

Dinámica cuántica de la predisiociación vibracional del complejo HeBr₂ (B)

R. Franklin Mergarejo,^{1†} J. Rubayo Soneira¹, Octavio Roncero², Koichi Yamashita³

¹Depto. de Física General, Instituto Superior. de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Habana; fraklin@instec.cu[†]

²Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Inv. Científicas, Madrid, España.

³Dep. of Chemical System Engineering, Graduate School of Engineering. The University of Tokyo, Japón.

Recibido el 25/06/10. Aprobado en versión final el 19/11/10

Sumario. La predisiociación vibracional del complejo HeBr₂ ha sido estudiada a través de un método de propagación de paquetes de ondas, que permite el análisis de procesos cuánticos dependiente del tiempo. Para ello se han empleado dos potenciales de interacción entre el dihalógeno y el gas noble. En el presente trabajo se compara la fiabilidad, en las características esenciales de la dinámica de dos potenciales de interacción. Un amplio conjunto de niveles vibracionales es estudiado, desde estados vibracionales relativamente bajos ($\nu = 8$) hasta energías cercanas al límite de disociación ($\nu = 44$) del diátomo Br₂. Este método presenta buen acuerdo con los resultados experimentales y teóricos obtenidos anteriormente con otras metodologías.

Abstract. The vibrational predissociation of the van der Waals complex HeBr₂ have been carry out by wave packet propagation methods. This allow us to understand time dependent process. In the present, two interaction potential between the rare gas and the halogen have been used. The present work accomplish a study of a wide amount of quantum numbers for the Br₂ in the excited electronic state, since the low vibrational quantum number ($\nu = 8$) to near of the dissociation limits ($\nu = 44$). The present methods have good agreement with former results.

Palabras clave. HeBr₂, complejos de van der Waals, propagación de paquetes de ondas, técnicas computacionales en mecánica cuántica.

1 Introducción

El complejo de van der Waals (*vdW*) HeBr₂ ha sido estudiado durante los últimos años¹⁻⁸. Este agregado constituye un sistema relativamente simple para el estudio de mecanismos de transferencia de energía. De ahí que la dinámica y las propiedades de este puede ser estudiada teóricamente con gran detalle.

Estas moléculas formadas por un átomo de gas noble *X* enlazado a un dihalógeno *CD*, después de ser excitado este último con un pulso láser al estado electrónico *B*, decaen a través del mecanismo de predisiociación vibra-

cional (*VP*, según sus siglas en inglés). $X \cdots CD(X) \xrightarrow{h\nu} X \cdots CD^*(B, \nu) \xrightarrow{VP} X + CD(B, \nu')$ donde ν' y ν representan dos estados vibracionales del dihalógeno $CD(\nu' > \nu)$. CD^* corresponde al estado *B*, del *CD*.

Una de las características principales de los sistemas de *vdW* es que la interacción del átomo de gas noble con el dihalógeno es muy débil y apenas afecta el modo vibracional del complejo *CD*.

En este tipo de complejos, en la medida que la masa del dihalógeno es mayor, la precisión de los cálculos de

la PES responde a un mayor nivel de aproximación. Igualmente, el incremento de masa da lugar a que las transiciones electrónicas tengan mejor resolución.

Con anterioridad, se han llevado a cabo estudios teóricos para este complejo, utilizando aproximaciones cuasi-clásicas^{5,8} y métodos cuánticos independientes del tiempo^{3,4}. En estos estudios se analizó cuán apropiado es el potencial de interacción, al compararlo con los resultados experimentales obtenidos por Jahn *et al.*². Se exploraron los corrimientos espectrales y la distribución final de los productos para un amplio rango de números cuánticos³. Posteriormente, Lara-Castels *et al.*⁶ reportó un nuevo potencial de interacción calculado entre el gas noble y el halógeno, empleando técnicas *ab initio*. En este último se empleó el método de *Couple Cluster* empleando una base *aug-cc-CpV5Z*.

A partir de simulaciones teóricas, se ha obtenido que la vida media del complejo tiende a crecer para niveles cercanos al límite de disociación del Br₂^{3-5,8}. Por otra parte, los resultados experimentales¹ muestran un comportamiento opuesto. Para estados vibracionales altos, el tiempo de vida media tiene un carácter monótono decreciente.

En nuestro trabajo se llevan a cabo estudios teóricos basado en la metodología de propagación de paquetes de ondas. La necesidad de utilizar esta metodología, radica en el hecho que se pueden estudiar detalladamente distintos procesos como los mecanismos de redistribución vibracional (*IVR* según sus siglas en inglés) y estudiar la evolución temporal del sistema para niveles vibracionales altos, cercanos al límite de disociación del Br₂.

La organización de la presente contribución es como sigue: En la sección 2 hace una breve explicación de la metodología de propagación de paquetes de ondas, en la sección 3 se muestran y discuten los resultados y estos son resumidos en las conclusiones.

2 Metodología

Existen varias formas de solucionar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (1). Una descripción más detallada de estas se puede encontrar en la literatura⁹⁻¹⁵,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (1)$$

En el presente trabajo centraremos la atención en el método de Fourier, el cual es un caso especial de los métodos pseudo-espectrales en una malla de puntos equiespaciados^{9,10,14}. La precisión y eficiencia de esta metodología ha hecho que haya sido tomada de referencia para ser comparada con otros métodos^{9,10,14,16-22}.

El Hamiltoniano del complejo de vdW en coordenadas de Jacobi se muestra a continuación ($\hbar \equiv 1$).

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu_R} + \frac{\ell^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{p}_r^2}{2\mu_r} + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{V}(r; R, \theta) + \hat{V}_{BC}(r) \quad (2)$$

Donde \bar{r} es la distancia intramolecular del Br₂, \bar{R} es el

vector que va desde el centro de masa del dihalógeno hasta el átomo de He. \mathbf{j} y ℓ son los momentos angulares asociados a \bar{r} y \bar{R} respectivamente. $\hat{V}_{BC}(r)$ es el potencial para las vibraciones de la coordenada intramolecular y $\hat{V}(r; R, \theta)$ el de vdW.

En un esquema sistema de referencia fijo al cuerpo, el eje z se toma a lo largo del vector \bar{R} y los tres átomos están contenidos en el plano x - z , así que el paquete de onda total es desarrollado como:

$$|\Psi^{JM}(R, r, t)\bar{n}\rangle = \sum_{\Omega \in 0}^J \sum_{\nu} W_{M\Omega}^{J\nu}(\varphi_R, \theta_R, \varphi) \times |\Phi_{\Omega\nu}^{JM}(R, \theta, t)\bar{n}\rangle |\chi_{\nu}(r)\bar{n}\rangle \quad (3)$$

Donde φ_R , θ_R y ϕ son los ángulos de Euler que especifican la orientación de la molécula en el marco sistema de referencia fijo al cuerpo. $W_{M\Omega}^{J\nu}$ son una combinación lineal de matrices de rotación de Wigner definida de manera tal que la paridad de las coordenadas está bien definida.

$$W_{M\Omega}^{J\nu} = \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{\Omega 0})}} \quad (4)$$

$$\times [D_{M,\Omega}^{J*}(\varphi_R, \theta_R, \varphi) + p(-1)^{j-\Omega} D_{M,-\Omega}^{J*}(\varphi_R, \theta_R, \varphi)]$$

M y Ω son los números cuánticos asociados a las proyecciones del momento angular total en el marco de sistema de referencia de laboratorio y fijo al cuerpo sobre el eje z respectivamente. La autofunción $|\chi_{\nu}(r)\rangle$ se obtiene como solución de la ecuación (5) para el diátomo.

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2\mu_2} + \hat{V}_{BC}(r) - E_{\nu} \right] |\chi_{\nu}\rangle = 0 \quad (5)$$

Ahora, insertando la ecuación (3) en (1) y tomando en cuenta el Hamiltoniano (2), llegamos a una ecuación diferencial para $|\Phi_{\Omega\nu}^{JM}(R, \theta, t)\rangle$.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi_{\Omega\nu}^{JM}(R, \theta, t)\bar{n}\rangle = \left\{ \begin{aligned} & \delta_{\Omega\Omega'} \delta_{\nu\nu'} \left[\frac{\hat{p}_R^2}{\mu_R} + E_{\nu} + \acute{\alpha}\chi_{\nu} \left| \frac{j^2}{2\mu_r r^2} \right| \chi_{\nu}\bar{n} \right] + \\ & \sum_{\Omega''\nu''} \left\{ \begin{aligned} & \delta_{\nu\nu''} \times \acute{\alpha} W_{M\Omega}^{J\nu} \left| \frac{l^2}{2\mu_r R^2} \right| W_{M\Omega}^{J\nu} \bar{n} + \\ & \delta_{\Omega\Omega''} \times \acute{\alpha}\chi_{\nu} |V(r, R, \theta)| \chi_{\nu}\bar{n} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} |\Phi_{\Omega\nu}^{JM}(R, \theta, t)\bar{n}\rangle \quad (6)$$

La solución de (6) se obtiene cuando se representa $|\Phi_{\Omega\nu}^{JM}(R, \theta, t)\rangle$ en una malla para R y para θ . Entonces, queda como:

$$|\Psi^{JM}(R, r, t)\bar{n}\rangle = \sum_{\Omega \in 0}^J \sum_{\nu} \sum_{k_n} \left\{ \begin{aligned} & W_{M\Omega}^{J\nu}(\varphi_R, \theta_R, \varphi) \times \\ & \acute{\alpha} R_k \theta_n |\Phi_{\Omega\nu}^{JM}(R, \theta, t)\bar{n}\rangle \sqrt{\omega_n} |R_k \theta_n \bar{n}\rangle |\chi_{\nu}(r)\bar{n}\rangle \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Para la malla radial se utiliza el método de Transformada

Rápida de Fourier (*FFT* según sus siglas en inglés)^{10,14}. En el caso de θ , se usa un conjunto de puntos de cuadratura de Gauss-Legendre pesadas por ω_n . La acción del operador del momento angular puede ser descrita por:

$$\mathbf{j}^2 \langle R_k \theta_n | \Phi_{\Omega v}^{JM}(t) \rangle (t) = \sum_n C_{n'n}^j \langle R_k \theta_n | \Phi_{\Omega v}^{JM}(t) \rangle (t)$$

$$\hat{a} W_{M\Omega'}^{Jp} |l^2 | W_{M\Omega}^{Jp} \tilde{n}(t) = \sum_n C_{n'\Omega'n\Omega}^l \hat{a} R_k \theta_n | \Phi_{\Omega v}^{JM}(t) \tilde{n}(t) \quad (8)$$

Con

$$C_{n'n}^j = \sum_j \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0) h^2 j(j+1) \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0)$$

$$C_{n'\Omega'n\Omega}^l = \sum \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0) \times \\ \langle W_{M\Omega'}^{Jp} Y_{j\Omega} | l^2 | W_{M\Omega}^{Jp} Y_{j\Omega} \rangle \sqrt{\omega_n} Y_{j\Omega}(\theta_n, 0) \end{array} \right\} \quad (9)$$

Debido a que el método de Fourier impone de manera intrínseca condiciones de fronteras periódicas, el paquete de onda debe ser absorbido al final de la malla espacial²³. Para este propósito, se utiliza una función de absorción de la forma, $g(R) = \exp[-\alpha(R - R_{cut})^2]$, donde se tomó un radio de corte $R_{cut} = 15 \text{ \AA}$, distancia con la que garantizamos que el sistema se disocia. En el caso de $\alpha = 0.025 \text{ \AA}^{-2}$, se absorbe la función de onda eficientemente.

La función de autocorrelación es definida como:

$$S(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle \quad (10)$$

Esta magnitud representa la cantidad central de la descripción de la fotodisociación en la formulación dependiente del tiempo y brinda la evolución temporal de la población del estado inicial.

La propagación temporal es llevada a cabo a través del desarrollo del operador de evolución temporal $\exp\left(-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t\right)$ en términos de polinomios de Chebyshev^{10-12,14}.

Dos potenciales han sido utilizados para la interacción He-Br. Uno ajustado a un Morse a través del método RKR² y otro *ab initio*⁶. En ambos casos la superficie está compuesta por la adición de potenciales asociados a la interacción Br-Br y gas noble con cada halógeno. La primera de las superficies es la misma que la utilizada en otros trabajos teóricos³⁻⁵ lo cual nos da una buena base para comparar los diferentes métodos.

El potencial experimental² se ajustó a una función de Morse, mientras que en el caso del *ab initio*⁶ se tomó una combinación de estos con términos de corrección. En la Tabla I se muestran los parámetros para estos potenciales de interacción de He-Br en cada caso.

La forma del potencial *ab initio* se muestra a continuación.

$$V_{\Lambda}(R) = \begin{cases} V_{\Lambda}^M & R \leq R_{\Lambda}^* \\ V_{\Lambda}^{vdW}(R) + [V_{\Lambda}^M(R) - V_{\Lambda}^{vdW}(R)] f_{\Lambda}(R), & R > R_{\Lambda}^* \end{cases} \quad (11)$$

Donde

$$V_{\Lambda}^M = D_0 \{ \exp[-2\alpha(R - R_c)] - \exp[-\alpha(R - R_c)] \} \quad (12)$$

$$V_{\Lambda}^{vdW}(R) = -\frac{C_{6\Lambda}}{R^6} - \frac{C_{8\Lambda}}{R^8} \quad (13)$$

$$f_{\Lambda}(R) = \exp\left\{-4 \frac{R - R_{\Lambda}^*}{R_c}\right\} \quad (14)$$

Con $\Lambda = \Sigma, \Pi$; $R_{\Lambda}^* = R_c + \ln(2) / \alpha$.

Tabla I

Parámetros de los potenciales utilizados en la dinámica

	Re(Å)	Do(cm-1)	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$C_6(\text{cm}^{-1}\text{\AA}^{-6})$
V_{\exp^2}	3.92	17.00	1.55	
V_{Π^6}	3.98	15.93	1.65	94265
V_{Σ^6}	3.51	29.10	1.74	82605

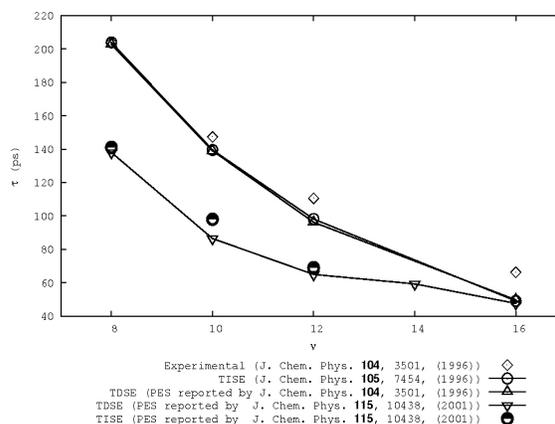


Figura 1. Tiempos de relajación obtenidos en el presente trabajo (TDSE) utilizando los potenciales reportados en [2,6], así como resultados experimentales [2] y teóricos [3,6].

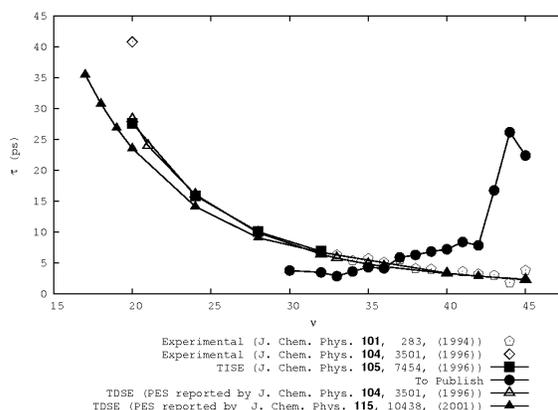


Figura 2. Tiempos de vida medios obtenidos en el presente trabajo (TDSE) utilizando los potenciales reportados en las referencias [2,6], experimentales [1,2] y teóricos utilizando otros métodos [3,8].

El parámetro $C_{8\Lambda} = 278009 \text{ (cm}^{-1}\text{\AA}^{-8})$. Por tanto el potencial *ab initio* tiene la forma final:

$$V(R, \theta) = \frac{1}{4} \sum_{i=1,2} \left\{ \begin{aligned} &3V_{\Pi}(R_i) + V_{\Sigma}(R_i) - \\ &[V_{\Pi}(R_i) - V_{\Sigma}(R_i)] \cos^2 \theta_i \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

donde i se refiere a los distintos núcleos de Br. R_i es la distancia entre los átomos de He y Br y θ_i son los ángulos entre el vector R_i y el vector del eje del Br₂.

Para la propagación del paquete de onda, se tomó una malla en \vec{R} de 1 Å hasta 22 Å. En la coordenada Br-Br, esta va desde 3 Å hasta 12 Å. En ambos casos se discretizaron las coordenadas en 1024 puntos. Para la integración temporal, el paso se tomó de 10^{-2} ps y se calculó hasta que se alcanzó la convergencia en el cálculo en el tiempo de vida media.

3 Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestran los tiempos de vida medio del complejo en el estado electrónico B para diferentes estados vibracionales por debajo de $\nu = 16$. En este se utilizaron ambas superficies de energía potencial.

Del gráfico llama la atención que para estos niveles existe una marcada diferencia entre los tiempos de vida media calculados por métodos donde se utiliza el potencial reportado en [2] con el calculado en [6]. Véase el buen acuerdo entre los resultados calculados con el mismo potencial.

En el caso de los resultados experimentales², existe un buen acuerdo con los resultados teóricos. En el primero, no se ha tomado en cuenta la incertidumbre de esta, porque es tan grande que carece de sentido su representación⁶.

En el caso de niveles vibracionales medios y altos ($\nu > 16$), el acuerdo de los resultados es mucho mejor para ambos potenciales^{2,6}. En la Figura 2 se muestra los tiempos de vida medio de para estos niveles.

Para estos números cuánticos, los tiempos de vida medio obtenidos de manera teórica convergen a un mismo valor independientemente de la metodología y del potencial utilizado. Estos se ajustan a los valores experimentales reportados en la referencia [1].

En el caso de los resultados cuasiclásicos⁸ la descripción para niveles vibracionales cercanos al límite de disociación del Br₂ no sigue la misma tendencia que los resultados experimentales. Una explicación detallada se puede encontrar en la referencia [8].

En el caso de los resultados obtenidos en el presente trabajo, la metodología de propagación de paquetes de ondas es adecuada para la descripción de estos procesos. Como se ve en las Figuras 1 y 2, los tiempos de vida medio siguen la misma tendencia que en el experimento a medida que aumenta el nivel vibracional.

Aparte de reproducir con esta metodología los tiempos de vida medio anteriores, se pueden corroborar los resultados obtenidos en la referencia [1]. Según estos, para niveles vibracionales tan cercanos al límite de disociación del Br₂ ($\nu = 42$) se obtiene que el canal de relajación $\Delta\nu = -1$ del sistema continua abierto, lo que hace que el mecanismo de relajación vibracional sea más

eficiente y el tiempo de vida medio del compuesto mantenga la tendencia a decrecer. Esto contrasta con los resultados teóricos^{3-5,8}, donde se necesitan como mínimo 2 cuantos de energía para la disociación del He que justifique la tendencia del tiempo de vida del sistema a crecer.

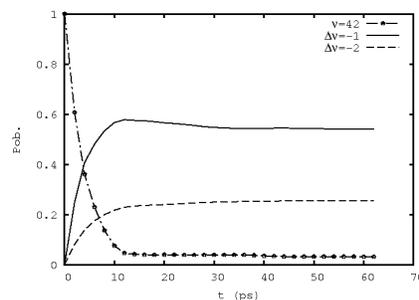


Figura 3. Variación temporal de la población de los estados $\nu = 42$, $\Delta\nu = -1$ y $\Delta\nu = -2$.

Nótese que independiente a la contribución del canal $\Delta\nu = -2$, la cual es importante en el mecanismo de relajación vibracional, la que predomina es el $\Delta\nu = -1$ como fue predicho en la referencia [1].

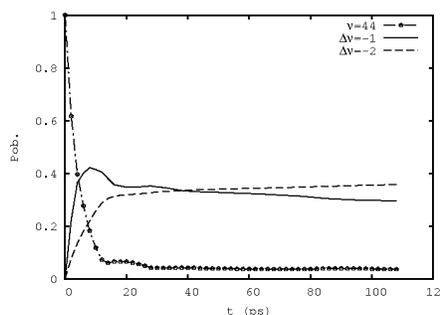


Figura 4. Variación temporal de la población de los estados $\nu = 44$, $\Delta\nu = -1$ y $\Delta\nu = -2$.

En el presente trabajo se estudia el proceso de relajación vibracional para el nivel $\nu = 42$. La Figura 3 muestra la población de este estado, así como la de los niveles 40 y 41 en función del tiempo.

De la figura se aprecia que al poblar inicialmente el estado $\nu = 42$, el canal de relajación $\Delta\nu = -1$ es más eficiente que el $\Delta\nu = -2$ y la mayor transferencia de población ocurre al nivel $\nu = 41$, lo que confirma los resultados experimentales¹.

Otro resultado al que se arriba, es el que se muestra en la Figura 4. Esta corresponde al $\nu = 44$, donde se puede apreciar la variación de la población en función del tiempo, obsérvese que a partir de cierto tiempo (~ 38 ps) la población de canal $\Delta\nu = -2$ empieza a ser más importante que la de $\Delta\nu = -1$ la cual alcanza un máximo sobre los 5 ps y después empieza a disminuir. Esto sugiere que el mecanismo de relajación ocurre en “cascadas”. Desde el momento que se excita la molécula, esta empieza a relajarse por ambos canales. A partir de $t=5$ ps la relajación desde $\nu = 44$ se alcanza con la pérdida de dos ($\Delta\nu = -2$) y un ($\Delta\nu = -1$) cuanto vibracional.

4 Conclusiones

En el presente trabajo se muestra la eficiencia del método

do de propagación de paquetes de ondas; ya que se reproducen los tiempos de vidas medios obtenidos experimentalmente, así como por otros métodos teóricos. Para ello se ha utilizado la misma superficie de energía potencia que se había empleado en estos últimos.

Otro resultado importante alcanzado, es el hecho de probar la superficie *ab initio* la cual describe correctamente la dinámica del complejo, para niveles vibracionales cercanos al límite de disociación del dihalógeno.

Se hace una descripción apropiada del mecanismo de relajación vibracional. Esto es que para números cuánticos cerca del límite de disociación del Br_2 ($\nu = 42$), el canal $\Delta\nu = -1$ es la principal vía de relajación. Este resultado es al que arriba el experimento¹, pero contrasta con los obtenidos en otros cálculos teóricos^{3-5,8}, donde se empieza a evidenciar un cierre de canal ($\Delta\nu = -1$).

Por otra parte, obtenemos a partir de $\nu = 44$, que el canal $\Delta\nu = -1$ se empieza a cerrar a los $t=5$ ps y la población de $\Delta\nu = -2$ se presenta a través de un mecanismo en forma de cascada.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido llevada a cabo gracias al proyecto PNAP/7/3 del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

Referencias

1. D. G. Jahn, S. G. Clement and K. C. Janda, "Vibrational predissociation dynamics of the $\text{He}^{79}\text{Br}_2$ van der Waals molecules near the B state dissociation limit: Binding energies, lifetimes, implications for the rare gas-halogen potential", *Journal of Chemical Physics*, 101, 283 (1994).
2. D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, A. Rohrbacher, T. J. Slotterback, J. Williams, N. Halberstadt and K. C. Janda, "High resolution spectroscopy of the $\text{He}^{79}\text{Br}_2$ van der Waals molecule: An experimental and theoretical study", *Journal of Chemical Physics*, 104, 3501 (1996).
3. T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, A. A. Buchachenko and P. Villarreal, "Vibrational predissociation dynamics of the $\text{He}^{79}\text{Br}_2$ van der Waals molecule: A quantum mechanical study", *Journal of Chemical Physics*, 105, 7454 (1996).
4. T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, "Strongly mixed resonances in the photofragmentation of $\text{He}^{79}\text{Br}_2$ near Br_2 (B) dissociation: Stabilization and close-coupling studies", *Journal of Chemical Physics*, 106, 3216 (1996).
5. A. A. Granovsky, A. V. Medvedev, A. A. Buchachenko and N. F. Stepanov, "Classical vibrational predissociation dynamics: The effects of phase-space bifurcations", *Journal of Chemical Physics*, 108, 6282 (1998).
6. M. P. de Lara-Castells, R. V. Krems, A. A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, "Complete basis set extrapolation limits for electronic structure calculations: Energetic and nonenergetic properties of HeBr and HeBr_2 van der Waals dimmers", *Journal of Chemical Physics*, 115, 10438 (2001).

7. M. P. de Lara-Castells, A. A. Buchachenko, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, "The open-shell interaction of He with the $\text{B}^3\Pi_u(0^+)$ state of Br_2 : An *ab initio* study and its comparison with a diatomics-in-molecule perturbation model", *Journal of Chemical Physics*, 120, 2182 (2004).

8. M. L. González-Martínez, W. Arbelo-González, J. Rubayo-Soneira, L. Bonnet and J. C. Rayez, "Vibrational predissociation of van der Waals complexes: Quasi-classical results with Gaussian-weighted trajectories", *Chemical Physics Letters*, 463, 65 (2008).

9. D. Kosloff and R. Kosloff, "A fourier method solution for the time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics", *Journal of Computational Physics*, 52, 35 (1983).

10. R. Kosloff, "Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics", *Journal of Physical Chemistry*, 92, 2087 (1988).

11. C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero and R. Kosloff, "A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation", *Journal of Computational Physics*, 94, 59 (1991).

12. T. N. Truong, J. Tanner, P. Bala, J. A. McCammon, B. Lesyng and D. Hoffman, "A comparative study of time dependent quantum mechanical wave packet evolution methods", *Journal of Chemical Physics*, 96, 2077 (1992).

13. S. K. Gray, "Wave packet studies of the vibrational predissociation of the three- and four-atom van der Waals complex", *Faraday Discuss*, 97, 143 (1994).

14. D. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time Dependent Perspective* (University Science Books, 2007).

15. J. Cabrera, C. R. Bieler, N. McKinney, W. E. van der Veer, J. Pio, K. C. Janda and O. Roncero, "Time and frequency resolved dynamics of ArBr_2 ", *Journal of Chemical Physics*, 127, 164309 (2007).

16. A. T. Yinnon and R. Kosloff, "A quantum-mechanical time-dependent simulation of the scattering from a stepped surface", *Chemical Physics Letter*, 102, 216 (1983)

17. D. Kosloff and R. Kosloff. *Journal of Computational Physics*, 30, (1983).

18. R. B. Gerber, A. T. Yinnon and R. Kosloff, "Effects of isolated impurities on atom scattering from crystalline surface: Exact quantum-mechanical calculations", *Chemical Physics Letter*, 105, 523 (1984).

19. A. T. Yinnon, R. Kosloff and R. B. Gerber, "Time-dependent wavepacket calculations of atoms scattering from surface with impurities", *Chemical Physics*, 87, 441 (1984).

20. R. B. Gerber, R. Kosloff and M. Berman, "Time dependent wavepacket calculations of molecular scattering from surface", *Chemical Physics Reports*, 5, 61 (1986).

21. R. Kosloff and H. Tal-Ezer, "A direct method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on the grid", *Chemical Physics Letter*, 127 (3), 223

22. R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni and D. Tannor, "Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses", *Chemical Physics*, 189, 201 (1989).

23. R. Kosloff and D. Kosloff, "Absorbing boundaries for wave propagation problems", *Journal of Computational Physics*, 63, 363 (1986).

24. O. Roncero, D. Caloto, K. C. Janda and N. Halberstadt, "From the sparse to the statistical limit of intramolecular vibrational redistribution in vibrational predissociation: ArCl_2 as an example", *Journal of Chemical Physics*, 107, 1406 (1997).