. Sterling, Z. Li, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **103**, 5679 (1995).
- [42] L. Uranga-Piña, A. Martínez-Mesa, L. Garcia-Reyes, J. Rubayo-Soneira, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5358 (2009).
- [43] J. P. Bergsma, P. H. Berens, K. R. Wilson, D. R. Fredkin, E. J. Heller, *J. Phys. Chem.* **88**, 612 (1984).
- [44] J. C. Owrutsky, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 519 (1994).
- [45] D. W. Miller, S. A. Adelman, *Int. Rev. Phys. Chem.* **13**, 359 (1994).
- [46] M. Gühr, M. Bargheer, M. Fushitani, T. Kiljunen, N. Schwentner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 779 (2007).
- [47] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **86**, 1049 (1986).
- [48] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995).
- [49] J. C. Castro-Palacio, K. Ishii, F. Ayala-Mató, J. Rubayo-Soneira, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. A* **114**, 9673 (2010).
- [50] P. E. Martínez Fernández, J. Rubayo Soneira, G. Rojas Lorenzo, *Rev. Cub. Fis.* **23**, 116 (2006).
- [51] P. Pajón-Suárez, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, R. Hernández-Lamonedá, *Chem. Phys. Lett.* **421**, 389 (2006).
- [52] J. C. Castro-Palacio, J. Rubayo-Soneira, K. Ishii, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **126**, 134315 (2007).
- [53] J. C. Castro Palacio, L. Velazquez Abad, A. Lombardi, V. Aquilanti, J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.* **126**, 174701 (2007).
- [54] P. Pajón-Suárez, G. A. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, R. Hernández-Lamonedá, P. Larrégaray, *J. Phys. Chem. A* **113**, 14399 (2009).
- [55] J. A. Barker, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 230 (1986).
- [56] K. Rosciszewski, B. Paulus, *Phys. Rev. B* **66**, 092102 (2002).
- [57] S. B. Huh, J. S. Lee, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10606 (2002).
- [58] N. D. Drummond, R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **73**, 024107 (2000).
- [59] P. Schwerdtfeger, A. Hermann, *Phys. Rev. B* **80**, 064106 (2009).
- [60] P. Schwerdtfeger, B. Assadollahzadeh, *Phys. Rev. B* **82**, 205111 (2010).
- [61] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [62] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [63] F. G. Amar, B. J. Berne, *J. Phys. Chem.* **88**, 6720 (1984).
- [64] E. D. Potter, Q. Liu, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 605 (1992).
- [65] R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, M. Maroncelli, *Nature (London)* **369**, 471 (1994).
- [66] M. Rosenblit, J. Jortner, *J. Phys. Chem. A* **101**, 751 (1997).
- [67] Ll. Uranga-Piña, C. Meier, J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.* **135**, 164504 (2011).
- [68] R. Ramírez, C. P. Herrero, *Phys. Rev. B* **72**, 024303 (2005).
- [69] C. Cazorla, J. Boronat, *Phys. Rev. B* **77**, 024310 (2008).

- [70] Ll. Uranga-Piña, A. Martínez-Mesa, J. Rubayo-Soneira, G. Rojas-Lorenzo. *Chem. Phys. Lett.* **429**, 450 (2006).
- [71] R. Kosloff, H. Tal-Ezer, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 223 (1986).
- [72] N. Schwentner, E. E. Koch, J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases* (Springer, Berlin, 1985).
- [73] E. Boursey, M. C. Castex, V. Chandrasekharan, *Phys. Rev. B* **16**, 2858 (1977).
- [74] I. Ya. Fugol, *Adv. Phys.* **37**, 1 (1988).
- [75] F. Coletti, J. M. Debever, G. Zimmerer, *J. Chem. Phys.* **83**, 49 (1985).
- [76] T. Kloiber, W. Laasch, G. Zimmerer, F. Coletti, J. M. Debever, *Europhys. Lett.* **7**, 77 (1988).
- [77] G. Zimmerer, en *Excited-State Spectroscopy in Solids* (Soc. Italiana di Fisica, Bologna, 1987), p. 37.
- [78] T. Suemoto, H. Kanzaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3664 (1981).
- [79] C. H. Leung, L. Emery, K. S. Song, *Phys. Rev. B* **28**, 3474 (1983).
- [80] K. Inoue, H. Sakamoto, H. Kanzaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 819 (1984).
- [81] F. V. Kusmartsev, E. I. Rashba, *Czech. J. Phys., Sect. B* **32**, 54 (1982).
- [82] S. Ossicini, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 123 (1985).
- [83] P. L. Kunsch, F. Coletti, *J. Chem. Phys.* **70**, 726 (1978).
- [84] M. Derbyshire, R. D. Ethers, *J. Chem. Phys.* **79**, 831 (1983).
- [85] M. Chergui, N. Schwentner, W. Bohmer, *J. Chem. Phys.* **85**, 2472 (1986).
- [86] M. Chergui, N. Schwentner, V. Chandrasekharan, *J. Chem. Phys.* **89**, 1277 (1988).
- [87] F. Vigliotti, M. Chergui, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 316 (1998); **305**, 187 (1999).
- [88] N. Runeberg, M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Rasanen, *J. Chem. Phys.* **114**, 836 (2001).
- [89] J. Vigue, *Phys. Rev. A* **52**, 3973 (1995).
- [90] M. E. Fajardo, P. G. Carrick, J. W. Kenney III, *J. Chem. Phys.* **94**, 5812 (1991).
- [91] S. Tam, M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **99**, 854 (1993).
- [92] J. A. Boatz, M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **101**, 3472 (1994).
- [93] E. Cheng, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **104**, 3155 (1996).
- [94] Y. M. Ma, T. Cui, G. T. Zou, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 604 (2001).
- [95] Y. M. Ma, T. Cui, G. T. Zou, *J. Chem. Phys.* **114**, 3092 (2001).
- [96] Y. M. Ma, T. Cui, G. T. Zou, *J. Low Temp. Phys.* **124**, 587 (2001).
- [97] A. Martínez-Mesa, Ll. Uranga-Piña, G. Rojas-Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 318 (2006).
- [98] M. Ryan, M. Collier, P. de Pujo, C. Crépin, J. G. McCaffrey, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3011 (2010).
- [99] S. Lecoultra, A. Rydlo, C. Félix, W. Harbich, *Eur. Phys. J. D* **52**, 187 (2009).
- [100] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet, *Int. J. Mod. Phys. B* **6**, 3767 (1992).
- [101] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **99**, 5712 (1993).
- [102] W. Harbich, S. Fedrigo, J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **96**, 8104 (1992).
- [103] S. L. Fiedler, K. J. Vaskonen, J. M. Eloranta, H. M. Kunttu, *J. Phys. Chem. A* **109**, 4512 (2005).
- [104] E. M. S. Macôas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Fausto, M. Räsänen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 743 (2005).
- [105] E. Popov, T. Kiljunen, H. Kunttu y J. Eloranta, *J. Chem. Phys.* **126**, 134504 (2007).
- [106] T. Kiljunen, E. Popov, H. Kunttu y J. Eloranta, *J. Chem. Phys.* **130**, 164504 (2009).
- [107] M. Turowski, C. Crépin, M. Gronowski, J. C. Guillemin, A. Coupeaud, I. Couturier-Tamburelli, N. Piétri y R. Kolos, *J. Chem. Phys.* **133**, 074310 (2010).
- [108] A. Olbert-Majkut, J. Ahokas, J. Lundell y Mika Pettersson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7138 (2010).
- [109] F. Ito, *J. Chem. Phys.* **128**, 114310 (2008).
- [110] V. Botan y P. Hamm, *J. Chem. Phys.* **129**, 044507 (2008).
- [111] H. Tanskanen, L. Khriachtchev, J. Lundell y M. Räsänen, *J. Chem. Phys.* **125**, 074501 (2006).
- [112] F. Fehrer, P. M. Dinh, E. Suraud y P. G. Reinhard, *Phys. Rev. B* **75**, 235418 (2007).
- [113] J. Ree, Y. H. Kim y H. K. Shin, *J. Chem. Phys.* **130**, 014507 (2009).
- [114] L. C. Ferreira, A.C. Cataneo, *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)* **67**, 236 (2010).
- [115] J. C. Castro-Palacios, L. Velazquez, G. Rojas Lorenzo, J. Rubayo-Soneira, *Eur. Phys. J. D* **25**, 149 (2003).
- [116] J. Rubayo-Soneira, J. C. Castro-Palacios, G. Rojas-Lorenzo, *Phys. Stat. Sol. B* **242**, 1747 (2005).
- [117] L. Uranga-Piña, C. Meier, J. Rubayo-Soneira, *Chem. Phys. Lett.* **543**, 12 (2012).
- [118] W. Unn-Toc, L. Uranga-Piña, C. Meier, N. Halberstadt, J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.* **137**, 054112 (2012).
- [119] D. W. Miller, S. A. Adelman, *J. Chem. Phys.* **117**, 2672 (2002).
- [120] H. Ibrahim, M. Gühr y N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* **128**, 064504 (2008).
- [121] H. Ibrahim, M. Héjjas, M. Fushitani, N. Schwentner, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7439 (2009).
- [122] T. Kiljunen, M. Bargheer, M. Guhr, N. Schwentner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2185 (2004).
- [123] A. Borowski, O. Kühn, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 521 (2007).
- [124] M. Karavitis, T. Kumada, I. U. Goldschleger, V. A. Apkarian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 791 (2005).
- [125] M. Wollenhaupt, V. Engel, T. Baumert, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 25 (2005).
- [126] M. Fushitani, M. Bargheer, M. Gühr, N. Schwentner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3143 (2005).
- [127] P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner, G. Gerber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2470 (2007).
- [128] R. B. Gerber, M. V. Korolkov, J. Manz, M. Y. Niv, B. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 76 (2000).
- [129] Y. Elran, P. Brumer, *J. Chem. Phys.* **121**, 2673 (2004).
- [130] T. D. Hone, Z. Izvekov, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **122**, 054105 (2005).