

## Estudio de la predisiociación vibracional del complejo $\text{NeBr}_2(X, \nu = 1)$

Maykel Leonardo González Martínez, Wilmer Arbelo González y Jesús Rubayo Soneira

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Habana 6163, Cuba;  
mleo@instec.cu, wilmer@instec.cu, jrs@instec.cu

Recibido el 1/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

**Sumario.** Se presenta la aplicación del Método de Trayectorias Cuasi-Clásicas al estudio de la dinámica de predisiociación vibracional del sistema molecular  $\text{NeBr}_2(X, \nu = 1)$ . El complejo es modelado utilizando todas sus dimensiones y tomando nulo el momento angular total ( $J = 0$ ). Para reproducir la Superficie de Energía Potencial [Prosmi et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 10019 (2002)] y calcular sus derivadas, fueron aplicados sucesivamente varios métodos numéricos de interpolación. El cálculo de la distribución cuántica correspondiente al autoestado del sistema que es estudiado, se realizó mediante una separación diabática de las variables de Jacobi  $r$  y  $(R, \theta)$ . Las condiciones iniciales fueron generadas de forma que reproducen dicha distribución estadística. Limitaciones prácticas afectaron el número de trayectorias propagadas. Mostramos, sin embargo, cómo los rasgos dinámicos generales del proceso pueden ser comprendidos empleando un conjunto representativo de estas y mediante un análisis complementario de la SEP y sus derivadas. Se discuten varias de las limitaciones del método empleado y algunas de las posibles vías de solución.

**Abstract.** The application of the Quasi-Classical Trajectory Method in the study of the vibrational predissociation of the  $\text{NeBr}_2(X, \nu = 1)$  molecular system is presented. The full dimensionality of the system was included in the model and the total angular momentum was taken to be zero ( $J = 0$ ). The successive application of various numerical interpolation methods was used for both the reproduction and derivatives computation of the Potential Energy Surface [Prosmi et al. *J. Chem. Phys.* **117**, 10019 (2002)]. The quantum distribution corresponding to the state under study was computed by using a diabatic separation of the Jacobi variables  $r$  and  $(R, \theta)$ . Classical initial conditions were calculated to reproduce this statistical distribution. Practical limitations affected the total number of trajectories to be propagated. However, we show how the main dynamical features of the process can be understood from a representative set of these and a complementary analysis of both the PES and its derivatives. Several limitations of the methodology are discussed and so are some of its possible solutions.

**Palabras clave.** Moléculas de van der Waals 34.30.+h, Disociación unimolecular 82.37.Np, Dinámica intramolecular 34.30.+h, Transferencia de energía vibracional y rotacional 34.50.Ez, Métodos de interpolación 02.60.Ed.

### 1 Introducción

A lo largo de más de treinta años, los agregados de *van der Waals* (vdW) han demostrado su enorme utilidad como modelos para el estudio de los mecanismos de redistribución de energía—y consecuentemente, del acoplamiento entre los diferentes grados de libertad—, de las interacciones intermoleculares, y muchas otras de

las principales interrogantes en la química-física moderna<sup>1</sup>.

Hasta hace relativamente poco, para el estudio de la dinámica de estas moléculas se empleaban potenciales calculados como una suma de las interacciones por diátomos, considerándolos por separado<sup>2,3</sup>. Estudios teóricos más detallados<sup>4</sup>, sin embargo, habían advertido que este modelo no siempre es consistente con las observa-

ciones experimentales. En este sentido, recientes cálculos *ab initio*<sup>5-10</sup>, el experimento<sup>11,12</sup> y cálculos semiempíricos<sup>13,14</sup>, coinciden al predecir que la topología de la Superficie de Energía Potencial (SEP) en el nivel electrónico básico ( $X$ ) de algunos de estos complejos es de dos mínimos: uno en configuración lineal y el otro en configuración T. El sistema molecular  $\text{NeBr}_2$  es precisamente uno de estos.

Desde hace algún tiempo, este complejo ha sido objeto de un intenso análisis desde el punto de vista experimental y teórico<sup>8-10,15-27</sup>. La mayor parte de dichos trabajos, no obstante, se han enfocado en la predisiociación vibracional (PV) del sistema para el estado  $B$  del dihalógeno. Entre los métodos teóricos aplicados en estos estudios, el llamado Método de Trayectorias Cuasi-Clásicas (MTCC) ha demostrado su viabilidad y una excelente concordancia con el experimento<sup>27</sup>. Dado el elevado poder interpretativo intrínseco a la metodología clásica, reviste gran interés *estudiar la aplicabilidad de estos conceptos a la PV del sistema  $\text{NeBr}_2$  en su estado fundamental*, mucho menos analizado hasta la fecha (*i. e.* ref [10,17]) y que incorpora los nuevos rasgos antes mencionados en su topología. Ese es el principal objetivo de nuestro trabajo. El mismo constituye, según nuestro conocimiento, el primer trabajo de su tipo en que simultáneamente se incluyen todos los grados de libertad y se emplea la nueva clase de SEPs de estos sistemas.

El trabajo esta organizado de la siguiente manera: en la Sección 2 se introduce el método utilizado, incluyendo los detalles de la SEP empleada; en la Sección 3 se reportan y discuten los resultados obtenidos hasta la fecha, y la Sección 4, concluye. Por su relevancia para la comprensión del texto, dedicamos el Apéndice A al método de interpolación conocido como de Splines Cúbicos (MSC).

## 2 Metodología

En el estudio teórico de la dinámica molecular son muy usados los métodos *cuasi-clásicos*. En su generalidad, el empleo de estos requiere resolver las ecuaciones del movimiento de Hamilton, introduciendo algunos elementos del formalismo de la Mecánica Cuántica. Dentro de estos se incluye el antes mencionado MTCC. Dicho método ha sido previamente abordado en la literatura<sup>28</sup>, por lo que aquí trataremos brevemente su aplicación al problema concreto que nos ocupa.

**A. Sistema de coordenadas y función de Hamilton.** Para describir el complejo triatómico fueron usadas las coordenadas de Jacobi ( $r, R, \theta$ ), siendo  $R$  la distancia intermolecular al átomo de Ne desde el centro de masas del  $\text{Br}_2$ ,  $r$  la longitud de enlace del dihalógeno, y  $\theta$  el ángulo entre los vectores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$ . (Estas son especialmente útiles porque (1) mantienen la forma diagonal de  $T$  en  $H$ , (2) el potencial de interacción queda expresado en la forma más natural posible, y (3) se puede identificar

directamente a  $R$  como la variable de disociación).

La función de Hamilton correspondiente a este modelo de tres grados de libertad del complejo, es<sup>29</sup>:

$$H^{J=0} = H_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2\mu_{\text{Ne,Br}_2}} \left( p_R^2 + \frac{p_\theta^2}{R^2} \right) + V_{\text{vdW}} \quad (1)$$

donde:

$$H_{\text{Br}_2} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2\mu_{\text{Br}_2}} \left( p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} \right) + V_{\text{Br}_2}(r) \quad (2)$$

y,

$$V_{\text{vdW}} \stackrel{\text{def}}{=} V(r, R, \cos \theta) - V_{\text{Br}_2}(r) \quad (3)$$

siendo  $1/\mu_{\text{Br}_2} = 1/m_{\text{Br}} + 1/m_{\text{Br}}$  y  $1/\mu_{\text{Ne,Br}_2} = 1/m_{\text{Ne}} + 1/(2m_{\text{Br}})$  las masas reducidas significativas;  $p_r, p_R$  y  $p_\theta$  los momentos conjugados respecto a las variables  $r, R$  y  $\theta$  respectivamente.

En la obtención de (1) se han usado dos aproximaciones: (a) se ha tomado nulo el momento angular total del sistema ( $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ ), dado que este es el estado más probable en el tipo de experimentos que intenta reproducirse<sup>28</sup> y (b) se ha expresado el potencial total  $V(r, R, \cos \theta)$  como la suma de los potenciales correspondientes a la interacción Br-Br y la interacción de vdW Ne- $\text{Br}_2$ , lo cual se justifica dado que la energía asociada al potencial  $V_{\text{Br}_2}$  es mayor en más de tres órdenes de magnitud a la vinculada a  $V_{\text{vdW}}$ . Por tanto, las propiedades del  $\text{Br}_2$  prácticamente no se modifican con la presencia del átomo de Ne. Con esta forma concreta de  $H$ , se encuentra directamente el sistema de ecuaciones asociado.

**B. Sistema de ecuaciones de Hamilton.** Al utilizar (1), (2) y (3), el sistema a resolver toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= \frac{p_r}{\mu_{\text{Br}_2}} \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{p_R}{\mu_{\text{Ne,Br}_2}} \\ \frac{d\theta}{dt} &= p_\theta \left( \frac{1}{\mu_{\text{Br}_2} r^2} + \frac{1}{\mu_{\text{Ne,Br}_2} R^2} \right) \\ \frac{dp_r}{dt} &= \frac{p_\theta^2}{\mu_{\text{Br}_2} r^3} - \frac{\partial [V_{\text{Br}_2}(r) + V_{\text{vdW}}(r, R, \cos \theta)]}{\partial r} \\ \frac{dp_R}{dt} &= \frac{p_\theta^2}{\mu_{\text{Ne,Br}_2} R^3} - \frac{\partial V_{\text{vdW}}(r, R, \cos \theta)}{\partial R} \\ \frac{dp_\theta}{dt} &= - \frac{\partial V_{\text{vdW}}(r, R, \cos \theta)}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (4)$$

Como es conocido, la integración de este sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, de primer orden respecto al tiempo, nos permite reproducir la evolución del estado mecánico del sistema. Sin embargo, aparecen dos problemas inmediatos a resolver: (a) deben escogerse ambas funciones potenciales y determinarse sus derivadas respecto a las variables  $r, R$  y  $\theta$ ; y (b) se deben encontrar las condiciones iniciales para el ensemble de

trayectorias.

**C. Superficie de Energía Potencial. Cálculo de sus derivadas.** El potencial de la interacción Br-Br se tomó del ajuste a una función de Morse de puntos previamente calculados por un método RKR<sup>30</sup>. La interacción de vdW, por otra parte, fue extraída de los más recientes cálculos *ab initio*<sup>10</sup>. Siguiendo este último trabajo, para cinco valores diferentes de  $r$  ( $r_i = 2.0998, 2.1733, 2.281, 2.3887$  y  $2.4622$  Å), para cada ( $\theta_i = 0, 30, 45, 60$  y  $90^\circ$ ), se usaron expresiones analíticas del tipo Morse-vdW para el ajuste de los puntos calculados:

$$V_{vdW}(r_i, R, \theta_j) = \alpha_0^{i,j} \left\{ \exp[-2\alpha_1^{i,j}(R - \alpha_2^{i,j})] - 2\exp[-\alpha_1^{i,j}(R - \alpha_2^{i,j})] \right\} - \frac{\alpha_3^{i,j}}{R^6} - \frac{\alpha_4^{i,j}}{R^8} \quad (5)$$

donde:  $i=1,5$  y  $j=1,5$ .

La representación del potencial  $V_{vdW}$  se llevó a cabo empleando simultáneamente dos métodos de interpolación. Primero, usamos el Método de Colocación (ver Apéndice A en ref. [31]) para determinar los coeficientes de la expansión en polinomios de Legendre:

$$V_{vdW}(r_i, R, \cos\theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(r_i, R) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (6)$$

de los potenciales bidimensionales de la interacción Ne-Br<sub>2</sub>. En este caso  $\lambda = 0, 2, 4, 6, 8$  debido a la simetría de reflexión del sistema respecto al plano  $\theta = \pi/2$ . Una vez obtenido  $V_{vdW}(r_i, R, \cos\theta)$ , se aplicó el MSC (Apéndice A) con el que la interpolación bidimensional se completa.

Sin embargo, como vimos antes, la obtención de las derivadas del potencial es aún más relevante para la dinámica que la simple determinación del mismo. La derivada  $\partial V/\partial R = \partial V_{vdW}/\partial R$ , se calculó siguiendo idénticos pasos (MC y posteriormente MSC) aplicados sobre la derivada de la expresión (5). El cálculo de  $\partial V/\partial r$  consta del factor  $\partial V_{Br_2}/\partial r$ , que se determina analíticamente y de  $\partial V_{vdW}/\partial r$ . Con el objeto de optimizar los cálculos, para determinar este último factor se emplean los mismos coeficientes calculados al aplicar el MSC para obtener  $V_{vdW}$ , pero sustituyéndolos en la conocida expresión de la derivada de un polinomio de tercer grado. Finalmente,  $\partial V/\partial \theta = \partial V_{vdW}/\partial \theta$  se calcula realizando primeramente la expansión (6) sobre las derivadas de los polinomios de Legendre  $dP_{\lambda}(\cos\theta)/d\theta$  e interpolando luego con el MSC.

**D. Condiciones Iniciales.** Para resolver el sistema de ecuaciones (4) se debe especificar el estado inicial  $\tau^0 = (r^0, R^0, \theta^0, p_r^0, p_R^0, p_{\theta}^0)$ . La idea es entonces generar un número suficientemente grande de puntos  $\{\tau^0\}$  y propagar dicho *ensemble* según las leyes clásicas del movimiento para extraer luego conclusiones de carácter estadístico. El rasgo que distingue nuestra variante del MTCC de otras de su tipo es que las condiciones inicia-

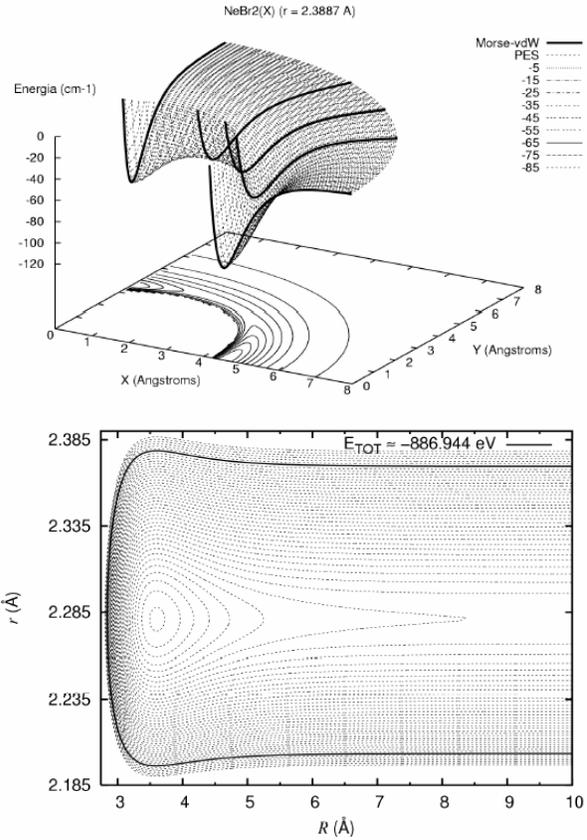
les se generan a partir de las distribuciones cuánticas del complejo.

Como se explicó anteriormente, la molécula Br<sub>2</sub> conserva prácticamente su individualidad dentro del sistema. Entonces, para el cálculo de las condiciones iniciales, se puede suponer que el dihalógeno se encuentra en un nivel vibracional bien definido y que las coordenadas  $r$  y ( $R, \theta$ ) están acopladas *diabáticamente*. Esto equivale a escribir la función de onda que describe al complejo en la forma  $\Phi(r, R, \theta) = \phi(r)\phi(R, \theta)$ . Los autovalores y autofunciones del diátomo son las soluciones de la ecuación:

$$\left[ H_{Br_2} - E_{Br_2}^v \right] \phi(r) = 0 \quad (7)$$

mientras que  $\phi(R, \theta)$  se obtiene resolviendo:

$$\left[ \frac{1}{2\mu_{Ne,Br_2}} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{j}^2}{R^2} \right) + \langle \phi | V_{vdW} | \phi \rangle - (E - E_{Br_2}^v) \right] \phi(R, \theta) = 0 \quad (8)$$



**Figura 1.** Paso intermedio en el ajuste de la SEP (vdW) del complejo NeBr<sub>2</sub>(X) (panel superior); y contornos de la SEP (total) del complejo NeBr<sub>2</sub>(X), con  $\theta = \pi/2$ . Curvas desde -905.5 hasta -804.0 eV,  $\Delta E = 0.5$  eV. El cero de energía corresponde a los tres átomos libres (panel inferior).

En la resolución de (8) se emplearon varias simplificaciones: (a) se aproximó  $\langle \phi | V_{vdW} | \phi \rangle = V_{vdW}(r_c, R, \theta)$ ; (b) se tomó nulo el número cuántico rotacional inicial  $j =$

0—equivalente a tomar  $p_\theta^0 = 0$ —pues este es el valor más probable en las condiciones del experimento<sup>27</sup>; y (3) se tomó  $\theta = \pi/2$  (configuración más estable del sistema en el estado particular que se analiza). La distribución angular se incorporó a la función hallada  $\phi(R, \pi/2)$  como una gaussiana, cuyos parámetros reproducen resultados previamente publicados<sup>8</sup>. Por último, los momentos conjugados a las variables  $r$  y  $R$  se determinaron mediante las expresiones:

$$p_r = \pm \sqrt{2\mu_{Br_2}(E_{Br_2}^v - V_{Br_2}(r))} \quad (9)$$

$$p_R = \pm \sqrt{2\mu_{Ne,Br_2}[(E - E_{Br_2}^v) - V_{vdW}]} \quad (10)$$

escogiéndose el signo (+/-) de manera aleatoria.

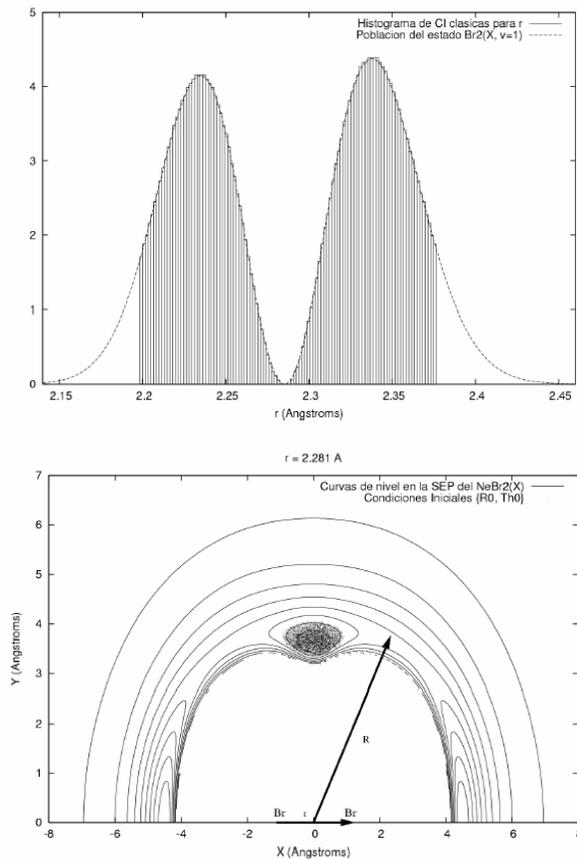
## 2 Resultados y discusión

**A. Superficie de Energía Potencial.** El primer paso consistió en generar la SEP mediante los métodos de interpolación empleados y su comparación con las reportadas en la literatura. En el panel superior de la Fig. 1 se muestra uno de los pasos intermedios (la aplicación del Método de Colocación para una de las distancias Br-Br reportadas). Como puede observarse, el método logra un ajuste suave de la componente  $V_{vdW}$  de la SEP, lo que se extiende a los 5 valores  $\{r_i\}$ . Adicionalmente, puede verse cómo los valores interpolados coinciden *exactamente* con los valores reportados en el caso de los ángulos para los que dichos datos existen. La figura muestra la interesante topología de dos mínimos que poseen las nuevas SEPs para el estado fundamental de este y otros sistemas similares: uno ubicado en la configuración lineal y otro en la configuración T.

En el panel inferior de la misma figura puede observarse el débil acoplamiento entre los grados de libertad relacionados con el enlace del dihalógeno y el de vdW. Como la disociación ocurre alrededor de la configuración en forma de T, los rasgos de la SEP total que son mostrados en dicho panel pueden identificarse como los generales de la región explorada por las trayectorias y permiten predecir inmediatamente que el proceso estudiado no es favorecido.

**B. Condiciones iniciales.** Las ecuaciones (7) y (8) fueron resueltas según se explicó antes, y calculadas las correspondientes poblaciones cuánticas. En una primera aproximación, con vistas al procesamiento estadístico de los resultados, fueron generadas 5000 condiciones iniciales en la región clásicamente accesible al sistema, como muestra la Fig. 2. Se escogió este valor pues con él se espera alcanzar la convergencia de los valores estadísticos finales, lo que recientemente se ha demostrado en el caso del estado  $B$ <sup>27</sup>. En particular, en el panel superior de esta figura se muestran las distribuciones cuántica de partida (para los valores de  $r$  del  $Br_2$ ) y la del ensemble de condiciones iniciales calculadas. Se observa claramente la esperada sucesión de máximos y mínimos que

predice el conocido *Teorema de Oscilación* de la Mecánica Cuántica, así como que ambas distribuciones son prácticamente idénticas.



**Figura 2.** Condiciones iniciales para  $r$  a partir de la población cuántica correspondiente (panel superior); y valores iniciales  $\{R^0, \theta^0\}$  sobre las curvas equipotenciales de la SEP del  $NeBr_2(X)$  (panel inferior).

Por otra parte, el panel inferior de la misma figura presenta, en el plano  $XY$ , los valores iniciales  $\{R^0, \theta^0\}$  calculados para el nivel vibracional estudiado. Como se observa, estos valores están distribuidos en toda la región accesible para el nivel  $n = 1$  y se reproduce aproximadamente la población reportada en la ref [8]. Se han incorporado la posición de los átomos de Br, y los vectores de Jacobi para una mejor visualización de la configuración del sistema.

Por último, en la representación en el plano de fases  $(r, p_r)$  correspondiente (Fig. 3), se ve cómo los valores calculados agotan toda la región accesible. Esta región es una combinación de condiciones cuánticas (nodos de la función de onda) y clásicas (puntos de retorno). Se ha incluido la elipse correspondiente a un desarrollo en serie de Taylor del potencial  $V_{Br_2}(r)$  hasta segundo orden—lo que equivale a modelar dicho potencial como armónico simple. Como era de esperar, la concordancia es muy alta en la vecindad de  $r_e = 2.281 \text{ \AA}$ , y se puede observar la esperada desviación del carácter armónico cerca de los puntos clásicos de retorno. Algunas de las

implicaciones que tienen en la dinámica del sistema los rasgos visualizados en esta última figura y el panel inferior de la Fig. 1 serán discutidas en lo que sigue.

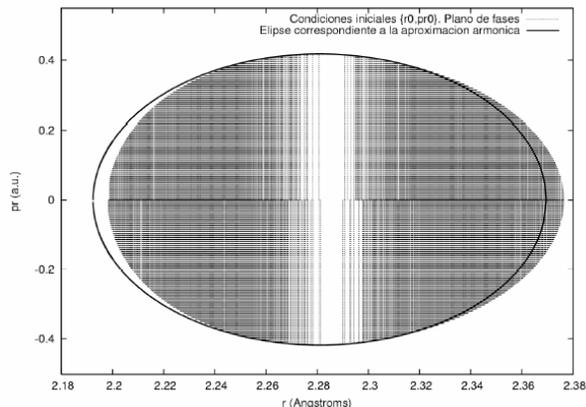
**C. Dinámica de Sistema.** El análisis *estadístico* de las magnitudes finales requiere de la propagación de una parte significativa del ensemble de trayectorias según las condiciones iniciales calculadas hasta tiempos del orden del tiempo de vida del complejo ( $\tau$ ). Para el proceso estudiado, los valores reportados para este tiempo se encuentran alrededor de  $8 \mu\text{s}$ <sup>10,17</sup>. Sin embargo, como se hará evidente en la discusión más adelante, dicha propagación se encuentra obstaculizada por lo *extremadamente* costosa que resulta desde el punto de vista computacional. La propagación de una trayectoria típica hasta un tiempo de 10 ns, exigiendo una conservación de la energía total del sistema del orden de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , requiere aproximadamente 2:00 h de cálculo en un Pentium IV, CPU INTEL 2.66 GHz, 500 Mb PC-300 RAM, HT Technology. Mostraremos, sin embargo, que los resultados obtenidos a partir de la propagación de un conjunto reducido de trayectorias (poco más de 50) permiten explicar, en términos generales, la dinámica de PV del sistema.

Uno de los problemas más importantes a analizar es la incidencia de los diferentes mecanismos de redistribución de la energía vibracional del dihalógeno. Es precisamente mediante estos que la energía se transfiere al modo de vdW y se produce en última instancia la disociación del complejo. Las figuras 1 (panel inferior) y 3 permite suponer que el proceso ocurre muy lentamente, pues en buena aproximación puede esperarse que el  $\text{Br}_2$  se comporte como un oscilador armónico *muy* ligeramente perturbado.

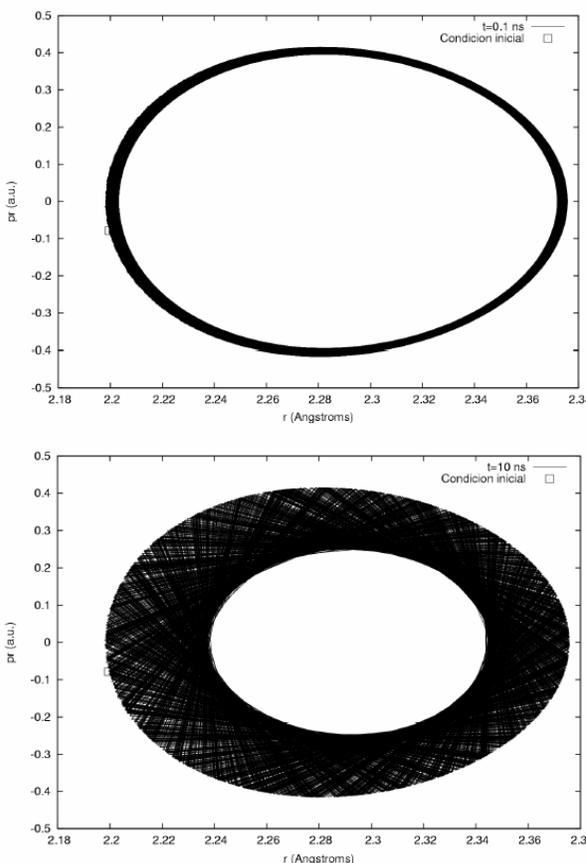
En la Fig. 4 se muestra, para una trayectoria en particular (que representa el comportamiento general), la evolución temporal en el plano de fases ( $r, p_r$ ), para dos tiempos de propagación diferentes. A partir de la misma, resulta evidente (por el área mínima ocupada por la “elipse” interna, menor para tiempos mayores) la transferencia de la energía inicialmente localizada en el modo vibracional del dihalógeno a los otros grados de libertad. Dicha transferencia ( $\Delta E \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ), no obstante, resulta insuficiente para observar la efectiva disociación del complejo, pues se necesita algo más del doble de dicho valor para que ocurra. Este resultado no es de extrañar, si se considera que el tiempo máximo de propagación que ha sido posible utilizar es inferior a  $\tau$  en tres órdenes de magnitud, como puede observarse fácilmente de la discusión anterior. Por otra parte, en la misma figura se observa que esta transferencia no ocurre unidireccionalmente, sino de una forma mucho más intrincada la cual hace muy difícil emplear alguna extrapolación simple para predecir  $\tau$ .

Una visualización intuitiva del proceso de transferencia que da lugar a la disociación se logra siguiendo el razonamiento que sigue. El análisis del sistema (4) per-

mite concluir que una de las “vías” de transferencia de energía desde el modo vibracional al rotacional se debe a la anisotropía del potencial  $V_{\text{vdW}}$ .



**Figura 3.** Valores iniciales  $\{r^0, p_r^0\}$  en el correspondiente plano de fases. Se incluye la elipse que corresponde a la aproximación armónica simple del potencial.



**Figura 4.** Evolución temporal en el plano de fases ( $r, p_r$ ) para una trayectoria representativa:  $t_{\text{máx}} = 0.1 \text{ ns}$  (panel superior); y  $t_{\text{máx}} = 10 \text{ ns}$  (panel inferior).

Por tanto, la presencia de regiones de alto valor absoluto en las superficies  $\partial V_{\text{vdW}}/\partial\theta$  visitadas por una trayectoria, conducen directamente a transferencias vibra-

ción-rotación relativamente fuertes. El análisis de la variación con  $r$  de las superficies de las *derivadas* del potencial  $V_{vdW}$  permite identificar claramente las zonas donde estas transferencias energéticas son favorecidas. El mismo razonamiento puede extenderse, por supuesto, al resto de las derivadas.

La Fig. 5 muestra cómo en la región de la configuración T—que es la más directamente vinculada con la dinámica—esta anisotropía prácticamente es despreciable respecto a la observada en la región lineal. Esta es otra de las razones principales de la lentitud observada en el proceso de predisociación.

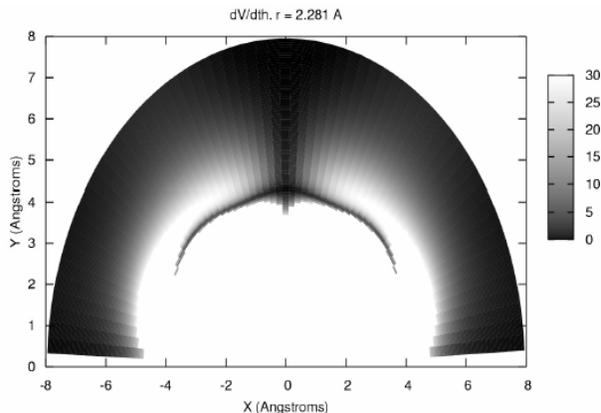
Otro aspecto fundamental está vinculado con la estructura del espacio de fases del sistema. Un estudio previo<sup>31</sup> ha demostrado la existencia simultánea de regiones estocásticas y regulares, que clasifican al sistema como cuasi-integrable. Las trayectorias obtenidas muestran precisamente este comportamiento, lo que puede observarse en la Fig. 6. En esta se aprecia cómo coexisten trayectorias *aparentemente* cuasi-periódicas y otras sumamente irregulares, siendo estas últimas intuitivamente las más proclives a una “rápida” disociación. Se conoce que varias estructuras en el espacio de fases, i.e. curvas invariantes, cantori, etc... actúan como “cuellos de botella” para el flujo clásico<sup>32</sup>.

El efecto neto es obstaculizar la disociación directa y hacer pertinentes mecanismos dinámicos mucho más complejos<sup>33,34</sup>. Se debe subrayar que en el estudio antes mencionado se utilizó un modelo con solo dos grados de libertad (por las características de la SEP entonces disponible), por lo que puede concluirse ahora que la inclusión de *todas* las dimensiones del sistema no afecta drásticamente las características dinámicas generales esbozadas entonces. Es de esperar, sin embargo, que la proporción del espacio de fases ocupado por regiones de movimiento estocástico aumente en cierta medida. Además, puesto que al incluir la variable  $r$  se incluye además la posibilidad de predisociación vibracional, la estructura del espacio de fases tendrá un carácter intrínsecamente hiperbólico<sup>35</sup> en el rango de energías estudiado.

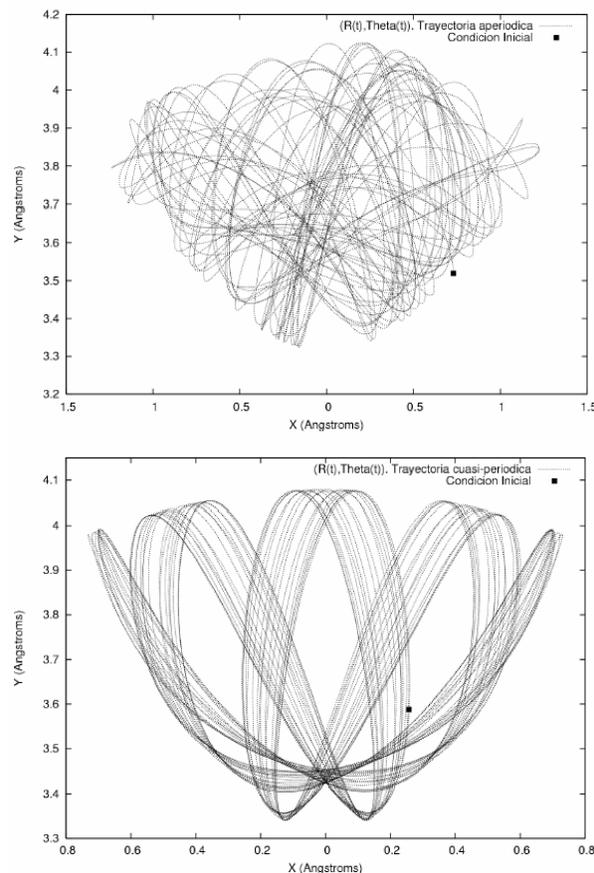
**D. Posibles soluciones para la aplicabilidad completa del MTCC. Otras perspectivas.** Como hemos visto, y principalmente a raíz de la comparación con el estudio del mismo proceso en el estado B<sup>27</sup>, las limitaciones prácticas en la aplicabilidad del MTCC dependen muy fuertemente de varios aspectos, *i.e.*: (1) costo en la reproducción de la SEP y principalmente, de sus derivadas; y (2) tiempo característico de los procesos estudiados.

Algunas variantes parecen favorables para resolver estas dificultades. Entre las casi triviales está la idea asociada a la optimización del paquete de programas empleado en la propagación de las trayectorias, *i.e.* mediante el uso de integradores de paso variable (dentro de los cuales sobresale el Método de Bulirsch-Stoer<sup>36</sup>) y el de otros métodos de interpolación más eficientes. Tam-

bién puede intentarse una “relajación” más fuerte de la condición numérica de conservación de la energía total, aunque no parece ser la vía definitiva de solución si se requieren resultados confiables.



**Figura 5.** Proyección de la superficie  $\partial V_{vdW}/\partial \theta$  en el plano (X, Y). Se observa la pequeña anisotropía de la región en configuración T, que es la vinculada directamente en la dinámica.



**Figura 6.** Proyección en el plano (X, Y) de una trayectoria aperiódica (panel superior); y cuasi-periódica (panel inferior).

En nuestra opinión, se ha impuesto un estudio comparativo entre las estructuras del espacio de fases explorado

por las trayectorias que se disocian en los estados  $X$  y  $B$  del dihalógeno, que además serviría como complemento al realizado en<sup>31</sup>. El mismo permitiría analizar y comprender la incidencia de los mecanismos de redistribución de la energía vibracional<sup>37</sup> y cuantificar el efecto de los diferentes obstáculos en el espacio de fases para el proceso estudiado aquí. En este sentido, parece muy interesante la aplicación del Método de Análisis de Frecuencias Locales<sup>38</sup> para la cuantificación de los procesos de transferencia de energía. De comprobarse en dicho análisis el que la dinámica previa a la disociación mantiene aproximadamente el carácter encontrado antes<sup>31</sup>, haría aplicable si no un análisis completamente estadístico del tipo RRKM, sí algunas variantes al mismo que han sido exploradas en la literatura<sup>33,39</sup>.

## 4 Conclusiones

Se presentan los resultados preliminares de la aplicación del Método de Trayectorias Cuasi-Clásicas al estudio de la dinámica de predisociación vibracional del sistema molecular  $\text{NeBr}_2(X, v = 1)$ . El complejo fue modelado utilizando todas sus dimensiones y tomando nulo el momento angular total. En el cálculo de la SEP y sus derivadas, se aplicaron sucesivamente varios métodos numéricos de interpolación. Fueron calculadas las distribuciones cuánticas correspondientes a los autoestados del sistema y generadas las condiciones iniciales a partir de las mismas.

Se observó una transferencia *muy* lenta, pero efectiva, de la energía vibracional del sistema al modo de disociación. Esta está en concordancia con el tiempo de vida medio que se ha encontrado para el proceso<sup>17</sup>. Hemos mostrado cómo los rasgos dinámicos generales del proceso pueden ser comprendidos dentro del formalismo de la Mecánica Clásica, a partir de un conjunto reducido de trayectorias y el estudio complementario de la SEP y sus derivadas. Nuestro análisis permite identificar a la ligera anisotropía de la SEP (fundamentalmente a la pequeña variación de esta respecto a la variable  $r$ ) y al carácter prácticamente armónico del potencial  $V_{\text{Br}_2}$  en el rango de energías estudiado, como los motivos principales que conducen a la lentitud del proceso.

Varias trayectorias muestran la coexistencia de regiones regulares y estocásticas en el espacio de fases, lo que permite concluir que la inclusión de toda la dimensionalidad del sistema no afecta dramáticamente las características dinámicas generales esbozadas en un estudio anterior<sup>31</sup>. Se han propuesto varias opciones que pueden resultar adecuadas tanto para la aplicación completa del MTCC como para una comprensión más amplia del proceso estudiado: consideramos esta, a fin de cuentas, el objetivo principal a perseguir.

## Anexo A. Método de Splines Cúbicos

El método permite dar solución al siguiente problema de

interpolación:

**Problema.** *Dados los valores  $\{x_i, f_i\}$ , siendo  $f_i = f(x_i)$  e  $i = 1, 2, \dots, n$ ; se desea determinar cualquier valor de una función  $f(x)$ , ( $x$  en el segmento  $[x_1, x_n]$ ) y adicionalmente exigir la condición de continuidad para la primera derivada y suavidad para la segunda.*

Los problemas en que la interpolación requiere *continuidad* en las derivadas de la función se resuelven de manera general utilizando *splines*. Este es el término con el que se conocen los polinomios empleados para ajustar la función en cada segmento  $[x_i, x_{i+1}]$ . En particular, el Método de Splines Cúbicos utiliza polinomios de tercer grado, *i. e.*:

$$P_3^{(i)}(x) = a_0^{(i)} + a_1^{(i)}x + a_2^{(i)}x^2 + a_3^{(i)}x^3;$$

$$i = 1, 2, \dots, (n - 1)$$

Los  $n$  puntos formarán  $(n - 1)$  subintervalos, y consecuentemente existen  $4(n - 1)$  coeficientes a determinar. Como es conocido, para que el sistema tenga solución única es necesaria esta misma cantidad de ecuaciones y que sean además *linealmente independientes*. Se exigen las siguientes condiciones:

- $P_3^{(i)}(x_i) = f_i$  y  $P_3^{(i)}(x_{i+1}) = f_{i+1}$ ; con las que se construyen  $2(n - 1)$  ecuaciones.

- $[dP_3^{(i)}/dx](x_{i+1}) = [dP_3^{(i+1)}/dx](x_{i+1})$  y además:  $[d^2P_3^{(i)}/dx^2](x_{i+1}) = [d^2P_3^{(i+1)}/dx^2](x_{i+1})$ ; que resulta en  $2(n - 1)$  ecuaciones más.

Las dos condiciones restantes pueden ser escogidas libremente. Es común, sin embargo, incorporarlas a través de los valores de la primera derivada de la función en los extremos del intervalo.

Las limitaciones más importantes de este método respecto a otros, están relacionadas con la resolución de un sistema de ecuaciones cuyo orden crece considerablemente para valores relativamente pequeños de  $n$ . Una posible solución consiste en emplear solo una interpolación *local*<sup>36</sup>.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido respaldado por el proyecto PNAF/7/3, del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

## Referencias

1. Rohrbacher, A.; Halberstadt, N. y Janda, K. C. (2000): Annu. Rev. Phys. Chem. 51, 405.
2. Hernández, M. I.; González-Lezama, T.; Delgado-Barrio, G.; Villarreal, P. y Buchachenko, A. A. (2000): J. Chem. Phys. 113, 4620.
3. Roncero, O.; Campos-Martínez, J.; Hernández, M. I.; Delgado-Barrio, G.; Villarreal, P. y Rubayo-Soneira, J. (2001): J. Chem. Phys. 115, 2566.
4. Janhn, D. G.; Barney, W. S.; Cabalo, J.; Clement, S. G.; Rohrbacher, A.; Slotterback, T. J.; Williams, J.; Janda, K. C. y Halberstadt, N. (1996): J. Chem. Phys. 104, 3501.
5. Higgins, K. J.; Tao, F. -M. y Klemperer, W. (1998): J.

Chem. Phys. 109, 3048.

6. Chan, K. W.; Power, T. D.; Jai-Nhunknan, J. y Cybulski, S. M. (1999): J. Chem. Phys. 110, 860.
7. Cybulski, S. M. y Holt, J. S. (1999): J. Chem. Phys. 110, 7745.
8. Prosimiti, R.; Cunha, C.; Villarreal, P. y Delgado-Barrio, G. (2002): J. Chem. Phys. 116, 9249.
9. Prosimiti, R.; Villarreal, P. y Delgado-Barrio, G. (2002): Chem. Phys. Lett. 359, 473.
10. Prosimiti, R.; Cunha, C.; Buchachenko, A. A.; Delgado-Barrio, G. y Villarreal, P. (2002): J. Chem. Phys. 117, 10019.
11. Stevens Miller, A. E.; Chuang, C. -C.; Fu, H. C.; Higgins, K. J. y Klemperer, W. (1999): J. Chem. Phys. 111, 7844.
12. Burroughs, A.; Kerenkaya, G. y Heaven, M. C. (2001): J. Chem. Phys. 115, 784.
13. Naumkin, F. yu. (1998): Chem. Phys. 226, 319.
14. Roncero, O.; Lepetit, B.; Beswick, J. A.; Halberstadt, N. y Buchachenko, A. A. (2001): J. Chem. Phys. 115, 6961.
15. Swartz, B. A.; Brinza, D. E.; Western, C. M. y Janda, K. C. (1984): J. Phys. Chem. 88, 6272.
16. Thommen, F.; Evard, D. D. y Janda, K. C. (1985): J. Chem. Phys. 82, 5295.
17. Sivakumar, N.; Evard, D. D.; Cline, J. I. y Janda, K. C. (1987): Chem. Phys. Lett. 137, 403.
18. Cline, J. I.; Evard, D. D.; Reid, B. P.; Sivakumar, N.; Thommen, F. y Janda, K. C. (1987): Structure And Dynamics Of Weakly Bound Molecular Complexes, A. Weber, Reidel, Dordrecht, Pág 533-551.
19. Sivakumar, N.; Cline, J. I.; Bieler C. R. y Janda, K. C. (1988) Chem. Phys. Lett. 147, 561.
20. Buchachenko, A. A.; Baisogolov A. y. y Stepanov, N. F. (1994): J. Chem. Soc., Faraday Trans. 90, 3229.
21. Nejad-Sattari, M. y Stephenson, T. A. (1997): J. Chem. Phys. 106, 5454.
22. Stephenson, T. A. y Halberstadt, N. (2000): J. Chem. Phys. 112, 2265.
23. Miguel, B.; Bastida, A.; Zúñiga, J.; Requena, A. y Halberstadt (2000): J. Chem. Phys. 113, 10130.
24. Roncero, O.; Campos-Martínez, J.; Hernández, M. I.; Delgado-Barrio, G.; Villarreal, P. y Rubayo-Soneira, J. (2001): J. Chem. Phys. 115, 2566.
25. Cabrera, J. A.; Bieler, C. R.; Olbricht, B. C.; Van Der Veer, W. E. y Janda, K. C. (2005): J. Chem. Phys. 123, 054311.
26. García-Vela, A. y Janda, K. C. (2006): J. Chem. Phys. 124, 034305.
27. González-Martínez, M. L.; Rubayo-Soneira, J. y Janda, K. (2006): Phys. Chem. Chem. Phys. 8, 4550.
28. Schinke, R. (1993): Photodissociation Dynamics, Cambridge University Press, Cambridge.
29. Rubayo Soneira, J. (1995): Tesis de Doctorado, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España (Sin Publicar)
30. González-Lezama, T.; Hernández, M. I.; Delgado-Barrio, G.; Buchachenko, A. A. y Villarreal, P. (1996): J. Chem. Phys. 105, 7454.
31. González Martínez, M. L. y Rubayo Soneira, J. (2005): Revista Cubana De Física 22, 48.
32. Davis, M. (1985): J. Chem. Phys. 83, 1016.
33. Marcus, R. A.; Hase, W. L. y Swamy, K. N. (1984): J. Phys. Chem. 88, 6717.
34. Davis, M. (1986): J. Chem. Phys. 84, 5389.
35. Lichtenberg, A. J. And Lieberman, M. A. (1983): Regular and Stochastic Motion, Springer-Verlag, New York.
36. (1992): Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press, Cambridge
37. Uzer, T. (1991): Phys. Rep. 199, 73.
38. Laskar, J.; Froeschlé, C. y Celletti, A. (1992): Physica D 56, 253; Losada, J. C.; Estebananz, J. M.; Benito, R. M. y Borondo, F. (1998): J. Chem. Phys. 108, 63.
39. Gillilan, R. E. y Ezra, G. S. (1991): J. Chem. Phys. 94, 2648.