

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física Teórica I y II**



**DINÁMICA DE FOTODISOCIACIÓN ULTRAVIOLETA DE  
AGREGADOS DE VAN DER WAALS CON ENLACES DE  
HIDRÓGENO: APLICACIÓN A Ar - HCl**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

Juan Carlos Juanes Marcos

Bajo la dirección del doctor

Alberto García Vela

**Madrid, 2002**

**ISBN: 84-669-1744-6**

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Físicas  
Departamentos de Física Teórica I y II

---

**Dinámica de fotodisociación  
ultravioleta de agregados de van  
der Waals con enlaces de  
hidrógeno: aplicación a  $Ar - HCl$**

---

Tesis presentada por  
**Juan Carlos Juanes Marcos**  
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por  
**Dr. Alberto García Vela**  
Departamento de Física Atómica y Molecular Teórica  
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental  
Centro de Física “Miguel A. Catalán”  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

*Madrid, junio de 2002*



*A mis padres,  
María Isolina y Ubaldo*



# Agradecimientos

La presente memoria de tesis es fruto del trabajo realizado con gran satisfacción durante algo más de cuatro años en el Departamento de Física Atómica y Molecular Teórica del Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (CSIC). A lo largo de este tiempo he contado con la ayuda de un buen número de personas que, de una manera u otra y en mayor o menor medida, han contribuido a que este trabajo saliera adelante.

En primer lugar, quisiera expresar mi gratitud al Dr. Alberto García-Vela, director de la tesis doctoral presentada aquí, por las valiosas enseñanzas que desde el primer momento me ha transmitido. Sus ideas y sugerencias han sido muy beneficiosas para mejorar la calidad de este trabajo.

Quiero también hacer constar mi agradecimiento a la Dra. Rita Prosmi, por discusiones útiles respecto a los cálculos clásicos.

Una mención especial merecen los compañeros de despacho (alias *la leonera*), con quienes he compartido muchos y muy buenos momentos. Gracias por su *complicidad* a: Isabella Baccarelli, Latifa Benjouali, Dra. Estela Carmona-Novillo, Michele Ceotto, Daniela di Domenico, Dra. Carolina García-Rizo, Dr. Tomás González-Lezana, Dr. Manuel Lara, y José Luis Vega.

Al Departamento y al Instituto citados anteriormente les estoy muy agradecido por haber aprobado mi estancia para desarrollar este trabajo de investigación, y por facilitarme el uso de sus infraestructuras. En particular, quisiera destacar la hospitalidad y la ayuda proporcionada por las siguientes personas: Dr. José Campos-Martínez, Prof. Gerardo Delgado-Barrio, D.<sup>a</sup> Adela Fernández, Dra. Marta I. Hernández, Dr. Salvador Miret-Artés, D.<sup>a</sup> Josefina Pérez, Dr. Octavio Roncero, D.<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Jesús Vallejo, y Prof. Pablo Villarreal.

Por último, y sobre todo, quiero agradecer a mis padres (a quienes dedico este

trabajo) su comprensión y su constante apoyo moral y material. Ellos, junto con el resto de mi familia y mis amigos, siempre me han acompañado y animado en mi *soledad de corredor de fondo*, demostrando una buena dosis de paciencia y confianza en mí.

A todos ellos, mi sincero agradecimiento.

*Madrid, junio de 2002*

*J. C. Juanes Marcos*

# Prólogo

El campo de la dinámica molecular tiene por objetivo fundamental comprender, en el nivel molecular, los procesos de reacción. Durante los últimos años este área de investigación ha sido una de las más activas y fructíferas de la física molecular, alcanzándose importantes avances en el desarrollo de técnicas experimentales y teóricas. Entre las primeras, las basadas en el uso de haces moleculares y fuentes de radiación láser han hecho posible la obtención de un gran número de datos experimentales, proporcionando valiosa información en el nivel molecular sobre procesos fisicoquímicos. En algunos casos la interpretación de estos datos es sencilla, pero generalmente, debido a la complejidad de los fenómenos implicados, la interpretación y el apoyo ofrecidos por cálculos dinámicos fiables son cruciales. Además, los cálculos teóricos pueden proporcionar cierta información dinámica que es inaccesible experimentalmente. Actualmente los métodos teóricos utilizados han alcanzado un nivel tal que los resultados computacionales han conseguido reproducir, interpretar y predecir con éxito numerosos experimentos de reacciones moleculares.

Supuesto conocido el hamiltoniano que describe un sistema, en un cálculo dinámico típico se resuelven las ecuaciones del movimiento (clásicas o cuánticas) y se calculan las propiedades moleculares de interés. Cuando los efectos cuánticos son importantes para el sistema y el proceso estudiados, el tratamiento clásico es capaz de proporcionar resultados a lo sumo cualitativos; por esta razón, si lo que se pretende es una descripción cuantitativa es necesario acudir al formalismo cuántico.

Un escenario ideal para realizar estudios teóricos de dinámica molecular con un alto grado de precisión es la fotodisociación de pequeñas moléculas poliatómicas. En las dos últimas décadas este tema ha protagonizado un importante auge, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. El trabajo de tesis doctoral aquí presentado tiene por objeto investigar la fotodisociación ultravioleta de agre-



gados de van der Waals con enlaces de hidrógeno. En particular, se ha estudiado detalladamente la dinámica de fragmentación de uno de tales sistemas moleculares,  $Ar - HCl$ , tras absorción ultravioleta, mediante un tratamiento cuántico exacto de paquete de ondas en un marco dependiente del tiempo. El principal objetivo ha sido identificar y comprender los mecanismos dinámicos operantes en el proceso de fotólisis de  $Ar - HCl$ , y proponer una interpretación global del mismo.

A continuación se traza un esbozo de la estructura de esta memoria de tesis. En el Capítulo 1 se introducen las líneas generales del tema, repasándose brevemente a lo largo del Capítulo 2 los estudios previos realizados relacionados con el presente trabajo. El Capítulo 3 está dedicado a la evolución dinámica de  $Ar - HCl$  durante su fotofragmentación. Los dos posibles canales de fotodisociación de  $Ar - HCl$  (fragmentación parcial en  $H + Ar - Cl$  y total en  $H + Ar + Cl$ ) son investigados en los Capítulos 4 y 5, respectivamente, siendo analizados los resultados obtenidos. Finalmente, el Capítulo 6 resume las conclusiones más importantes, y sugiere posibles líneas de investigación futuras relacionadas con este trabajo de tesis. También se incluye, en el Apéndice A, una descripción detallada del método utilizado para propagar el paquete de ondas en el tiempo.

# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Prólogo</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Agregados de van der Waals con enlaces de hidrógeno . . . . .	1
1.2 Fotodisociación ultravioleta . . . . .	4
1.3 Objetivos . . . . .	5
<b>2 Estudios previos</b>	<b>7</b>
2.1 Estudios teóricos . . . . .	7
2.1.1 El agregado $Ar - HCl$ . . . . .	7
2.1.2 Otros agregados . . . . .	11
2.2 Estudios experimentales . . . . .	18
<b>3 Dinámica de fotodisociación ultravioleta de <math>Ar - HCl</math></b>	<b>27</b>
3.1 Introducción . . . . .	27
3.2 Tratamiento teórico . . . . .	29
3.2.1 Descripción del sistema . . . . .	29
3.2.2 Superficies de energía potencial . . . . .	30
3.2.3 Simulación de la dinámica . . . . .	35
3.2.4 Estado inicial . . . . .	38
3.3 Resultados y discusión . . . . .	41
3.3.1 Evolución temporal del paquete de ondas . . . . .	43
3.3.2 Distribuciones de energía cinética . . . . .	50
3.3.3 Propiedades espectroscópicas . . . . .	59

<b>4</b>	<b>Dinámica de fragmentación parcial de <math>Ar - HCl</math></b>	<b>61</b>
4.1	Introducción . . . . .	61
4.2	Tratamiento teórico . . . . .	63
4.2.1	Cálculos cuánticos resueltos en energía . . . . .	63
4.2.2	Cálculos clásicos resueltos en energía . . . . .	70
4.3	Resultados y discusión . . . . .	73
4.3.1	Probabilidad de formación de $Ar - Cl$ . . . . .	73
4.3.2	Distribuciones de estados del radical $Ar - Cl$ . . . . .	80
4.3.3	Distribuciones angulares del fragmento de $H$ . . . . .	92
4.3.4	El mecanismo de fragmentación . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Dinámica de fragmentación total de <math>Ar - HCl</math></b>	<b>103</b>
5.1	Introducción . . . . .	103
5.2	Tratamiento teórico . . . . .	105
5.2.1	Cálculos cuánticos resueltos en energía de forma aproximada . . . . .	105
5.2.2	Cálculos cuánticos resueltos en energía de forma exacta . . . . .	109
5.2.3	Cálculos clásicos resueltos en energía . . . . .	113
5.3	Resultados y discusión: proyección aproximada del paquete . . . . .	113
5.3.1	Paquete de ondas asintótico . . . . .	113
5.3.2	Partición del paquete de ondas asintótico . . . . .	116
5.3.3	Distribuciones de energía cinética no resueltas en energía . . . . .	122
5.3.4	Distribuciones de energía total . . . . .	126
5.3.5	Distribuciones de energía cinética del fragmento de $H$ resueltas en energía . . . . .	128
5.3.6	Modelo colisional clásico . . . . .	132
5.4	Resultados y discusión: proyección exacta del paquete . . . . .	138
5.4.1	Distribuciones de energía cinética del fragmento de $H$ resueltas en energía . . . . .	138
5.4.2	Distribuciones angulares del fragmento de $H$ . . . . .	146
5.4.3	Distribuciones globales de energía cinética del fragmento de $H$ . . . . .	152
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>155</b>
<b>A</b>	<b>Método de Chebychev</b>	<b>161</b>





# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Agregados de van der Waals con enlaces de hidrógeno

Un agregado de van der Waals (vdW) es un complejo formado por dos o más átomos y/o moléculas de capa cerrada, neutros e individualmente estables, que se mantienen unidos por interacciones débiles de largo alcance. La naturaleza de estas interacciones de vdW abarca una amplia diversidad (Buckingham *et al.*, 1988): pueden ser fuerzas electrostáticas, fuerzas dispersivas, fuerzas de inducción, enlaces de hidrógeno e interacciones de transferencia de carga. Los enlaces de hidrógeno, también llamados puentes de hidrógeno, se dan en agregados que contengan moléculas con átomos de hidrógeno y elementos electronegativos.

Algunos ejemplos típicos de agregados de van der Waals son  $Rg_n - X$  y  $Rg_n - X_2$ , donde  $Rg$  representa un átomo de gas noble,  $X$  un elemento halógeno y  $n$  es un número entero. Como agregados de vdW con enlaces de hidrógeno podemos citar los siguientes:  $Rg_n - HX$  y  $(HX)_n$ , donde al igual que antes  $Rg$  es un átomo de gas noble,  $X$  un halógeno y  $n$  un entero;  $Rg_n - H_2Y$  y  $(H_2Y)_n$ , siendo  $Y = O, S$ ;  $Rg_n - NH_3$  y  $(NH_3)_n$ ;  $Rg_n - CH_4$  y  $(CH_4)_n$ ; y  $M - HX$ , con  $M = Li, Na, K, Ca$ .

Las principales propiedades características de los agregados de vdW son las siguientes:

1. La energía de disociación  $D_0$  de los enlaces de vdW es pequeña, variando desde unos pocos  $cm^{-1}$  hasta unos 1000  $cm^{-1}$  para el estado fundamental. Por lo

Agregado	$D_0$ ( $cm^{-1}$ )	Referencia
$He \cdots HF$	7.14	Lovejoy y Nesbitt (1990)
$He \cdots HCl$	10.2	ibíd.
$Ar \cdots HCl$	114.7	Howard y Pine (1985)
$HF \cdots HCl$	642	Oudejans y Miller (1995)
$HF \cdots HF$	1065	Dayton <i>et al.</i> (1989)

Tabla 1.1: Energía de disociación  $D_0$  del enlace de vdW de algunos agregados típicos.

tanto, los enlaces de vdW son unas 100 veces más débiles que los enlaces químicos. Algunos ejemplos representativos se dan en la Tabla 1.1. A temperatura ambiente los enlaces de vdW están constantemente rompiéndose y formándose, pues la energía térmica  $k_B T$  (siendo  $T$  la temperatura y  $k_B$  la constante de Boltzmann) es comparable a o mayor que su energía de disociación. Por este motivo los agregados de vdW existen principalmente a temperaturas muy bajas; p. ej. en el espacio interestelar o en haces moleculares supersónicos.

2. La longitud de los enlaces de vdW es relativamente grande, típicamente entre 2 y 5 Å.
3. Las entidades moleculares individuales conservan sus propiedades dentro del agregado.
4. El acoplamiento entre los modos de vdW y las coordenadas internas de las entidades moleculares es relativamente débil.

El estudio de las interacciones débiles de vdW (Maitland *et al.*, 1981; Aziz, 1984; Buckingham *et al.*, 1988) y de la dinámica que originan (Halberstadt y Janda, 1990; Beswick y Halberstadt, 1993) ha atraído gran cantidad de interés en los últimos años. Este interés viene motivado principalmente por el papel fundamental que desempeñan en sistemas de materia condensada, y en diferentes aspectos atmosféricos, astrofísicos y biológicos.

Los agregados de vdW manifiestan fenómenos físicos y químicos únicos, tendiendo un puente entre la física molecular y la física de la materia condensada. A

menudo, estos sistemas débilmente ligados pueden ser contemplados como “micro-disoluciones”, donde ciertas especies atómicas o moleculares representan el papel de soluto y otras actúan como solvente. En el caso de los complejos del tipo  $Rg_n - HX$ , la molécula diatómica  $HX$  hace el papel de soluto y el átomo o los átomos de gas noble ejercen de solvente. El aumento gradual del tamaño del agregado (Alimi y Gerber, 1990; Schröder *et al.*, 1995b; Žďánská *et al.*, 2000) ofrece un marco relativamente simple para investigar detalladamente la transición de sistemas moleculares en fase gaseosa (agregados pequeños) a sistemas más complejos en fase líquida o sólida (agregados muy grandes). Durante este cambio gradual aparecen los efectos de solvatación típicos de sistemas en fase condensada, debidos a las interacciones soluto-solvente.

Los enlaces de hidrógeno, cuyas propiedades dinámicas aún no se comprenden bien (Maddox, 1989), tienen una importancia inmensa en muchos sistemas bioquímicos. Dos de los ejemplos más significativos son el ácido desoxirribonucleico (ADN) y las proteínas. Las moléculas de ADN están formadas por dos cadenas de nucleótidos, dispuestas en doble hélice y unidas mediante enlaces de hidrógeno. La formación de enlaces de hidrógeno es también la principal causa de la estructura de las proteínas y de las maneras en que se unen entre sí. Un último y no menos relevante ejemplo es el agua, cuyas propiedades tan singulares, que hacen posible la vida en la Tierra de muchos organismos, son debidas a enlaces de hidrógeno entre sus moléculas.

El interés en el estudio de las interacciones de vdW tiene también claras implicaciones medioambientales, pues distintos aspectos de la contaminación del aire y del agua están relacionados con fuerzas intermoleculares de largo alcance. En los vertidos a ríos y mares, las sustancias residuales que se disuelven en el agua establecen interacciones débiles, fundamentalmente enlaces de hidrógeno, con sus moléculas. Igualmente, en la dinámica molecular de la estratosfera muchos complejos de vdW en fase gaseosa ejercen una gran influencia (p. ej.  $Ar - O_3$  y  $Ar - CO_2$ , Muentert *et al.*, 1982), pues en esta región de la atmósfera tanto las temperaturas como las presiones son muy bajas. Por tanto, una mejor comprensión de la naturaleza de estos enlaces puede contribuir al diseño de procesos eficaces de descontaminación y reciclado, los cuales implican la separación de las especies débilmente ligadas, es decir la ruptura de los enlaces formados.



## 1.2 Fotodisociación ultravioleta

La fotodisociación de un complejo molecular consiste en la fragmentación del mismo tras absorción de uno o más fotones. Los procesos de fotodisociación tienen lugar en el universo de manera casi ubicua y su estudio posee un interés intrínseco, ya que permite explorar uno de los aspectos más fundamentales de la fisicoquímica: la naturaleza de las fuerzas intra e intermoleculares y de los enlaces. Otro motivo de interés reside en el hecho de que las reacciones de fotodisociación están entre las más simples que pueden ser estudiadas, tanto de forma experimental como teórica. Esto es debido a que un proceso de fotodisociación puede ser considerado como una “semicolisión” (Schinke, 1993), pues es equivalente a la segunda mitad de un proceso de colisión: las condiciones iniciales (energía, momento angular, configuración geométrica, etc.) están bien definidas y bastante restringidas, al quedar determinadas por la selección del estado cuántico ligado del complejo precursor, de manera que las condiciones asintóticas para la solución de la ecuación de Schrödinger únicamente se deben imponer a los canales finales del sistema. En consecuencia, la dinámica de fotofragmentación, iniciada a partir del complejo, visita un volumen del espacio de fases menor que en una situación de colisión, lo cual simplifica el análisis del proceso.

En la última década la fotofragmentación de agregados de vdW ha recibido una atención considerable (Halberstadt y Janda, 1990; Shin *et al.*, 1991; Takayanagi y Hanazaki, 1991; Beswick y Halberstadt, 1993; Schinke, 1993; Gerber *et al.*, 1994), convirtiéndose en un área de investigación muy activa. Un notable esfuerzo ha sido dedicado a estudios de fotodisociación ultravioleta (UV) de moléculas diatómicas, principalmente halogenuros de hidrógeno  $HX$ , en agregados de gases nobles,  $Rg_n \cdots HX$  (véase el Cap. 2). Dichos estudios han demostrado que la dinámica de fragmentación de  $HX$  (soluto) en este tipo de sistemas está fuertemente influida por las interacciones con los átomos de gas noble (solvente), es decir por los efectos de solvatación.

El efecto de solvatación que desempeña el papel más relevante en la fotólisis de agregados moleculares es el efecto jaula (del inglés *cage effect*), llamado así porque el solvente forma una especie de jaula alrededor de la molécula de soluto, dificultando su fragmentación. Este efecto fue originalmente descrito por Franck y Rabinowitch

(1934) para explicar la pequeña probabilidad de algunas reacciones fotoquímicas en líquidos y en disoluciones, comparada con la de las mismas reacciones en fase gaseosa, y fue bautizado posteriormente con ese nombre por Rabinowitch y Wood (1936). Las manifestaciones típicas del efecto jaula son: (1) un enfriamiento de los fotofragmentos, inicialmente calientes, debido a transferencia de energía inducida por colisiones con el solvente; (2) un retraso temporal en la separación mutua de los fotofragmentos, pudiendo ocurrir incluso posterior recombinación de los mismos.

La fotodisociación UV de haluros de hidrógeno en los complejos más simples de la familia anterior,  $Rg - HX$ , constituye un escenario ideal para realizar estudios de dinámica molecular en fase gaseosa. Desde el punto de vista teórico y computacional tales pequeños sistemas ofrecen enormes ventajas. El pequeño número de grados de libertad involucrados hace que el tratamiento de los modelos dinámicos y la interpretación de los resultados sean relativamente sencillos, y que los cálculos numéricos puedan alcanzar un alto grado de precisión. Otro atractivo de los complejos  $Rg - HX$  es la posibilidad de observar en su fragmentación un efecto jaula monoatómico, producido por el único átomo “solvente” de gas noble y por lo tanto mucho menos pronunciado, en general, que en el caso de complejos  $Rg_n - HX$  mayores ( $n \geq 2$ ).

Entre los agregados triatómicos del conjunto anteriormente mencionado, el arquetipo y protagonista de la mayoría de las investigaciones teóricas sobre fotólisis UV ha sido  $Ar - HCl$ . Los motivos son principalmente históricos y técnicos. A principios de los años noventa, época de las primeras publicaciones, las superficies de energía potencial más fiables disponibles, que permitían estudiar rigurosamente la fotodinámica, eran las de  $Ar - HCl$ .

## 1.3 Objetivos

El propósito global del presente trabajo de tesis es ampliar los conocimientos sobre la dinámica de fotofragmentación UV de agregados de vdW con enlaces de hidrógeno. En particular, y por las consideraciones anteriores, hemos centrado la atención sobre el complejo triatómico más extensamente estudiado,  $Ar \cdots HCl$ . La razón principal es que casi todos los resultados teóricos obtenidos hasta ahora estaban basados en cálculos aproximados. En la investigación teórica que se va a

exponer aquí se utiliza un tratamiento cuántico exacto, de paquete de ondas, en un marco dependiente del tiempo.

El objetivo general señalado engloba otros más específicos hacia los que hemos dirigido nuestra atención; éstos son:

1. Explorar detalladamente la dependencia de la dinámica de fotodisociación de  $Ar - HCl$  con la longitud de onda de la excitación UV, para cada uno de los distintos canales de fragmentación posibles. Es decir, se propone un estudio resuelto en las diferentes clases de productos y en energías totales del sistema. Éste es un aspecto importante, de gran interés para posibles experimentos futuros, que no había sido investigado anteriormente.
2. Identificar y comprender los mecanismos dinámicos operantes en el proceso de fotólisis del agregado  $Ar - HCl$ . Es decir, cómo se redistribuye la energía absorbida entre los diferentes grados de libertad de los productos.
3. Proponer, a partir de los resultados obtenidos, una interpretación global del proceso de fotodisociación de  $Ar - HCl$ , y analizar si dicha interpretación puede ser también válida para otros agregados con enlaces de hidrógeno similares.

# Capítulo 2

## Estudios previos

### 2.1 Estudios teóricos

#### 2.1.1 El agregado $Ar - HCl$

La fotodisociación ultravioleta (UV) de agregados de van der Waals (vdW) con enlaces de hidrógeno comenzó a ser estudiada de forma teórica a principios de la década de los noventa. Por las razones dadas en el capítulo anterior, los trabajos iniciales investigaron extensamente la fotólisis UV del cloruro de hidrógeno en el complejo  $Ar - HCl$ .

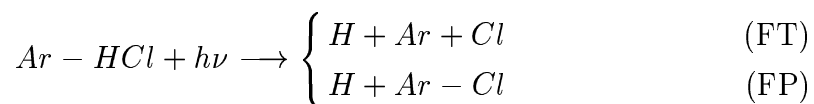
Los primeros cálculos realizados simulaban el proceso de fotofragmentación de  $Ar - HCl$  utilizando métodos clásicos (García-Vela *et al.*, 1991, 1992b, 1994) y métodos cuánticos aproximados (García-Vela *et al.*, 1992a,b, 1993a,b; García-Vela y Gerber, 1993). Todas estas simulaciones fueron realizadas en coordenadas cartesianas, confinando el movimiento de los átomos en un plano, lo cual reducía la dimensionalidad del problema, y considerando un estado cuántico inicial aproximado, en el que los diferentes modos estaban desacoplados. En los estudios clásicos, las condiciones iniciales para las trayectorias se generaban a partir de una distribución de probabilidad clásica y cuasiclásica (García-Vela *et al.*, 1991, 1992b), o cuántica (García-Vela *et al.*, 1994); la excitación del agregado era monocromática, con distintas longitudes de onda ( $\lambda = 157, 193$  y  $212.8$  nm). Los cálculos cuánticos aproximados estaban basados en tratamientos híbridos, cuántico/clásico (García-Vela *et al.*, 1992a,b) y cuántico/semiclásico (García-Vela y Gerber, 1993; García-Vela *et al.*, 1993a,b).

Un paquete de ondas cuántico describía al átomo de hidrógeno, mientras que los átomos pesados,  $Ar$  y  $Cl$ , eran descritos mediante trayectorias clásicas o mediante paquetes de ondas gaussianos semiclásicos (Heller, 1975). Un método autoconsistente dependiente del tiempo (TDSCF, del inglés *time-dependent self-consistent-field*; Dirac, 1930; Bisseling *et al.*, 1987; Kosloff, 1988) fue aplicado, el cual asume una separación entre los modos cuánticos por un lado, y los clásicos o semiclásicos por otro lado. Cada grupo de modos evolucionaba en el potencial promedio generado por los otros modos. Como principal resultado de estos trabajos, se encontró una probabilidad apreciable de que el fragmento de hidrógeno quedara temporalmente atrapado entre los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ , en resonancias de vida corta que se solapan entre sí, colisionando con estos átomos, una o varias veces, y transfiriéndoles energía antes de disociarse. Este resultado está relacionado con la configuración de equilibrio de  $Ar \cdots H - Cl$ , que es colineal, con el hidrógeno situado entre los átomos pesados. La existencia de dichas resonancias, asociadas con el efecto jaula en la fotólisis de  $Ar - HCl$ , se manifiesta claramente en la distribución de energía cinética (DEC) final del fragmento de  $H$ : mediante una cola bastante larga y pronunciada a energías bajas en los cálculos clásicos, y mediante una estructura acentuada de picos en los cálculos cuánticos aproximados. Posteriormente, Schröder *et al.* (1994) aplicaron un nuevo método cuántico aproximado, utilizando coordenadas de Jacobi y considerando momento angular total  $J = 0$ . Dicho método (aproximación súbita vibracional) consistía en mantener fija la distancia  $ArCl$  en distintos valores próximos al de equilibrio, para cada uno de los cuales se realizaba un cálculo de paquete de ondas cuántico bidimensional. Estos autores también encontraron estructuras de resonancias, tanto en la DEC del modo disociativo  $HCl$  como en el espectro de absorción del agregado. Sin embargo, estas estructuras eran difusas y mucho menos pronunciadas que las obtenidas por García-Vela *et al.* en los trabajos anteriormente citados.

Los primeros estudios dinámicos sobre la fotodisociación UV de  $Ar - HCl$  en los que se aplicó un tratamiento cuántico exacto de paquete de ondas aparecieron a mediados de la década pasada: Schröder *et al.* (1994, 1995a); García-Vela y Gerber (1995); García-Vela (1998). Todos estos trabajos tienen en cuenta la dimensionalidad completa del problema, describiendo el sistema en coordenadas de Jacobi y restringiendo el momento angular total a  $J = 0$ . Además, utilizan un estado inicial

del agregado calculado de forma más precisa. En un cálculo preliminar, Schröder *et al.* (1994) propagaron el paquete de ondas un tiempo relativamente corto, hasta  $\sim 20$  *fs*, siendo posteriormente extendido a 50 *fs* (Schröder *et al.*, 1995a). Con una intención metodológica, el estudio de García-Vela y Gerber (1995) comparaba detalladamente la evolución temporal del paquete de ondas según un cálculo cuántico exacto y según un cálculo cuántico aproximado TDSCF, ambos propagados hasta 30 *fs*. Por último, en el trabajo de García-Vela (1998) se alcanza el tiempo de propagación más largo, 80 *fs*, suficiente para obtener una convergencia razonable en la DEC final del fotofragmento de *H*. Las simulaciones de Schröder *et al.* (1995a) y García-Vela (1998) coinciden en el espectro de absorción de *Ar - HCl*, que no tiene estructura (véase la Fig. 3.11). En cambio, difieren en la DEC final del fragmento de *H*, pues García-Vela (1998) obtiene una cola a energías bajas con una estructura débil [Fig. 3.8(b)], mientras que Schröder *et al.* (1995a) no encuentran ni tal cola ni estructura. Dicha cola, y su estructura, está relacionada con la amplitud del paquete de ondas del hidrógeno atrapado en resonancias del estado excitado, que resulta ser considerablemente mayor en el cálculo de García-Vela (1998). Este desacuerdo entre ambas simulaciones respecto a la contribución de las resonancias, es decir del efecto jaula, a la fotólisis de *Ar - HCl* probablemente es debido a que las superficies de energía potencial utilizadas son ligeramente diferentes, tanto para el estado excitado como para el fundamental. Estos resultados cuánticos exactos implican que la fotofragmentación de *Ar - HCl* es predominantemente un proceso de disociación rápida y directa del hidrógeno, que apenas interacciona con el átomo de *Ar*. Por tanto, los cálculos aproximados previos (García-Vela *et al.*, 1991, 1992a,b, 1993a,b; García-Vela y Gerber, 1993) sobrestimaron ampliamente la intensidad de la manifestación de las resonancias, lo cual fue debido a varios factores que se explicarán más adelante.

Se ha encontrado (García-Vela, 1998) que la fragmentación de *Ar - HCl* tras la excitación UV puede seguir dos canales distintos:



Un canal implica la fragmentación total (FT) del agregado en tres átomos, y puede estar mediado tanto por el mecanismo del hidrógeno atrapado en resonancias como

por el mecanismo de disociación directa. El otro canal consiste en fragmentación parcial (FP), produciendo átomos de  $H$  y complejos radicales  $Ar - Cl$ , y está gobernado únicamente por el mecanismo de disociación directa del hidrógeno. Hasta el estudio de García-Vela (1998) solamente se había tomado en consideración la FT de  $Ar - HCl$ . En dicho trabajo se calculó la probabilidad del canal de FP, resultando ser alta para la mayoría de las energías de excitación en el intervalo cubierto por el espectro de absorción. Sin embargo, ésta fue calculada haciendo una aproximación en las coordenadas y sin resolver las energías totales del sistema. Ambos factores hicieron que la probabilidad de formación de complejos  $Ar - Cl$  fuera sobrestimada, como se demostrará en el estudio más riguroso resuelto en energías presentado en esta memoria de tesis (véase el Cap. 4).

En simulaciones posteriores, Narevicius y Moiseyev (1998a,b) han mostrado la existencia de resonancias anchas, que se solapan entre sí, en el estado excitado de  $Ar - HCl$  ( $J = 0$ ). Para ello calcularon las energías y las anchuras de las resonancias utilizando el método de las coordenadas complejas (Reinhardt, 1982). Estos cálculos, independientes del tiempo, fueron realizados fijando la distancia  $ArCl$  en su valor de equilibrio y aplicando una aproximación adiabática, ya que el átomo de  $H$  se mueve mucho más rápidamente en la dirección paralela al eje  $Ar - Cl$  que en la dirección perpendicular a dicho eje. Por otra parte, también calcularon el espectro de fotoabsorción de  $Ar - HCl$ , considerando dos estados iniciales distintos. Con un paquete de ondas inicial esencialmente idéntico al utilizado por Schröder *et al.* (1995a) y García-Vela (1998) obtuvieron un espectro de absorción sin estructura, como era de esperar. Por el contrario, un estado inicial en el que la anchura del paquete de ondas anterior se redujo un factor 13 en la coordenada  $ArCl$  originó un espectro que presentaba una estructura difusa en la región del máximo.

Como hemos indicado anteriormente, los cálculos aproximados iniciales (García-Vela *et al.*, 1992a,b, 1993a,b; García-Vela y Gerber, 1993) sobrestimaron la intensidad con que las resonancias se manifiestan, produciendo una estructura artificialmente acentuada en la DEC final del fragmento de  $H$ . Esto fue debido a varios factores, principalmente a la reducción de la dimensionalidad del problema (Narevicius y Moiseyev, 1998b; García-Vela, 1999), aunque también al desacoplamiento de modos del método TDSCF aplicado (García-Vela, 1999). Una posible explicación (García-Vela, 1999) es que la anchura de las resonancias disminuye cuando se redu-

ce la dimensionalidad y/o cuando se desacoplan los modos; estas resonancias más estrechas serían las responsables de la estructura en la DEC del hidrógeno. Cuando se considera la dimensionalidad completa del problema y todos los modos están acoplados, como en los cálculos cuánticos exactos (Schröder *et al.*, 1995a; García-Vela, 1998), la interferencia entre las anchas resonancias suavizaría en gran parte la estructura. La intensidad con la que las resonancias son inicialmente pobladas depende de la amplitud de las distribuciones de los modos de vdW en el estado inicial (García-Vela *et al.*, 1992b; Narevicius y Moiseyev, 1998a), en especial la del modo angular. Cuanto menor sea esta amplitud más se favorecerá la geometría colineal  $Ar \cdots H - Cl$  y más fuertemente atrapado estará el hidrógeno entre los átomos pesados. El débil enlace de hidrógeno presente en  $Ar - HCl$ , y en general en los agregados triatómicos  $Rg - HX$  ( $Rg =$  gas noble,  $X =$  halógeno), está asociado con modos de vdW de gran amplitud. Como resultado, el mecanismo de disociación directa del hidrógeno domina la fragmentación de  $Ar - HCl$ .

### 2.1.2 Otros agregados

#### $Rg_n - HX$

En primer lugar vamos a repasar brevemente los estudios teóricos realizados sobre la fotodisociación UV de halogenuros de hidrógeno,  $HX$ , débilmente ligados a átomos de gas noble, en agregados del tipo  $Rg_n - HX$ .

Uno de los primeros trabajos sobre esta clase de sistemas es el de Alimi y Gerber (1990), en el que se investiga la dinámica de fotofragmentación del yoduro de hidrógeno en los agregados  $Xe_n - HI$ , para  $n = 1, 2, \dots, 12$  (este último valor corresponde a la primera capa de solvatación completa alrededor de  $HI$ ), utilizando un método híbrido cuántico/clásico TDSCF. La validez de este método aproximado fue demostrada mediante comparación con un método cuántico exacto, para un modelo colineal de la fotodisociación de  $Xe - HI$  (Alimi *et al.*, 1990), encontrándose un muy buen acuerdo entre ambos. Los resultados más importantes obtenidos (Alimi y Gerber, 1990) son los siguientes: (i) la contribución de las resonancias (es decir, del efecto jaula) al proceso de fotólisis es significativa para todos los agregados estudiados, incluyendo el más pequeño,  $Xe - HI$ ; (ii) existe una clara diferencia en la dinámica de fragmentación de los agregados con  $n \leq 4$  y los agregados con  $n \geq 5$ . En



los agregados pequeños ( $n \leq 4$ ) la intensidad de las resonancias es relativamente poco importante, siendo dominante el mecanismo de disociación directa del hidrógeno. La energía cinética final de la mayoría de los fragmentos de  $H$  es muy alta, debido a la pequeña transferencia de energía en las colisiones del  $H$  con los átomos de  $Xe$ , y los tiempos de vida típicos de las resonancias son muy cortos, menores que  $100 fs$ . También se halló formación de complejos radicales  $Xe - I$  y  $Xe_2 - I$  como productos del proceso de fotodisociación. Por tanto el comportamiento dinámico de los agregados  $Xe_n - HI$ , con  $n \leq 4$ , es cualitativamente análogo al encontrado en  $Ar - HCl$ . En cambio, el comportamiento de los agregados con  $n \geq 5$  es extremadamente diferente: la dinámica está dominada completamente, o casi completamente, por las resonancias del  $H$  atrapado temporalmente dentro de la “jaula”, y apenas se encuentra contribución de la disociación directa. Estas resonancias tienen tiempos de vida mucho mayores, del orden de  $0.5 ps$ , pues el fotofragmento de  $H$  sufre múltiples colisiones con los átomos de  $Xe$  y  $I$  antes de disociarse, transfiriéndoles una gran cantidad de energía. Los agregados con  $5 \leq n \leq 12$ , aun siendo relativamente pequeños, presentan un efecto jaula similar en muchos aspectos al de la fase condensada. El origen de los dos regímenes tan diferentes encontrados para  $n \leq 4$  y para  $n \geq 5$  (Alimi y Gerber, 1990) no sólo radica en el tamaño de los distintos agregados  $Xe_n - HI$ , sino también en su configuración geométrica de equilibrio en el estado inicial. La disposición espacial inicial de los átomos de  $Xe$  alrededor de  $HI$  ejerce una influencia considerable sobre la dinámica del proceso de fragmentación. En general, al aumentar el tamaño del agregado, la configuración geométrica es tal que el átomo de  $H$  queda atrapado más fuertemente entre los átomos de  $Xe$  y  $I$ , haciendo que la contribución de las resonancias sea mayor.

La fotodisociación de  $HCl$  en el agregado tetratómico  $Ar_2 - HCl$  fue estudiada, y comparada con el correspondiente proceso en  $Ar - HCl$ , por García-Vela *et al.* (1994) mediante una simulación de trayectorias clásicas, utilizando una distribución de probabilidad cuántica para generar las condiciones iniciales. La configuración de equilibrio de  $Ar_2 - HCl$  es coplanaria, en forma de T, con el átomo de  $H$  apuntando hacia el centro de masas del enlace  $Ar - Ar$ . La dinámica de fragmentación de  $Ar_2 - HCl$  presenta algunas diferencias interesantes respecto a la de  $Ar - HCl$ , aunque en conjunto el comportamiento es muy similar (esto mismo ocurre entre  $Xe - HI$  y  $Xe_2 - HI$ ; Alimi y Gerber, 1990). En el caso de  $Ar_2 - HCl$ , además

del mismo tipo de resonancias que las encontradas en  $Ar - HCl$ , son identificadas otras resonancias distintas. Algunas de estas nuevas resonancias están asociadas, p. ej., a trayectorias en las que el fragmento de  $H$  queda temporalmente atrapado entre los dos átomos de  $Ar$ . Los tiempos de vida de las resonancias, aunque algo mayores para  $Ar_2 - HCl$ , son similares en ambos agregados (típicamente entre 30 y 100  $fs$ ). Un resultado destacable en  $Ar_2 - HCl$  es la alta probabilidad de formación de productos  $Ar_2$ , como consecuencia de la disociación directa del hidrógeno.

Varios trabajos más recientes (Niv *et al.*, 1997, 1999; Žďánská *et al.*, 1999, 2000; Baumfalk *et al.*, 2000) han estudiado de forma teórica la fotodisociación de  $HCl$  en agregados de argón mayores. El estudio de Niv *et al.* (1997) se centra en los sistemas  $Ar_n - HCl$ , con  $n = 12$  y 54, correspondientes respectivamente a una y dos capas de solvatación alrededor de la molécula de  $HCl$ , y utiliza un tratamiento híbrido cuántico/clásico para simular la dinámica no-adiabática del proceso. La conclusión más interesante es que las transiciones electrónicas no-adiabáticas desempeñan un importante papel en la fotodinámica de ambos agregados. Esto se refleja, en parte, en los procesos de recombinación de  $HCl$ , que tienen lugar en los dos agregados con una probabilidad significativa:  $\sim 1\%$  en  $Ar_{12} - HCl$ , y aproximadamente un orden de magnitud mayor,  $\sim 7\%$ , en  $Ar_{54} - HCl$ . La fotodisociación de  $Ar_{12} - HCl$  también fue estudiada por Niv *et al.* (1999) considerando la molécula de  $HCl$  adsorbida sobre la superficie del agregado. La geometría de este isómero, en la que el  $H$  apunta hacia los átomos de  $Ar$ , da lugar a un efecto jaula más intenso que en el caso de  $HCl$  embebido dentro del agregado. Las transiciones no-adiabáticas tienen también una gran importancia en la fotólisis de este isómero, siendo la probabilidad de recombinación aproximadamente igual ( $\sim 1\%$ ) que en el caso de  $HCl$  situado en el interior de  $Ar_{12}$ . Además, se encontró un 10% de obtención de complejos radicales  $Ar_m - Cl$  ( $m \leq 12$ ) como productos de la fotodisociación. Por otra parte, Baumfalk *et al.* (2000) investigaron la fotodinámica de  $Ar_n - HCl$  ( $n = 54, 55$ ), considerando dos tipos de adsorción de  $HCl$  sobre la superficie de  $Ar_n$ . Cuando el agregado  $Ar_n$  está formado por capas de solvatación completas, como en el caso de  $n = 55$ , la molécula  $HCl$  es adsorbida sobre una superficie aproximadamente lisa, lo que origina un efecto jaula relativamente débil. En cambio, cuando existen posiciones vacantes en la superficie de  $Ar_n$  y una de ellas es ocupada por  $HCl$ , como en el caso de  $n = 54$ , el átomo de  $H$  queda más fuertemente atrapado, resultando

un efecto jaula intenso.

En dos trabajos muy interesantes, y con claras implicaciones experimentales, Žďánská *et al.* (1999, 2000) muestran que la dinámica de fotofragmentación de  $Ar_{12} - HCl$  (con  $HCl$  embebido en el interior o adsorbido en la superficie) puede ser controlada eficientemente mediante una excitación rotacional de  $HCl$  previa a la absorción UV. Esto se basa en el hecho de que la dinámica del proceso depende fuertemente del estado inicial del sistema. Así, dependiendo del estado rotacional de  $HCl$  preexcitado, la probabilidad del hidrógeno será mayor en unas orientaciones angulares u otras, lo cual permite favorecer el mecanismo de disociación directa del  $H$  (si la probabilidad es mayor en los huecos de la capa de solvente) o el mecanismo mediado por resonancias (si la probabilidad es mayor en los átomos de  $Ar$  que forman la “jaula”). Žďánská *et al.* (2000) estudiaron además la fotodisociación de  $HCl$  adsorbido en la superficie de los agregados  $Ar_n - HCl$ , con  $n = 2, 3, \dots, 12$ . Se encontró que la intensidad de las resonancias, despreciable en los agregados más pequeños, aumenta gradualmente con el tamaño del agregado y es claramente observable (estructura de picos) en la DEC final del átomo de  $H$ .

La fotodisociación UV del fluoruro de hidrógeno en los agregados  $Ar_n - HF$  ( $n = 1-14, 54$ ) fue estudiada por Schröder *et al.* (1995b) mediante cálculos de trayectorias clásicas. Se consideraron las configuraciones geométricas de energía mínima, para las cuales  $HF$  está situado en la superficie del agregado  $Ar_n$  (si  $n \leq 8$ ) o en el interior del mismo (si  $n \geq 9$ ). Al igual que para otros agregados ya citados de la familia  $Rg_n - HX$ , los valores  $n = 12$  y  $54$  corresponden a una y dos capas de solvatación completas, respectivamente. Un análisis de las DEC asintóticas del átomo de  $H$  muestra que para  $n \leq 9$  la dinámica está dominada por el mecanismo de disociación directa, mientras que para  $n \geq 10$  el mecanismo de resonancias es mayoritario. El tiempo estimado que tarda el átomo de  $H$  en disociarse completamente varía entre  $30 - 40 fs$  para agregados con  $n = 1$  y  $2$ , hasta un par de picosegundos para  $n = 54$ . Por otra parte, la fragmentación de  $Ar_n - HF$  da lugar, con una probabilidad apreciable, a la formación de productos  $Ar_m$  de distintos tamaños ( $1 \leq m \leq n$ ).

Un par de estudios teóricos han tratado sobre la fotodisociación del agregado  $Ar - HBr$  (Segall *et al.*, 1993; Monnerville y Pouilly, 1998). En el primero de ellos, Segall *et al.* (1993) utilizaron trayectorias clásicas para simular el proceso de fragmentación tras una excitación con longitud de onda de  $193 nm$ . Se realizaron

cálculos dinámicos en dos estados excitados de  $HBr$  ( $^1\Pi$  y  $^3\Pi$ ), pero de forma independiente, es decir sin acoplamiento no-adiabático entre ambos. La DEC final del fragmento de  $H$  muestra dos picos (correspondientes a fotodisociación en los estados  $^1\Pi$  y  $^3\Pi$ ), con sendas colas a energías bajas. Este resultado sugiere que, aunque la disociación directa del  $H$  predomina, la contribución de las resonancias no es despreciable en la fotólisis de  $Ar - HBr$ . El trabajo de Monnerville y Pouilly (1998) es una simulación cuántica exacta de la fotodinámica de  $Ar - HBr$ , suponiendo momento angular total  $J = 0$  y propagando el paquete de ondas, en coordenadas de Jacobi, hasta  $60 fs$ . Las magnitudes calculadas, la DEC final del hidrógeno y el espectro de absorción del agregado, no presentan ni cola a energías bajas ni estructura que puedan ser asignadas a resonancias del estado excitado. Por tanto, esto parece confirmar que la fotodisociación de  $Ar - HBr$  está dominada por el mecanismo de disociación directa, que podría producir moléculas radicales  $Ar - Br$ . Conviene señalar que este estudio sobre  $Ar - HBr$  (Monnerville y Pouilly, 1998) es el único disponible, además de los ya citados sobre  $Ar - HCl$  (Schröder *et al.*, 1995a; García-Vela, 1998) y el presentado en esta memoria de tesis, en el que se simula el proceso de fotólisis mediante un tratamiento cuántico exacto. Actualmente, debido a su alto coste computacional, los métodos cuánticos exactos permiten tratar un número máximo de 5 – 6 grados de libertad; pero en problemas con más de un continuo de disociación este número se reduce, limitando en la práctica los estudios dinámicos a agregados con 3 ó 4 átomos.

### **$Rg_n - H_2Y$**

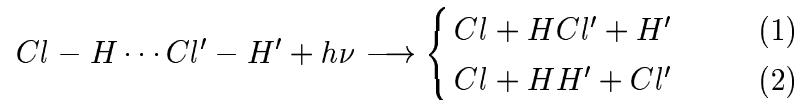
Otros agregados de vdW con enlaces de hidrógeno cuya fotodisociación UV ha sido estudiada teóricamente pertenecen a la clase  $Rg_n - H_2Y$ , siendo  $Rg =$  gas noble y  $Y = O, S$ . Christoffel y Bowman (1996) investigaron, mediante cálculos de trayectorias clásicas, la fotodisociación del agua en el agregado  $Ar - H_2O$ . Dichos autores encontraron que las distribuciones rotacionales del fragmento  $OH$  eran muy similares a las obtenidas en la fotólisis de la molécula de  $H_2O$  aislada, aunque ligeramente más “calientes”. Una explicación posible de la mayor excitación rotacional de  $OH$  en la fotodisociación de  $Ar - H_2O$  (respecto a la de  $H_2O$  aislada) podría ser la formación de complejos radicales  $Ar - OH$ , como productos de la disociación

directa del átomo de  $H$ . Por otra parte, la fotodisociación del sulfuro de hidrógeno en los agregados  $Ar_n - H_2S$  ( $n = 1, 2$ ) también fue simulada mediante trayectorias clásicas (Fair y Nesbitt, 2000), obteniéndose una probabilidad extraordinariamente alta de formación de productos radicales  $Ar - SH$ . P. ej., en la excitación de  $Ar - H_2S$  con una longitud de onda de  $248 \text{ nm}$  se obtienen complejos  $Ar - SH$  con una probabilidad de  $\sim 25 \%$ ; incluso para la longitud de onda menor de  $193 \text{ nm}$ , la fotólisis de  $Ar_2 - H_2S$  da lugar a radicales  $Ar - SH$  con  $\sim 17 \%$ . Esta probabilidad tan sorprendentemente alta tiene dos orígenes dinámicos. Primero, en el mecanismo de disociación directa el átomo de  $H$  se lleva la mayor parte de la energía absorbida, dejando una pequeña fracción a los radicales formados. Y segundo, aunque los cálculos indican que aproximadamente la mitad de los agregados  $Ar - SH$  son formados con una alta excitación interna (vibracional y rotacional), con energías bastante mayores que la del límite de disociación, estos agregados están ligados clásicamente, debido a la existencia de barreras centrífugas.

### $(HX)_n$

Los procesos de fotodisociación de moléculas en agregados atómicos de gases nobles, como p. ej.  $Rg_n - HX$  y  $Rg_n - H_2Y$ , son los más simples que pueden ser estudiados: las únicas reacciones químicas que pueden ocurrir son la fotodisociación y quizás la recombinación de los fotofragmentos. En cambio, en la fotodisociación de agregados moleculares, cuyos constituyentes son moléculas, la variedad de reacciones químicas posibles es más amplia. Un ejemplo representativo de agregado molecular es el dímero  $(HCl)_2$ , cuya fotofragmentación ha sido estudiada por McCoy *et al.* (1993) utilizando un método de trayectorias clásicas, y suponiendo una excitación UV con  $\lambda = 193 \text{ nm}$ . La configuración de equilibrio de  $(HCl)_2$  es coplanaria,  $Cl - H \cdots Cl' - H'$ , aproximadamente en forma de L, con uno de los átomos de hidrógeno ( $H$ ) débilmente ligado, y el otro ( $H'$ ) libre formando un ángulo casi recto con el eje  $ClCl'$ . La fotoexcitación de la molécula que tiene el hidrógeno libre,  $H'Cl'$ , únicamente da lugar a la fotodisociación de dicho enlace, con el 100 % de probabilidad, produciendo  $HCl + Cl' + H'$ ; la dinámica de fragmentación del dímero es en este caso muy similar a la de una única molécula aislada. Un resultado más interesante se obtiene tras la excitación de la molécula  $HCl$ , cuyo hidrógeno

está débilmente ligado, pues el fragmento de  $H$  producido puede reaccionar con la otra molécula  $H'Cl'$ . Las reacciones químicas fotoinducidas que pueden ocurrir en el agregado son las siguientes:



La reacción de intercambio del hidrógeno (1) es la más importante, pues ocurre con una probabilidad relativamente alta,  $\sim 10\%$ . La segunda reacción, la formación de  $H_2$  (2), tiene una probabilidad mucho menor,  $< 1\%$ , pero es potencialmente observable. El resto,  $\sim 90\%$ , corresponde al canal no reactivo de fotodisociación, que da lugar a los productos  $Cl + H + H'Cl'$ . La reacción de intercambio del hidrógeno puede ocurrir mediante dos mecanismos distintos: en el primero de ellos el átomo  $H$  se introduce en el enlace  $Cl' - H'$ , y el segundo es mediante un estado de transición colineal  $H \cdots Cl' - H'$ . La formación de  $H_2$  implicaría según los autores un mecanismo en el que el átomo  $H$  gira alrededor de la molécula  $Cl' - H'$  antes de colisionar con ella. Tal como sugiere la geometría de estos mecanismos, las moléculas  $HCl'$  y  $HH'$  producidas en la fotólisis de  $(HCl)_2$  tendrán cierta excitación rotacional y/o vibracional. Otro interesante resultado que muestran los cálculos de McCoy *et al.* (1993) es la existencia de resonancias en  $(HCl)_2$ , en las cuales el fragmento  $H$  queda atrapado temporalmente entre la molécula  $Cl' - H'$  y el átomo  $Cl$ , sufriendo múltiples colisiones antes de disociarse. Los tiempos de vida de estas resonancias son muy pequeños debido al fuerte acoplamiento de modos en el estado excitado.

## Sólidos

Por último, diversos estudios teóricos sobre la fotólisis UV de halogenuros de hidrógeno,  $HX$ , han sido realizados en sistemas de materia condensada, en fase líquida (Harris *et al.*, 1988) y sólida. La fotodisociación de una impureza de  $HI$  en un sólido de  $Xe$  a bajas temperaturas ( $T \leq 35\text{ K}$ ) ha sido estudiada mediante simulaciones de trayectorias clásicas (Alimi *et al.*, 1988), y utilizando un tratamiento híbrido cuántico/clásico TDSCF (Gerber y Alimi, 1990). En sólidos, el efecto jaula y los procesos de recombinación son mucho más pronunciados que en agregados en fase gaseosa, debido a la rígida estructura de la red cristalina. La disociación del fotofragmento de  $H$  no es un proceso directo, siempre está precedida por colisiones

con los átomos de  $Xe$  y  $I$ , durante las cuales el  $H$  pierde la mayor parte de su energía cinética inicial. Únicamente tras varios picosegundos ( $1 - 4 ps$ ) el átomo de  $H$  puede salir de la celda inicial y pasar a una celda vecina. Un resultado interesante (Gerber y Alimi, 1990) es que la separación de los fragmentos de  $H$  y  $I$  puede estar mediada por efecto túnel. También se ha estudiado la fotodisociación de la molécula de  $HCl$  adsorbida sobre la superficie de un cristal de  $MgO$  a baja temperatura ( $T = 21 K$ ), mediante trayectorias clásicas (Hintenender *et al.*, 1995) y aplicando métodos cuánticos en modelos de dimensionalidad reducida (Hintenender *et al.*, 1996). La geometría inicial considerada, con  $HCl$  perpendicular a la superficie de  $MgO$  y el hidrógeno situado entre el átomo de  $Cl$  y la superficie, da lugar a un efecto jaula similar al encontrado en  $Ar - HCl$ , con el movimiento del  $H$  atrapado temporalmente en resonancias. Estos autores (Hintenender *et al.*, 1996) discuten la posibilidad de una disminución en la intensidad encontrada de la manifestación de las resonancias cuando se considere la dimensionalidad completa del problema.

## 2.2 Estudios experimentales

### $Rg_n - HX$

Los trabajos teóricos publicados sobre la fotodisociación UV de agregados de vdW con enlaces de hidrógeno han sido complementados con un número más reducido de estudios experimentales. Por el momento no existen datos experimentales disponibles de la dinámica de fotodisociación de  $Ar - HCl$ , el agregado protagonista del presente trabajo de tesis. Entre los complejos triatómicos de la familia  $Rg - HX$  ( $Rg =$  gas noble,  $X =$  halógeno), la atención experimental se ha centrado en  $Ar - HBr$  (Jaques *et al.*, 1993; Segall *et al.*, 1993) y  $Ar - HI$  (Jaques *et al.*, 1993).

La fotólisis UV de  $HBr$  en el agregado  $Ar - HBr$  ha sido estudiada por Jaques *et al.* (1993) y Segall *et al.* (1993) mediante experimentos resueltos en energía, excitando con longitudes de onda de 193 y 248 nm. En ambos estudios se midió, con alta resolución, el espectro de tiempo de vuelo (TDV) del fragmento atómico de  $H$ . Este observable experimental transformado al dominio de energía corresponde a la distribución de energía cinética (DEC) del átomo de  $H$ . En dicha DEC se obtienen

dos picos, correspondientes a fotodisociación en los estados excitados  $^1\Pi$  y  $^3\Pi$  de  $HBr$ , cada uno de ellos con una cola a energías bajas. Tales colas están asociadas a fragmentos de  $H$  con energías cinéticas menores que las que se obtendrían en la fotodisociación de  $HBr$  aislado. Este desplazamiento hacia el rojo de la DEC del  $H$  demuestra experimentalmente la transferencia de energía por colisiones del fragmento de  $H$  a los átomos pesados, es decir el efecto jaula, en la fotofragmentación de  $Ar - HBr$ . El acuerdo entre estos resultados experimentales y las predicciones teóricas de dinámica clásica de Segall *et al.* (1993) es muy bueno: únicamente se encuentran pequeñas discrepancias en los picos de las DEC del hidrógeno y en las regiones asintóticas de las colas. Sin embargo, este acuerdo aproximadamente cuantitativo debe tratarse con cuidado. En primer lugar porque las contribuciones de agregados mayores ( $Ar_n - HBr$ , con  $n > 1$ ), y también de  $HBr$  aislado, aunque son pequeñas, existen inevitablemente en los experimentos, y deben ser tenidas en cuenta al analizar los datos obtenidos. Y en segundo lugar porque los experimentos realizados están resueltos en el ángulo final del fragmento de  $H$  (el espectro de TDV del hidrógeno se mide en un detector situado a un ángulo fijo), mientras que la DEC del  $H$  calculada teóricamente está integrada sobre todos los ángulos finales.

Igualmente, en el estudio de Jaques *et al.* (1993) se investigó la fotodisociación de  $HI$  en el agregado  $Ar - HI$ . En este caso la DEC del fragmento de  $H$  (calculada a partir del espectro de TDV medido) difiere cualitativamente de la obtenida para  $Ar - HBr$  (Jaques *et al.*, 1993; Segall *et al.*, 1993), pues se observa un pico con una cola apreciable a energías altas; también se encuentra una cola a energías bajas, aunque con una intensidad bastante menor. La cola dominante a energías altas está asociada a átomos de  $H$  con energías cinéticas mayores que las que se obtendrían en la fotólisis de  $HI$  aislado. Este desplazamiento hacia el violeta, observado en la DEC del hidrógeno, fue interpretado por Jaques *et al.* (1993) como una evidencia experimental indirecta de formación de complejos radicales  $Ar - I$  como productos del proceso de fotólisis. La configuración de equilibrio de  $Ar - HI$  parece ser colineal, pero con el átomo de  $H$  situado fuera de la “jaula”, es decir  $Ar \cdots I - H$  (Hutson, 1989; McIntosh *et al.*, 1999) <sup>1</sup>, lo que favorece extraordinariamente el mecanismo

---

<sup>1</sup>La geometría de equilibrio de  $Ar - HI$  contrasta con la de los agregados homólogos  $Ar - HX$  ( $X = F, Cl, Br$ ), pues la de éstos últimos es colineal con el hidrógeno situado entre los átomos pesados.



de disociación directa del hidrógeno, que daría lugar a la fragmentación parcial del agregado,  $Ar - HI \xrightarrow{h\nu} H + Ar - I$ . Estos autores (Jaques *et al.*, 1993; Segall *et al.*, 1993) sugirieron que la disociación directa del átomo de  $H$ , tras la fotoexcitación UV de una amplia variedad de agregados precursores (p. ej.,  $Rg - HX$ ), podría ser un método alternativo viable para preparar distintos tipos de moléculas radicales de capa abierta (p. ej.,  $Rg - X$ ). Esta es una posibilidad interesante, pues muchos de tales complejos radicales son útiles para realizar posteriores experimentos dinámicos y/o espectroscópicos.

Más recientemente, Baumfalk *et al.* (2000) han investigado la fotodisociación a  $243\text{ nm}$  de agregados  $Ar_n - HBr$  de gran tamaño, midiendo el espectro de TDV de los fragmentos de  $H$ . Este estudio explora sistemas con una distribución de tamaños de valor medio  $\langle n \rangle = 130$ . Los agregados con  $HBr$  embebido en su interior dan una DEC de fragmentos de  $H$  muy “fría”, lo que implica un efecto jaula muy intenso. Por el contrario, cuando la molécula de  $HBr$  está adsorbida sobre la superficie de  $Ar_n$  se obtiene una DEC dominada por dos picos: uno a energías cinéticas muy bajas, próximas a cero (asociado a átomos de  $H$  que experimentan un efecto jaula intenso), y el otro a energías altas (efecto jaula relativamente débil). Estos resultados experimentales para  $Ar_n - HBr$  (Baumfalk *et al.*, 2000) están cualitativamente de acuerdo con las simulaciones teóricas realizadas en agregados  $Ar_n - HCl$  químicamente similares (Niv *et al.*, 1997, 1999; Baumfalk *et al.*, 2000). En un trabajo análogo, Baumfalk *et al.* (2001) han estudiado la fotólisis de agregados  $Ar_n - (HBr)_x$ , considerando  $(HBr)_x$  adsorbido en la superficie de  $Ar_n$  (para  $x = 1 - 4$  y  $\langle n \rangle = 139$ ) y embebido en su interior ( $\langle x \rangle = 8$ ,  $\langle n \rangle = 12 - 100$ ).

### **$Rg_n - H_2Y$**

Igualmente, se ha estudiado de manera experimental la fotodisociación UV de los agregados  $Ar_n - H_2Y$ , con  $Y = O, S$  y  $n \leq 2$ . Plusquellic *et al.* (1994) y Votava *et al.* (2000) investigaron la fotodisociación del agua en  $Ar - H_2O$ , midiendo el espectro de fluorescencia inducida por láser (FIL) del fragmento  $OH$  producido. Sus resultados experimentales mostraron un ligero “calentamiento” rotacional de  $OH$ , comparado con la fotólisis de la molécula de  $H_2O$  aislada a la misma longitud de onda ( $248$  y  $222\text{ nm}$ ). Los cálculos teóricos posteriores de Christoffel y Bowman

(1996) encontraron un resultado cualitativamente similar. Esta mayor excitación rotacional de  $OH$  en la fotodisociación de  $Ar - H_2O$  (respecto a la de  $H_2O$  aislada) fue interpretada como una posible consecuencia de colisiones del fragmento de  $H$  con  $Ar$  y  $OH$ , según el mecanismo mediado por resonancias. Alternativamente se sugirió la posibilidad de formación de complejos radicales  $Ar - OH$  como productos de la disociación directa del átomo de  $H$ , para explicar la mayor excitación rotacional del espectro de FIL observado.

En cuanto a la fotólisis de  $H_2S$  en los agregados  $Ar_n - H_2S$  ( $n \leq 2$ ), dos interesantes estudios de Mackenzie *et al.* (1996, 1999) aportaron la primera evidencia experimental directa de formación de complejos radicales de capa abierta, en concreto  $Ar - SH$  y  $Ar_2 - SH$ , cuya presencia fue detectada mediante técnicas espectroscópicas de FIL. Tras excitación con radiación UV de 248 nm se encontró una probabilidad sorprendentemente alta de formación de radicales  $Ar - SH$  (al menos el 15 %), probabilidad que para 193 nm disminuía aproximadamente a la décima parte. Un análisis de los espectros de FIL de los complejos  $Ar - SH$  mostró que éstos eran producidos con una excitación interna muy alta, con energías vibro-rotacionales próximas al límite de disociación. Es oportuno mencionar aquí que los cálculos teóricos realizados posteriormente por Fair y Nesbitt (2000) coinciden con estos resultados experimentales de Mackenzie *et al.* (1996, 1999). Para explicar tales resultados, Mackenzie *et al.* propusieron un mecanismo de “retroceso suave”, basado en un modelo balístico de la dinámica de disociación directa del hidrógeno. Consideremos la excitación del agregado  $Ar_n - H_2S$  ( $n \leq 2$ ) con una longitud de onda dada: el átomo de  $H$  que se disocia se lleva la mayor parte de la energía absorbida por el cromóforo  $H_2S$  (debido a la pequeña relación de masas  $H/SH$ ), dejando únicamente una fracción muy pequeña de esta energía para ser acomodada en el radical  $Ar - SH$  formado, que se reparte entre energía traslacional de retroceso de su centro de masas y energía interna. La relativamente pequeña fracción de energía disponible para el radical explicaría el alto porcentaje de supervivencia de radicales observado (15 %). Disminuyendo la longitud de onda (es decir, aumentando la energía de excitación), la fracción de energía disponible para  $Ar - SH$  aumenta correspondientemente, dando lugar a una disminución del porcentaje de radicales que sobreviven. Generalmente, para la mayoría de las energías de excitación, la energía disponible para  $Ar - SH$  es mucho mayor que su energía de disociación. Ahora bien, incluso en estos casos los

radicales  $Ar - SH$  pueden sobrevivir, con probabilidad apreciable, si la mayor parte de esta energía disponible permanece como energía de retroceso, y solo una cantidad relativamente pequeña (insuficiente para fragmentar el radical) es convertida en excitación interna. Este mecanismo de retroceso suave también sería válido en la fotodisociación de  $Ar - HCl$ , como mostrará el estudio teórico expuesto en la presente memoria de tesis (véase el Cap. 4), y probablemente en la de otros agregados  $Rg - HX$  de la misma familia.

### $(HX)_n$

También se han realizado diversos experimentos sobre fotodisociación UV en agregados de haluros de hidrógeno, del tipo  $(HX)_n$ . Zhang *et al.* (1995) y Liu *et al.* (1999) investigaron, respectivamente, la fotólisis de los dímeros  $(HI)_2$ , a 266 nm, y  $(HCl)_2$ , a 193.3 nm, midiendo el espectro de TDV del átomo de  $H$ . Como resultado más destacable de estos trabajos, en la DEC de los fragmentos de  $H$  se observó un desplazamiento hacia el violeta (con respecto al pico que se obtendría en la fotólisis del monómero  $HX$ ), lo que fue interpretado como una evidencia experimental indirecta de formación de productos radicales  $I - HI$  y  $Cl - HCl$ . La configuración geométrica de equilibrio de  $(HI)_2$  parece ser similar a la de  $(HCl)_2$ , es decir coplanaria y aproximadamente en forma de L (véase la pág. 16). Por lo tanto la producción de radicales  $X - HX$  ( $X = Cl, I$ ) en la fotodisociación de  $(HX)_2$  tiene lugar principalmente tras excitación de la molécula  $HX$  que tiene el hidrógeno libre (Liu *et al.*, 1999), aunque también puede ocurrir tras excitación de aquella cuyo hidrógeno está débilmente ligado. En un reciente estudio sobre la fotodisociación del dímero  $(HCl)_2$ , a 193 nm, Picconatto *et al.* (2001) han medido la distribución de estados vibro-rotacionales de los fragmentos  $HCl$ , sin distinguir entre los posibles canales que los producen. Sus resultados experimentales presentan una excitación interna muy baja de los productos  $HCl$  (solamente se pueblan los estados con  $v = 0$  y  $j < 10$ ), estando cuantitativamente de acuerdo con las predicciones de los cálculos teóricos de McCoy *et al.* (1993).

Un estudio de Young (1995), centrado en la fotólisis de agregados  $(HI)_n$  a 240 nm, analizó la DEC de los fragmentos atómicos resultantes mediante técnicas espectroscópicas de TDV. En las condiciones experimentales consideradas los

agregados presentes abarcan un amplio intervalo de tamaños; no obstante, una fracción considerable, probablemente la mayoría, está en forma de dímeros ( $n = 2$ ). Se encontró que, aunque una buena parte de los átomos de  $H$  detectados se disocia directamente, otros, con energía cinética final próxima a cero debido a múltiples colisiones dentro de los agregados, están sujetos a un intenso efecto jaula. Posteriormente, Baumfalk *et al.* (1997, 1999) investigaron la fotofragmentación de agregados  $(HBr)_n$  con distribuciones de tamaños bien determinadas ( $3.0 \leq \langle n \rangle \leq 9.6$ ), excitando con tres longitudes de onda distintas (243, 205 y 193 nm). Los resultados obtenidos muestran una fuerte dependencia con el tamaño medio de los complejos,  $\langle n \rangle$ , y con la longitud de onda de excitación. Para  $\langle n \rangle = 8.1$  y  $\lambda = 243$  nm se encuentran tres contribuciones a la DEC de los fragmentos de  $H$ : un pico a energías altas (disociación directa), una cola hacia energías menores (efecto jaula moderado), y un pequeño pico próximo a energía cero (efecto jaula intenso). Para  $\langle n \rangle = 8.1$  y  $\lambda = 193$  nm no se observa el pico con energías cinéticas próximas a cero, pues la energía disponible para el átomo de  $H$  es demasiado grande como para ser disipada por colisiones dentro de estos pequeños agregados. En sistemas más pequeños,  $\langle n \rangle = 3.0$ , la excitación con cualquiera de las tres longitudes de onda estudiadas da lugar al pico de disociación directa con una pequeña cola a energías menores.

### $CO_2 - HX$

La fotodisociación de halogenuros de hidrógeno,  $HX$ , en los agregados moleculares  $CO_2 - HX$  también ha sido investigada experimentalmente. En concreto, Radhakrishnan *et al.* (1986) han estudiado la fotólisis de  $CO_2 - HBr$  a 193 nm, e Ionov *et al.* (1992) y Jaques *et al.* (1993) la de  $CO_2 - HI$  para varias longitudes de onda de excitación en el intervalo 235 – 263 nm. Como la geometría de equilibrio de estos complejos es aproximadamente colineal,  $OCO \cdots HX$ , el fotofragmento de  $H$  puede colisionar con la molécula de  $CO_2$ , dando lugar a la siguiente reacción química fotoinducida:  $CO_2 - HX + h\nu \rightarrow OH + CO + X$ . En estos estudios se midió el espectro de FIL de los fragmentos  $OH$  producidos, a partir del cual se determinó su distribución de estados internos. Radhakrishnan *et al.* (1986) encontraron que la distribución rotacional de  $OH$  estaba desplazada, hacia estados más bajos, respecto a la obtenida para la misma reacción ( $H + CO_2 \rightarrow OH + CO$ ) en experimentos de

haces cruzados. Esto puede ser debido a la interacción del fragmento  $OH$  con el átomo halógeno  $X$ , en la reacción fotoiniciada en el agregado  $CO_2 - HX$ . Además, en este caso las orientaciones angulares iniciales de los reactivos ( $H$  y  $CO_2$ ), determinadas por la configuración del agregado, están mejor definidas y mucho más restringidas que en el caso de colisión reactiva de haces moleculares.

### Selección del tamaño de agregados neutros

Finalmente, como conclusión de este capítulo conviene mencionar una dificultad frecuente en experimentos con agregados neutros (Gerber *et al.*, 1994): cómo preparar agregados de tamaño bien definido. La técnica utilizada habitualmente para generar un haz molecular de agregados consiste en una expansión adiabática y supersónica, a través de una boquilla pulsada, de una mezcla de gases contenida en un recipiente a una cierta presión. Así, generalmente se obtiene una distribución de agregados de distintos tamaños. La manera más sencilla de controlar esta distribución de tamaños es variando la presión y/o la composición de la mezcla de gases, método que ha sido puesto en práctica, de una forma u otra, por varios de los grupos que trabajan en este campo. Por ejemplo, Segall *et al.* (1993), al estudiar la fotodisociación de  $HBr$  en agregados de  $Ar$  (5 % de  $HBr$  en  $Ar$ ), disminuyeron sistemáticamente la presión hasta 225  $kPa$ <sup>2</sup>; en estas condiciones no se aprecia agregación efectiva de  $HBr$  y es razonable suponer que el proceso está dominado esencialmente por los complejos binarios  $Ar - HBr$ . En otro estudio sobre la fotólisis de  $HBr$  en agregados de  $Ar$ , a una presión de 3.8  $bar$ , Baumfalk *et al.* (2000) observaron que para concentraciones de  $HBr$  en  $Ar$  superiores al 5 % el haz formado constaba principalmente de complejos  $(HBr)_n$  puros, y que para una mezcla menos densa, del 0.1 %, predominaban los agregados  $Ar_n - HBr$ . Este método, sin embargo, no es capaz de eliminar totalmente la presencia de especies no deseadas en el haz molecular, cuya inevitable contribución, aun siendo pequeña, no debe ser ignorada al analizar los resultados obtenidos.

Un procedimiento muy elegante para seleccionar, sin ambigüedad, agregados neutros de tamaño único ha sido desarrollado por Buck y Meyer (1984, 1986). Éstos realizaron un experimento de dispersión (*scattering*) de haces cruzados, en donde el

---

<sup>2</sup>1 atm = 1.013 bar = 101.3 kPa.

haz molecular de agregados (concretamente  $Ar_n$ ) era dispersado por un haz atómico de  $He$ . La energía cinética de los átomos de  $He$  ha de ser suficientemente pequeña como para no provocar fragmentación o excitación significativas de los agregados. La idea fundamental se basa en el comportamiento cinemático de las colisiones  $He + agregados$ , pues éstos últimos son dispersados, dependiendo del tamaño, con distintos ángulos y velocidades. Así, Buck y Meyer (1984, 1986) consiguieron separar por tamaños complejos  $Ar_n$  de masa moderada, hasta un máximo de  $n = 6$ . Esta técnica también es aplicable para separar agregados más pesados, pero para ello se utiliza un haz de átomos de  $Ne$ . Un ejemplo es el trabajo de Baumfalk *et al.* (1997), quienes separaron agregados  $(HBr)_n$ , con  $n \leq 10$  y  $10 < n \leq 15$ , mediante haces atómicos de  $He$  y  $Ne$ , respectivamente.

Por último, la selección del tamaño de agregados neutros previa a la fotólisis UV también se puede conseguir mediante una excitación infrarroja (IR) de alta resolución de los sobretonos vibracionales del cromóforo. La técnica de doble resonancia IR-UV se basa en el hecho de que los niveles vibracionales del cromóforo están desplazados en el agregado por una cantidad constante que depende del tamaño del agregado. Esta técnica experimental está disponible actualmente y ha sido aplicada con éxito en la fotodisociación de los agregados  $Ar - H_2O$  (Plusquellic *et al.*, 1994) y  $(HCl)_2$  (Liu *et al.*, 1999).



# Capítulo 3

## Dinámica de fotodisociación ultravioleta de $Ar - HCl$

### 3.1 Introducción

En el presente estudio, la fotólisis ultravioleta (UV) del agregado  $Ar - HCl$  tiene lugar tras excitación óptica de la molécula  $HCl$  desde su estado electrónico fundamental  $X^1\Sigma^+$  hasta el estado excitado repulsivo  $A^1\Pi$ , ambos correlacionados adiabáticamente con el límite asintótico más bajo,  $H(^2S) + Cl(^2P_{3/2})$ . En los cálculos supondremos que únicamente estos dos estados electrónicos intervienen en el proceso. No consideraremos acoplamientos no-adiabáticos entre los estados  $X^1\Sigma^+$  y  $A^1\Pi$ , ni entre éstos y otros estados electrónicos correlacionados con la asíntota  $H(^2S) + Cl(^2P_{1/2})$  (Zhang *et al.*, 1997). Por tanto, en el tratamiento de nuestro estudio, exclusivamente adiabático, la dinámica de fotodisociación tiene lugar únicamente en la superficie electrónica  $A^1\Pi$ , descartando la posibilidad de obtener  $H + Ar + Cl(^2P_{1/2})$  y  $H + Ar - Cl(^2P_{1/2})$  como productos de la fotólisis. Los únicos fragmentos posibles en nuestro cálculo son  $H(^2S)$ ,  $Cl(^2P_{3/2})$  y  $Ar - Cl(^2P_{3/2})$ .

Como en cálculos previos (García-Vela y Gerber, 1995; García-Vela, 1998), también aquí supondremos que el sistema es excitado mediante una transición de Franck-Condon ultrarrápida. En la región de Franck-Condon la excitación electrónica  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$  del cromóforo  $HCl$  se produce principalmente por medio de una transición perpendicular (Alexander *et al.*, 1993; Zhang *et al.*, 1997), aunque debido al acoplamiento espín-órbita en la excitación de  $X^1\Sigma^+$  también se puebla hasta cierto



punto el estado  $a^3\Pi$ , que se correlaciona con la asíntota  $H(^2S) + Cl(^2P_{1/2})$ . Durante la fotólisis, acoplamiento no-adiabáticos, espín-órbita y rotacionales, redistribuyen el flujo de fotodisociación inicial en otros estados electrónicos que se correlacionan asíntoticamente con el estado excitado del fragmento de  $Cl(^2P_{1/2})$ . Aunque todavía existe una controversia, parece que la relación  $[Cl(^2P_{1/2})]/[Cl(^2P_{3/2})]$  es bastante alta, próxima a la unidad para algunas longitudes de onda de excitación (Givertz y Balint-Kurti, 1986; Tiemann *et al.*, 1988; Park *et al.*, 1991, 1992; Matsumi *et al.*, 1992; Alexander *et al.*, 1993; Zhang *et al.*, 1997).

Desgraciadamente, una descripción exacta de la dinámica de fotodisociación de  $HCl$  en el agregado  $Ar - HCl$ , incluyendo varios estados electrónicos acoplados no-adiabáticamente, resulta prohibitivamente cara. No obstante, es posible predecir cualitativamente algunos de los efectos de incluir varios estados electrónicos, tanto sobre la dinámica como sobre las distribuciones calculadas de los productos. Solamente para distancias  $H - Cl$  grandes, bastante lejos de la región de Franck-Condon, son importantes los acoplamiento espín-órbita entre el estado  $A^1\Pi$  y los estados triplete  $a^3\Pi$  y  $1^3\Sigma^+$ , también repulsivos (Alexander *et al.*, 1993). Pero en dicha región de largo alcance las curvas de energía potencial son similares, así que es esperable que tales transiciones electrónicas no-adiabáticas tengan un efecto menor sobre la dinámica. Para una energía de excitación del agregado dada, la energía cinética disponible para el retroceso de los fotofragmentos es diferente para los dos estados espín-órbita del átomo de  $Cl$ , siendo menor en el caso de  $Cl(^2P_{1/2})$ . Basándonos en el mecanismo de “retroceso suave” propuesto por Mackenzie *et al.* (1996, 1999), la probabilidad de formación de radicales  $Ar - Cl$  puede cambiar sensiblemente si en el cálculo se consideran los dos productos radicales posibles,  $Ar - Cl(^2P_{3/2})$  y  $Ar - Cl(^2P_{1/2})$  (con energías de enlace diferentes), en lugar de solamente  $Ar - Cl(^2P_{3/2})$ . Además, la interferencia entre resonancias asociadas a distintos estados electrónicos excitados también puede cambiar la distribución del fragmento de hidrógeno con respecto a la calculada para una sola superficie electrónica. En cualquier caso, nuestro objetivo por ahora es comprender la dinámica de fotodisociación en una única superficie excitada.

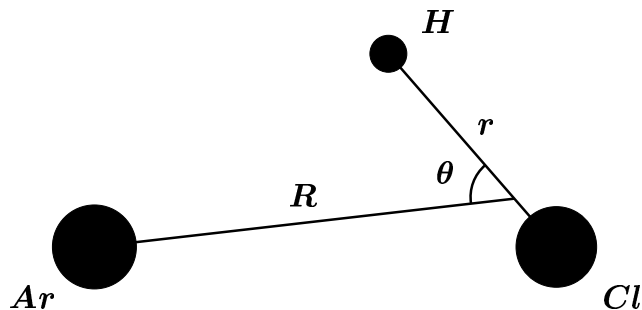


Figura 3.1: Representación esquemática del complejo de van der Waals  $Ar - HCl$  y de las coordenadas de Jacobi  $(r, R, \theta)$  utilizadas en los cálculos dinámicos.

## 3.2 Tratamiento teórico

### 3.2.1 Descripción del sistema

Como se ha dicho en la sección anterior, en nuestro modelo del proceso de excitación sólo intervienen dos estados electrónicos adiabáticos de  $HCl$  ( $X^1\Sigma^+$  y  $A^1\Pi$ ). Por lo tanto la hipótesis básica aplicada en el presente estudio es la aproximación de Born-Oppenheimer, que permite la separación de los movimientos electrónico y nuclear. Esta hipótesis conduce a un campo efectivo creado por los electrones, que es la superficie de energía potencial en la cual se mueven los núcleos.

En los cálculos supondremos que el momento angular total del sistema  $Ar - HCl$  es nulo,  $J = 0$ . Después de eliminar el movimiento traslacional uniforme de su centro de masas, en el sistema de referencia fijo al cuerpo, este complejo triatómico tiene tres grados de libertad internos, asociados al movimiento relativo de los núcleos. En el modelo tridimensional empleado para la propagación del paquete de ondas el sistema  $Ar - HCl$  se representa en coordenadas de Jacobi  $(r, R, \theta)$ . Éstas se muestran en la Fig. 3.1. La coordenada  $r$  corresponde a la distancia  $H - Cl$ ,  $R$  es la separación entre el átomo de  $Ar$  y el centro de masas de  $HCl$ , y  $\theta$  es el ángulo entre los dos vectores asociados con las coordenadas  $r$  y  $R$ . El ángulo  $\theta = 0$  corresponde a la configuración colineal del agregado,  $Ar \cdots H - Cl$  (la geometría de equilibrio).

### 3.2.2 Superficies de energía potencial

En este apartado vamos a describir las superficies de energía potencial utilizadas, correspondientes a los dos estados electrónicos del agregado  $Ar - HCl$  considerados. Estas superficies electrónicas han sido usadas previamente por García-Vela y Gerber (1995) y por García-Vela (1998) en cálculos cuánticos sobre la fotodisociación de  $Ar - HCl$ .

#### *i*) Estado electrónico fundamental

La superficie del estado fundamental se representa como una suma de un potencial átomo-átomo para la interacción  $H - Cl$  más un término anisótropo que reproduce la interacción de van der Waals (vdW)  $Ar - HCl$ ,

$$V^f(r, R, \theta) = V_{HCl}^f(r) + V_{Ar-HCl}(R, \theta). \quad (3.1)$$

Para el primer término, que describe la interacción de la molécula  $HCl$  en su estado electrónico fundamental  $X^1\Sigma^+$ , utilizamos una función de Morse,

$$V_{HCl}^f(r) = D \left[ e^{-2\alpha(r-r_{eq})} - 2e^{-\alpha(r-r_{eq})} \right], \quad (3.2)$$

con parámetros  $D = 37\,236.460\,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $r_{eq} = 1.275\text{ \AA}$  y  $\alpha = 1.868\text{ \AA}^{-1}$  (Huber y Herzberg, 1979).

El potencial intermolecular para la interacción de vdW es el potencial H6(3) de Hutson (1988). Éste fue determinado ajustando datos espectroscópicos del complejo  $Ar - HCl$ , en las regiones del infrarrojo lejano y de las microondas, y probablemente es muy preciso en las configuraciones relacionadas con este trabajo. La forma funcional del potencial es

$$V_{Ar-HCl}(R, \theta) = A(\theta) e^{-\beta R} + V^{ind}(R, \theta) - \sum_{n=6}^8 C_n(\theta) D_n(R) R^{-n}. \quad (3.3)$$

Los términos de inducción y de dispersión, hasta orden  $R^{-7}$ , fueron descritos por sus valores teóricos

$$V^{ind}(R, \theta) = -\alpha_{Ar} \mu_{HCl}^2 [1 + P_2(\cos \theta)] R^{-6} - 6 \alpha_{Ar} \mu_{HCl} \Theta_{HCl} \cos^3 \theta R^{-7},$$

$$C_6(\theta) = C_6^0 + C_6^2 P_2(\cos \theta),$$

$\alpha_{Ar}$	11.096	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$	2.35
$\mu_{HCl}$	0.4361	$A_{\parallel}$	13.30
$\Theta_{HCl}$	2.75	$A_{\perp}$	1.52
$\bar{\alpha}$	17.39	$C_6^0$	91.21

Tabla 3.1: Parámetros utilizados (en unidades atómicas) para calcular los términos de largo alcance del potencial intermolecular  $Ar - HCl$ .

$$C_7(\theta) = C_7^1 \cos \theta + C_7^3 \cos^3 \theta,$$

donde  $P_2(\cos \theta)$  es el polinomio de Legendre de segundo orden y

$$C_6^2 = \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{3\bar{\alpha}} C_6^0,$$

$$C_7^1 = \frac{4A_{\perp}}{\bar{\alpha}} C_6^0,$$

$$C_7^3 = \frac{6A_{\parallel} - 8A_{\perp}}{3\bar{\alpha}} C_6^0,$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3}.$$

En la Tabla 3.1 se dan los valores de las propiedades eléctricas del átomo de  $Ar$  y de la molécula  $HCl$ , y del coeficiente de dispersión isótropo  $C_6^0$ ; los subíndices  $\parallel$  y  $\perp$  se refieren a propiedades de  $HCl$ . Las funciones  $D_n(R)$  vienen dadas por

$$D_n(R) = 1 - e^{-\beta R} \sum_{m=0}^n \frac{(\beta R)^m}{m!},$$

y los coeficientes  $C_8(\theta)$  y  $A(\theta)$  se determinan, para cada  $\theta$ , de manera que reproduzcan la profundidad del pozo  $\epsilon(\theta)$  y la posición del mínimo  $R_m(\theta)$ , las cuales se expresan como un desarrollo en polinomios de Legendre

$$\epsilon(\theta) = \sum_{\lambda=0}^3 \epsilon_{\lambda} P_{\lambda}(\cos \theta),$$

$$R_m(\theta) = \sum_{\lambda=0}^3 R_{m\lambda} P_{\lambda}(\cos \theta).$$

Los valores de los parámetros del potencial se muestran en la Tabla 3.2. Para

$\epsilon_0$	124.912 $cm^{-1}$	$R_{m0}$	3.861 41 Å
$\epsilon_1$	16.535 $cm^{-1}$	$R_{m1}$	0.082 80 Å
$\epsilon_2$	32.206 $cm^{-1}$	$R_{m2}$	-0.036 62 Å
$\epsilon_3$	1.050 $cm^{-1}$	$R_{m3}$	0.082 20 Å
$\beta$	3.577 Å $^{-1}$		

Tabla 3.2: Parámetros del potencial  $Ar - HCl$ .

cada ángulo  $\theta$ , conocidos  $C_6$ ,  $C_7$  y  $V^{ind}(R)$ , exigimos que  $V_{Ar-HCl}(R_m) = -\epsilon$  y  $V'_{Ar-HCl}(R_m) = 0$ , donde la prima denota derivación radial. Introduciendo la función

$$V^{fix}(R) = V^{ind}(R) - C_6 D_6(R) R^{-6} - C_7 D_7(R) R^{-7},$$

las ecuaciones que determinan  $C_8$  y  $A$  son

$$C_8 = \frac{\beta [\epsilon + V^{fix}(R_m)] + V^{fix'}(R_m)}{D_8'(R_m) - D_8(R_m) (8/R_m - \beta)} R_m^8,$$

$$A = [C_8 D_8(R_m) R_m^{-8} - \epsilon - V^{fix}(R_m)] e^{\beta R_m}.$$

Esta superficie de potencial es fuertemente anarmónica, y predice una geometría de equilibrio lineal,  $Ar \cdots H - Cl$ , con un pozo de aproximadamente 175  $cm^{-1}$  de profundidad. A causa del débil enlace de vdW el complejo es muy flexible, siendo de gran amplitud el movimiento de punto cero en la coordenada  $\theta$  de *bending*. Existe un mínimo secundario menos profundo asociado con la otra configuración lineal,  $Ar \cdots Cl - H$ , separado del mínimo global por una barrera de 67  $cm^{-1}$  de altura.

### ii) Estado electrónico excitado

La superficie de potencial del estado electrónico excitado se representa como una suma de interacciones de par entre los tres átomos del sistema,

$$V^e(r, R, \theta) = V_{HCl}^e(r) + V_{ArH}(d_{ArH}) + V_{ArCl}(d_{ArCl}), \quad (3.4)$$

donde las distancias internucleares  $d_{ArH}$  y  $d_{ArCl}$  están relacionadas con las coordenadas de Jacobi mediante

$$d_{ArH} = \left[ (1-a)^2 r^2 + R^2 - 2(1-a)rR \cos \theta \right]^{1/2},$$

$$d_{ArCl} = \left( a^2 r^2 + R^2 + 2arR \cos \theta \right)^{1/2},$$

siendo  $a = m_H / (m_H + m_{Cl})$ .

La interacción  $H - Cl$  en el estado excitado  $A^1\Pi$  se obtiene ajustando cálculos *ab initio* de Alexander *et al.* (1993) a una exponencial,

$$V_{HCl}^e(r) = A e^{-\alpha r}, \quad (3.5)$$

con  $A = 590\,245.0\text{ cm}^{-1}$  y  $\alpha = 2.433\text{ \AA}^{-1}$ .

Para describir el término de interacción  $Ar - H$  utilizamos el potencial empírico de Tang y Toennies (1991):

$$V_{ArH}(d) = A e^{-bd} - \sum_{n=3}^9 f_{2n}(d) C_{2n} d^{-2n}, \quad (3.6)$$

donde la expresión explícita de las funciones  $f_{2n}$  es

$$f_{2n}(d) = 1 - e^{-bd} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bd)^k}{k!}.$$

Las constantes  $C_{2n}$  son los coeficientes de dispersión, que para  $2n > 10$  se pueden calcular mediante la relación de recurrencia  $C_{2n} = (C_{2n-2}/C_{2n-4})^3 C_{2n-6}$ . Por lo tanto los parámetros necesarios son cinco, cuyos valores en unidades atómicas son los siguientes:  $A = 28.95$ ,  $b = 1.767$ ,  $C_6 = 20.18$ ,  $C_8 = 441.80$  y  $C_{10} = 12\,080.0$ .

El potencial  $Ar - Cl(^2P_{3/2})$  empleado también es empírico, desarrollado por Aquilanti *et al.* (1993) mediante un ajuste multiparamétrico de secciones eficaces totales medidas por dichos autores en experimentos de *scattering* de haces atómicos:

$$V_{ArCl}(d) = V_0(d) + \frac{1}{10} V_2(d) + \frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{2} \left[ \frac{9}{25} V_2(d)^2 + \Delta^2 - \frac{2}{5} V_2(d) \Delta \right]^{1/2}, \quad (3.7)$$

donde  $V_0$  es una función compuesta por potenciales de Morse y van der Waals conectados de manera continua. Definiendo  $x = d/d_m$ , la función de Morse para  $V_0$  es

$$V_0(x) = \epsilon \left[ e^{-2\beta(x-1)} - 2 e^{-\beta(x-1)} \right], \quad \text{si } x \leq x_1,$$

mientras que la función de conexión está dada por

$$V_0(x) = \epsilon \left\{ b_1 + (x - x_1) \left[ b_2 + (x - x_2) (b_3 + (x - x_1) b_4) \right] \right\}, \quad \text{si } x_1 < x < x_2.$$

El término de van der Waals está dado por

$$V_0(x) = -\frac{C_0}{d_m^6} x^{-6}, \quad \text{para } x \geq x_2.$$

$\epsilon$	103.641 675 $cm^{-1}$	$b_1$	-0.6334
$d_m$	3.88 Å	$b_2$	1.5142
$\beta$	6.20	$b_3$	-4.1368
$C_0$	416 566.944 $cm^{-1}\text{Å}^6$	$b_4$	2.8363
$x_1$	1.1500	$A_2$	10 068 970.2 $cm^{-1}$
$x_2$	1.5000	$\alpha_2$	3.00 Å <sup>-1</sup>
$\Delta$	882.4 $cm^{-1}$	$C_2$	74 984.9535 $cm^{-1}\text{Å}^6$

Tabla 3.3: Parámetros del potencial para la interacción  $Ar - Cl$ .

La forma para  $V_2$  es

$$V_2(d) = -A_2 e^{-\alpha_2 d} + \frac{C_2}{d^6}.$$

Todos los parámetros que intervienen en el potencial  $V_{ArCl}$  se recogen en la Tabla 3.3.

### iii) Comentarios

En nuestro problema, la superficie del estado fundamental únicamente determina el estado inicial del sistema, puesto que la dinámica del proceso de fotodisociación tiene lugar en el estado electrónico excitado. Se cree que la descripción del estado fundamental es bastante precisa, pero es probable que la superficie del estado excitado sea menos fiable cuantitativamente. El uso de potenciales de par aditivos para el estado excitado, aunque no es evidente a priori, cuenta con el respaldo del buen acuerdo encontrado entre los resultados teóricos y experimentales en el caso relacionado de  $Ar - HBr$  (Segall *et al.*, 1993), donde se utilizó el mismo tipo de potenciales. Creemos que esto es un buen indicio de que la hipótesis de potenciales de par aditivos es razonable para el sistema estudiado aquí. En todo caso, no cabe duda de que sería muy útil disponer de datos experimentales adicionales, así como de cálculos *ab initio*, que permitieran determinar las limitaciones de este modelo de potencial.

### 3.2.3 Simulación de la dinámica

Con el propósito de estudiar la dinámica de fragmentación del agregado  $Ar - HCl$ , tras la excitación UV de la molécula  $HCl$ , vamos a simular el proceso mediante un cálculo cuántico exacto de paquete de ondas, en un marco dependiente del tiempo. Por conveniencia, y siguiendo un procedimiento estándar, definimos la función de onda total del sistema mediante

$$\Psi(r, R, \theta, t) = \frac{1}{rR} \Phi(r, R, \theta, t), \quad (3.8)$$

de manera que el operador hamiltoniano para la función de onda reducida  $\Phi(r, R, \theta, t)$ , y para momento angular total  $J = 0$ , viene dado por

$$\hat{H}(r, R, \theta) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \left( \frac{1}{2\mu_r r^2} + \frac{1}{2\mu_R R^2} \right) \hat{j}^2 + V(r, R, \theta), \quad (3.9)$$

donde  $\mu_r$  y  $\mu_R$  son las masas reducidas correspondientes a las coordenadas  $r$  y  $R$ , respectivamente,

$$\mu_r = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}, \quad \mu_R = \frac{m_{Ar}(m_H + m_{Cl})}{m_{Ar} + m_H + m_{Cl}},$$

el operador momento angular  $\hat{j}$ , que describe la rotación de  $HCl$ , viene dado por

$$\hat{j}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta},$$

y  $V(r, R, \theta)$  es el potencial del estado electrónico excitado. La principal ventaja de las coordenadas de Jacobi es que la expresión del operador de energía cinética tiene una forma diagonal, sin términos cruzados en los momentos (Hirschfelder, 1969). Esto es muy conveniente, pues así el único acoplamiento entre las coordenadas es por medio del potencial. En estas coordenadas de Jacobi, el elemento de volumen asociado a la función de onda reducida es  $d\tau = \sin \theta dr dR d\theta$ .

La evolución dinámica del agregado  $Ar - HCl$  está gobernada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el paquete de ondas  $\Phi(r, R, \theta, t)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r, R, \theta, t) = \hat{H} \Phi(r, R, \theta, t), \quad (3.10)$$

o equivalentemente,

$$\Phi(r, R, \theta, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} \Phi(r, R, \theta, t). \quad (3.11)$$



La dinámica de fotodisociación en el estado excitado ha sido simulada resolviendo numéricamente la Ec. (3.11), cuya solución exacta se ha obtenido propagando el paquete de ondas por medio del método de Chebychev, según el cual el operador de evolución temporal  $e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$  se expresa como un desarrollo en polinomios de Chebychev (Tal-Ezer y Kosloff, 1984; Kosloff, 1988, 1994). En el Apéndice A se describen los detalles de este método. La propagación temporal fue realizada hasta  $t_f = 80 fs$ , con un paso de tiempo  $\Delta t = 2 fs$ . Hemos comprobado que, con los parámetros anteriores, el método de Chebychev es estable, ya que conserva el valor medio de la energía total del sistema y la norma durante la evolución temporal con una buena precisión, mejor que el 0.000 09 % y el 0.001 %, respectivamente.

Las operaciones del hamiltoniano sobre el paquete de ondas fueron realizadas, a cada paso de tiempo, utilizando técnicas basadas en una red de puntos (*grid*) combinadas con el método de Fourier (Tal-Ezer y Kosloff, 1984; Gerber *et al.*, 1986; Kosloff y Kosloff, 1986; Kosloff, 1988, 1996; Balakrishnan *et al.*, 1997) y con la teoría de la representación de variables discretas (RVD; Lill *et al.*, 1982; Light *et al.*, 1985).

El método de Fourier fue aplicado a las coordenadas radiales  $r$  y  $R$ , las cuales se representaron en un *grid* donde las operaciones del hamiltoniano pueden calcularse localmente. En esta representación la operación del término de potencial sobre el paquete de ondas es local en el espacio de coordenadas (una simple multiplicación,  $V \times \Phi$ , punto por punto). El operador de energía cinética radial es un operador diferencial en el espacio de coordenadas, pero en el espacio de momentos es local (Kosloff, 1988). Por este motivo, el paquete de ondas es transformado a su representación de momentos mediante técnicas de transformada de Fourier rápida, se multiplica por la energía cinética local en cada punto del *grid* de momentos,  $p_r^2/2\mu_r + p_R^2/2\mu_R$ , y se transforma inversamente al espacio de coordenadas. Un *grid* rectangular de  $N_r \times N_R$  puntos equiespaciados fue utilizado para representar las coordenadas  $r$  y  $R$ , respectivamente, en los intervalos  $r_{in} \leq r \leq r_{fin}$  y  $R_{in} \leq R \leq R_{fin}$ . Los parámetros numéricos se presentan en la Tabla 3.4. El tamaño del *grid* utilizado asegura que, durante la propagación temporal, el paquete de ondas no llega a alcanzar los extremos. Si esto ocurriera, el carácter periódico de la transformada de Fourier produciría una reaparición en el extremo opuesto del *grid*, por lo que se obtendrían efectos espurios, no físicos, en los resultados.

La coordenada angular  $\theta$  fue descrita mediante una formulación de represen-

Propagación		
$\Delta t = 2 \text{ fs}$	$t_f = 80 \text{ fs}$	
<i>Grid</i>		
$N_r = 450$	$N_R = 270$	$N_\theta = 130$
$r_{in} = 1.3 \text{ u.a.}$	$R_{in} = 6.0 \text{ u.a.}$	$\theta_{in} = 0^\circ$
$r_{fin} = 52.0 \text{ u.a.}$	$R_{fin} = 14.5 \text{ u.a.}$	$\theta_{fin} = 180^\circ$

Tabla 3.4: Parámetros numéricos utilizados en los cálculos de propagación temporal del paquete de ondas.

tación de variable discreta (RVD). Según este método primero se elige una base, o representación de base finita (RBF) angular, en la que los términos de energía cinética sean diagonales. El *grid*, o RVD, se define entonces a partir de los puntos de la cuadratura asociada a la base. La RVD da lugar a una representación diagonal de la función energía potencial. Para el problema tratado aquí representamos el ángulo  $\theta$  en el intervalo  $\theta_{in} \leq \theta \leq \theta_{fin}$ , utilizando una RBF de polinomios de Legendre <sup>1</sup> (con  $N_\theta$  polinomios) y un *grid* de  $N_\theta$  puntos correspondientes a una cuadratura de Gauss-Legendre (Carnahan *et al.*, 1969; Press *et al.*, 1986). En la Tabla 3.4 se dan los valores de los parámetros anteriores. La transformada de Legendre unitaria (Le Quéré y Leforestier, 1991; Guo, 1992; Göğtas *et al.*, 1996) relaciona las dos representaciones, RVD y RBF, y permite calcular localmente la parte angular del operador de energía cinética. Para ello el paquete de ondas se transforma del espacio angular al espacio  $j$ , luego cada componente  $j$  se multiplica por  $(1/2\mu_r r^2 + 1/2\mu_R R^2)\hbar^2 j(j+1)$ , y por último se aplica una transformación inversa al espacio  $\theta$ .

La propagación del paquete de ondas es un problema muy exigente computacionalmente para el proceso estudiado aquí, pues uno de los canales implica la disociación de los dos modos radiales, dando lugar a la fragmentación total del agregado en tres átomos,  $H + Ar + Cl$ . Debido a este carácter de doble continuo, y a las altas energías que intervienen en el proceso de fotólisis (varios electronvoltios), el *grid* utilizado debe ser bastante grande y denso, especialmente en la coordenada

<sup>1</sup>Los polinomios de Legendre son las autofunciones del operador momento angular,  $\hat{j}^2 P_j(\cos \theta) = \hbar^2 j(j+1)P_j(\cos \theta)$ .

disociativa  $r$ .

Las elevadas exigencias del tratamiento cuántico exacto de este proceso de doble continuo (tanto en memoria RAM como en tiempo de cálculo computacional) imponen una limitación al tamaño del *grid*, y por tanto al tiempo final de propagación. Una propagación del paquete de ondas durante 80  $fs$  es considerada suficiente para el presente proceso, ya que al final de la propagación la mayor parte del paquete de ondas ( $> 90\%$ ) ha alcanzado la región asintótica. Un cálculo aplicando el método TDSCF (García-Vela, 1995), menos costoso computacionalmente que el método exacto, para un periodo de tiempo más largo, hasta 120  $fs$ , ha mostrado que este proceso de disociación es muy rápido, pues esencialmente se termina tras  $\sim 100 fs$ .

### 3.2.4 Estado inicial

En el pequeño agregado  $Ar - HCl$ , mínimamente solvatado, se espera que la intensidad del efecto jaula dependa fuertemente de la amplitud de las vibraciones a la energía de punto cero, y especialmente de la del movimiento de *bending*. En anteriores trabajos (García-Vela *et al.*, 1991, 1992b) se encontró que orientaciones iniciales próximas a la configuración colineal del complejo (la geometría de equilibrio) producen átomos de  $H$  fuertemente atrapados, mientras que orientaciones alejadas de la colinealidad dan lugar a sucesos de fotodisociación directa. Por lo tanto la amplitud de la vibración de *bending* en el estado fundamental determina en gran parte el grado hasta el cual la disociación del átomo ligero es dificultada por los átomos pesados. Esto demuestra la crucial importancia de una caracterización apropiada y precisa del estado inicial del complejo precursor  $Ar - HCl$ , ya que determina la población inicial de las resonancias del sistema en el estado excitado. En este sentido, también es conveniente contar con una superficie de potencial del estado fundamental razonablemente realista (no siempre disponible para este tipo de agregados).

Dentro del marco dependiente del tiempo (Heller, 1978a,b, 1981; Balint-Kurti *et al.*, 1990, 1992; Schinke, 1993), el paquete de ondas inicial  $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$  creado en la superficie excitada se obtiene multiplicando la función de onda ligada de la superficie fundamental,  $\phi(r, R, \theta)$ , por el momento dipolar eléctrico de la transición,

$$\Phi(r, R, \theta, t = 0) = \mu(r, R, \theta) \phi(r, R, \theta), \quad (3.12)$$

donde supondremos constante el momento dipolar de la transición electrónica (es decir,  $\mu = 1$ ), de manera que podemos omitirlo. Ésta es una buena aproximación para la transición electrónica estudiada aquí,  $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ , puesto que la función de onda  $\phi(r, R, \theta)$  en la superficie fundamental está bastante localizada y el momento dipolar  $\mu(r, R, \theta)$ , relacionado principalmente con la molécula  $HCl$ , es una función que varía lentamente con la distancia  $H - Cl$  (Givertz y Balint-Kurti, 1986; Alexander *et al.*, 1993). Cuando se explora un intervalo más amplio de distancias  $H - Cl$  en la superficie fundamental, la variación con  $r$  del momento de transición podría llegar a ser importante. En nuestro caso, incluir la dependencia de la función dipolar con las coordenadas cambiaría ligeramente la forma del estado inicial.

Como en anteriores trabajos (García-Vela y Gerber, 1995; García-Vela, 1998), el estado inicial de  $Ar - HCl$  utilizado en la simulación corresponde al estado vibro-electrónico fundamental del sistema, que en su forma reducida [de acuerdo con el hamiltoniano expresado en la Ec. (3.9)] se define mediante

$$\Phi(r, R, \theta, t = 0) = \chi_v(r) \varphi^{(v)}(R, \theta), \quad (3.13)$$

donde  $\chi_v(r)$  es el estado vibracional fundamental ( $v = 0$ ) de la molécula diatómica  $HCl$ , obtenido como una solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria unidimensional

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{HCl}^f(r) \right] \chi_v(r) = E_v \chi_v(r).$$

La función  $\varphi^{(v)}(R, \theta)$ , que también corresponde al estado vibro-rotacional fundamental de los modos de vdW, se calcula variacionalmente, manteniendo el acoplamiento entre  $R$  y  $\theta$ , y diagonalizando la matriz del hamiltoniano  $\hat{H}_{v,v} = \langle \chi_v(r) | \hat{H} | \chi_v(r) \rangle$  en una base apropiada. Por simplicidad, la dependencia en  $r$  del estado inicial de la Ec. (3.13) ha sido separada en el marco de la aproximación diabática vibracional (Beswick y Jortner, 1981). El desacoplamiento del modo  $r$  en el cálculo del estado inicial de  $Ar - HCl$  está justificado por la diferencia entre la frecuencia de la vibración de  $HCl$  y las frecuencias asociadas a los modos de van der Waals.

Una vez que el estado inicial ha sido calculado en la superficie electrónica fundamental de  $Ar - HCl$ , la excitación UV se simula mediante una simple transición de Franck-Condon, promoviendo verticalmente el estado inicial a la superficie excitada, donde tiene lugar la dinámica de fotodisociación. Esto supone, en el instante de fotoabsorción  $t = 0$ , un cambio súbito del potencial de interacción fundamental por el

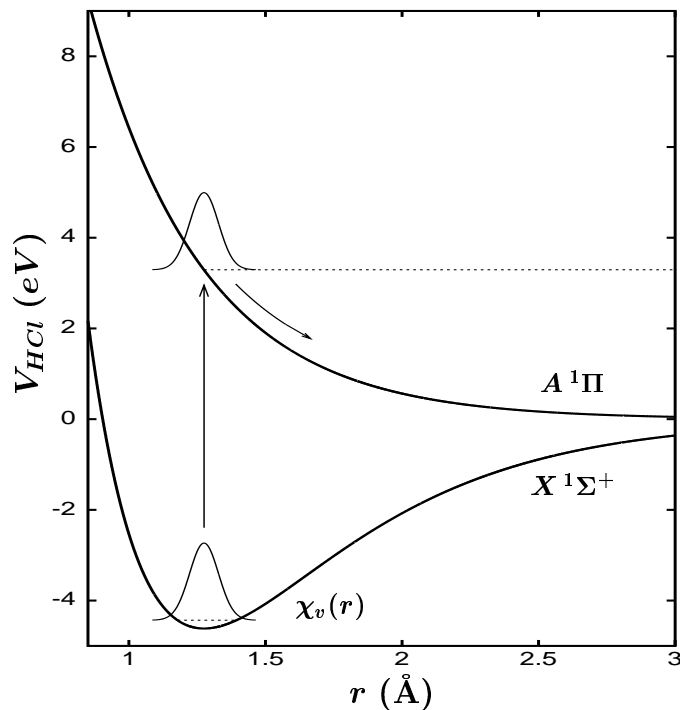


Figura 3.2: Ilustración esquemática de la transición de Franck-Condon, indicada por la flecha vertical, que simula la excitación de  $HCl$  en el agregado  $Ar - HCl$ . Nótese que la línea horizontal superior no señala ninguna energía en particular. El paquete de ondas es una superposición de estados estacionarios correspondientes a un amplio intervalo de energías.

excitado,  $V^f \rightarrow V^e$ , manteniendo igual la función de onda, y por tanto la distribución inicial en el espacio de fases, según el espíritu del principio de Franck-Condon (Franck, 1925; Condon, 1928). La Fig. 3.2 ilustra esquemáticamente, en el modo dissociativo  $H - Cl$ , la transición de Franck-Condon. Es importante tener presente que  $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$  ya no es autoestado del hamiltoniano del estado excitado, sino un paquete de ondas, y como tal una superposición coherente de estados estacionarios correspondientes a un amplio intervalo de energías, todos ellos simultáneamente excitados por la transición vertical de Franck-Condon. Experimentalmente, este cambio súbito de potencial equivale a una excitación ultracorta con un láser UV pulsado [idealmente una función  $\delta(t)$ , en la práctica varios femtosegundos como mucho].

En la Fig. 3.3(a) se muestran curvas de nivel de la densidad de probabilidad del

paquete de ondas inicial,

$$P(r, \theta, t = 0) = \int_0^\infty dR |\Phi(r, R, \theta, t = 0)|^2 \sin \theta,$$

colocadas en la superficie de potencial superior, que actúa tras la fotoexcitación. La densidad de probabilidad asociada a los modos de vdW,  $P(R, \theta, t = 0) = |\varphi^{(v)}(R, \theta)|^2 \sin \theta$ , también se muestra en la Fig. 3.3(b). En ambas distribuciones de probabilidad se ha incluido el factor  $\sin \theta$ , procedente del elemento de volumen en coordenadas de Jacobi.

Como ya se ha dicho al principio de este apartado, el modo más relevante en el estado inicial, por su influencia sobre la posterior dinámica de fotodisociación, es el ángulo  $\theta$  de *bending*. Aunque la geometría de equilibrio del agregado es lineal,  $Ar \cdots H - Cl$  ( $\theta = 0^\circ$ ), su geometría efectiva está doblada, con un valor medio del ángulo en el estado inicial de  $\langle \theta \rangle \simeq 44^\circ$ , lo que indica que el complejo  $Ar - HCl$  en el estado electrónico fundamental es muy flexible, recorriendo geometrías alejadas de la de equilibrio. Así pues, teniendo en cuenta que la función de onda del estado inicial define las condiciones iniciales para la dinámica en la superficie excitada, en la mayoría de las configuraciones iniciales el átomo de  $H$  no apunta hacia el obstáculo de  $Ar$ , lo que da lugar predominantemente al mecanismo de disociación directa del hidrógeno. Sólo cuando la geometría inicial es aproximadamente colineal, lo cual es poco probable, el fragmento de  $H$  puede quedar temporalmente atrapado en resonancias entre los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ .

### 3.3 Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de la dinámica del complejo  $Ar - HCl$  durante su fotofragmentación. Dichos resultados, no resueltos en la energía total del sistema ni en los canales de productos, realmente pertenecen al estudio realizado por García-Vela (1998). Sin embargo se exponen aquí debido a su interés e importancia para ayudar a comprender e interpretar los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis.

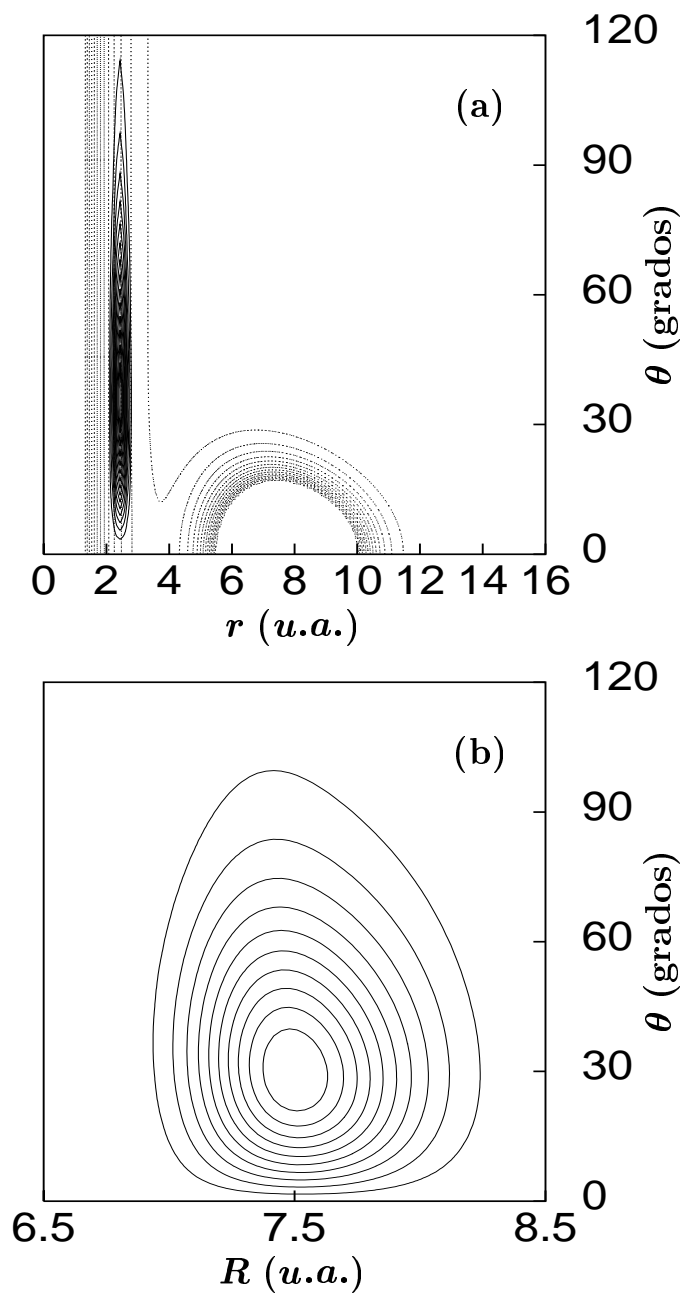


Figura 3.3: (a) Curvas de nivel de la densidad de probabilidad del paquete de ondas inicial y de la superficie de potencial del estado excitado, en función de las coordenadas  $r$  y  $\theta$ . La distancia  $R$  fue fijada en el valor de equilibrio de la superficie de potencial del estado fundamental,  $R = 7.54$  u.a. (b) Curvas de nivel de la densidad de probabilidad inicial en las coordenadas  $R$  y  $\theta$ . Para más detalles véase el texto.

### 3.3.1 Evolución temporal del paquete de ondas

La transición de Franck-Condon prepara el paquete de ondas inicial en una región fuertemente repulsiva del potencial  $H - Cl$  en la superficie superior [véase la Fig. 3.3(a)]. Esto hace que, de inmediato, el hidrógeno sea impulsado violentamente lejos del átomo de cloro, disociándose del agregado. La Fig. 3.4 muestra “fotogramas” de la densidad de probabilidad del paquete de ondas  $P(r, \theta, t)$  en seis instantes de tiempo. Para interpretar la evolución del paquete de ondas en el estado excitado, se debe tener en cuenta lo siguiente. Debido a la diferencia entre las masas de los átomos de  $H$  y  $Cl$ , el centro de masas de  $HCl$  casi coincide con la posición del átomo de  $Cl$ . Como consecuencia, el modo  $r$  está asociado principalmente al rápido movimiento del átomo de hidrógeno, y el modo  $R$  esencialmente describe la lenta vibración de *stretching*  $Ar - Cl$ . En este sentido, la evolución del paquete de ondas mostrada en la Fig. 3.4 refleja la dinámica del fragmento de hidrógeno.

A tiempos muy cortos el paquete de ondas desciende por la pendiente del potencial  $H - Cl$ . Aproximadamente a  $t = 10 \text{ fs}$  [Fig. 3.4(b)] el hidrógeno alcanza la barrera repulsiva del átomo de  $Ar$ . Como consecuencia de esta colisión el paquete de ondas del hidrógeno se rompe, separándose en tres porciones [Fig. 3.4(c)]. Se puede observar en la Fig. 3.3(a) que, en efecto, para ángulos relativamente pequeños (aproximadamente hasta  $\theta = 30^\circ$ ) el paquete de ondas está bloqueado por el átomo de  $Ar$ , mientras que para ángulos mayores el bloqueo del  $Ar$  desaparece gradualmente. Cuando el hidrógeno colisiona con el átomo de  $Ar$  las componentes del paquete de ondas se reorganizan, y la parte no bloqueada se separa, dando lugar a la porción más grande del paquete de ondas de la Fig. 3.4(c), que se extiende sobre  $\theta > 30^\circ$ . Esta porción sólo es perturbada ligeramente por el átomo de  $Ar$ , y corresponde a las componentes de disociación directa del paquete de ondas. La colisión más fuerte de la parte bloqueada del paquete de ondas del hidrógeno con  $Ar$  produce intensos efectos de interferencia, bifurcándose en dos porciones adicionales. Una de estas porciones, cuyo pico está próximo a  $\theta = 30^\circ$  en la Fig. 3.4(c), sobrepasa la posición del átomo de  $Ar$  y contribuye a la amplitud de disociación directa. Nótese que esta porción está ligeramente retrasada con respecto a la más grande, debido probablemente a cierto intercambio de energía en la colisión entre los modos  $r$  y  $R$ . Una tercera y muy interesante porción de amplitud del paquete de ondas no puede



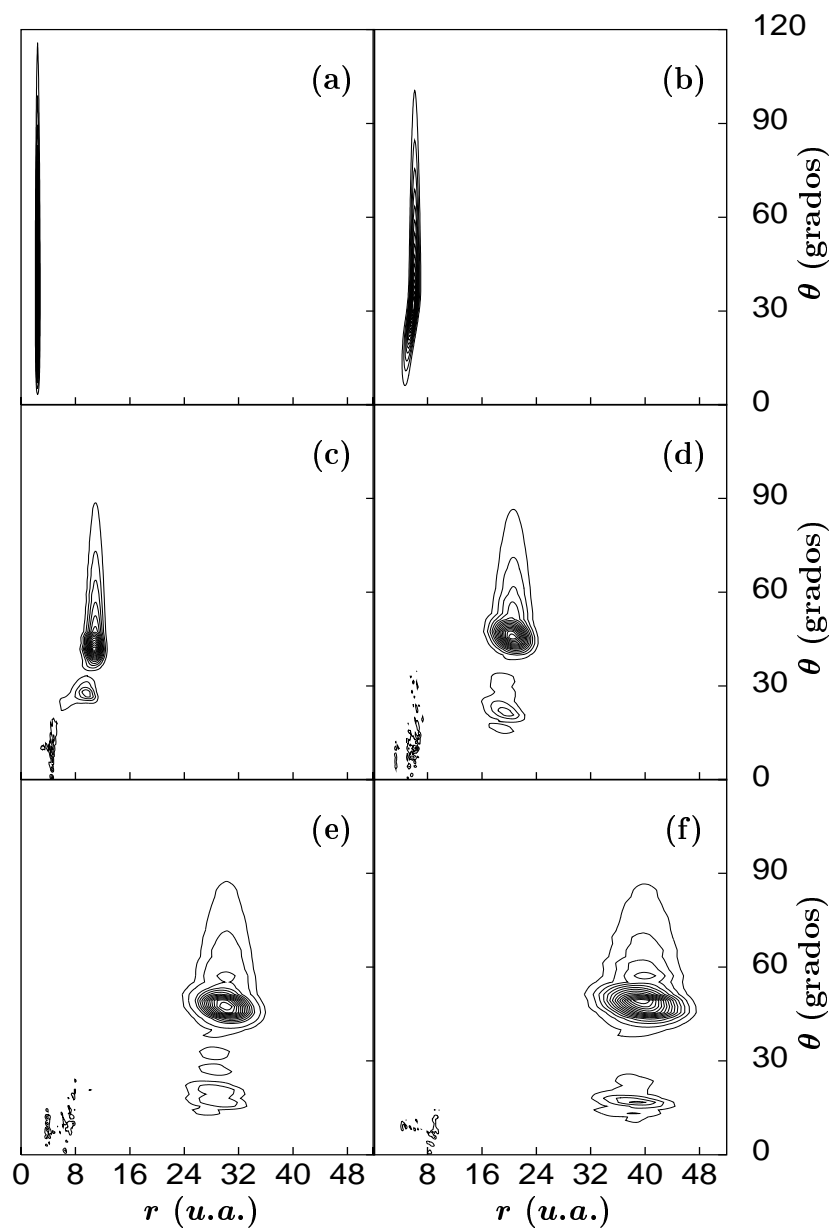


Figura 3.4: “Fotogramas” de la densidad de probabilidad del paquete de ondas en función de la distancia  $H - Cl$  y del ángulo de *bending* para distintos tiempos,  $t = 0$  (a),  $t = 10 fs$  (b),  $t = 20 fs$  (c),  $t = 40 fs$  (d),  $t = 60 fs$  (e), y  $t = 80 fs$  (f). El máximo de las densidades de probabilidad ha sido ajustado a la unidad para todos los instantes.

superar el bloqueo del  $Ar$  y queda atrapada entre los dos átomos pesados. El origen de esta amplitud atrapada estaría en las componentes del paquete de ondas inicial de ángulos pequeños y relativamente bajas energías, que pueblan estados resonantes del hidrógeno moviéndose entre  $Ar$  y  $Cl$ . Por el contrario, las otras dos porciones de amplitud de disociación directa tendrían su origen en las componentes asociadas a orientaciones no bloqueadas y energías más altas, que inicialmente pueblan estados del continuo, o como máximo, resonancias de vida muy corta. El resultado importante es que la amplitud del paquete de ondas atrapado en resonancias es significativa en el caso de un agregado como  $Ar-HCl$ , con un único átomo solvente.

Para tiempos mayores que  $t = 20 fs$  [Figs. 3.4(d)–(f)], el paquete de ondas esencialmente se propaga hacia la región asintótica del potencial y se ensancha. Existe cierta interferencia entre las componentes de disociación directa, que desarrollan una estructura de pequeños picos a lo largo de la coordenada  $\theta$ . Las componentes resonantes desarrollan un diagrama de interferencia más complicado como consecuencia de las colisiones del hidrógeno con los átomos pesados. Mediante tales colisiones el átomo de  $H$  alcanza ángulos suficientemente grandes como para ser capaz de superar la barrera de  $Ar$  y abandonar la región de interacción. Esto se refleja en las Figs. 3.4(d)–(f) mediante una disminución de la amplitud inicialmente atrapada al evolucionar el tiempo. Al final de la propagación, que corresponde a  $t = 80 fs$  [Fig. 3.4(f)], sólo una porción marginal del paquete de ondas permanece aún en la región resonante.

El análisis de la evolución del paquete de ondas en función de cada modo aislado proporciona una imagen adicional y más detallada de la dinámica. En las Figs. 3.5–3.7 se presentan, para distintos tiempos, las distribuciones de densidad de probabilidad en los modos  $r$ ,  $R$  y  $\theta$ ,

$$P(r, t) = \int_0^\infty dR \int_0^\pi d\theta \sin \theta |\Phi(r, R, \theta, t)|^2, \quad (3.14)$$

$$P(R, t) = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta |\Phi(r, R, \theta, t)|^2, \quad (3.15)$$

$$P(\theta, t) = \int_0^\infty dr \int_0^\infty dR |\Phi(r, R, \theta, t)|^2 \sin \theta. \quad (3.16)$$

En la Fig. 3.5 la distribución inicial  $P(r, t = 0)$  ha sido cortada para adaptar la escala de la figura a las distribuciones a tiempos largos. La distribución en  $r$  a

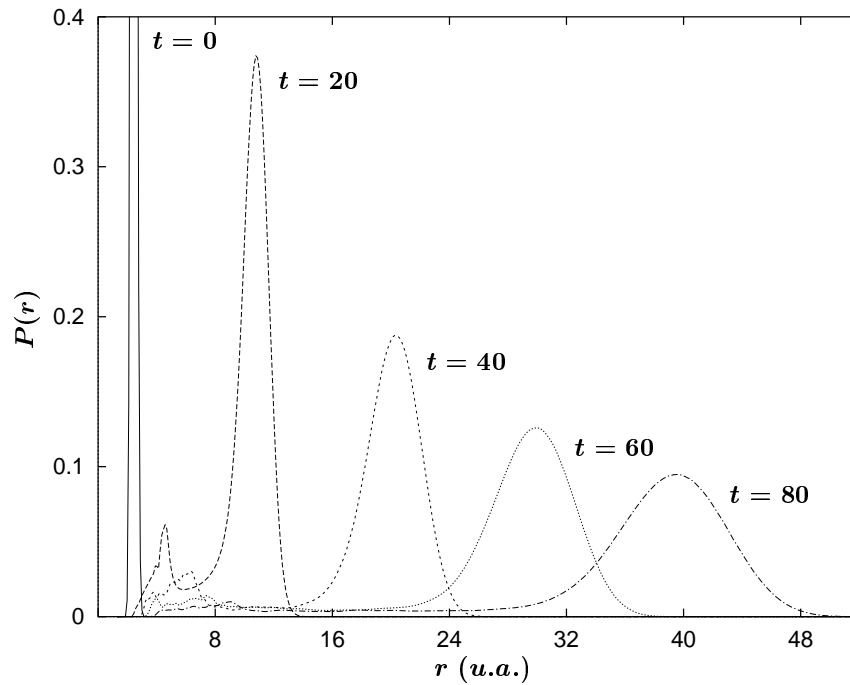


Figura 3.5: Densidad de probabilidad del paquete de ondas en función de la separación  $H - Cl$  [véase la Ec. (3.14)] para distintos tiempos. Las unidades de tiempo son  $fs$ .

$t = 20 fs$  presenta dos picos diferentes. El primer pico se extiende hasta  $r \simeq 6 u.a.$  y está asociado a las componentes resonantes, y el segundo, más grande, corresponde a la amplitud de disociación directa. Esta distribución da una idea de la importancia de la amplitud del paquete de ondas atrapado en resonancias ( $\sim 10\%$  de la amplitud total para este tiempo), que dista mucho de ser un efecto marginal. Las distribuciones a tiempos posteriores en la Fig. 3.5 muestran el ensanchamiento del paquete de ondas abandonando la región de interacción. Las componentes de disociación directa se propagan muy rápidamente, mientras que la amplitud de las resonancias disminuye bastante despacio.

La evolución del paquete de ondas en el modo  $R$  se muestra en la Fig. 3.6. Varias características interesantes se pueden observar, siendo la más evidente la amplitud del paquete de ondas que aparece a distancias  $R$  grandes durante la propagación temporal. Esta amplitud refleja la ruptura del enlace  $Ar - Cl$  como consecuencia de las colisiones del hidrógeno con los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ . Nótese que la distribución a

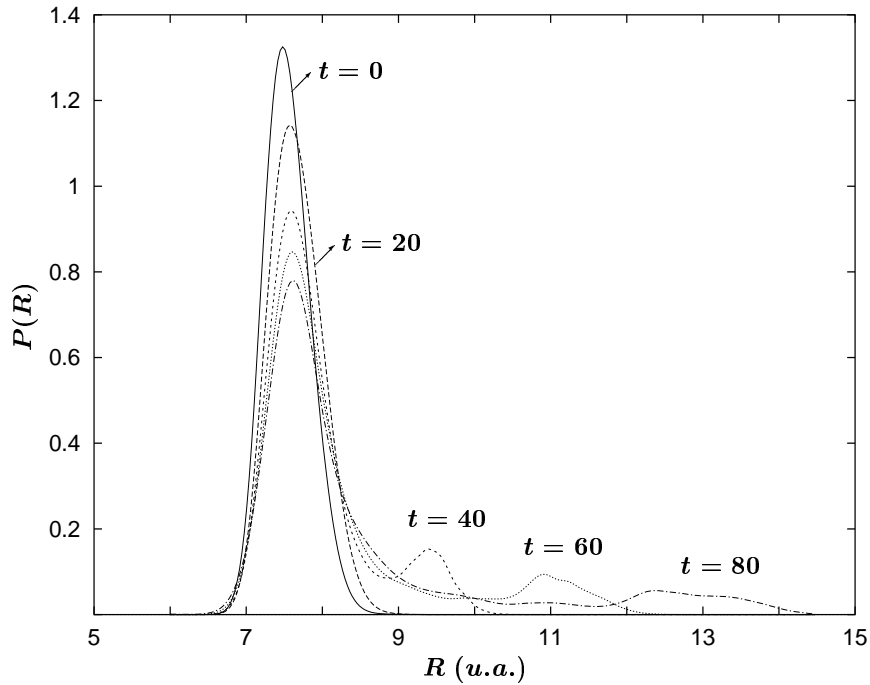


Figura 3.6: Igual que la Fig. 3.5 pero para el modo  $R$  [véase la Ec. (3.15)].

$t = 40$  fs presenta un pico grande y un “montículo” más pequeño, como en el caso de la distribución  $P(r, t = 20$  fs) de la Fig. 3.5. La relación de intensidades entre el pico grande y el pequeño es aproximadamente igual en ambas distribuciones, así que el montículo pequeño de  $P(R, t = 40$  fs) corresponde a las componentes resonantes del paquete de ondas en el modo  $R$ . El hecho de que la amplitud resonante tarde más en manifestarse en la coordenada  $R$  que en  $r$  se explica debido al movimiento mucho más lento de los átomos pesados  $Ar$  y  $Cl$ , en comparación con el fragmento de  $H$ . La evolución del paquete de ondas en el modo  $R$  puede describirse como una transferencia continua de amplitud de probabilidad desde la región de Franck-Condon hacia distancias mayores, siempre que quede amplitud del hidrógeno atrapada dentro de la jaula  $Ar - Cl$ . En  $t = 80$  fs, la amplitud de probabilidad más allá de la región de Franck-Condon ( $R > 9$  u.a.) presenta una estructura muy difusa de montículos pequeños y anchos, alrededor de  $R = 9.9, 11, 12.4$  y  $13.5$  u.a. Dicha estructura se interpreta como un reflejo de las distintas colisiones ocurridas antes de que el paquete de ondas del hidrógeno abandone la región de interacción. Cuanto más lejos está el montículo de la región de Franck-Condon, antes tuvo lugar

la colisión (o colisiones) en la que fue producido.

A pesar de la intensidad apreciable de paquete de ondas disociado en el modo  $R$  en  $t = 80 fs$ , la mayor parte de la amplitud todavía permanece en la región donde nació el paquete. En principio, parece que esta amplitud es estable y que no se moverá de la región de Franck-Condon, puesto que para este tiempo casi todo el paquete de ondas del hidrógeno ha dejado la región de interacción. Este resultado estaría de acuerdo con la dinámica del paquete de ondas del  $H$  mostrada en la Fig. 3.4, donde la mayor parte de la amplitud de probabilidad se disocia directamente, interaccionando muy débilmente (o nada) con el átomo de  $Ar$ . La amplitud de Franck-Condon de las distribuciones  $P(R, t)$  es, por tanto, homóloga en el modo  $R$  de las componentes de disociación directa del paquete de ondas en la coordenada  $r$ . La implicación importante es que esta amplitud de probabilidad podría estar relacionada con una alta obtención de complejos radicales  $Ar - Cl$  como productos de la fotodisociación. Para conocer de manera fiable la probabilidad de formación de radicales  $Ar - Cl$ , es necesario aplicar técnicas de proyección del paquete de ondas sobre los estados vibro-rotacionales del fragmento  $Ar - Cl$ . Esto se hará en el Cap. 4.

La evolución temporal del paquete de ondas en el modo  $\theta$  se muestra en la Fig. 3.7. La característica más destacable de las distribuciones  $\theta$  es la ruptura del paquete inicial en dos picos principales (centrados alrededor de  $\theta = 20^\circ$  y  $\theta = 50^\circ$ ), asociados con las dos porciones de disociación directa discutidas en la Fig. 3.4. Una estructura de picos más pequeños también se observa en las distribuciones  $P(\theta, t)$ , siendo más pronunciada a  $t = 80 fs$ . Esta estructura es el resultado de interferencia que tiene lugar en el modo de *bending* a causa de las colisiones entre el átomo ligero y los pesados. En este sentido, es especialmente evidente la densidad de probabilidad acumulada en el intervalo  $\theta > 150^\circ$  para  $t = 80 fs$ . La densidad de probabilidad inicial  $P(\theta, t = 0)$  para esos ángulos es muy pequeña, lo cual hace improbable que toda la amplitud final sea producida por disociación directa. Por el contrario, dicha amplitud se atribuye principalmente a átomos de hidrógeno que, después de sufrir una o más colisiones, son dispersados hacia atrás. La estructura de picos, que indica una fuerte interferencia entre las componentes del paquete dispersadas a  $\theta > 150^\circ$ , parece confirmar este argumento. Nótese, en cambio, que las componentes del paquete de ondas en el intervalo  $90^\circ < \theta < 150^\circ$  (disociación directa) no desarrollan

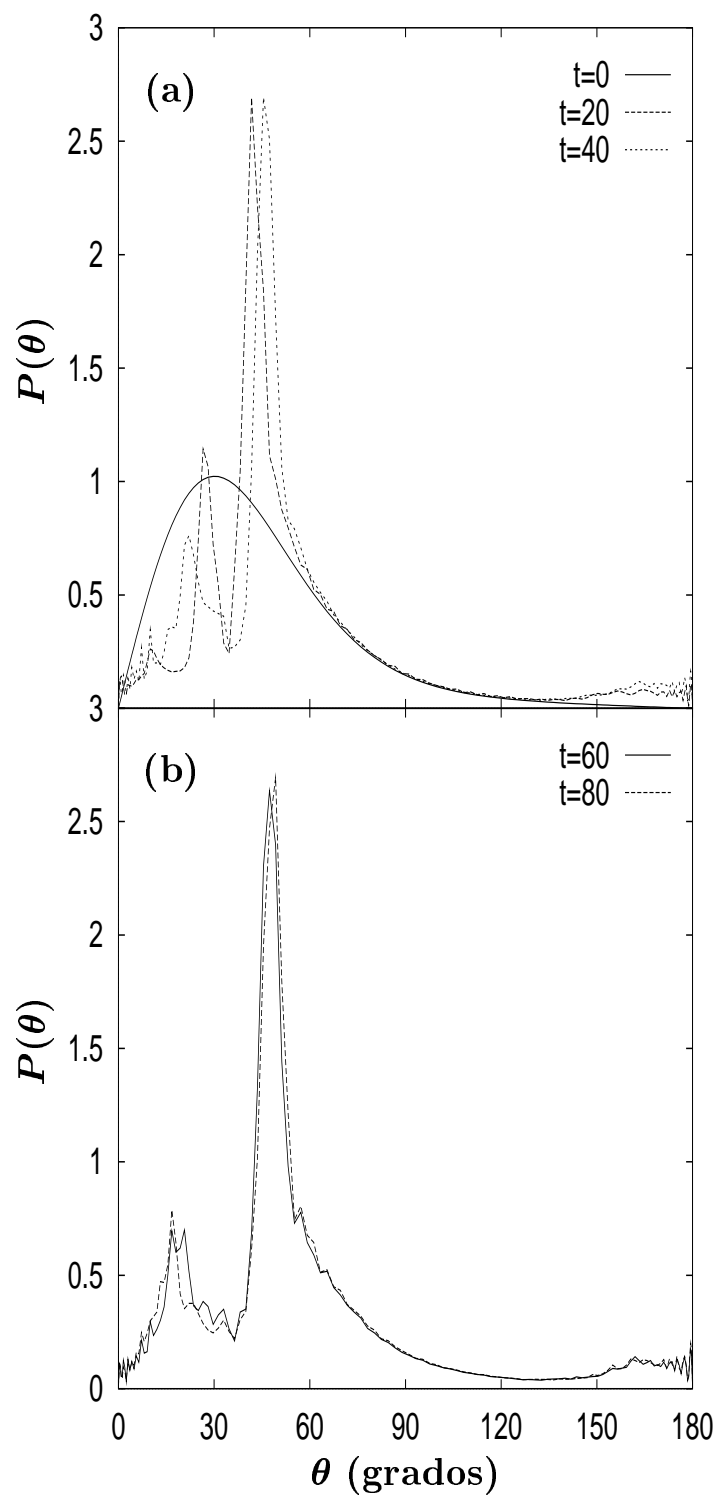


Figura 3.7: Igual que la Fig. 3.5 pero para el modo  $\theta$  [véase la Ec. (3.16)].

ninguna estructura con el tiempo, y conservan aproximadamente la misma intensidad que en  $t = 0$ . La distribución final  $P(\theta, t = 80 \text{ fs})$  presenta intensidad a ángulos muy pequeños y muy grandes, a pesar de que estas regiones angulares están bloqueadas por los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ , respectivamente. En realidad, esta intensidad es una manifestación del comportamiento ondulatorio del paquete de ondas cuántico. Cuando el paquete de ondas alcanza las “esferas” de los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ , parte del paquete de ondas “rodea” las esferas y produce intensidad detrás de ellas. Dicho comportamiento ondulatorio está relacionado con interferencia entre distintas componentes del paquete de ondas, y puede ser observado siguiendo la evolución temporal del paquete de ondas (véase la Fig. 3.4).

### 3.3.2 Distribuciones de energía cinética

En el apartado anterior se ha analizado la dinámica de fotodisociación con respecto al comportamiento del paquete de ondas. A continuación discutiremos las manifestaciones dinámicas en magnitudes observables. Una propiedad central en estudios previos sobre este proceso (García-Vela *et al.*, 1991, 1992a,b, 1993a; García-Vela y Gerber, 1993; Schröder *et al.*, 1994, 1995a) ha sido la distribución de energía cinética (DEC) de los fotofragmentos, y especialmente la del átomo de  $H$ . En la Fig. 3.8(a) presentamos la distribución de momentos asociada al modo  $r$

$$P(k_r, t) \propto \int_0^\infty dR \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left| \int_0^\infty dr e^{ik_r r} \Phi(r, R, \theta, t) \right|^2, \quad (3.17)$$

en cuatro instantes de tiempo. La distribución final ( $t = 80 \text{ fs}$ ) también se muestra en la Fig. 3.8(b) en función de la energía cinética del modo  $r$ ,  $\epsilon_{k_r} = \hbar^2 k_r^2 / (2\mu_r)$ . Hay que advertir que aunque las distribuciones  $P(k_r, t)$  de la Ec. (3.17) están normalizadas en el dominio de momentos (salvo un factor constante), la distribución  $P(\epsilon_{k_r})$  no está normalizada en el dominio de energía. Para normalizar  $P(\epsilon_{k_r})$  habría que multiplicarla por un factor variable,  $\mu_r / (\hbar^2 |k_r|)$ . El efecto de este factor cambiaría ligeramente la intensidad de  $P(\epsilon_{k_r})$ , aumentando a energías bajas y disminuyendo a energías altas. Como en  $t = 80 \text{ fs}$  todavía hay algo de intensidad alrededor de  $k_r = 0$ , se ha decidido presentar en la Fig. 3.8(b) la forma no normalizada de  $P(\epsilon_{k_r})$ , sin incluir el factor  $\mu_r / (\hbar^2 |k_r|)$ . Las intensidades relativas reales se muestran en la distribución de momentos.

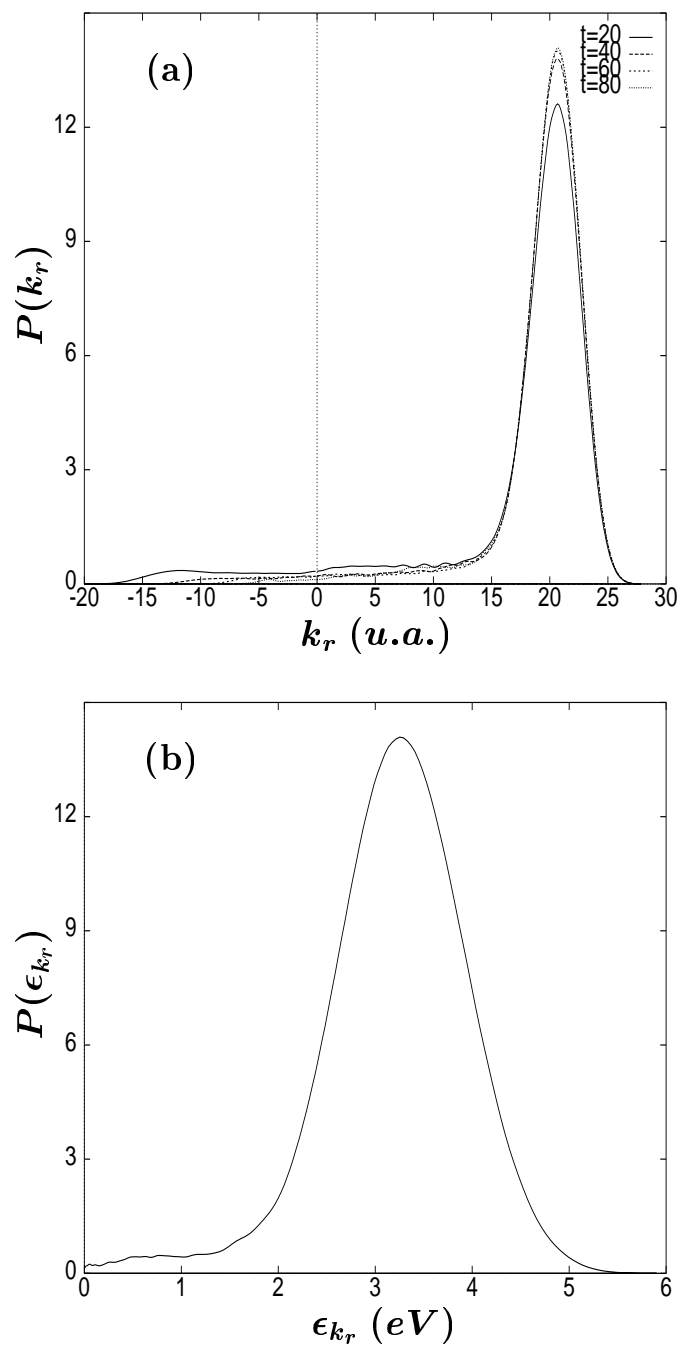


Figura 3.8: (a) Distribución de momentos asociada al modo  $r$  [véase la Ec. (3.17)] para distintos tiempos. Las unidades de tiempo son  $fs$ . (b) Distribución de energía cinética final ( $t = 80 fs$ ) del modo  $r$ . Únicamente se representa la amplitud correspondiente a energías cinéticas  $\epsilon_{k_r} = \hbar^2 k_r^2 / (2\mu_r)$  con  $k_r \geq 0$ . Para más detalles véase el texto.



La escala de energía cinética es más conveniente que la de momentos para analizar la transferencia de energía de la vibración  $H - Cl$  a los modos de vdW. Hay que recordar que, en sentido estricto, la DEC de la Fig. 3.8(b) corresponde al modo  $r$ , que involucra a los dos átomos  $H$  y  $Cl$ . No obstante, debido a la pequeña relación de masas  $H/Cl$ , esta distribución se puede considerar asociada principalmente al fragmento de hidrógeno. La magnitud experimental relacionada con dicha distribución sería el espectro de tiempo de vuelo del fotofragmento de  $H$  final.

La evolución temporal de la distribución  $P(k_r)$  [Fig. 3.8(a)] revela un resultado interesante. En  $t = 0$  (no mostrado en la figura) la distribución tiene su máximo en  $k_r = 0$ , y es simétrica respecto a este valor. Ésta es la situación típica para un paquete de ondas inicial preparado por excitación de Franck-Condon de un estado ligado de la superficie de potencial fundamental. Tras  $20 fs$  la mayor parte del paquete de ondas ha alcanzado la región asintótica del espacio de momentos  $k_r$ , y ahora el pico de la distribución se desplaza a  $k_r \simeq 20 u.a.$  Este gran pico está relacionado principalmente con las componentes de disociación directa del paquete de ondas. Sin embargo, una cola de amplitud se extiende hacia valores  $k_r$  menores, positivos y negativos, e implica que aún queda en la región de interacción una parte significativa del paquete de ondas. Para tiempos  $t > 20 fs$  dicha amplitud se desplaza gradualmente a la región asintótica, parte de ella aumentando la intensidad del pico de disociación directa. Esta evolución está de acuerdo con la de la distribución de la Fig. 3.5. El resultado más interesante es que, al pasar el tiempo, la cola de la distribución sólo es absorbida parcialmente por el pico de disociación directa. Al final de la propagación, cuando la mayor parte del paquete de ondas está fuera de la región de interacción (véanse las Figs. 3.4 y 3.5), la distribución todavía presenta una cola apreciable a valores bajos de  $k_r$ . El hecho de que la intensidad del pico de disociación directa aumente muy poco entre  $t = 40 fs$  y  $t = 80 fs$  indica que la cola es casi asintótica en  $t = 80 fs$ , al menos en la región  $3 u.a. \leq k_r \leq 15 u.a.$  En particular nótese que entre  $t = 60 fs$  y  $t = 80 fs$ , aunque el pico de disociación directa casi no cambia, la intensidad de la cola aumenta ligeramente en el intervalo de momentos mencionado. La cola de la distribución  $P(k_r)$  se interpreta como un signo de las colisiones del hidrógeno con los átomos pesados, asociadas a estados resonantes. Por medio de estas colisiones el modo  $H - Cl$  transfiere parte de su exceso de energía inicial, enfriándose y poblando estados con momento  $k_r$  bajo.

Como se ha dicho antes, para tiempos  $t > 40 fs$  el flujo de amplitud de la región de interacción va principalmente a aumentar la cola de momentos pequeños y positivos, en lugar del pico de disociación directa. Este pico contiene las componentes rápidas de disociación directa del paquete de ondas, y probablemente también algunas componentes resonantes de vida corta, lo que explica que tras  $40-50 fs$  esté casi completamente desarrollada su intensidad. En este sentido, conviene subrayar que la pequeña parte de distribución correspondiente al paquete de ondas que queda en la región de interacción a  $t = 80 fs$ , se espera que contribuya a la intensidad de la cola, cuando alcance su estado asintótico a tiempos mayores.

La DEC presentada en la Fig. 3.8(b) es la homóloga en el dominio de energía cinética de la distribución de momentos a  $t = 80 fs$ . La distribución tiene un máximo en  $3.2 eV$ , y se extiende sobre un amplio intervalo de energías, las accesibles por la transición de Franck-Condon a la superficie de potencial superior. La cola a energías bajas refleja la significativa población inicial de resonancias del agregado en la superficie excitada. La forma de la cola es bastante suave y no presenta una estructura pronunciada que pueda ser asignada claramente a posiciones de energía de las resonancias. Teniendo en cuenta la escala temporal del proceso ( $< 200 fs$ ), se espera que las resonancias sean anchas y que se solapen entre sí, como así han mostrado Narevicius y Moiseyev (1998a,b). Por eso, en vista de la población de las resonancias mostrada por la cola de la DEC, es probable que la interferencia entre resonancias borre la mayoría de los detalles de la estructura. Lo curioso es que, sin embargo, en la cola de la Fig. 3.8(b) se puede apreciar una estructura muy difusa de montículos anchos. Los montículos también existen en la correspondiente distribución de momentos, pero la presencia de las otras tres distribuciones hace difícil distinguirlos en la Fig. 3.8(a). Esta estructura puede cambiar algo al añadir la pequeña intensidad que todavía permanece en la región de interacción. Los montículos podrían estar relacionados con grupos de resonancias próximas en energía, que interfieren entre sí. Volveremos a este punto al discutir la próxima figura.

Las distribuciones finales de momentos y energía cinética del modo  $R$  se representan en los paneles (a) y (b) de la Fig. 3.9, respectivamente. Como ya se ha indicado, el modo  $R$  está asociado esencialmente a la vibración  $Ar - Cl$ . Estas distribuciones se calculan del mismo modo que las distribuciones  $P(k_r)$  y  $P(\epsilon_{k_r})$ . Por consiguiente, el comentario sobre la normalización de las distribuciones del modo  $r$

hecho en la discusión de la Fig. 3.8 también se aplica a las presentes distribuciones. En la Fig. 3.9(b) se muestra la forma no normalizada de  $P(\epsilon_{k_R})$ . La única diferencia es que en este caso el pico principal de intensidad en  $k_R = 0$  (o  $\epsilon_{k_R} = 0$ ) ya es asintótico, tal como discutimos anteriormente para las distribuciones  $P(R, t)$  de la Fig. 3.6 (es decir, las distribuciones equivalentes a las de la Fig. 3.9, pero en el espacio de coordenadas  $R$ ).

El mismo patrón que en  $P(k_r)$  y  $P(\epsilon_{k_r})$  se reproduce en las distribuciones de la Fig. 3.9: un pico de disociación directa que contiene la mayor parte de la intensidad, y una larga cola. Sin embargo, las posiciones del pico principal (a valores muy bajos de  $k_R$  o  $\epsilon_{k_R}$ ) y de la cola (que se extiende sobre el intervalo de momentos y energía cinética altos) están invertidas con respecto a las distribuciones de la Fig. 3.8. El resultado no es sorprendente. El pico principal en este caso refleja una distribución de estados de baja energía, aparentemente estados ligados de moléculas radicales  $Ar - Cl$ . Como se verá más adelante, en el Cap. 5, en realidad la mayor parte de la intensidad de este pico corresponde a estados del continuo  $Ar + Cl$  poblados en la fotodisociación del agregado. Tales estados tienen su origen en la disociación directa del hidrógeno. En este caso pese a que los fragmentos de  $H$  transfieren poca energía al enlace  $Ar - Cl$ , éste se rompe. Por lo tanto, el pico de disociación directa de cualquiera de las distribuciones de las Figs. 3.8 o 3.9 no da una buena estimación de la probabilidad de disociación mediante el canal de fragmentación parcial, que produce  $H + Ar - Cl$ .

Igualmente, la cola de las distribuciones  $P(k_R)$  y  $P(\epsilon_{k_R})$  está relacionada con la ruptura del enlace  $Ar - Cl$ , causada por colisiones de los fragmentos de hidrógeno que se mueven en estados resonantes. Esta cola, así como la cola de las distribuciones de la Fig. 3.8, tampoco proporciona toda la probabilidad de disociación mediante el canal de fragmentación total,  $Ar - HCl + h\nu \rightarrow H + Ar + Cl$ . La gran extensión de la cola de  $P(\epsilon_{k_R})$  hasta energías tan altas como 3.5 eV está de acuerdo con la cola de  $P(\epsilon_{k_r})$ , que alcanza energías cinéticas próximas a cero. El resultado es un enfriamiento efectivo de los fragmentos de hidrógeno que se mueven en resonancias (probablemente debido a varias colisiones), a pesar de la diferencia de masa con los átomos pesados.

La característica más interesante de la cola de las distribuciones  $P(k_R)$  y  $P(\epsilon_{k_R})$  es la estructura de montículos anchos. Hasta seis montículos pueden distinguirse en

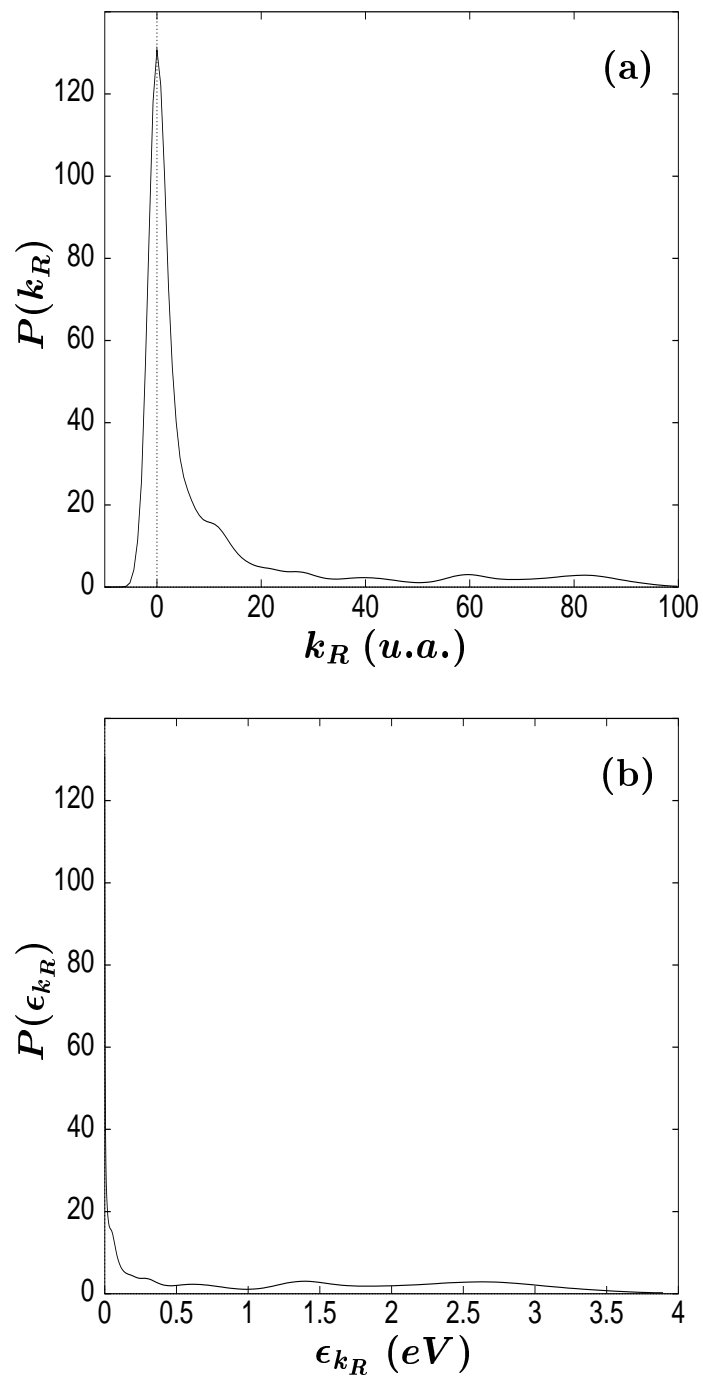


Figura 3.9: Distribuciones finales de momentos (a) y energía cinética (b) asociadas al modo  $R$ . Como en la Fig. 3.8(b), únicamente se representa la amplitud correspondiente a energías cinéticas  $\epsilon_{k_R} = \hbar^2 k_R^2 / (2\mu_R)$  con  $k_R \geq 0$ . Para más detalles véase el texto.

la cola de cada distribución, con una correspondencia recíproca. Estos montículos están relacionados con los discutidos para la distribución  $P(R)$  de la Fig. 3.6, y con los montículos (más imprecisos) presentes en la cola de  $P(\epsilon_{k_r})$ . De hecho, aproximadamente el mismo número de montículos se encuentra en las colas de  $P(\epsilon_{k_r})$  y  $P(\epsilon_{k_R})$ , lo que parece indicar que están correlacionados. Los montículos que aparecen a energías decrecientes en  $P(\epsilon_{k_r})$  están correlacionados con aquéllos a energías crecientes en  $P(\epsilon_{k_R})$ . Hay que subrayar, no obstante, que los montículos de  $P(\epsilon_{k_r})$  reflejan las posiciones de energía de las resonancias o grupos de resonancias, mientras que los de  $P(\epsilon_{k_R})$  están asociados a la transferencia de energía al modo  $R$ , más relacionada con la separación de energía entre resonancias. Es probable que existan resonancias para energías superiores a  $2 \text{ eV}$ . Ningún montículo asociado a ellas se observa en  $P(\epsilon_{k_r})$ , debido a que están enmascarados por la intensidad del pico de disociación directa. Estos montículos ocultos son probablemente los responsables del aumento de intensidad del pico principal de  $P(k_r)$  para tiempos  $t > 20 \text{ fs}$ .

Se ha encontrado en las colas de  $P(\epsilon_{k_r})$  y  $P(\epsilon_{k_R})$  que tanto la anchura de los montículos como la separación entre sus máximos aumentan con la energía. Este comportamiento está relacionado con la estructura de resonancias del agregado en el estado excitado. En un trabajo anterior, García-Vela y Gerber (1993) calcularon las posiciones de energía de las resonancias para el potencial unidimensional experimentado por el hidrógeno al moverse entre los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ . El resultado fue que la separación entre los niveles de energía calculados aumenta con la energía, lo que implica un carácter “antianarmónico” de este potencial. Las separaciones estimadas entre los niveles de baja energía fueron más o menos de  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Dicha estructura de resonancias se manifiesta en los montículos de las distribuciones  $P(\epsilon_{k_r})$  y  $P(\epsilon_{k_R})$ . Para las energías más bajas en  $P(\epsilon_{k_r})$  cada montículo está asociado probablemente a una resonancia, o como máximo dos, de baja energía y vida larga. Estas resonancias son más estrechas y próximas en energía, lo que se refleja en los correspondientes montículos. Al aumentar la energía en  $P(\epsilon_{k_r})$ , los montículos se relacionan con resonancias más anchas, de vida más corta, y más separadas en energía. En el caso de  $P(\epsilon_{k_R})$  tenemos la situación inversa. Los montículos a energía más baja corresponden a resonancias de alta energía y vida corta, en las que tienen lugar muy pocas colisiones (1 – 2) entre el hidrógeno y los átomos pesados. Poca energía es transferida a los fragmentos de  $Ar$  y  $Cl$ , lo que produce montículos

estrechos con máximos cercanos. Al aumentar la energía transferida al modo  $R$ , los montículos correspondientes muestran la huella de resonancias de vida más larga, que involucran más colisiones. Un número creciente de colisiones hace que estos montículos se ensanchen y se separen en energía.

La consecuencia de la discusión anterior es que las colas de las distribuciones de energía cinética de los fotofragmentos proporcionan al menos información cualitativa sobre el espectro de resonancias del agregado  $Ar - HCl$ . Se debe subrayar que las colas de las distribuciones de las Figs. 3.8 y 3.9 surgen debido a la presencia del átomo de  $Ar$ , el cual induce la aparición de resonancias del estado excitado que involucran colisiones del hidrógeno. La fotodisociación de una molécula  $HCl$  aislada produciría simplemente un pico de disociación directa, sin cola, en las distribuciones  $P(k_r)$  y  $P(\epsilon_{k_r})$ . Así pues, la amplitud de la cola de las distribuciones da una idea del efecto de un único átomo de solvente sobre el proceso de fotodisociación.

Hasta ahora, se ha analizado cómo el exceso de energía depositado inicialmente en el agregado excitado se reparte entre los modos  $r$  y  $R$  durante la dinámica. Para completar este análisis es interesante hacer algunos comentarios sobre la distribución de momentos angulares asociada al modo de *bending*, dada por

$$P(j, t) = \int_0^\infty dr \int_0^\infty dR \left| \int_0^\pi d\theta \sin \theta P_j(\cos \theta) \Phi(r, R, \theta, t) \right|^2, \quad (3.18)$$

donde  $P_j(\cos \theta)$  es un polinomio de Legendre normalizado. La Figura 3.10 muestra dicha distribución a  $t = 0$  (línea discontinua) y  $t = 80 \text{ fs}$  (línea continua) en función del número cuántico rotacional  $j$ . La distribución inicial es muy fría, en evidente contraste con la final, en la que se pueblan estados de  $j$  muy alto. El pico principal de la distribución final se encuentra en  $j = 0$ , y nuevamente está asociado al pico de disociación directa alrededor de  $\theta = 50^\circ$  en la distribución  $P(\theta, t = 80 \text{ fs})$  de la Fig. 3.7(b). Estas componentes del paquete de ondas se disocian directamente, sin cambiar su ángulo ni su momento angular iniciales. De hecho, no notan la presencia del átomo de  $Ar$ . Un pico secundario en  $j = 3$  probablemente corresponde al pico menor en  $\theta \approx 20^\circ$  de  $P(\theta, t = 80 \text{ fs})$ , y manifiesta cierta interacción entre las componentes del paquete de ondas asociado al  $H$  y el átomo solvente antes de la disociación. La larga cola de la distribución, extendiéndose sobre valores altos de  $j$ , es la huella de las resonancias del hidrógeno. La amplitud del hidrógeno atrapada inicialmente entre  $Ar$  y  $Cl$  se encuentra a ángulos pequeños, en estados resonantes de

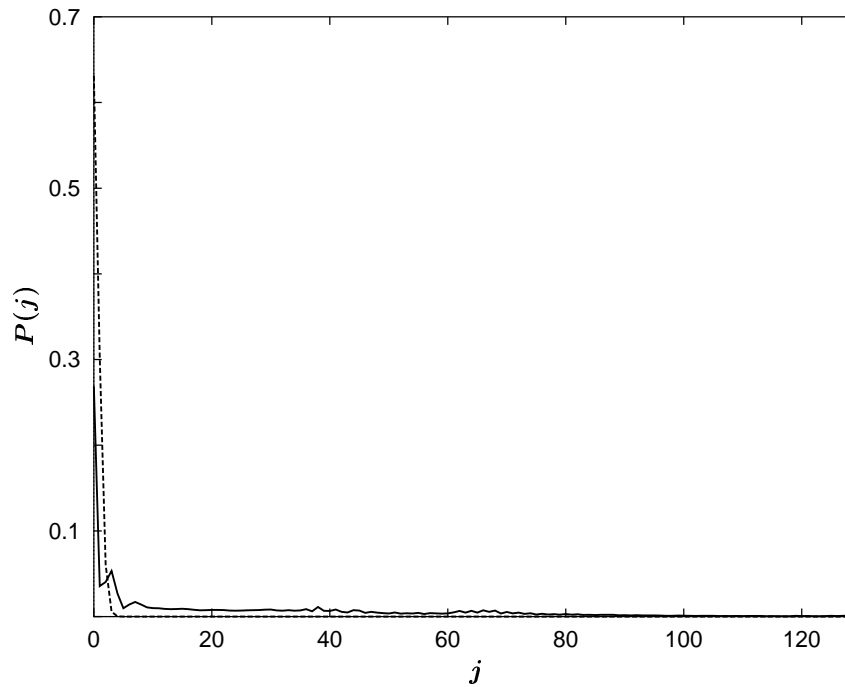


Figura 3.10: Distribución de momentos angulares [véase la Ec. (3.18)] inicial (línea discontinua) y final (línea continua), en función del número cuántico rotacional  $j$ .

momento angular bajo. Para superar el bloqueo, el fragmento de  $H$  debe alcanzar ángulos mayores. Dicha situación se consigue mediante colisiones con los átomos pesados, que además produce el efecto de poblar estados de momento angular muy alto, según muestra la cola de  $P(j, t = 80 \text{ fs})$ .

En este momento es posible esbozar una imagen de la dinámica de disociación de la amplitud del hidrógeno inicialmente atrapado en resonancias, en términos de redistribución de la energía. Una parte del exceso de energía inicial del modo  $H - Cl$  es transferida por colisiones al modo  $R$ , rompiendo el enlace  $Ar - Cl$ , y por tanto abriendo la jaula formada por los átomos pesados. Simultáneamente, una cantidad adicional del exceso de energía de  $H - Cl$  se invierte en excitar el modo de *bending* para alcanzar ángulos más abiertos que los iniciales. Finalmente, los fragmentos de hidrógeno enfriados por las colisiones abandonan el agregado.

### 3.3.3 Propiedades espectroscópicas

Una de las magnitudes más típicas medidas experimentalmente en un proceso de fotodisociación es la sección eficaz total de absorción, o espectro de absorción. En un tratamiento dependiente del tiempo como el aplicado aquí (Heller, 1978a,b, 1981), dicha propiedad espectroscópica se puede calcular mediante la transformada de Fourier de la función de autocorrelación del paquete de ondas,

$$a(t) = \langle \Phi(r, R, \theta, t = 0) | \Phi(r, R, \theta, t) \rangle, \quad (3.19)$$

es decir,

$$\sigma(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{iEt/\hbar} a(t), \quad (3.20)$$

donde  $E = E_{in} + h\nu$  es la energía total del sistema, siendo  $E_{in}$  la energía inicial y  $\nu$  la frecuencia de la radiación incidente.

El comportamiento temporal de la función de autocorrelación  $a(t)$  está determinado por la fotodinámica a tiempos muy cortos, menores que 10  $fs$  (véase la Fig. 7 de García-Vela y Gerber, 1995). Esencialmente, el valor absoluto  $|a(t)|$  encontrado se puede considerar sin estructura, monótonamente decreciente. Según la Ec. (3.19), el decrecimiento monótono de  $|a(t)|$  implica que el paquete dependiente del tiempo rápidamente pierde solapamiento con la función de onda inicial, tanto en el espacio de coordenadas como en el de momentos, y nunca lo recupera como consecuencia de la disociación del agregado. Esto está de acuerdo con un proceso de fotodisociación en el que predomina el mecanismo de disociación directa.

El espectro de absorción UV calculado para el complejo  $Ar - HCl$  se presenta en la Fig. 3.11. Ninguna huella de las resonancias discutidas anteriormente se encuentra en el espectro: ni estructura ni cola a energías bajas. La información dinámica almacenada en el paquete de ondas dependiente del tiempo también está contenida en el espectro de absorción. El problema es extraer esa información del espectro. El espectro monótono de la Fig. 3.11 está dominado por la intensidad de fondo de las componentes de disociación directa del paquete de ondas, que enmascaran los detalles menos intensos asociados a las resonancias. Es decir, este espectro refleja esencialmente el mecanismo de fragmentación dominante, el de la disociación directa del hidrógeno. No obstante, observando las DEC de los fotofragmentos se puede obtener la información de las resonancias. Las DEC de los fotofragmentos revelan



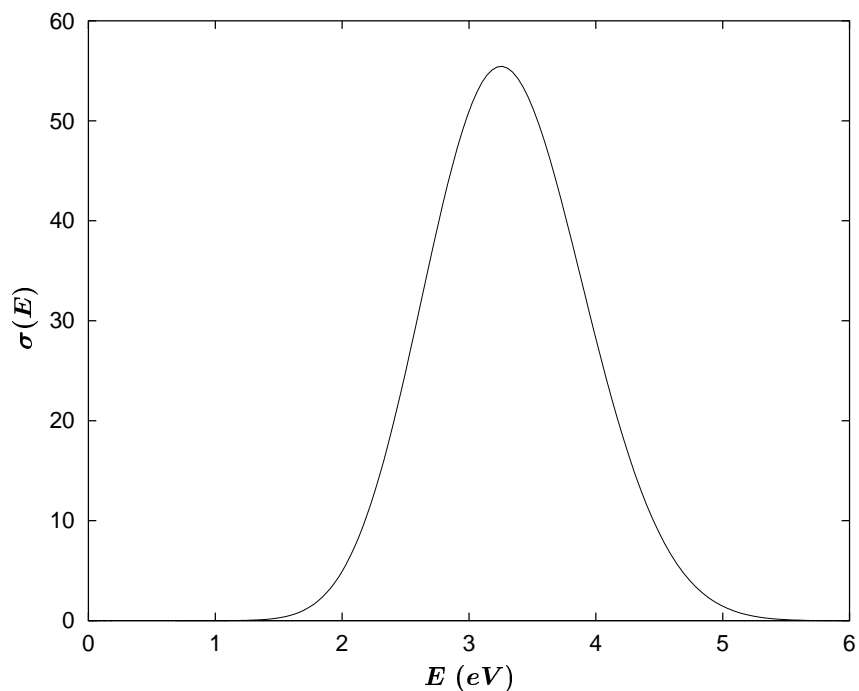


Figura 3.11: Espectro de absorción del agregado  $Ar - HCl$  en función de la energía. El límite  $E = 0$  corresponde a tres átomos separados. Para más detalles véase el texto.

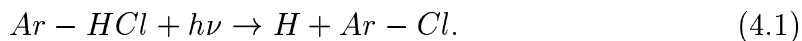
información específica y más detallada sobre los fragmentos implicados, siendo por lo tanto un método eficaz para analizar la información mezclada (o, como en este caso, la aparentemente ausente) contenida en el espectro de absorción. En cierto sentido, las DEC desempeñan el papel de secciones eficaces parciales asociadas a los diferentes modos del sistema, o equivalentemente, a los diferentes fragmentos finales.

# Capítulo 4

## Dinámica de fragmentación parcial de $Ar - HCl$

### 4.1 Introducción

En el presente capítulo, nuestro estudio sobre la fotodisociación UV de  $Ar - HCl$  se centra en el canal de fragmentación parcial (FP) del agregado, que conduce a la formación de complejos radicales  $Ar - Cl$ ,



La fragmentación parcial de  $Ar - HCl$  está causada por un mecanismo de disociación directa del hidrógeno, el cual en su retroceso no interacciona apreciablemente con el átomo de  $Ar$ . Mediante este mecanismo el débil enlace  $Ar - Cl$  recibe una fracción muy pequeña del exceso de energía depositada inicialmente en el enlace  $H - Cl$ , lo que permite al radical  $Ar - Cl$  sobrevivir con una cierta probabilidad.

Hace algunos años, Wittig y colaboradores (Jaques *et al.*, 1993) sugirieron una interesante posibilidad derivada de la fotodisociación UV de agregados con enlaces de hidrógeno: la preparación de complejos de capa abierta como productos de la fotólisis. En la fotodisociación de  $Ar - HI$  (Jaques *et al.*, 1993),  $(HI)_2$  (Zhang *et al.*, 1995) y  $(HCl)_2$  (Liu *et al.*, 1999) se observó un desplazamiento hacia el violeta en la distribución de energía cinética del fragmento de  $H$ , lo que fue interpretado por dichos autores como una evidencia experimental indirecta de formación de complejos radicales  $Ar - I$ ,  $I - HI$  y  $Cl - HCl$ , respectivamente (para más detalles véase la

Sec. 2.2). Posteriormente, los experimentos de Nesbitt y colaboradores sobre la fotodisociación UV de los agregados  $Ar_n - H_2S$  ( $n \leq 2$ ; Mackenzie *et al.*, 1996, 1999) proporcionaron la primera observación directa de productos radicales de capa abierta, concretamente  $Ar - SH$  y  $Ar_2 - SH$ . Estos autores encontraron una alta probabilidad de formación de radicales, que disminuía al aumentar la energía de excitación, y propusieron un mecanismo de “retroceso suave” (véase la pág. 21) para explicar sus resultados.

La probabilidad de formación de  $Ar - Cl$ , tras excitación UV de  $Ar - HCl$ , fue calculada en una simulación anterior de paquete de ondas (García-Vela, 1998), resultando ser bastante alta para la mayoría de las energías accesibles por una transición de Franck-Condon. Sin embargo dicha probabilidad aproximada no estaba resuelta en la energía total del sistema, así que varias cuestiones quedaron todavía por resolver. Entre ellas, ¿es el canal de FP lo bastante intenso en el agregado  $Ar - HCl$  como para ser detectado experimentalmente?, y de ser así, ¿hay alguna dependencia con la energía de excitación inicial del agregado? El objetivo del presente capítulo es esclarecer algunas de estas cuestiones, realizando para ello cálculos más precisos, resueltos en energía, y poniendo especial énfasis en el análisis de las distribuciones de estados finales de los complejos  $Ar - Cl$  formados. El estudio teórico presentado aquí (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a,b, 2001, 2002a; Juanes-Marcos *et al.*, 2002) es el primero sobre la producción de radicales  $Rg - X$  a partir de la fotólisis UV de un precursor  $Rg - HX$  ( $Rg =$  gas noble,  $X =$  halógeno), basado en un cálculo cuántico exacto tridimensional.

Actualmente las interacciones débiles de vdW que involucran especies atómicas y/o moleculares de capa cerrada se entienden relativamente bien (Maitland *et al.*, 1981; Aziz, 1984). En cambio las interacciones entre especies de capa abierta y de capa cerrada, más complejas, se han investigado menos. Los halogenuros de gases nobles ( $Rg - X$ ) son los sistemas prototípicos más sencillos que contienen el segundo tipo de interacciones, y han sido extensamente estudiados. El principal interés en los complejos de capa abierta  $Rg - X$  proviene de su uso en láseres de excímeros en la región UV. Distintos tipos de técnicas experimentales han sido aplicadas para estudiar radicales  $Rg - X$ . Entre ellas están los estudios espectroscópicos realizados por diversos grupos (Golde y Thrush, 1974; Brau y Ewing, 1975; Ewing y Brau, 1975; Velazco y Setser, 1975; Tellinghuisen *et al.*, 1976, 1978; Smith y Kobrinsky,

1978; Monts *et al.*, 1979; Golde y Kvaran, 1980a,b; Inoue *et al.*, 1982; Jouvét *et al.*, 1989; Jones *et al.*, 1993; Schloss *et al.*, 1993; Lo y Setser, 1994). También se ha explorado una gran variedad de complejos  $Rg - X$  mediante experimentos de *scattering* realizados por Lee y colaboradores (Becker *et al.*, 1978, 1979a,b; Casavecchia *et al.*, 1981, 1982), y por Aquilanti *et al.* (1988a,b, 1992, 1993). Un tercer tipo de técnica consiste en fotoeliminación electrónica de los aniones  $Rg - X^-$  seguida de espectroscopia ZEKE (*zero electron kinetic energy*). Esta técnica ha sido aplicada por Neumark y colaboradores para estudiar diversos complejos  $Rg - X$  y los correspondientes aniones (Zhao *et al.*, 1994; Yourshaw *et al.*, 1998; Lenzer *et al.*, 1998, 1999). A partir de la información generada por todos los experimentos anteriores fueron obtenidas curvas de potencial de las interacciones  $Rg - X$  [como la utilizada en el presente estudio para  $Ar - Cl$ , obtenida por Aquilanti *et al.* (1993); véase la Sec. 3.2.2], cuyo conocimiento detallado es esencial para entender los efectos de solvatación en la fotofísica de agregados con enlaces de hidrógeno que contienen moléculas  $HX$ .

## 4.2 Tratamiento teórico

### 4.2.1 Cálculos cuánticos resueltos en energía

Después de propagar temporalmente el paquete de ondas, la segunda etapa de nuestro cálculo consiste en obtener las distribuciones de estados de los fragmentos resueltos en energía. Con este objetivo, el paquete de ondas asintótico se proyecta sobre los estados asociados a los productos  $H + Ar - Cl$ , para distintas energías totales inicialmente excitadas en  $Ar - HCl$ . De esta manera pasamos de la imagen resuelta en el tiempo a la imagen resuelta en energía.

La proyección del paquete de ondas asintótico presenta el siguiente obstáculo. Los estados asintóticos de los fragmentos  $H + Ar - Cl$  no se pueden definir con precisión en la representación de las coordenadas de Jacobi  $(r, R, \theta)$  utilizada para la propagación del paquete de ondas (véase la Fig. 3.1). El motivo es que la coordenada  $R$  no representa exactamente el modo de *stretching*  $Ar - Cl$  (aunque ambos son bastante próximos, debido a la relación de masas  $H/Cl$ ). Este problema se discute en detalle en Juanes-Marcos y García-Vela (1999). Una definición exacta de los

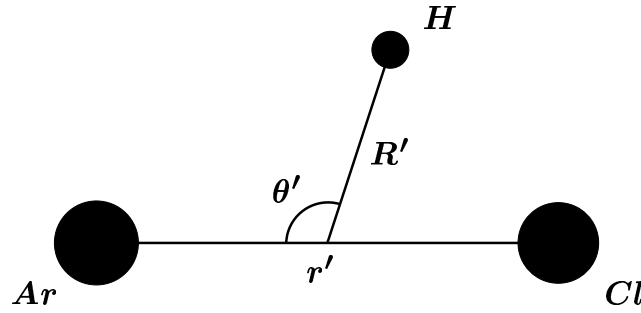


Figura 4.1: Representación esquemática del agregado  $Ar - HCl$  y de las coordenadas de Jacobi  $(R', r', \theta')$  utilizadas para describir los estados asintóticos de los productos  $H + Ar - Cl$ .

estados de los productos  $H + Ar - Cl$  es posible en una representación distinta de coordenadas de Jacobi,  $(R', r', \theta')$ , donde  $R'$  es la distancia entre el átomo de  $H$  y el centro de masas de  $Ar - Cl$ ,  $r'$  es la separación  $Ar - Cl$ , y  $\theta'$  es el ángulo entre los vectores  $\mathbf{R}'$  y  $\mathbf{r}'$ . Estas coordenadas se muestran en la Fig. 4.1. Una transformación jacobiana relaciona las dos representaciones de coordenadas.

El uso de la representación  $(R', r', \theta')$  en la propagación del paquete de ondas facilitaría la posterior proyección, pero exige un *grid* más grande que el de la representación  $(r, R, \theta)$ , haciendo el problema computacional extremadamente caro. Una alternativa es realizar una transformación jacobiana del paquete de ondas asintótico  $\Phi(r, R, \theta, t = t_f)$  a un nuevo *grid* en las coordenadas  $(R', r', \theta')$ , y efectuar entonces la proyección en esta última representación. Este procedimiento también resulta prohibitivamente costoso, ya que requiere interpolar y transformar a las nuevas coordenadas un denso paquete de ondas tridimensional y complejo. En lugar de eso, la solución adoptada consistió en transformar los estados asintóticos de los productos desde la representación  $(R', r', \theta')$  a la representación  $(r, R, \theta)$ , donde se proyecta el paquete de ondas  $\Phi(r, R, \theta, t_f)$ . Esto es más conveniente, pues teniendo en cuenta que los estados asintóticos de  $H + Ar - Cl$  se pueden definir mediante un producto de tres funciones monodimensionales, y que el número de estados que intervienen no es demasiado grande ( $< 300$ , como se verá más adelante), el cálculo de las interpolaciones necesarias resulta más eficiente.

Los estados asintóticos de los fragmentos  $H$  y  $Ar - Cl$  para una energía total

dada  $E$  de  $Ar - HCl$  se pueden representar como el producto directo

$$\xi_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(R', r', \theta') = \left( \frac{\mu_{R'}}{2\pi\hbar^2 k_{R'}} \right)^{1/2} e^{ik_{R'} R'} \chi_v^{(j)}(r') P_j(\cos \theta'), \quad (4.2)$$

donde  $\epsilon_k$  es la energía cinética asociada con el movimiento traslacional relativo entre los dos fragmentos [ $k_{R'} = (2\mu_{R'}\epsilon_k)^{1/2}/\hbar$ ],  $P_j(\cos \theta')$  es un polinomio de Legendre normalizado, y  $\chi_v^{(j)}(r')$  es un autoestado vibracional del modo de *stretching* de  $Ar - Cl$  para un estado  $j$  dado (García-Vela, 1998; Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a), obtenido como solución numérica de la ecuación de Schrödinger

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{r'}} \frac{\partial^2}{\partial r'^2} + \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{r'} r'^2} + V_{ArCl}(r') \right] \chi_v^{(j)}(r') = E_{v,j} \chi_v^{(j)}(r'), \quad (4.3)$$

con un nivel asociado de energía  $E_{v,j}$ . En las ecuaciones anteriores  $\mu_{R'}$  y  $\mu_{r'}$  son las masas reducidas correspondientes a los modos  $R'$  y  $r'$ , respectivamente, dadas por

$$\mu_{R'} = \frac{m_H(m_{Ar} + m_{Cl})}{m_H + m_{Ar} + m_{Cl}}, \quad \mu_{r'} = \frac{m_{Ar}m_{Cl}}{m_{Ar} + m_{Cl}}.$$

Por simplicidad, un factor de fase dependiente del tiempo  $e^{-iEt/\hbar}$  ha sido omitido en la Ec. (4.2). En el límite asintótico la energía total de los fotofragmentos se puede expresar en función de  $\epsilon_k$  y  $E_{v,j}$  mediante

$$E = \epsilon_k + E_{v,j}. \quad (4.4)$$

En la Ec. (4.2),  $\xi_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(R', r', \theta')$  es la forma reducida de la función de onda del estado asintótico en la representación de coordenadas  $(R', r', \theta')$ , y normalizada en la escala de energía. La función de onda total debe tener un único valor en todo punto del espacio de configuraciones, independientemente de la representación de coordenadas utilizada (Judson *et al.*, 1990; Göğtas *et al.*, 1996). Esto se puede expresar mediante la siguiente igualdad entre las funciones de onda totales en las representaciones  $(R', r', \theta')$  y  $(r, R, \theta)$ ,

$$\frac{1}{R'(r, R, \theta) r'(r, R, \theta)} \xi_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}[R'(r, R, \theta), r'(r, R, \theta), \theta'(r, R, \theta)] = \frac{1}{rR} \eta_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(r, R, \theta), \quad (4.5)$$

donde  $\eta_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(r, R, \theta)$  es la función de onda reducida del estado asintótico en la representación  $(r, R, \theta)$ , y  $R'(r, R, \theta)$ ,  $r'(r, R, \theta)$  y  $\theta'(r, R, \theta)$  son las funciones que transforman todo punto del espacio desde la representación de coordenadas  $(r, R, \theta)$  a la

representación  $(R', r', \theta')$ ,

$$\begin{aligned} R' &= \left[ (1 - ab)^2 r^2 + a^2 R^2 - 2a(1 - ab)rR \cos \theta \right]^{1/2}, \\ r' &= \left( b^2 r^2 + R^2 + 2brR \cos \theta \right)^{1/2}, \\ \theta' &= \arccos \frac{r^2 - R'^2 - a^2 r'^2}{2aR'r'}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

siendo  $a = m_{Ar}/(m_{Ar} + m_{Cl})$  y  $b = m_H/(m_H + m_{Cl})$ . De la Ec. (4.5) se sigue inmediatamente que

$$\eta_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(r, R, \theta) = \frac{rR}{R'(r, R, \theta) r'(r, R, \theta)} \xi_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}[R'(r, R, \theta), r'(r, R, \theta), \theta'(r, R, \theta)]. \quad (4.7)$$

Ahora se pueden utilizar las funciones  $\eta_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(r, R, \theta)$  para proyectar el paquete de ondas asintótico  $\Phi(r, R, \theta, t_f)$  en las coordenadas  $(r, R, \theta)$ , y dichas proyecciones se calculan como

$$c_{v, j}(E) = \langle \eta_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(r, R, \theta) | \Phi(r, R, \theta, t_f) \rangle. \quad (4.8)$$

A partir de los coeficientes  $c_{v, j}(E)$  se obtiene la probabilidad  $P_{v, j}(E) = |c_{v, j}(E)|^2$  de fotodisociación de  $Ar - HCl$  en un fragmento atómico de  $H$  con energía cinética  $\epsilon_k^H = (m_{Ar} + m_{Cl})/(m_H + m_{Ar} + m_{Cl}) \epsilon_k$ , y un fragmento radical  $Ar - Cl$  en un estado vibro-rotacional  $(v, j)$  y con una energía traslacional  $\epsilon_k^{Ar-Cl} = E - \epsilon_k^H - E_{v, j}$ . Para asegurar que el paquete de ondas  $\Phi(r, R, \theta, t_f)$  que se proyecta es realmente asintótico, en la Ec. (4.8) solamente hemos incluido las componentes del paquete de ondas correspondientes a distancias  $r > 19.9 \text{ u.a.}$  Para  $t_f = 80 \text{ fs}$  aproximadamente un 7 % del paquete de ondas se encuentra todavía a distancias  $r < 19.9 \text{ u.a.}$  Como se demostrará en el Cap. 5 (Juanes-Marcos y García-Vela, 1999), estas últimas componentes del paquete de ondas corresponden al canal de fragmentación total (FT), así que eliminarlas de la Ec. (4.8) no afecta al valor de los coeficientes  $c_{v, j}(E)$  calculados.

Nótese que la conservación de la energía total [Ec. (4.4)] implica que las dos magnitudes  $\epsilon_k$  y  $E_{v, j}$  no son independientes. Para una energía  $E$  dada, como el espectro de niveles de energía  $E_{v, j}$  es discreto, solamente son posibles valores discretos de  $\epsilon_k$  (o equivalentemente, de  $\epsilon_k^H$ ). Por tanto, aunque mantenemos los cuatro índices  $E$ ,  $\epsilon_k$ ,  $v$  y  $j$  en las ecuaciones anteriores [excepto en  $c_{v, j}(E)$  y  $P_{v, j}(E)$ ], sólo son necesarios  $E$  y  $\epsilon_k$  o bien  $E$ ,  $v$  y  $j$  para especificar completamente un estado determinado

de los fotofragmentos producto. En consecuencia, para una energía total concreta la distribución de estados vibro-rotacionales de  $Ar - Cl$ ,  $P_{v,j}(E)$ , coincide con la distribución de energía cinética del fragmento de  $H$ ,  $P(\epsilon_k^H, E)$ , en el intervalo de energía del espectro de estados ligados de  $Ar - Cl$ . La implicación experimental es que el espectro de tiempo de vuelo (TDV) del fragmento de  $H$  se puede utilizar como sonda de la distribución de estados en que son preparados los complejos radicales.

Los estados vibracionales  $\chi_v^{(j)}(r')$  fueron obtenidos resolviendo numéricamente la Ec. (4.3). Se encontraron 196 estados  $\chi_v^{(j)}(r')$  ligados, con niveles de energía por debajo del límite de disociación del potencial  $Ar - Cl$ , y  $j \leq 41$ . Además, también se obtuvieron 76 estados cuasiligados por encima del límite de disociación del potencial, sustentados por la barrera centrífuga  $j(j+1)\hbar^2/2\mu_r r'^2$ , con  $j \leq 60$ . Para  $j > 60$  no se encontraron estados ligados ni cuasiligados. Los estados metaestables de  $Ar - Cl$  son estados de orden cero y es de esperar que decaigan por efecto túnel a través de la barrera, debido al acoplamiento con los estados del espectro continuo de los fragmentos  $Ar + Cl$  (Cohen-Tannoudji *et al.*, 1977, vol. II, pág. 1343). Esta situación se ilustra esquemáticamente en la Fig. 4.2, que muestra las curvas de potencial de  $Ar - Cl$  asociadas con dos estados rotacionales ( $j = 11$  y  $j = 35$ ) junto con sus correspondientes niveles ligados y cuasiligados. La escala temporal del decaimiento de estos estados ha sido analizada (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a) mediante cálculos del perfil de las líneas espectrales (Halberstadt *et al.*, 1987). Los resultados mostraron que la mayoría de los estados cuasiligados constituyen una excelente aproximación de orden cero en la región donde el paquete de ondas debe ser proyectado. Cuatro estados muy próximos al máximo de la correspondiente barrera rotacional resultaron ser espurios y fueron descartados. Para los 72 estados restantes, los tiempos de vida media estimados variaron entre unos cuantos picosegundos y varias decenas de milisegundos,  $4.77 \text{ ps} \leq \tau \leq 89.06 \text{ ms}$ . Como en todos los casos la escala temporal de efecto túnel es mucho mayor que la de disociación directa del fragmento de  $H$  (aproximadamente  $15 - 20 \text{ fs}$ ), los 72 estados cuasiligados pueden ser considerados ligados en la práctica. Por tanto el paquete de ondas fue proyectado sobre 268 estados degenerados de los productos  $H + Ar - Cl$  para cada energía total estudiada, calculando las cuadraturas de la proyección en el mismo *grid* utilizado para la propagación temporal.

Después de publicar los resultados de cálculos iniciales (Juanes-Marcos y García-



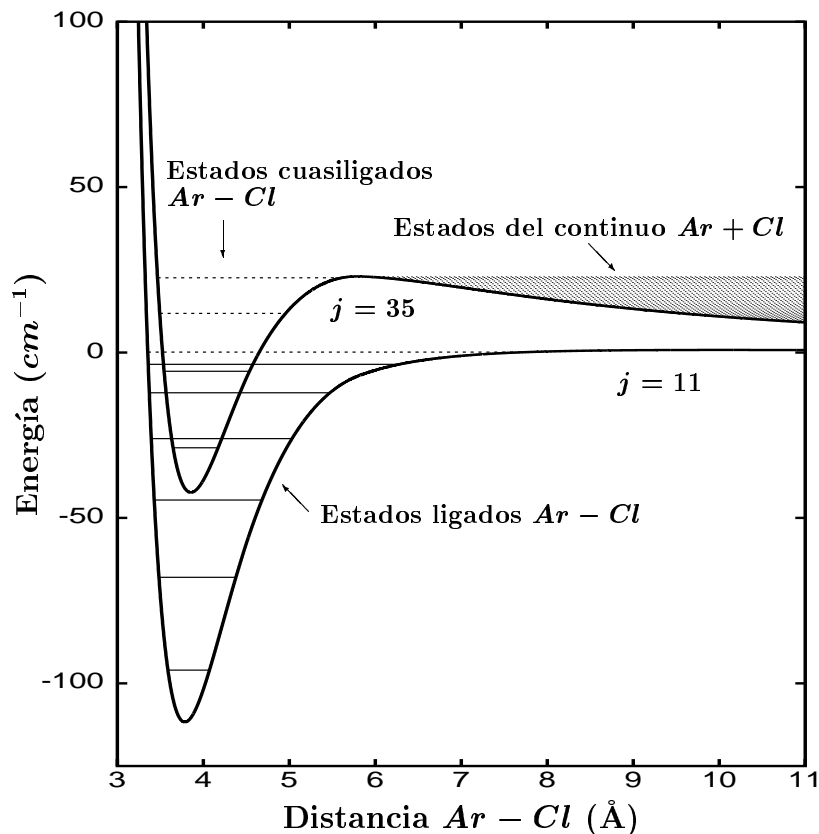


Figura 4.2: Ilustración esquemática de los estados vibro-rotacionales ligados (líneas continuas) y cuasiligados (líneas discontinuas) de  $Ar - Cl$  sustentados por los potenciales  $V_{ArCl}(r') + j(j+1)\hbar^2/2\mu_r r'^2$ , con  $j = 11$  y  $j = 35$ . La región sombreada corresponde a algunos estados del continuo  $Ar + Cl$  del potencial  $j = 35$ .

Vela, 2000a,b) nos dimos cuenta de que las distribuciones de estados de los fragmentos no estaban convergidas para energías de excitación altas del agregado  $Ar - HCl$ . Los problemas de convergencia surgen porque al aumentar la energía de excitación  $E$  del agregado, el número de oscilaciones de las ondas planas  $e^{ik_{R'}R'}$  que describen la disociación del hidrógeno también aumenta. Como consecuencia, para energías  $E$  muy altas el *grid*  $(r, R, \theta)$  utilizado para la propagación temporal, aunque denso, resulta insuficiente para converger las cuadraturas de la proyección. Como era de esperar, para una determinada energía  $E$  alta las manifestaciones de no convergencia son más pronunciadas al aumentar los índices  $v$  y  $j$  (especialmente  $j$ ) de los

estados asintóticos, ya que eso también implica un aumento del número de oscilaciones. Para converger las intensidades de las distribuciones de estados a energías altas es necesario aumentar el número de puntos del *grid* utilizado para calcular las cuadraturas de la proyección.

El aumento del número de puntos del *grid* implica interpolar el paquete de ondas asintótico, y para ello hemos adoptado el siguiente procedimiento (Juanes-Marcos y García-Vela, 2001). El paquete de ondas asintótico se representó como el desarrollo

$$\Phi(r, R, \theta, t_f) = \sum_{k_r, k_R, l} C_{k_r, k_R, l} \frac{1}{2\pi\hbar} e^{ik_r r} e^{ik_R R} P_l(\cos \theta), \quad (4.9)$$

donde los coeficientes  $C_{k_r, k_R, l}$  se obtuvieron por transformada de Fourier y proyección de  $\Phi(r, R, \theta, t_f)$  sobre los polinomios de Legendre normalizados  $P_l(\cos \theta)$ . Utilizando el desarrollo anterior es posible interpolar el paquete de ondas en cualquier punto deseado  $(r, R, \theta)$ , y así la densidad del *grid*  $(r, R, \theta)$  utilizado en las cuadraturas de la proyección se aumenta hasta que las intensidades de las distribuciones de estados calculadas para una energía  $E$  dada no cambian, alcanzando la convergencia. Hemos comprobado que aumentar la densidad del *grid* en las coordenadas  $r$  y  $R$  no produce prácticamente efecto sobre la convergencia, la cual es principalmente afectada por la densidad de puntos en la coordenada  $\theta$ . La explicación es la siguiente. Los problemas de convergencia de las distribuciones de alta energía fueron debidos a una sobrestimación de las intensidades correspondientes a estados rotacionales altos (principalmente estados cuasiligados) del fragmento  $Ar - Cl$ , los cuales por tanto deben ser bien descritos. Además, debido a las ecuaciones de transformación entre las representaciones  $(r, R, \theta)$  y  $(R', r', \theta')$  [Ecs. (4.6)], densificar el *grid* solamente en una de las coordenadas  $(r, R, \theta)$ , en este caso  $\theta$ , significa densificar el *grid* en las tres coordenadas  $(R', r', \theta')$ . Así, aumentar la densidad de puntos en  $\theta$  implica mejorar la descripción de las oscilaciones en los estados asintóticos en todas las coordenadas  $(R', r', \theta')$ . En las distribuciones convergidas presentadas aquí (mostradas en las Figs. 4.3–4.9) se utilizó el mismo número de puntos que en el *grid* original para las coordenadas  $r$  y  $R$ . Respecto a la coordenada  $\theta$  el número de puntos se aumentó hasta 235 para distribuciones en el intervalo  $E \leq 2.61$  eV, hasta 270 para  $2.61$  eV  $< E < 4.71$  eV, y hasta 300 para  $E \geq 4.71$  eV.

Los coeficientes  $c_{v,j}(E)$  calculados en la Ec. (4.8) permiten construir la función de onda espacial del estado de  $Ar - HCl$  excitado a una determinada energía  $E$ , en

la región asintótica de los productos  $H + Ar - Cl$ ,

$$\Psi_E(R', r', \theta') = \sum_{v,j} c_{v,j}(E) \xi_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}(R', r', \theta'). \quad (4.10)$$

A partir de esta función se pueden obtener distribuciones asintóticas, como la distribución angular del fragmento de  $H$  producido por el canal de FP para una energía de excitación dada, calculada mediante

$$P_E(\theta') = \int_0^\infty dR' \int_0^\infty dr' |\Psi_E(R', r', \theta')|^2 \sin \theta'. \quad (4.11)$$

### 4.2.2 Cálculos clásicos resueltos en energía

La dinámica clásica de fotodisociación UV del agregado  $Ar - HCl$  ( $J = 0$ ) ha sido simulada integrando numéricamente las ecuaciones de Hamilton,

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{p_r}{\mu_r}, & \frac{dp_r}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{p_\theta^2}{\mu_r r^3} - \frac{\partial V}{\partial r}, \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_R} = \frac{p_R}{\mu_R}, & \frac{dp_R}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial R} = \frac{p_\theta^2}{\mu_R R^3} - \frac{\partial V}{\partial R}, \\ \frac{d\theta}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \left( \frac{1}{\mu_r r^2} + \frac{1}{\mu_R R^2} \right) p_\theta, & \frac{dp_\theta}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial \theta} = -\frac{\partial V}{\partial \theta}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

deducidas a partir del hamiltoniano del sistema

$$H(r, R, \theta, p_r, p_R, p_\theta) = \frac{p_r^2}{2\mu_r} + \frac{p_R^2}{2\mu_R} + \left( \frac{1}{2\mu_r r^2} + \frac{1}{2\mu_R R^2} \right) p_\theta^2 + V(r, R, \theta), \quad (4.13)$$

donde  $V(r, R, \theta)$  es el potencial del estado electrónico excitado. Esta función  $H$  es análoga clásicamente al operador cuántico  $\hat{H}$  definido en la Ec. (3.9). Las distribuciones clásicas de los fragmentos se obtienen después de propagar trayectorias clásicas en el espacio de fases  $\{r(t), R(t), \theta(t), p_r(t), p_R(t), p_\theta(t)\}$  durante el mismo tiempo que en el cálculo de paquete de ondas, es decir hasta  $t_f = 80$  fs. El muestreo de las condiciones iniciales ( $t = 0$ ) para las trayectorias se realiza utilizando la distribución de probabilidad asociada con el paquete de ondas inicial, aplicando un método recientemente propuesto por García-Vela (2000).

A partir de la representación de coordenadas del estado inicial,  $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$ , se define un estado cuántico en el espacio de momentos. Esto se consigue eligiendo una base apropiada en el espacio de momentos, sobre la cual se proyecta el estado

inicial. Las ondas planas forman una base de funciones conveniente para transformar el estado inicial en las coordenadas radiales a la correspondiente representación de momentos, mediante la transformada de Fourier. En el caso de la coordenada angular, se utilizan polinomios de Legendre como funciones de base para transformar el estado inicial del espacio de coordenadas al de momentos. Así, la representación de momentos del estado inicial  $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$  se obtiene mediante

$$\tilde{\Phi}(p_r, p_R, j) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dr \int dR \int d\theta \sin \theta e^{-ip_r r/\hbar} e^{-ip_R R/\hbar} P_j(\cos \theta) \Phi(r, R, \theta, t = 0), \quad (4.14)$$

donde  $P_j(\cos \theta)$  es un polinomio de Legendre normalizado.

Una vez que tenemos la representación cuántica del estado inicial tanto en el espacio de coordenadas [ $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$ ] como en el de momentos [ $\tilde{\Phi}(p_r, p_R, j)$ ], definimos un “estado cuántico en el espacio de fases” como el producto directo  $\Phi(r, R, \theta, t = 0) \tilde{\Phi}(p_r, p_R, j)$ . Entonces, la distribución cuántica inicial en el espacio de fases se define mediante

$$P(r, R, \theta, p_r, p_R, j) = |\Phi(r, R, \theta, t = 0)|^2 |\tilde{\Phi}(p_r, p_R, j)|^2 \sin \theta, \quad (4.15)$$

donde el factor  $\sin \theta$  procede del elemento de volumen en coordenadas de Jacobi. Aplicando la relación  $p_\theta = [j(j+1)]^{1/2}\hbar$ , finalmente obtenemos la distribución en las coordenadas y en los correspondientes momentos conjugados,  $P(r, R, \theta, p_r, p_R, p_\theta)$ .

La distribución definida en la Ec. (4.15) refleja las propiedades del estado cuántico en el espacio de fases. Así, la energía total media del sistema asociada con el estado en el espacio de fases es exactamente igual que la correspondiente al estado cuántico inicial. Esto se puede ver promediando el hamiltoniano  $\hat{H}$  sobre el estado en el espacio de fases,

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(r, R, \theta, t = 0) \tilde{\Phi}(p_r, p_R, j) | \hat{H} | \Phi(r, R, \theta, t = 0) \tilde{\Phi}(p_r, p_R, j) \rangle \\ &= \langle \Phi(r, R, \theta, t = 0) | \hat{H} | \Phi(r, R, \theta, t = 0) \rangle \langle \tilde{\Phi}(p_r, p_R, j) | \tilde{\Phi}(p_r, p_R, j) \rangle \\ &= \bar{E}, \end{aligned}$$

donde  $\langle \tilde{\Phi}(p_r, p_R, j) | \tilde{\Phi}(p_r, p_R, j) \rangle = 1$ , y  $\langle \Phi(r, R, \theta, t = 0) | \hat{H} | \Phi(r, R, \theta, t = 0) \rangle = \bar{E}$  es el valor esperado del operador hamiltoniano. Como el hamiltoniano cuántico solamente depende de las coordenadas y de las derivadas de las coordenadas (pero no de los momentos  $p_r, p_R$  y  $j$ ), el resultado anterior para el valor esperado de  $\hat{H}$  es

evidente. Los valores esperados correctos de otros observables que son funciones de las coordenadas o de los momentos también se reproducen. Además, de la Ec. (4.15) es obvio que  $P(r, R, \theta, p_r, p_R, j)$  da las distribuciones cuánticas correctas del estado inicial tanto en el espacio de coordenadas como en el de momentos.

Las propiedades anteriores de  $P(r, R, \theta, p_r, p_R, j)$  también se encuentran en la distribución de Wigner (1932), frecuentemente utilizada (McCoy *et al.*, 1993; Niv *et al.*, 1999). Sin embargo, la distribución en el espacio de fases definida en la Ec. (4.15) presenta ciertas ventajas respecto de la función de Wigner. La principal ventaja es que la distribución de la Ec. (4.15) se obtiene de forma mucho más eficiente computacionalmente que la distribución de Wigner. El cálculo de esta última distribución resulta muy costoso para estados iniciales con dos o más grados de libertad espaciales acoplados [para más detalles véase García-Vela (2000)]. Además, la distribución propuesta por García-Vela (2000) y utilizada aquí es real y positiva en toda la región del espacio de fases cubierta por el estado cuántico inicial, mientras que la distribución de Wigner puede tomar valores negativos en algunos puntos del espacio de fases (Wigner, 1932; McCoy *et al.*, 1993).

Las condiciones iniciales de  $Ar - HCl$  se seleccionan uniformemente en un *grid* definido en el espacio de fases hexadimensional, siguiendo la distribución de probabilidad  $P(r, R, \theta, p_r, p_R, j)$  anterior. Exigimos que las condiciones iniciales seleccionadas correspondan a energías de excitación  $E$  específicas del agregado precursor en la superficie de potencial excitada, con una dispersión de energía  $\Delta E$ . Esto asegura que las distribuciones clásicas de los fragmentos están resueltas en energía y son comparables con las distribuciones cuánticas. En todos los cálculos la dispersión de energía de las condiciones iniciales fue  $\Delta E = \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ . El exigente criterio de tan pequeña dispersión es necesario para obtener distribuciones significativas de estados del fragmento  $Ar - Cl$ , ya que su dominio de energía es  $\simeq 200 \text{ cm}^{-1}$ . Los cálculos fueron realizados para distintas energías de excitación en el intervalo del espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . Más concretamente, para energías  $E = 1.55 \text{ eV}$ ,  $1.82 \text{ eV}$ ,  $2.34 \text{ eV}$ ,  $2.87 \text{ eV}$ ,  $3.39 \text{ eV}$ ,  $3.92 \text{ eV}$ , y  $4.97 \text{ eV}$ , el número de trayectorias integradas fue 1 183, 7 519, 32 229, 42 867, 41 264, 22 674, y 6 013, respectivamente. El número de condiciones iniciales correspondientes a una energía de excitación específica está relacionado con la probabilidad dada por la distribución en el espacio de fases para esa energía.

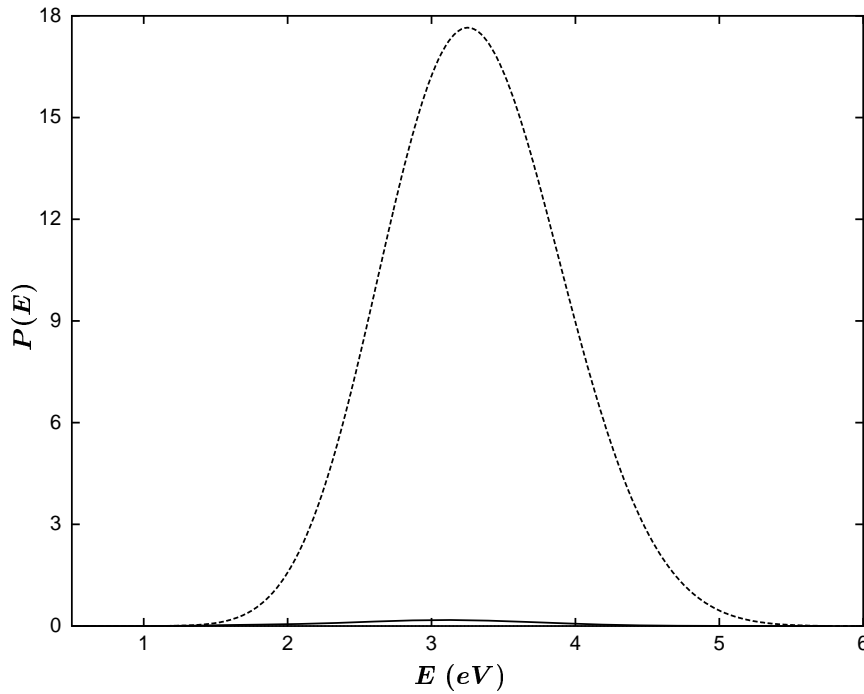


Figura 4.3: Probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  (línea continua) y probabilidad total de fotodisociación (línea discontinua), en función de la energía de excitación inicial de  $Ar - HCl$ . El límite  $E = 0$  corresponde a tres átomos separados.

## 4.3 Resultados y discusión

### 4.3.1 Probabilidad de formación de $Ar - Cl$

La proyección del paquete de ondas asintótico se realizó para 20 energías de excitación  $E$  de  $Ar - HCl$  diferentes, en el intervalo cubierto por el espectro de absorción ( $0.8 \text{ eV} - 5.8 \text{ eV}$ ). La suma de las probabilidades  $P_{v,j}(E)$  correspondientes a los 268 estados de los productos  $H + Ar - Cl(v, j)$  asociados con una determinada energía  $E$  proporciona la probabilidad del canal de FP a esa energía. Dicha distribución de probabilidad, que en lo sucesivo denotaremos mediante

$$P_{Ar-Cl}(E) = \sum_{v,j} P_{v,j}(E), \quad (4.16)$$

se muestra en la Fig. 4.3 (línea continua). La probabilidad total de fotodisociación del agregado, a la que contribuyen los dos canales de fragmentación, FP y FT, tam-

bién se muestra en la Fig. 4.3 (línea discontinua). Esta distribución está normalizada en el dominio de energía, y ha sido calculada mediante la transformada de Fourier de la función de autocorrelación  $a(t) = \langle \Phi(r, R, \theta, t = 0) | \Phi(r, R, \theta, t) \rangle$ , es decir,

$$\begin{aligned} P_{total}(E) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{iEt/\hbar} a(t) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} 2 \operatorname{Re} \left[ \int_0^{\infty} dt e^{iEt/\hbar} a(t) \right]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

En la ecuación anterior hemos utilizado la propiedad de simetría  $a(-t) = a^*(t)$ , que se deduce teniendo en cuenta que el paquete de ondas inicial  $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$  es una función real. Nótese que multiplicando  $P_{total}(E)$  por la energía del fotón utilizado para excitar el sistema,  $\varepsilon(\lambda) = hc/\lambda$ , se obtiene el espectro de absorción (salvo un factor constante).

La integral de  $P_{Ar-Cl}(E)$  sobre todo el intervalo de energías nos da la probabilidad total de fotólisis de  $Ar - HCl$  en fragmentos  $H + Ar - Cl$ ,

$$P_{Ar-Cl}^{total} = \int dE P_{Ar-Cl}(E).$$

Se ha encontrado que  $P_{Ar-Cl}^{total} = 1.1 \%$ , siendo éste el porcentaje del proceso de fotodisociación que tiene lugar mediante el canal de FP de la Ec. (4.1). Por consiguiente, en el 98.9 % restante del proceso el agregado  $Ar - HCl$  se disocia por medio del canal de fragmentación total (FT) en tres fragmentos,  $H + Ar + Cl$ .

Es interesante analizar más detalladamente el comportamiento de la distribución  $P_{Ar-Cl}(E)$  cuando se excitan distintas energías totales del agregado precursor. Con este objeto, la probabilidad  $P_{Ar-Cl}(E)$  se muestra en la Fig. 4.4(a) a una escala diferente que en la Fig. 4.3, junto con las distribuciones de probabilidad parciales  $P_{Ar-Cl}^l(E)$  y  $P_{Ar-Cl}^c(E)$ , asociadas a la formación de radicales  $Ar - Cl$  en estados vibro-rotacionales ligados y cuasiligados, respectivamente. Además, en la Fig. 4.4(b) presentamos los cocientes  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$ ,  $P_{Ar-Cl}^l/P_{total}$  y  $P_{Ar-Cl}^c/P_{total}$  en función de la energía de excitación del agregado.

El resultado más interesante es el comportamiento del cociente  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  con la energía total. A energías bajas los radicales  $Ar - Cl$  son los productos dominantes del proceso de fotólisis, aunque el porcentaje de formación de  $Ar - Cl$  disminuye rápidamente al aumentar la energía de excitación. En los primeros cálculos realizados (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a,b) se encontró un aumento imprevisto del

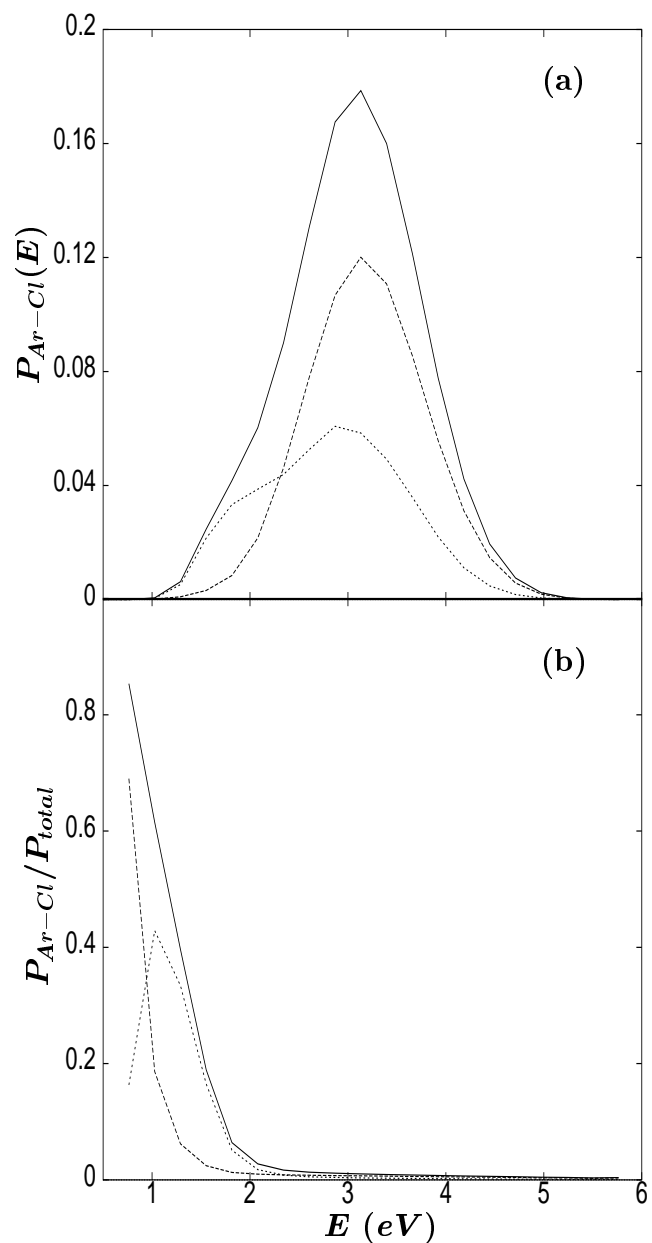


Figura 4.4: (a) Probabilidad total de formación de  $Ar - Cl$ ,  $P_{Ar-Cl}$  (línea continua), y probabilidades parciales de formación de  $Ar - Cl$  en estados ligados,  $P_{Ar-Cl}^l$  (línea discontinua), y en estados cuasiligados,  $P_{Ar-Cl}^c$  (línea de puntos), en función de la energía en exceso  $E$  del agregado precursor. (b) Relaciones entre las tres probabilidades de  $Ar - Cl$  anteriores y la probabilidad total de fotodisociación,  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  (línea continua),  $P_{Ar-Cl}^l/P_{total}$  (línea discontinua) y  $P_{Ar-Cl}^c/P_{total}$  (línea de puntos), en función de  $E$ .



porcentaje  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  para energías muy altas. Sin embargo, cálculos posteriores (Juanes-Marcos y García-Vela, 2001), cuyos resultados presentamos aquí, demostraron que dicho aumento era artificial, debido a problemas de convergencia para energías muy altas. La disminución de la producción de  $Ar - Cl$  al aumentar la energía está de acuerdo con los resultados experimentales de Nesbitt y colaboradores sobre la fotodisociación de agregados  $Ar - H_2S$  y  $Ar_2 - H_2S$  (Mackenzie *et al.*, 1996, 1999). Estos autores han propuesto un mecanismo de retroceso suave para explicar la alta producción de complejos radicales en el caso de  $Ar_n - H_2S$  ( $n \leq 2$ ). Como ya se ha comentado en la Sec. 2.2, dicho mecanismo está basado en el hecho de que el fragmento de  $H$  en su retroceso se lleva la mayor parte de la energía de excitación depositada inicialmente en el agregado, dejando únicamente una pequeña fracción de esta energía para ser acomodada en el radical formado. Aumentando la energía de excitación, la fracción de energía disponible para el radical aumenta correspondientemente, dando lugar a una disminución del porcentaje de radicales que sobreviven.

La diferencia de energía entre el estado ligado más bajo y el estado cuasiligado más alto de  $Ar-Cl$  es  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ . Ésta es por tanto la cantidad máxima de energía que puede ser acomodada como energía de excitación interna (vibro-rotacional) del radical sin romperlo (dentro de la escala temporal de disociación del hidrógeno). Para  $E < 1.9 \text{ eV}$  la cantidad de energía disponible para el fragmento  $Ar - Cl$  (a repartir entre energía traslacional de su centro de masas y energía interna) es  $< 200 \text{ cm}^{-1}$ . Este hecho junto con el mecanismo de retroceso suave explicaría la alta probabilidad de supervivencia de productos  $Ar - Cl$  en dicho intervalo de energías (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a).

El mecanismo de retroceso suave es un modelo de tipo balístico que implica la disociación directa del fragmento de hidrógeno. En este mecanismo, la energía disponible para los dos fragmentos  $H$  y  $Ar - Cl$  está determinada por la relación entre sus masas, y la probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  está gobernada por la cantidad de energía disponible para este fragmento, que a su vez depende de  $E$ . El comportamiento del porcentaje de formación de  $Ar - Cl$ ,  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$ , con la energía de excitación  $E$  permite distinguir dos regiones principales de energía. Una región es  $E < 2.0 \text{ eV}$ , donde  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  es aproximadamente 1 a energías muy bajas y disminuye rápidamente al aumentar la energía. Una consecuencia impor-

tante es que la detección experimental de los productos  $Ar - Cl$  debería ser posible si el agregado es excitado a energías bajas. La otra región es  $E > 2.0 \text{ eV}$ , donde  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  sigue disminuyendo aunque muy lentamente (en la mayor parte de esta región  $P_{Ar-Cl}/P_{total} \approx 0.01$ ). La tendencia decreciente de  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  al aumentar la energía de excitación indicaría que el mecanismo de retroceso suave (o de disociación directa) del fragmento de hidrógeno también actuaría en la fotólisis de  $Ar - HCl$ , como era de esperar. Sin embargo, la rápida disminución de  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  en la región  $E < 2.0 \text{ eV}$  es difícil de explicar únicamente en términos del mecanismo de retroceso suave. Como ya hemos dicho, para energías de excitación bajas,  $E < 1.9 \text{ eV}$ , toda la energía disponible para el radical puede ser acomodada como energía interna. El intervalo de energías anterior puede ser mayor incluso que  $1.9 \text{ eV}$ , teniendo en cuenta que parte de la energía disponible para  $Ar - Cl$  será energía traslacional en lugar de energía interna de este fragmento. Por lo tanto, si  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  estuviera gobernado únicamente por la energía disponible para  $Ar - Cl$  tras la disociación directa de  $H$ , es sorprendente el rápido decrecimiento de este cociente encontrado para energías bajas,  $E < 1.9 - 2.0 \text{ eV}$ , donde toda la energía disponible puede ser absorbida por el radical.

Las intensidades relativas de las distribuciones  $P_{Ar-Cl}^l(E)$  y  $P_{Ar-Cl}^c(E)$  de la Fig. 4.4(a) presentan un comportamiento no uniforme con  $E$ , que también se refleja en los cocientes  $P_{Ar-Cl}^l/P_{total}$  y  $P_{Ar-Cl}^c/P_{total}$ . Estas distribuciones muestran otra característica que es difícil de explicar únicamente en términos del mecanismo de retroceso suave. Como la energía disponible para el radical aumenta con  $E$ , es esperable un desplazamiento gradual de la población de  $Ar - Cl$  hacia los estados cuasiligados más altos energéticamente, ya que estos estados pueden acomodar la mayor cantidad de energía disponible. Esto implica que, salvo para energías muy bajas, para el resto de energías de excitación se espera que la población de estados cuasiligados sea mayor que la de estados ligados. Efectivamente, para energías muy bajas,  $E < 1.0 \text{ eV}$ ,  $P_{Ar-Cl}^l(E) > P_{Ar-Cl}^c(E)$ , y para  $1.0 \text{ eV} < E < 2.3 \text{ eV}$ ,  $P_{Ar-Cl}^c(E) > P_{Ar-Cl}^l(E)$ , así que hasta  $E \approx 2.3 \text{ eV}$  se encuentra la tendencia esperada. Sin embargo, para  $E > 2.3 \text{ eV}$  la Fig. 4.4(a) muestra que la tendencia se invierte y  $P_{Ar-Cl}^l(E) > P_{Ar-Cl}^c(E)$ . Este resultado es difícil de interpretar en términos del efecto de una cantidad creciente de energía disponible (Juanes-Marcos y García-Vela, 2002a). Una disminución de la población de estados cuasiligados

debida a efecto túnel a través de la barrera rotacional es poco probable, teniendo en cuenta la gran diferencia entre las escalas temporales de disociación del hidrógeno y de decaimiento por efecto túnel de los estados cuasiligados, como ya se ha discutido.

Estos resultados parecen indicar la existencia, en la fotólisis de  $Ar - HCl$ , de algún mecanismo o efecto adicional al efecto de la cantidad creciente de energía disponible para el radical  $Ar - Cl$ . Dicho mecanismo adicional sería el responsable de la brusca disminución de la probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  (específicamente en estados cuasiligados) al aumentar  $E$ . Aclarar esta cuestión ha sido la motivación principal para realizar los cálculos clásicos que se comparan con los resultados cuánticos en este capítulo. El mecanismo de disociación directa de  $H$  que da lugar a la formación de radicales  $Ar - Cl$ , gobernado fundamentalmente por la cantidad de energía disponible para el radical, es un mecanismo de naturaleza esencialmente clásica. Por tanto, si este mecanismo es el único presente en el canal de FP en la fotólisis de  $Ar - HCl$ , una descripción clásica del proceso debería resultar adecuada y concordar con la cuántica. Por el contrario, el hallazgo de diferencias entre los resultados clásicos y cuánticos indicaría la existencia de algún efecto o mecanismo adicional de origen cuántico, como se sospecha por los resultados discutidos hasta ahora. Por otra parte, desde el punto de vista metodológico, la comparación de las predicciones cuánticas y clásicas pone a prueba la validez de la descripción clásica del canal de FP en la fotólisis UV de este tipo de agregados (Juanes-Marcos *et al.*, 2002). Dichas pruebas de validez son de gran interés si se quiere acometer el estudio de agregados de mayor tamaño, donde no es posible aplicar tratamientos cuánticos exactos.

En la Fig. 4.5 se muestra el comportamiento cuántico y clásico de  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  con la energía de excitación. La curva clásica presenta la misma tendencia que la cuántica, disminuyendo al aumentar la energía de excitación. Lo interesante es que el porcentaje clásico de formación de  $Ar - Cl$  es considerablemente mayor que el cuántico para energías relativamente bajas; además, a energías altas tiende a cero más deprisa. El resultado clásico está de acuerdo con el comportamiento esperado si la formación de  $Ar - Cl$  estuviera gobernada por la cantidad de energía disponible para el radical, tal como se discutió anteriormente. De hecho, en la descripción clásica la formación de  $Ar - Cl$  está gobernada esencialmente sólo por esta energía disponible, reflejando por tanto el resultado del mecanismo de retroceso

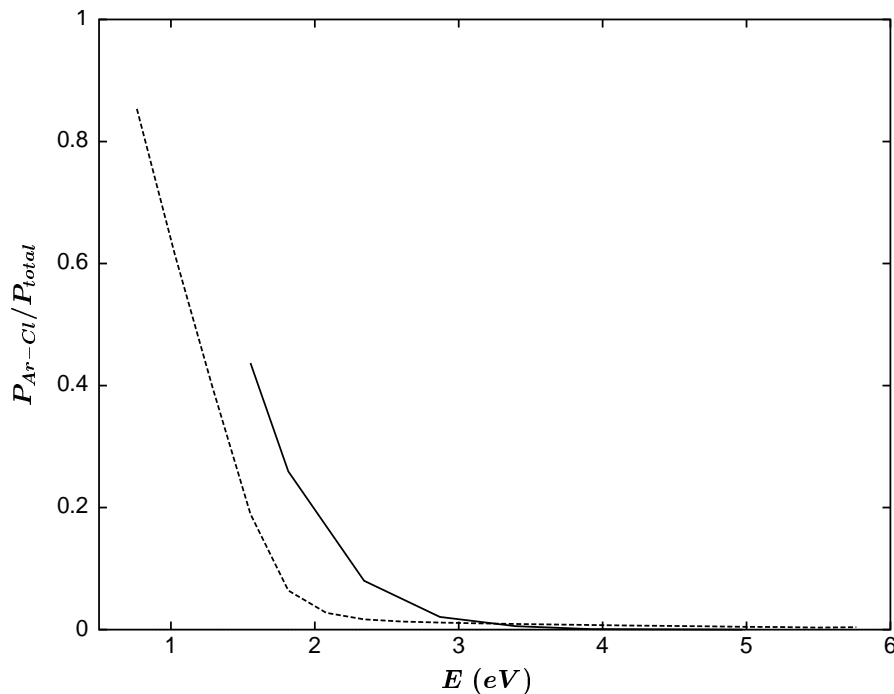


Figura 4.5: Relación entre la probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  ( $P_{Ar-Cl}$ ) y la probabilidad total de fotodisociación ( $P_{total}$ ) en función de  $E$ , calculada clásicamente (línea continua) y cuánticamente (línea discontinua).

suave. Así pues, la diferencia entre las curvas cuántica y clásica parece deberse a efectos de naturaleza cuántica adicionales al de la energía disponible para el radical.

En el Cap. 3, el análisis del paquete de ondas asintótico ha mostrado que la mayor parte de la intensidad del paquete de ondas en la coordenada  $R$  permanece en la región de interacción (véase la Fig. 3.6). Esto fue interpretado en el trabajo de García-Vela (1998) como una señal de que se formaban radicales  $Ar - Cl$  como productos de la fotodisociación con una probabilidad muy alta. Esta interpretación fue confirmada aparentemente por las magnitudes calculadas (no resueltas en la energía de excitación  $E$  del agregado)  $P_{Ar-Cl}(\epsilon_{k_r})$  y  $P_{Ar-Cl}(\epsilon_{k_r})/P_{total}(\epsilon_{k_r})$ . En vista de los presentes resultados, más precisos, dicha interpretación debe ser revisada. La mayoría de la intensidad del paquete de ondas que permanece en la región de interacción de la coordenada  $R$  realmente corresponde a enlaces  $Ar - Cl$  disociados, tras la transferencia de una cantidad relativamente pequeña de energía por parte del hidrógeno. Como consecuencia, los fragmentos resultantes  $Ar$  y  $Cl$  tienen poca

energía cinética y se mueven lentamente, tardando más en abandonar la región de interacción que los 80  $fs$  de la propagación temporal.

Antes de analizar en mayor detalle las distribuciones de estados de los radicales  $Ar - Cl$  producidos, conviene hacer un comentario sobre el interés de generar este tipo de radicales mediante fotólisis UV del precursor  $Ar - HCl$ . Mediante este proceso, los radicales  $Ar - Cl$  se producen con una alta excitación rotacional, particularmente aquellos formados en estados cuasiligados, sustentados por barreras centrífugas  $j(j+1)\hbar^2/2\mu_r r'^2$ . Esta excitación rotacional es consecuencia del mecanismo de FP del agregado precursor, como se verá más adelante. Es previsible que un mecanismo similar opere en la formación de otros complejos radicales  $Rg - X$  a partir de agregados  $Rg - HX$  distintos de  $Ar - HCl$ . Por el contrario, la formación de radicales  $Rg - X$  mediante técnicas de haces moleculares en las condiciones habituales de laboratorio suele generar complejos radicales con una baja excitación. Esto permite sondear la correspondiente interacción de capa abierta esencialmente en la región del pozo de potencial del complejo formado. Sin embargo, los radicales altamente excitados producidos mediante fotólisis UV posibilitan obtener información sobre el potencial de interacción no sólo en la región del pozo, sino también en las regiones de corto y largo alcance de la interacción. Los tiempos de vida de los radicales  $Ar - Cl$  formados en estados cuasiligados parecen suficientemente altos como para que puedan ser sondeados espectroscópicamente.

### 4.3.2 Distribuciones de estados del radical $Ar - Cl$

A continuación vamos a analizar la distribución de estados en que se forman los fragmentos radicales  $Ar - Cl$  para distintas energías de excitación del agregado precursor. Dichas distribuciones se pueden obtener experimentalmente sondeando directamente el complejo  $Ar - Cl$  (p. ej., con métodos espectroscópicos), o indirectamente a partir del espectro de TDV del fragmento de hidrógeno transformado al dominio de energía cinética. Como se discutió en la Sec. 4.2.1, por la conservación de la energía la distribución de energía cinética (DEC) del fragmento de  $H$  coincide con la distribución de estados  $Ar - Cl$  en la región de energía cinética de los estados vibro-rotacionales ligados,  $\epsilon_k^H = (m_{Ar} + m_{Cl}) / (m_H + m_{Ar} + m_{Cl}) (E - E_{v,j})$ . En la región de energía cinética correspondiente a los estados cuasiligados  $Ar - Cl$  puede

haber una contribución adicional a la intensidad de la DEC del hidrógeno, procedente de los estados del doble continuo  $H + Ar + Cl$  asociados al canal de FT. Estos estados de FT están degenerados con los de FP  $\eta_{\epsilon_k, v, j}^{(E)}$  correspondientes a estados cuasiligados  $Ar - Cl$ , tanto en la energía total  $E$  como en la energía cinética del fragmento de  $H$ , lo que implica que  $\epsilon_k^{Ar} + \epsilon_k^{Cl} = \epsilon_k^{Ar-Cl} + E_{v, j}$ . A aquellas energías de excitación para las cuales tanto la intensidad del canal de FP como la población de estados cuasiligados sean bastante altas, dichos estados podrían resolverse en la DEC experimental del hidrógeno.

En realidad, una de las ventajas de utilizar el fragmento de  $H$  como sonda de la distribución de estados finales del radical, es la posibilidad de detectar los estados cuasiligados del radical en iguales condiciones que los ligados. Debido a la pequeña escala temporal de disociación del hidrógeno en comparación con la escala temporal de decaimiento de los estados metaestables, en su retroceso el fragmento de  $H$  “ve” estos estados como verdaderos estados ligados. A causa de la conservación de la energía, la huella de los estados cuasiligados se puede detectar en la DEC del hidrógeno, igual que en el caso de los estados ligados. Por el contrario, sondear directamente los estados metaestables a partir del fragmento radical implica que el retraso temporal entre la formación del radical y la aplicación del método de detección debe ser menor que el tiempo de vida media de los estados.

En la Fig. 4.6 se muestran las distribuciones de probabilidad de los estados vibro-rotacionales  $Ar - Cl$  para seis energías de excitación de  $Ar - HCl$  diferentes (Juanes-Marcos y García-Vela, 2001). Aproximadamente hasta  $E = 3.9 \text{ eV}$  todas las distribuciones de estados e intensidades son prácticamente indistinguibles de las obtenidas previamente (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a,b), lo que indica que ya estaban convergidas con el *grid* original. Dicha convergencia se deterioraba gradualmente para  $E > 3.9 \text{ eV}$ . Estas distribuciones se pueden representar en función de la energía cinética del fragmento de  $H$  o en función de los niveles de energía del complejo radical. La segunda escala de energía ha sido elegida por conveniencia, ya que permite identificar fácilmente la población asociada a estados ligados ( $E_{v, j} < 0$ ) y cuasiligados ( $E_{v, j} > 0$ ). La forma discreta de las distribuciones refleja el espectro discreto de niveles vibro-rotacionales de  $Ar - Cl$ , y algunos estados ( $v, j$ ) han sido etiquetados explícitamente en la figura. Los niveles de energía asociados a los estados cuasiligados son niveles de orden cero. Nótese que la intensidad asociada con los

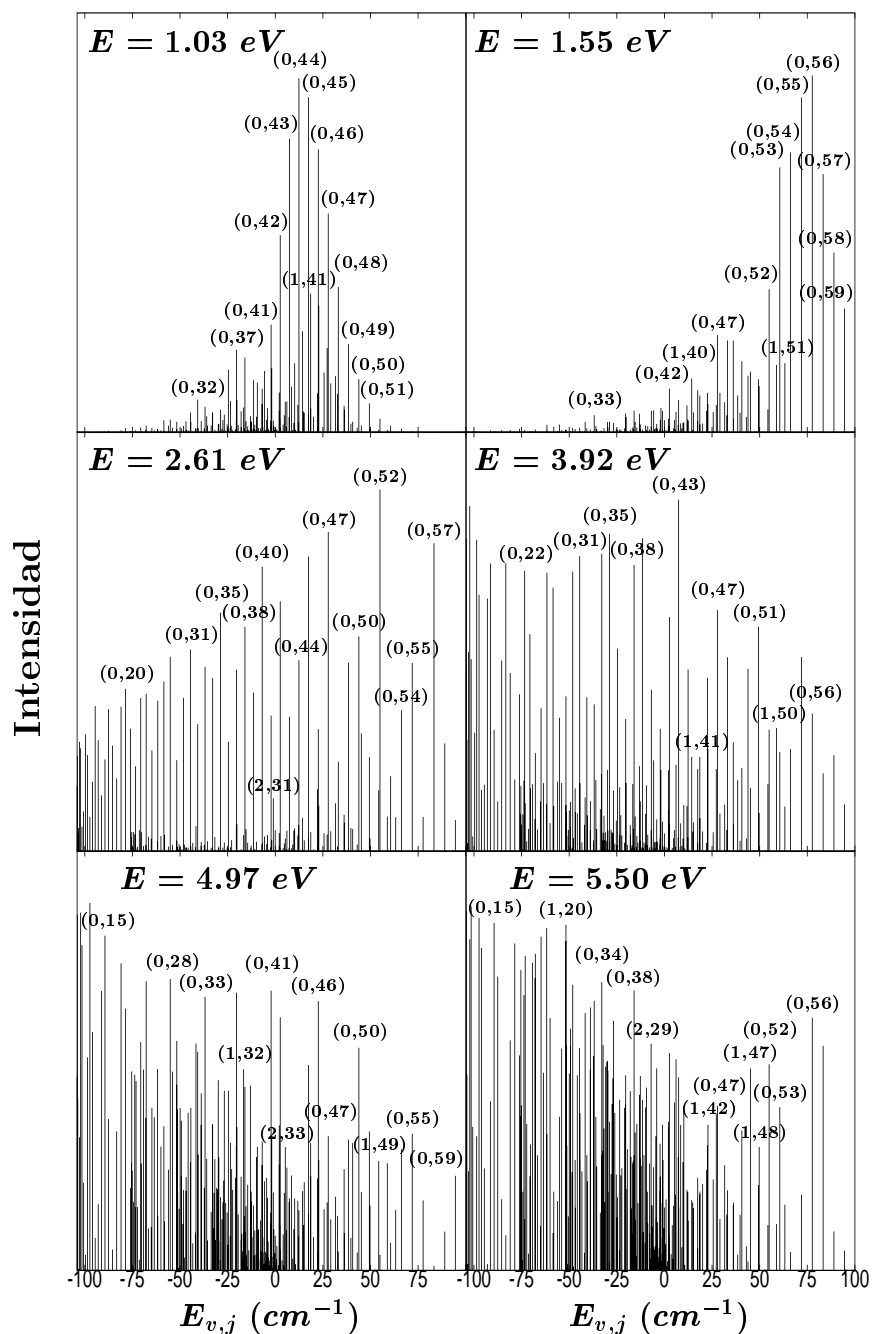


Figura 4.6: Distribuciones de energía interna del radical  $Ar - Cl$  para seis energías de excitación de  $Ar - HCl$  diferentes. Algunos estados  $(v, j)$  han sido etiquetados explícitamente en las distribuciones. Para más detalles véase el texto.

estados ligados  $Ar - Cl$  corresponde a átomos de  $H$  que abandonan el agregado con una energía mayor que la energía de retroceso. Esta intensidad desplazada hacia el violeta de la DEC del hidrógeno es el efecto análogo en  $Ar - HCl$  al encontrado experimentalmente para la fotólisis de  $Ar - HI$  (Jaques *et al.*, 1993).

A energías de excitación muy bajas ( $E < 1.0$  eV) la mayoría de la población se concentra en estados  $(v, j)$  ligados, ya que hay poca energía disponible para la excitación interna del radical. Al aumentar  $E$  la energía disponible para el fragmento  $Ar - Cl$  también aumenta, y la población se desplaza gradualmente hacia los estados cuasiligados, que dominan las distribuciones vibro-rotacionales en el intervalo  $1.0$  eV  $< E < 1.9 - 2.0$  eV. Los paneles superiores de la Fig. 4.6 muestran dos distribuciones típicas de esta región de energía. Además, aumentando  $E$  en el intervalo anterior el máximo de las distribuciones se desplaza hacia los estados cuasiligados más altos energéticamente (como en el caso de la distribución  $E = 1.55$  eV), lo que indica una extensa excitación rotacional de  $Ar - Cl$ . Como ya se ha dicho, éste es el comportamiento esperado para un mecanismo de disociación directa del hidrógeno, donde la probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  estaría gobernada por la energía disponible para el radical (el mecanismo de retroceso suave). De acuerdo con las distribuciones  $P_{Ar-Cl}^l(E)$  y  $P_{Ar-Cl}^c(E)$  de la Fig. 4.4(a), en  $E \approx 2.3$  eV la tendencia se invierte, y para  $E > 2.3$  eV se observa una disminución gradual de la población de estados cuasiligados relativa a la población de estados ligados. Hay que señalar que en los resultados de los primeros cálculos (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a,b) esta inversión de la tendencia no era evidente, ya que en la región no convergida de alta energía de las distribuciones la mayoría de la población del radical estaba localizada en los estados cuasiligados más altos ( $E_{v,j} > 50$  cm<sup>-1</sup>). Por el contrario, las distribuciones convergidas (Juanes-Marcos y García-Vela, 2001) muestran que para  $E > 2.3$  eV los radicales  $Ar - Cl$  son producidos principalmente en estados ligados, a pesar de la cantidad creciente de energía disponible para el radical.

Es interesante notar que para  $E > 2.3$  eV la intensidad de población se extiende bastante uniformemente sobre todo el espectro de niveles de energía. En esta región de  $E$  la energía disponible para el radical  $Ar - Cl$  excede a la energía del estado cuasiligado más alto. Esto significa que en los sucesos de fotodisociación que pueblan los estados ligados (especialmente los más bajos), la mayor parte de la energía disponible se convierte en energía traslacional del centro de masas del



fragmento  $Ar - Cl$ . Este comportamiento contrasta con el encontrado a energías  $E < 2.3 \text{ eV}$ , donde la energía disponible es canalizada principalmente a excitación interna del complejo radical. La diferente partición de la energía disponible en los intervalos  $E < 2.3 \text{ eV}$  y  $E > 2.3 \text{ eV}$  es probable que sea debida, en gran parte, a población de diferentes geometrías iniciales del agregado precursor a partir de las cuales el fragmento de  $H$  retrocede. Estas geometrías están determinadas por las regiones de la superficie de energía potencial superior que se pueblan inicialmente a cada energía de excitación.

Las distribuciones de estados vibro-rotacionales  $Ar - Cl$  de la Fig. 4.6 muestran que los complejos radicales  $Ar - Cl$  son producidos con una excitación rotacional alta. Esta excitación rotacional se explica en términos del mecanismo de fragmentación que da lugar a productos  $Ar - Cl$ . Los radicales son producidos por retroceso directo del fragmento de  $H$  a partir de geometrías iniciales de  $Ar - HCl$  en las que el hidrógeno no está bloqueado por el átomo de  $Ar$ . Estas geometrías implican ángulos iniciales grandes del enlace  $H - Cl$  con respecto al eje internuclear  $Ar - Cl$ , alejados de la configuración colineal de equilibrio  $Ar \cdots H - Cl$ . Cuando el hidrógeno retrocede a partir de estas geometrías, produce un gran *torque* sobre el fragmento  $Ar - Cl$ , que excita el modo rotacional. Pero a pesar de esta tendencia común de excitación rotacional alta, la forma de las distribuciones cambia considerablemente para energías de excitación en regiones distintas del espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . Dicho cambio es más pronunciado al pasar de energías muy bajas a energías altas. Este efecto con la energía de excitación podría ser utilizado experimentalmente para explorar diferentes regiones del espectro de niveles de energía de  $Ar - Cl$ , y obtener así información sobre la interacción  $Ar - Cl$  de capa abierta.

En la Fig. 4.7 se comparan distribuciones cuánticas y clásicas de los estados  $Ar - Cl$  para distintas energías de excitación. La inversión de la tendencia esperada en la población de estados ligados y cuasiligados se observa claramente en las distribuciones cuánticas, las cuales también muestran que la población de estados cuasiligados que disminuye es principalmente la de los más altos energéticamente. La disminución de la población de los estados cuasiligados más altos a energías medias y altas es inesperada en un mecanismo gobernado por una cantidad creciente de energía disponible para el radical. Al aumentar  $E$  el retroceso del hidrógeno resulta más energético, produciendo un mayor *torque* sobre  $Ar - Cl$  y por tanto

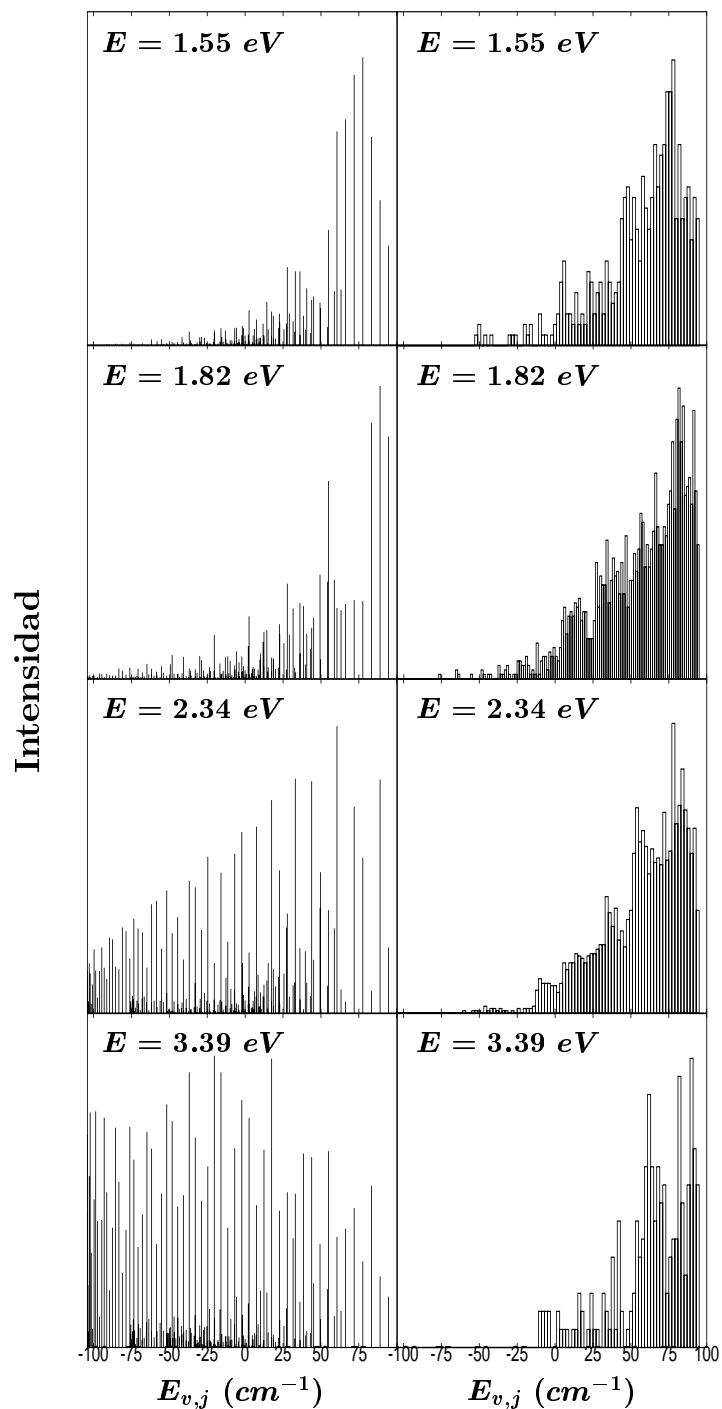


Figura 4.7: Distribuciones de energía interna del radical  $Ar-Cl$  para cuatro energías de excitación diferentes, calculadas cuánticamente (paneles de la izquierda) y clásicamente (paneles de la derecha). La normalización de las distribuciones cuánticas y clásicas es diferente.

una mayor excitación rotacional. Así, la población de  $Ar - Cl$  debería concentrarse en los estados cuasiligados más altos, que corresponden a los estados rotacionales más altos, y además pueden acomodar la mayor cantidad de energía disponible, aumentando la probabilidad de supervivencia de los radicales. De hecho éste es el comportamiento encontrado en las distribuciones clásicas de la Fig. 4.7, que de nuevo reflejan la tendencia esperada para un canal de FP gobernado únicamente por la energía disponible para el radical. Nótese el buen acuerdo cualitativo entre las distribuciones cuánticas y clásicas para energías de excitación bajas ( $E \leq 1.82 \text{ eV}$ ). Esto indicaría que la influencia del mecanismo de retroceso suave en el canal de FP es importante (incluso dominante) para energías bajas. Dicho acuerdo se deteriora gradualmente al aumentar  $E$ , como demuestran las distribuciones correspondientes a  $E = 2.34 \text{ eV}$  y  $3.39 \text{ eV}$ .

Los resultados de las Figs. 4.5 y 4.7 parecen indicar que la energía disponible para el radical, y por tanto el mecanismo de retroceso suave, no es el único factor que gobierna la probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  para diferentes energías de excitación. Parece que efectivamente hay algún mecanismo adicional que compensa e incluso invierte el efecto de la energía disponible creciente, causando una disminución de población de los estados cuasiligados más altos al aumentar  $E$ . Es significativo que tanto el rápido decrecimiento de  $P_{Ar-Cl}/P_{total}$  a energías bajas, como la inversión de la tendencia esperada de la población en estados ligados y cuasiligados, ambos coinciden con el aumento de la probabilidad del canal de FT. Se ha sugerido que la fotólisis de  $Ar - HCl$  está gobernada por una competición entre los canales de FT y FP (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a,b). Esta competición tendría lugar en todo el intervalo de energías del espectro de absorción. Sería principalmente dicha competición (junto con el efecto de la energía disponible) lo que determina la probabilidad de formación de radicales. En la Sec. 4.3.4 profundizaremos más en esta interpretación, y propondremos un mecanismo de fotodisociación más explícito.

Las distribuciones de la Fig. 4.6, con algunos estados  $(v, j)$  identificados, proporcionan una idea aproximada de la excitación vibracional y rotacional de  $Ar - Cl$  a diferentes energías totales. Es interesante analizar más detalladamente la distribución de la excitación interna entre los modos vibracional y rotacional del radical. En las Figs. 4.8 y 4.9 se muestran distribuciones de estados  $v$  y de estados  $j$ , respectivamente, para distintas energías de excitación de  $Ar - HCl$ . La distribución de

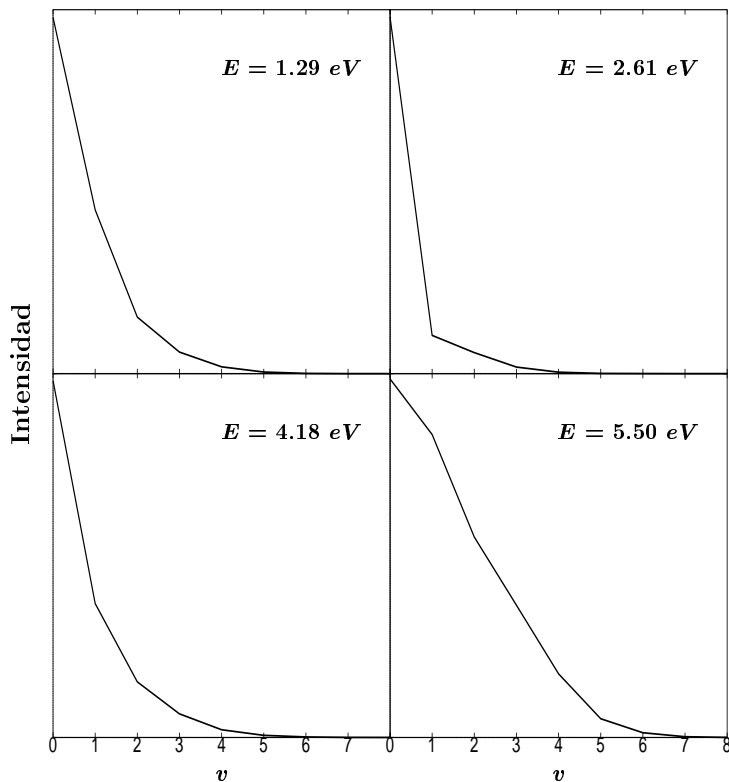


Figura 4.8: Distribuciones vibracionales de  $Ar - Cl$  para cuatro energías de excitación diferentes del agregado precursor.

estados  $v$  (estados  $j$ ) se calcula sumando las probabilidades  $P_{v,j}(E)$  sobre los estados  $j$  (estados  $v$ ).

Las distribuciones de estados  $v$  de la Fig. 4.8 son similares cualitativamente en todo el intervalo de  $E$ , y se caracterizan por una excitación vibracional baja. Para todas las energías el estado  $v = 0$  es el más poblado, y solamente se encuentran pequeñas diferencias en la población relativa de los estados vibracionales superiores para diferentes energías de excitación. Esencialmente dos factores contribuyen a este resultado. Un factor es que el número de estados vibracionales sustentados por la barrera centrífuga  $j(j+1)\hbar^2/2\mu_r r'^2$  disminuye al aumentar  $j$ . Para los primeros valores más bajos de  $j$  el número máximo de estados vibracionales es 9, mientras que para los valores de  $j$  más altos sólo sobrevive  $v = 0$ , o como mucho  $v = 1$ . Como la tendencia general en la formación de  $Ar - Cl$  es la alta excitación rotacional (según

se ve en la Fig. 4.6), se espera que la mayoría de la población se concentre en los estados vibracionales más bajos, tal como se encuentra en la Fig. 4.8.

El otro factor está relacionado con el mecanismo de disociación directa mediante el cual se forman los radicales. Como se ha discutido anteriormente, el hidrógeno al disociarse produce un gran *torque* sobre el fragmento  $Ar - Cl$ , que excita el modo rotacional, pero no el vibracional. Para producir una excitación vibracional extensa, el hidrógeno debería retroceder a partir de geometrías con ángulos menores. Sin embargo, en estas geometrías el hidrógeno experimenta el bloqueo del átomo de  $Ar$ , y la fotodisociación da lugar al canal de FT. Las distribuciones vibracionales más calientes se obtienen para  $E < 1.0 \text{ eV}$  y  $E > 4.2 \text{ eV}$ , donde los radicales  $Ar - Cl$  son producidos principalmente en estados ligados. Este calentamiento vibracional se manifiesta en una población de los estados  $v \geq 1$  algo mayor que cuando  $1.0 \text{ eV} < E < 4.2 \text{ eV}$ . Pero incluso en estos casos la población es despreciable para  $v > 5$ .

Las distribuciones rotacionales de la Fig. 4.9 muestran un comportamiento con la energía de excitación mucho menos monótono que las distribuciones vibracionales. Como ya se ha discutido antes, la tendencia general es la alta excitación rotacional debida al *torque* producido sobre el fragmento  $Ar - Cl$  por el retroceso del hidrógeno. La forma de las distribuciones rotacionales es muy parecida a la de las distribuciones presentadas en la Fig. 4.6. La discusión de las distribuciones  $(v, j)$  en términos de la energía disponible para el fragmento  $Ar - Cl$ , y su partición en energía interna y traslacional del radical, también es válida para las distribuciones de la Fig. 4.9. La excitación rotacional de  $Ar - Cl$  aumenta gradualmente con la energía disponible en la región de energía  $E < 1.9 \text{ eV}$ . Para energías  $E > 1.9 \text{ eV}$  la población se extiende sobre todo el intervalo de valores de  $j$ , y la intensidad se desplaza poco a poco hacia los estados rotacionales más bajos.

Las distribuciones rotacionales presentan una característica muy interesante que es la aparición gradual de una estructura al aumentar la energía de excitación. Para energías muy bajas ( $E < 1.5 \text{ eV}$ ) la estructura aún es débil, aunque visible, mientras que para energías medias y altas la estructura es claramente evidente. El espacio entre picos adyacentes de la estructura es esencialmente constante en cada distribución. Este espacio aumenta lentamente (el número de picos de la distribución disminuye) al aumentar  $E$ . Realmente la estructura de las distribuciones rotacionales se parece

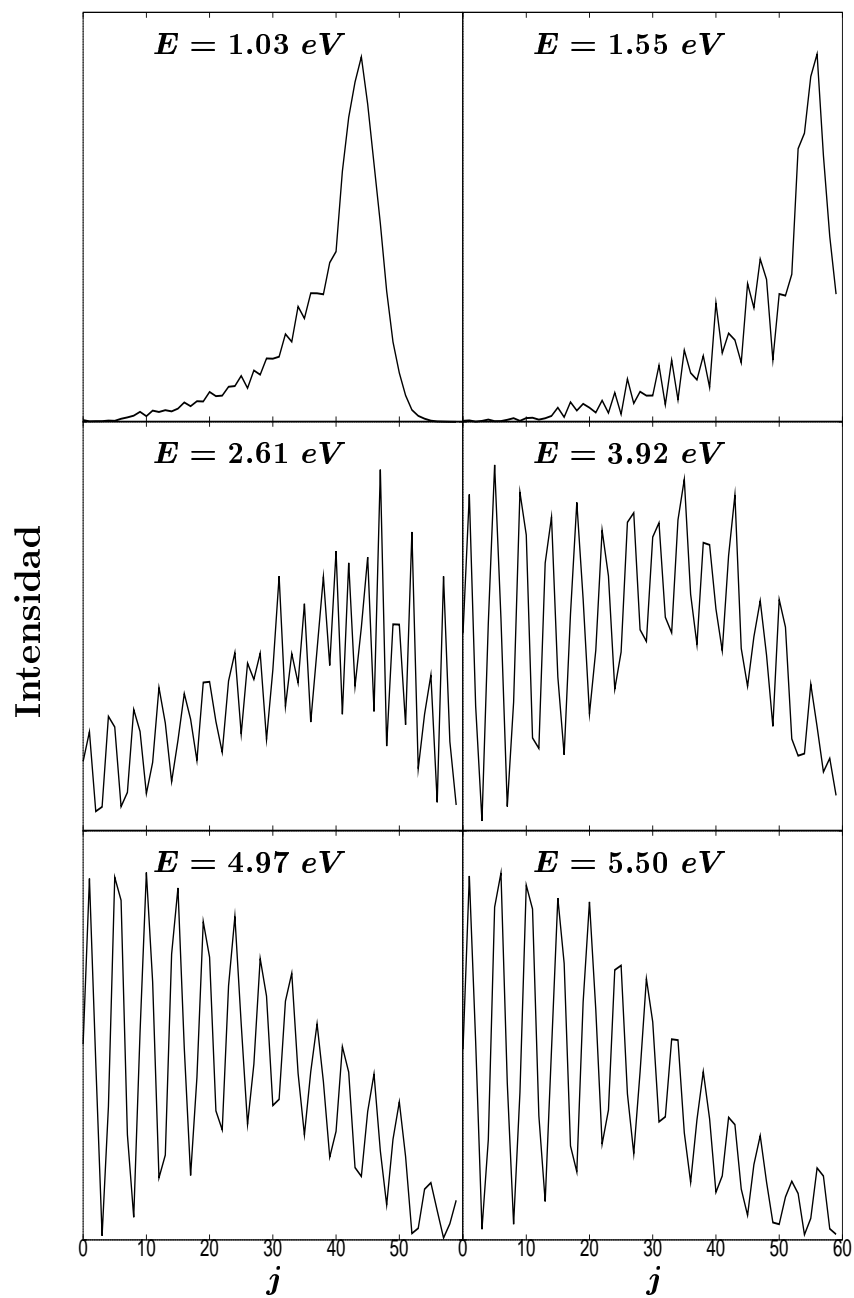


Figura 4.9: Distribuciones rotacionales del fragmento  $Ar-Cl$  para seis energías de excitación  $E$ . Para más detalles véase el texto.

mucho a un patrón de interferencia entre distintos estados rotacionales. De nuevo la existencia de dicho patrón no estaba clara en las distribuciones no convergidas [véase la Fig. 5 de Juanes-Marcos y García-Vela (2000a)], debido al comportamiento irregular de la región de alta energía de las distribuciones causado por los problemas de no convergencia. Ahora la aparición de este patrón se puede correlacionar con la disminución gradual de población en estados cuasiligados, lo que proporciona nuevas ideas en la interpretación del proceso de fotólisis.

Cada distribución de la Fig. 4.9 es la suma de las distribuciones rotacionales correspondientes a todos los estados vibracionales de  $Ar - Cl$ . El análisis de las distribuciones rotacionales asociadas con cada estado vibracional de  $Ar - Cl$  proporciona interesante información sobre el origen de la estructura mostrada por las distribuciones. En la Fig. 4.10 se muestran las distribuciones rotacionales de los tres estados vibracionales más poblados de  $Ar - Cl$  ( $v = 0$ ,  $v = 1$ , y  $v = 2$ ) para cuatro energías de excitación diferentes donde la estructura está claramente desarrollada. Para cada energía las distribuciones rotacionales de  $v = 0$ ,  $v = 1$ , y  $v = 2$  presentan esencialmente el mismo patrón de picos (las posiciones de los picos coinciden). Este patrón común es el que se refleja en las distribuciones de la Fig. 4.9. La coherencia en la estructura de las tres distribuciones rotacionales sugiere dos implicaciones. Una implicación es que la interferencia entre los estados de  $Ar - Cl$  es bastante independiente del estado vibracional del radical. La interferencia ocurre de modo similar para los distintos estados vibracionales, produciendo un patrón similar en las distribuciones rotacionales asociadas a cada estado vibracional. La otra implicación es que la interferencia tiene lugar principalmente entre estados de  $Ar - Cl$  con distinto  $j$  e igual  $v$ . Esto no es sorprendente ya que se espera que los acoplamientos entre estados con distinto  $j$  sean mayores cuando  $v$  se conserva, debido a que la forma y la estructura nodal de los estados son similares. Probablemente también existirá interferencia entre estados con distinto  $v$ , pero en menor grado debido a acoplamientos más pequeños.

A energías muy bajas ( $E < 1.5 eV$ ) las distribuciones rotacionales de la Fig. 4.9 presentan una forma continua bastante simple (a excepción de la débil estructura superpuesta). Dicha forma continua está de acuerdo con una producción de radicales gobernada principalmente por la energía disponible para el radical. Como ya se ha señalado, a energías bajas la población de  $Ar - Cl$  se desplaza gradualmente hacia

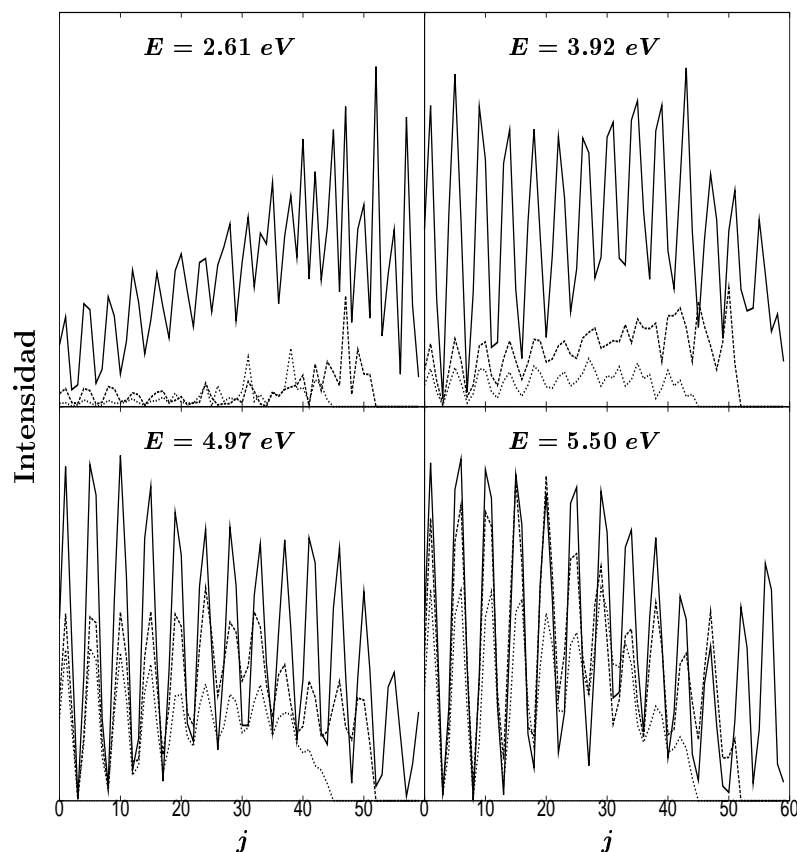


Figura 4.10: Distribuciones rotacionales de  $Ar - Cl$  correspondientes a  $v = 0$  (líneas continuas),  $v = 1$  (líneas discontinuas), y  $v = 2$  (líneas de puntos) para cuatro energías de excitación.

los estados más altos energéticamente, de acuerdo también con el efecto de una energía disponible creciente para el fragmento  $Ar - Cl$ . Estos resultados de nuevo parecen indicar que en la región de energías de excitación muy bajas, la probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  y la forma concreta de la distribución vibro-rotacional del radical están determinadas esencialmente por la cantidad de energía disponible.

Un mecanismo adicional que implica interferencia cuántica entre distintos estados del paquete de ondas que se disocia, aparece gradualmente al aumentar la energía de excitación, y compite con el efecto de la energía disponible (Juanes-Marcos y García-Vela, 2002a). El mecanismo de interferencia ya está presente a energías bajas, aunque débilmente. En la región de energías de excitación medias y altas se



encuentran fuertes manifestaciones de interferencia. El mecanismo de interferencia produce dos efectos principales sobre la población de  $Ar - Cl$ . El primero es que la población de los estados cuasiligados más altos de  $Ar - Cl$  desaparece. El otro efecto es que la distribución de la población de los radicales que sobreviven desarrolla una estructura pronunciada de picos y nodos en el número cuántico rotacional. Como consecuencia, al aumentar la energía las distribuciones de estados finales de  $Ar - Cl$  resultan cada vez más diferentes de las que serían producidas solamente por el efecto de la energía disponible (las distribuciones clásicas).

### 4.3.3 Distribuciones angulares del fragmento de $H$

La cuestión que surge es sobre el origen y el mecanismo específico que produce las manifestaciones de interferencia encontradas en las distribuciones de estados cuánticos del radical  $Ar - Cl$ . Las distribuciones angulares del fragmento de hidrógeno producido por el canal de FP proporcionan la respuesta a esta cuestión. Las distribuciones angulares cuánticas y clásicas se muestran en las Figs. 4.11 y 4.12, respectivamente, para varias energías de excitación. En la definición adoptada aquí (véase la Fig. 4.1), el ángulo  $\theta' = 0$  corresponde a la configuración colineal  $Ar \cdots H - Cl$ .

El resultado más interesante de las distribuciones angulares cuánticas es cómo cambia su forma cuando  $E$  aumenta. Para energías muy bajas,  $E < 2.0 \text{ eV}$ , las distribuciones están dominadas por un pico ancho centrado alrededor de  $\theta' = 55^\circ$ . También aparece un pequeño pico alrededor de  $\theta' = 155^\circ$ . Al aumentar la energía de excitación el pico en  $\theta' = 55^\circ$  desaparece gradualmente, y está totalmente ausente en la región  $E > 3.4 \text{ eV}$ . El pico a ángulos grandes permanece a lo largo de todo el intervalo de energías con una forma y una intensidad relativa aproximadamente constantes, y concentra prácticamente toda la intensidad angular para  $E > 2.3 \text{ eV}$ . La intensidad que desaparece a ángulos relativamente pequeños e intermedios está asociada principalmente con la población de los estados cuasiligados más altos de  $Ar - Cl$  que desaparece gradualmente al aumentar la energía. En menor medida la intensidad en esta región angular también está asociada con población que desaparece en estados ligados de  $Ar - Cl$ . Por el contrario, la intensidad a ángulos grandes corresponde a la población de  $Ar - Cl$  que sobrevive en estados ligados (en su mayor parte) y en estados cuasiligados relativamente bajos.

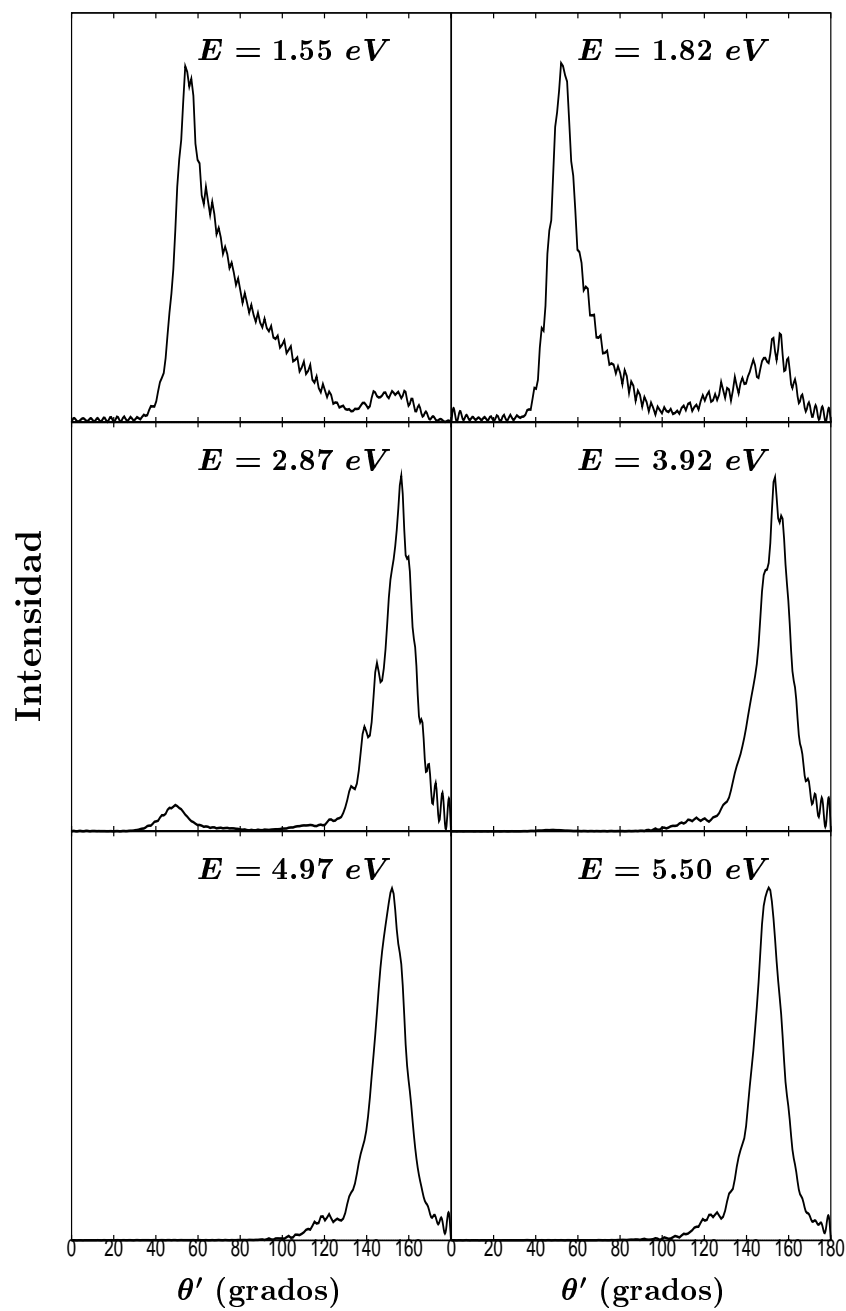


Figura 4.11: Distribuciones angulares cuánticas del fragmento de  $H$  para seis energías de excitación de  $Ar - HCl$ .

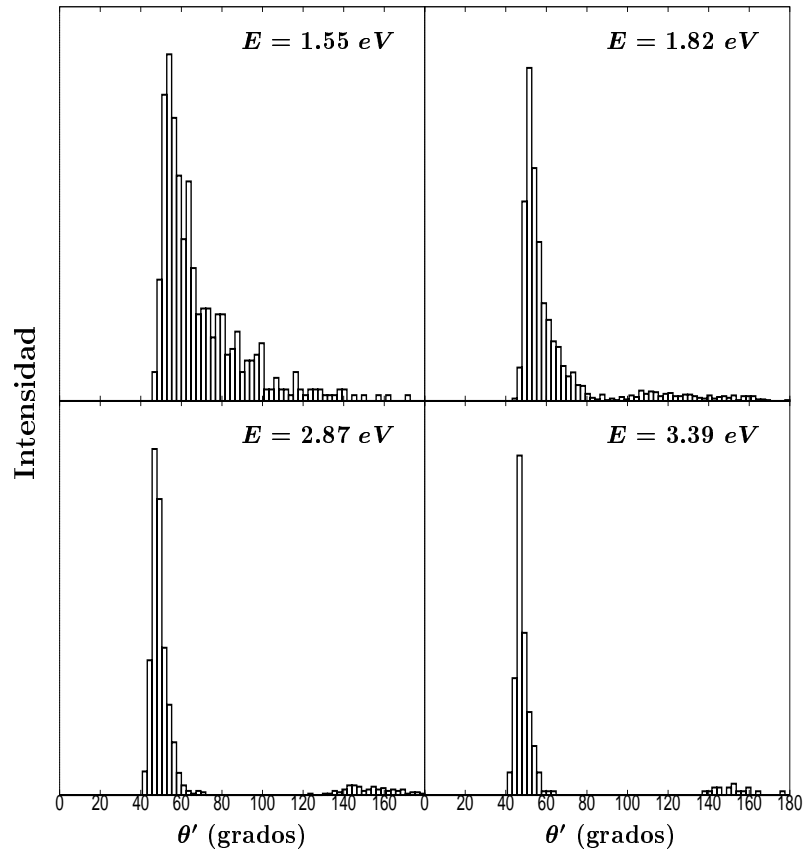


Figura 4.12: Distribuciones angulares clásicas del fragmento de  $H$  para cuatro energías de excitación de  $Ar - HCl$ .

Lo interesante es que la desaparición de la población en estados cuasiligados (y también ligados) se produce a ángulos pequeños e intermedios, que es la región donde tiene lugar la primera colisión entre  $H$  y  $Ar$ . Este resultado sugiere que es la colisión  $H/Ar$  lo que causa la interferencia entre los distintos estados del paquete de ondas. Varios “fotogramas” de la evolución temporal del paquete de ondas se muestran en la Fig. 3.4. Aproximadamente en  $t = 10 fs$  el paquete de ondas colisiona con el obstáculo de  $Ar$  y se rompe, separándose en tres porciones. Una pequeña parte del paquete de ondas, compuesta sólo de estados de FT, permanece un tiempo en la región de interacción, moviéndose entre  $Ar$  y  $Cl$ . La parte principal del paquete de ondas se separa en dos porciones que se propagan hacia la región asintótica. Estas dos porciones contienen estados de FT y de FP que han interferido en la colisión.

Del mismo modo que en las distribuciones de la Fig. 4.7, las distribuciones angulares clásicas de la Fig. 4.12 concuerdan bastante bien con las cuánticas para energías bajas ( $E \leq 1.82 \text{ eV}$ ), pero claramente se desvían del comportamiento cuántico al aumentar  $E$ . Sin embargo, las distribuciones clásicas para energías  $E > 2.0 \text{ eV}$  presentan dos picos en las mismas posiciones que las distribuciones cuánticas, aunque con intensidades opuestas. Las distribuciones de la Fig. 4.12 están de acuerdo con el resultado clásico de que  $Ar - Cl$  es producido predominantemente en estados cuasiligados, principalmente en los más altos, y reflejan únicamente el efecto de la energía disponible para el radical. La intensidad clásica alrededor de  $\theta' = 50^\circ$  que domina al aumentar  $E$ , al contrario que el resultado cuántico, sería debida a la ausencia de efectos de interferencia en la descripción clásica.

#### 4.3.4 El mecanismo de fragmentación

En lo que queda de este capítulo daremos una interpretación del mecanismo de fragmentación parcial de  $Ar - HCl$  consecuente con los resultados presentados previamente. En principio hay tres posibilidades de interferencia entre estados del paquete de ondas: interferencia entre estados de FT, interferencia entre estados de FP y de FT, e interferencia entre estados de FP. Aquí vamos a centrarnos en la interferencia entre estados de FP y de FT, y entre estados de FP, que es la interferencia que afecta a la probabilidad y a las distribuciones de estados de los radicales  $Ar - Cl$  formados. En el capítulo siguiente se tratará la interferencia entre estados de FT.

Supongamos por un momento que el paquete de ondas no colisiona con el obstáculo de  $Ar$ . Ésta sería la situación si el obstáculo fuera suficientemente pequeño, tal que el paquete de ondas inicial no estuviera bloqueado parcialmente. En este caso el hidrógeno retrocedería libremente, dejando para  $Ar - Cl$  una cantidad de energía disponible que dependería de la energía de excitación. Mientras la energía disponible pueda ser acomodada en el radical  $Ar - Cl$ , los productos  $H + Ar - Cl$  serían dominantes. Al aumentar la energía disponible la población de radicales se desplazaría hacia los estados más altos energéticamente, y las distribuciones rotacionales de  $Ar - Cl$  esencialmente no tendrían estructura. Esta imagen refleja fundamentalmente lo que de hecho ocurre en el caso de la fotólisis de  $Ar - HCl$  para energías

de excitación muy bajas. Cuando la energía disponible excediera la cantidad que puede ser absorbida por el radical, se poblarían estados de FT (es decir, estados de tres fragmentos o de doble continuo de  $Ar - HCl$ ). Como el fragmento de  $H$  se lleva la mayor parte de la energía de excitación, la energía disponible para el radical sería como mucho varios cientos de números de onda para el presente intervalo de energías de excitación. Por consiguiente los estados poblados en el espectro continuo de  $Ar - Cl$  no estarían muy altos en energía. El aumento gradual de la energía disponible para  $Ar - Cl$  daría lugar a una disminución gradual del porcentaje de formación de radicales (inicialmente dominantes).

La imagen descrita anteriormente está de acuerdo con el mecanismo de retroceso suave de Nesbitt y colaboradores (Mackenzie *et al.*, 1996, 1999). Esta imagen puede considerarse cualitativamente válida para describir la verdadera fotólisis de  $Ar - HCl$  durante los primeros femtosegundos, antes de la colisión  $H/Ar$  (de hecho mientras el paquete de ondas del hidrógeno esté suficientemente lejos de  $Ar$  y la interacción  $H - Ar$  aún sea débil). Tras la colisión  $H/Ar$  la situación cambia radicalmente. Dependiendo de la orientación inicial del hidrógeno, la colisión con  $Ar$  será más fuerte o más débil, lo cual determina la cantidad de energía transferida al enlace  $Ar - Cl$ . Dicha transferencia de energía produce el efecto global de excitar parte de la población generada en estados de FP por disociación directa de  $H$  al principio del proceso de fotólisis (antes de la colisión).

En efecto, cierta población inicialmente en estados de FP (o de continuo único, con  $Ar - Cl$  ligado o cuasiligado) es excitada y promovida a los estados de doble continuo de  $Ar - HCl$  tras la colisión  $H/Ar$ . Los estados cuasiligados de FP, y particularmente los más altos, son los candidatos más probables para convertirse en estados de doble continuo, pues ya están muy excitados y sólo necesitan una pequeña cantidad de energía para superar la barrera centrífuga. Esto explica la desaparición de población en los estados cuasiligados más altos de  $Ar - Cl$ . Al aumentar la energía de excitación, la energía transferida en la colisión  $H/Ar$  también aumenta, amplificando la probabilidad de excitación de la población cuasiligada a los estados de doble continuo de  $Ar - HCl$ . Así pues la población de estados cuasiligados disminuye con  $E$ , de acuerdo con los resultados obtenidos en las distribuciones cuánticas de  $Ar - Cl$ . Parte de la población en estados ligados de FP también es excitada por la colisión a estados de FT. Sin embargo, la excitación de los estados ligados

es menos probable que la de los estados cuasiligados, ya que requiere más energía. Por consiguiente, la probabilidad de supervivencia de  $Ar - Cl$  en estados ligados es mayor que en estados cuasiligados al aumentar  $E$ , lo cual se refleja en los resultados cuánticos de las Figs. 4.6 y 4.7.

La interferencia entre los estados de FP y FT de una determinada  $E$ , inducida por la colisión  $H/Ar$ , es lo que determina la probabilidad global de formación de radicales,  $P_{Ar-Cl}(E)$ , y el cociente  $P_{Ar-Cl}(E)/P_{total}(E)$  para la mayoría de las energías de excitación. Únicamente en las energías más bajas el efecto de la energía disponible para el radical sería dominante. El mecanismo de interferencia empieza a actuar a energías bajas, y hace que  $P_{Ar-Cl}(E)/P_{total}(E)$  disminuya rápidamente hasta  $\approx 4\%$  en la región  $E < 2\text{ eV}$ , contrariamente al mayor porcentaje obtenido clásicamente. Para  $E > 2\text{ eV}$  la posterior disminución de  $P_{Ar-Cl}(E)/P_{total}(E)$  es muy lenta, y el valor del cociente se mantiene alrededor del  $1\%$  para la mayoría de las energías en esta región. Las distribuciones angulares muestran que estos radicales son producidos por disociación directa del  $H$  a ángulos muy grandes, lejos de la región de colisión  $H/Ar$ , lo que explica la robustez de esta población de  $Ar - Cl$ .

La colisión  $H/Ar$  también induce interferencia entre estados únicamente de FP, que es en gran parte responsable de la forma concreta de las distribuciones de estados  $Ar - Cl$ . Cuando la cantidad de energía transferida a  $Ar - Cl$  en la colisión es pequeña, solamente se producen excitaciones entre diferentes estados de FP. Éste es el caso de colisiones  $H/Ar$  débiles en que el hidrógeno retrocede con ángulos grandes. Debido a las orientaciones abiertas, la colisión entre  $H$  y  $Ar$  produce un *torque* sobre el fragmento  $Ar - Cl$ , y la energía es transferida principalmente a la rotación del radical. Así, la interferencia entre diferentes estados de FP inducida por la colisión implica esencialmente excitación rotacional más que vibracional de tales estados. Esto está de acuerdo con la excitación vibracional baja y rotacional alta obtenidas en las distribuciones de estados del radical. Eso también explica el patrón de interferencia de las distribuciones rotacionales de  $Ar - Cl$ , y el resultado de que este patrón sea prácticamente independiente del estado vibracional del radical (como se ve en la Fig. 4.10). En realidad, interferencia entre estados de FP esencialmente significa interferencia entre los estados rotacionales de  $Ar - Cl$ . Como la energía transferida a  $Ar - Cl$  por colisiones débiles aumenta con  $E$ , las transiciones rotacionales se producen entre estados más separados en  $j$ , lo que explica el

aumento del espacio entre picos en las distribuciones  $j$  de las Figs. 4.9 y 4.10.

Nótese que la interferencia entre estados de FP inducida por la colisión implica excitación de estados ligados a ligados, de estados ligados a cuasiligados, y de estados cuasiligados a cuasiligados. Por lo tanto, aunque la interferencia entre estados de FP y FT causa desaparición de la población en algunos estados ligados y cuasiligados (particularmente en los más altos), dichos estados pueden poblarse de nuevo por la interferencia entre estados de FP. La forma final de las distribuciones de estados  $Ar - Cl$  es por tanto el resultado del efecto combinado de la interferencia de los estados de FP consigo mismos y con los estados de FT.

En todos los casos de interferencia entre distintos estados del paquete de ondas discutidos anteriormente, hemos supuesto que en la colisión el fragmento de  $H$  es el que transfiere energía a  $Ar - Cl$ . Creemos que éste es el mecanismo más probable. Sin embargo, también existe la posibilidad de que  $Ar - Cl$  transfiera pequeñas cantidades de energía al hidrógeno mediante colisiones débiles. Dicha transferencia de energía de nuevo implicaría principalmente transiciones rotacionales en  $Ar - Cl$ , pero en este caso yendo a un estado rotacional inferior. En estas transiciones rotacionales solamente los estados de FP cuasiligados pueden interferir con los estados de FT correspondientes a un estado rotacional inferior. Esta situación se ilustra esquemáticamente en la Fig. 4.2. En ella se muestran las curvas de potencial de  $Ar - Cl$  asociadas con dos estados rotacionales ( $j = 11$  y  $j = 35$ ) junto con sus correspondientes niveles ligados y cuasiligados. Tras desexcitación rotacional un estado cuasiligado con  $j = 35$  puede interferir con los estados del continuo de un estado rotacional inferior (por ejemplo,  $j = 11$ ). Es de esperar que los acoplamientos entre el estado cuasiligado y los estados del espectro continuo de  $Ar - Cl$  sean mayores cuando los estados estén degenerados o casi degenerados. Por otra parte, la desexcitación rotacional también puede implicar interferencia y transiciones entre estados de FP, tanto ligados como cuasiligados.

El mecanismo de fragmentación anteriormente descrito, que implica interferencia entre distintos estados del paquete de ondas del agregado, está de acuerdo con todos los resultados cuánticos obtenidos, y proporciona una explicación global de la fotólisis UV de  $Ar - HCl$ . La interferencia tiene lugar entre los estados poblados por dos mecanismos de disociación diferentes que ocurren simultáneamente a las distintas energías de excitación. Un mecanismo consiste en disociación directa del

hidrógeno sin interacción apreciable con  $Ar$ . Este mecanismo puebla estados de FP y de FT, dependiendo de la energía disponible para los fragmentos. El otro mecanismo es una disociación “indirecta” del  $H$ , mediada por una sola colisión, y principalmente puebla estados de FT (aunque también estados de FP si la colisión es suficientemente débil). La interferencia entre los estados poblados por estos dos mecanismos depende de los acoplamientos entre ellos, pero también de la población inicial de dichos estados, determinada por el paquete de ondas inicial preparado por la excitación UV del agregado. Un poco más adelante volveremos a esta cuestión.

El mecanismo de interferencia propuesto para explicar la fotólisis de  $Ar - HCl$  parece ser general para una extensa familia de agregados con enlaces de hidrógeno. Efectivamente, hay una variedad de agregados con enlaces de hidrógeno que pueden reunir las condiciones para la interferencia entre distintos estados de los fragmentos descritas en el párrafo anterior para  $Ar - HCl$ . En general estas condiciones implican la existencia simultánea, para una energía de excitación dada, de los dos mecanismos de disociación del hidrógeno, disociación directa y disociación mediada por colisiones, cada uno de ellos produciendo fragmentos diferentes (estados de FP y FT) que interfieren. Para agregados mayores que los triatómicos, y dependiendo del tamaño del agregado, hay una variedad más rica de posibles fragmentos (es decir, de estados de FP), lo cual aumentará las posibilidades de interferencia entre estados de los fragmentos. Existe evidencia experimental de formación de radicales (es decir, población de estados de FP que dan lugar a  $H$  y fragmentos radicales mediante el mecanismo de disociación directa) en la fotólisis UV de distintos agregados, como  $Ar - HBr$  (Jaques *et al.*, 1993; Segall *et al.*, 1993),  $Ar - HI$  (Jaques *et al.*, 1993),  $(HI)_2$  (Zhang *et al.*, 1995),  $(HCl)_2$  (Liu *et al.*, 1999), y  $Ar_n - H_2S$  ( $n \leq 2$ ; Mackenzie *et al.*, 1996, 1999). El otro mecanismo, disociación del hidrógeno mediada por colisiones, ocurrirá siempre que exista un obstáculo al retroceso del hidrógeno. Ésta es una situación típica en agregados con enlaces de hidrógeno, al menos hasta cierto punto, debido al intervalo restringido de geometrías intramoleculares iniciales. Así pues, el mecanismo de fotólisis UV descrito aquí podría encontrarse en agregados de las familias  $Rg_n - HX$ ,  $Rg_m - H_2Y$ , y  $(HX)_l$ , con  $n = 1$ ,  $m = 1, 2$ , y  $l = 2$ , y probablemente con  $n > 1$  y  $m, l > 2$ , al menos para tamaños pequeños. Con la sustitución de  $Rg$  por una especie molecular (distinta de  $HX$ ) como  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $C_2H_2$ , etc., no es de esperar que el mecanismo de fragmentación cambie.



Una cuestión muy interesante es la posibilidad de controlar el mecanismo de interferencia para aumentar (o disminuir) la probabilidad de un determinado canal de fragmentación. Como se ha indicado antes, la interferencia entre estados de los fragmentos depende de la población inicial de dichos estados preparada por la excitación UV. En concreto, esta población inicial depende fuertemente de la distribución de geometrías angulares del agregado inicialmente excitadas, ya que determina el punto hasta el cual el hidrógeno está bloqueado por el obstáculo, y por tanto la probabilidad de la colisión  $H$ /obstáculo. Así pues, la selección de un estado del agregado con la geometría deseada, previa al bombeo UV, proporciona un método para favorecer un canal determinado.

Un ejemplo es el agregado  $Ar - HBr$ , cuyo estado fundamental de vdW para los estados vibracionales  $v = 0$  y  $v = 1$  de  $HBr$  corresponde al isómero  $Ar \cdots H - Br$ . Sin embargo, el primer estado excitado de vdW con  $v = 1$  está asociado al isómero  $Ar \cdots Br - H$  (Han *et al.*, 1997). La distribución inicial de geometrías angulares asociada a este estado excitado de vdW, donde el hidrógeno está en gran parte desbloqueado, favorecería el canal de FP. La posibilidad de controlar la probabilidad de un determinado canal de fragmentación mediante la distribución de geometrías del agregado inicialmente excitadas, también se podría explorar en el marco de reacciones químicas del tipo  $M - HX + h\nu \rightarrow H + MX$ , con  $M = Li, Na, K, Ca$ .

Antes de terminar, es interesante comparar dos tipos de experimentos que dan lugar a la formación de complejos de capa abierta  $Rg - X$ : la fotoeliminación electrónica de aniones  $Rg - X^-$  (Zhao *et al.*, 1994; Yourshaw *et al.*, 1998; Lenzer *et al.*, 1998, 1999), y la fotodisociación UV de agregados  $Rg - HX$  (Jaques *et al.*, 1993; Segall *et al.*, 1993). Ambos experimentos presentan dos semejanzas básicas. Primero, el radical se forma tras eliminación de la partícula ligera del complejo precursor (el electrón en un caso y el átomo de  $H$  en el otro caso). Segundo, esta partícula ligera se puede utilizar como sonda de la distribución de energía interna de los radicales preparados, midiendo su distribución de velocidades (por espectroscopia ZEKE en un experimento, y por espectroscopia de TDV en el otro experimento). Dos aspectos principales diferencian también los dos tipos de experimentos. Por un lado, la competición de los dos canales de fragmentación, FT y FP, implica una probabilidad de producción de radicales globalmente menor en el experimento de fotodisociación UV que en el de fotoeliminación electrónica. Por otro lado, la masa del hidrógeno,

aunque pequeña, es mayor que la masa del electrón, y suficiente para afectar a la dinámica de fotodisociación en cuanto a la energía transferida al fragmento radical  $Rg - X$ . Una de las consecuencias de este efecto es la alta excitación rotacional con que son producidos los radicales  $Ar - Cl$ , y previsiblemente otros radicales  $Rg - X$ . Esto permite sondear las interacciones de capa abierta involucradas no sólo en la región de interacción, sino también en las regiones de largas y cortas distancias. Los dos tipos de experimentos parecen, pues, complementarios en aras a obtener información sobre las interacciones que gobiernan estos complejos de capa abierta.

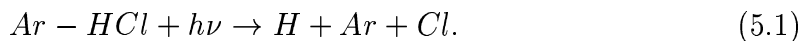


# Capítulo 5

## Dinámica de fragmentación total de $Ar - HCl$

### 5.1 Introducción

En la fotólisis UV de  $Ar-HCl$ , el canal de fragmentación total implica (al menos) una colisión del hidrógeno con el átomo de  $Ar$ , y la subsiguiente transferencia de energía al enlace  $Ar - Cl$ , que finalmente se rompe,



La fragmentación total (FT) del agregado tiene lugar mediante mecanismos diferentes dependiendo de si la disociación del hidrógeno es directa o indirecta. En el mecanismo de disociación indirecta el fotofragmento de  $H$  queda atrapado temporalmente en resonancias entre los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ . Durante este bloqueo (efecto jaula) el hidrógeno colisiona una o varias veces con los átomos pesados, transfiriéndoles gran parte de su exceso de energía inicial y dando lugar a tres fragmentos finales. En el mecanismo de disociación directa del hidrógeno, el agregado se fragmenta totalmente cuando la energía disponible para el subsistema  $Ar - Cl$  es suficiente para romper este enlace. También puede ocurrir que el fragmento de  $H$  se disocie de forma prácticamente directa, interaccionando muy débilmente con el átomo de  $Ar$  al retroceder. En este caso de colisión muy débil (la disociación de  $H$  todavía se puede considerar prácticamente directa) el hidrógeno solamente transfiere una pequeña fracción de energía al átomo de  $Ar$ , que sumada a la energía disponible

para  $Ar - Cl$  es suficiente para romper el enlace débil.

El estudio resuelto en energía presentado en el Cap. 4 (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a, 2001) ha mostrado que el canal de FT es dominante para la mayoría de las energías de excitación del espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . Además, en el Cap. 3 se ha visto que la fotodisociación del agregado  $Ar - HCl$  es predominantemente un proceso directo (Schröder *et al.*, 1995a; García-Vela y Gerber, 1995; García-Vela, 1998). Por lo tanto, de los dos hechos anteriores se deduce que la mayor parte de la FT de  $Ar - HCl$  está causada por el mecanismo de disociación prácticamente directa.

El espectro de absorción de  $Ar - HCl$  (Fig. 3.11) presenta un perfil sin estructura, igual que el correspondiente a  $Ar - HBr$  (Monnerville y Pouilly, 1998). Tanto el mecanismo de disociación directa del hidrógeno como el de disociación indirecta contribuyen al espectro de absorción. Sin embargo, la intensidad mucho mayor de la disociación directa enmascara cualquier posible estructura debida al hidrógeno atrapado en resonancias (García-Vela, 1998). Se sugirió que las distribuciones de energía cinética de los fotofragmentos (y en especial la del hidrógeno) podrían ser magnitudes más sensibles que el espectro de absorción para manifestar dicha estructura (García-Vela y Gerber, 1993; García-Vela *et al.*, 1993a). Así, la distribución de energía cinética (DEC) del hidrógeno asociada al paquete de ondas completo se convirtió en una magnitud interesante de investigar en los cálculos cuánticos exactos sobre la fotodisociación de  $Ar - HCl$  (Schröder *et al.*, 1995a; García-Vela, 1998) y  $Ar - HBr$  (Monnerville y Pouilly, 1998). Esta distribución no está resuelta en energía, y se extiende sobre el mismo intervalo de energías que el espectro de absorción. La correspondiente distribución experimental implicaría excitación con un pulso ultracorto, esencialmente una función  $\delta(t)$ . Para  $Ar - HBr$  no se encontró en la DEC del fragmento ligero ninguna estructura en absoluto. En los dos cálculos sobre  $Ar - HCl$  (Schröder *et al.*, 1995a; García-Vela, 1998) se utilizaron superficies de potencial ligeramente diferentes, tanto para el estado fundamental como para el excitado. La DEC del hidrógeno calculada por Schröder *et al.* (1995a) no mostró ninguna estructura, mientras que García-Vela (1998) obtuvo una estructura muy difusa, bastante débil, a energías bajas [véase la Fig. 3.8(b)].

A partir de los resultados anteriores se podría llegar a la aparente conclusión de que la estructura resonante es tan débil que carece de interés experimental. Otra

posibilidad, sin embargo, es que la DEC del hidrógeno asociada con todo el intervalo de energías no sea una magnitud adecuada para observar la estructura resultante de un mecanismo con una intensidad relativamente pequeña. En realidad, la ancha DEC del fragmento de  $H$  presenta las mismas dos desventajas que el espectro de absorción (aunque en menor grado): (a) está dominada por el mecanismo de disociación directa; (b) como contiene un intervalo de energías muy grande (casi  $6\text{ eV}$ ), la suma de las contribuciones de distintas energías puede que reduzca o borre cualquier posible estructura. Así pues, parece interesante investigar el comportamiento de la DEC del hidrógeno asociada con energías totales específicas del agregado, es decir, resuelta en energía. Esta distribución del hidrógeno correspondería a una excitación monocromática del sistema, con un pulso de larga duración o CW (*continuous wave*).

En el presente capítulo se realiza un estudio sobre el canal de FT de  $Ar - HCl$ . Con este fin, se calculan distribuciones resueltas en energía asociadas con el fragmento de  $H$ , para distintas energías de excitación del agregado en el intervalo de su espectro de absorción (Juanes-Marcos y García-Vela, 1999, 2002b; Juanes-Marcos *et al.*, 2002). El principal objetivo es analizar los dos mecanismos de disociación del hidrógeno, intentando esclarecer algunas cuestiones fundamentales. Entre ellas, ¿es el mecanismo de disociación indirecta lo bastante intenso en  $Ar - HCl$  como para ser detectado experimentalmente?, y de ser así, ¿es posible observar la estructura de resonancias del estado excitado? Asimismo se exploran las posibles manifestaciones, en el canal de FT de  $Ar - HCl$ , del mecanismo de interferencia propuesto en el Cap. 4.

## 5.2 Tratamiento teórico

### 5.2.1 Cálculos cuánticos resueltos en energía de forma aproximada

Como se dijo en la Sec. 2.1.1, la fotólisis de  $Ar - HCl$  puede tener lugar mediante fragmentación parcial (FP) en  $H + Ar - Cl$  (debida a disociación directa del hidrógeno), o mediante fragmentación total (FT) en  $H + Ar + Cl$  (debida tanto a disociación directa como indirecta de  $H$ ). En principio es posible encontrar una representación

de coordenadas  $\{\mathbf{q}\}$  en la cual la información de cada canal de fragmentación se puede separar rigurosamente, y el paquete de ondas asintótico  $\Phi(\mathbf{q}, t = t_f)$  se puede expresar como suma de dos partes,

$$\Phi(\mathbf{q}, t_f) = \Phi_{\text{FP}}(\mathbf{q}, t_f) + \Phi_{\text{FT}}(\mathbf{q}, t_f), \quad (5.2)$$

tal que  $\Phi_{\text{FP}}$  y  $\Phi_{\text{FT}}$  son ortogonales,  $\langle \Phi_{\text{FP}}(\mathbf{q}, t_f) | \Phi_{\text{FT}}(\mathbf{q}, t_f) \rangle = 0$ . En la representación  $\{\mathbf{q}\}$  es posible definir dos conjuntos, ortogonales entre sí, de estados asintóticos bien definidos, cada uno de ellos describiendo los productos de cada canal de fragmentación. Así,  $\Phi_{\text{FP}}$  y  $\Phi_{\text{FT}}$  se pueden desarrollar en el correspondiente conjunto de estados asintóticos, y el módulo al cuadrado de los coeficientes del desarrollo es una magnitud observable. En este caso la información relativa a un determinado canal de fragmentación se puede extraer del paquete de ondas asintótico completo  $\Phi(\mathbf{q}, t_f)$ , mediante proyección de dicho paquete, ya que está garantizado que las componentes del otro canal no se entremezclan.

Desafortunadamente, las coordenadas de Jacobi  $(r, R, \theta)$  utilizadas en los cálculos de propagación del paquete de ondas (véase la Fig. 3.1) no se corresponden con la representación  $\{\mathbf{q}\}$  anterior, y la separación de  $\Phi(r, R, \theta, t = t_f)$  en dos partes,  $\Phi_{\text{FP}}(r, R, \theta, t_f)$  y  $\Phi_{\text{FT}}(r, R, \theta, t_f)$ , sólo es aproximada. Efectivamente, aunque los estados asintóticos que describen los productos  $H + Ar + Cl$  están definidos con precisión en las coordenadas  $(r, R, \theta)$ , los estados vibro-rotacionales finales del fragmento  $Ar - Cl(v, j)$  no lo están. De hecho, la representación  $\{\mathbf{q}\}$  discutida anteriormente correspondería en nuestro caso a las coordenadas de Jacobi  $(R', r', \theta')$ , donde  $r'$  representa la distancia  $Ar - Cl$  (véase la Fig. 4.1). Sin embargo, como se ha dicho en el Cap. 4, estas coordenadas requieren un *grid* tridimensional mucho más grande que la representación  $(r, R, \theta)$ , para alcanzar el mismo tiempo final de propagación ( $t_f = 80 \text{ fs}$ ), lo que implica requisitos prohibitivos tanto de memoria como de tiempo de cálculo computacional.

De la discusión anterior se deduce que la información sobre el canal de FT no se puede obtener proyectando el paquete de ondas completo  $\Phi(r, R, \theta, t_f)$  sobre los estados asintóticos de tres fragmentos representados en las coordenadas  $(r, R, \theta)$ . La ventaja en este caso es que la proyección del paquete de ondas es sencilla y relativamente barata computacionalmente. La desventaja es que hay regiones del paquete de ondas donde los estados asintóticos de FP y FT [que en la representación

$(r, R, \theta)$  no son ortogonales] están mezclados, y no se pueden separar por proyección. Como consecuencia, los coeficientes calculados de esa manera contendrían intensidad espuria procedente de componentes del paquete de ondas del canal de FP. Por tanto, para salvar esta dificultad hay que minimizar dicha intensidad espuria; para ello es necesario separar, con tanta precisión como sea posible (aunque de forma aproximada), la parte del paquete de ondas asintótico que describe el canal de FT,  $\Phi_{\text{FT}}(r, R, \theta, t_f)$ , a partir de la cual se puede extraer la información de interés. En la siguiente discusión supondremos que  $\Phi_{\text{FT}}(r, R, \theta, t_f)$  ha sido separado, y el procedimiento adoptado para realizar dicha separación (Juanes-Marcos y García-Vela, 1999) se describirá en la Sec. 5.3.2.

Ahora,  $\Phi_{\text{FT}}(r, R, \theta, t = t_f)$  se puede expresar mediante

$$\Phi_{\text{FT}}(r, R, \theta, t_f) = \int d\epsilon_{k_r} \int d\epsilon_{k_R} \sum_j c_j(\epsilon_{k_r}, \epsilon_{k_R}) \chi_{\epsilon_{k_r}, \epsilon_{k_R}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f), \quad (5.3)$$

siendo  $\chi_{\epsilon_{k_r}, \epsilon_{k_R}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f)$  los estados asintóticos de los fragmentos  $H + Ar + Cl$  para una energía total  $E$  del sistema  $Ar - HCl$ ,

$$\chi_{\epsilon_{k_r}, \epsilon_{k_R}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t) = \left( \frac{\mu_r}{2\pi\hbar^2 k_r} \right)^{1/2} \left( \frac{\mu_R}{2\pi\hbar^2 k_R} \right)^{1/2} e^{ik_r r} e^{ik_R R} P_j(\cos\theta) e^{-iEt/\hbar}, \quad (5.4)$$

donde  $P_j(\cos\theta)$  es un polinomio de Legendre normalizado, y  $\epsilon_{k_r}$  y  $\epsilon_{k_R}$  son las energías cinéticas relativas de los fragmentos en los modos  $r$  y  $R$ , respectivamente, lo cual implica que  $k_r = (2\mu_r\epsilon_{k_r})^{1/2}/\hbar$  y  $k_R = (2\mu_R\epsilon_{k_R})^{1/2}/\hbar$ . En realidad, las dos variables  $\epsilon_{k_r}$  y  $\epsilon_{k_R}$  de la Ec. (5.3) están relacionadas por la conservación de la energía total en el límite asintótico,

$$E = \epsilon_{k_r} + \epsilon_{k_R}. \quad (5.5)$$

La ecuación (5.5) permite reescribir el desarrollo del paquete de ondas de la Ec. (5.3) en términos de  $E$  y  $\epsilon_{k_r}$  como

$$\Phi_{\text{FT}}(r, R, \theta, t_f) = \int dE \int d\epsilon_{k_r} \sum_j c_j(\epsilon_{k_r}, E) \chi_{\epsilon_{k_r}, \epsilon_{k_R}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f), \quad (5.6)$$

o equivalentemente, en términos de  $E$  y  $\epsilon_{k_R}$  sustituyendo en la Ec. (5.6)  $\int d\epsilon_{k_r}$  y  $c_j(\epsilon_{k_r}, E)$  por  $\int d\epsilon_{k_R}$  y  $c_j(\epsilon_{k_R}, E)$ , respectivamente.

Se debe tener en cuenta que la Ec. (5.5) es estrictamente correcta sólo en el límite asintótico  $r \rightarrow \infty$  y  $R \rightarrow \infty$ , donde los términos de energía rotacional del



hamiltoniano,  $(1/2\mu_r r^2 + 1/2\mu_R R^2)j(j+1)\hbar^2$ , tienden a cero. Alcanzar este límite realmente es muy difícil en una simulación de paquete de ondas tridimensional de un proceso de doble continuo como el estudiado aquí. Ello implicaría propagar el paquete de ondas durante más tiempo y utilizar un *grid* mucho mayor, lo que convertiría el presente problema en intratable. Por lo tanto somos conscientes de que nuestros resultados contienen cierto error derivado de los términos rotacionales que no se anulan completamente, aunque creemos que este error es razonablemente pequeño.

Los coeficientes  $c_j(\epsilon_{k_r}, E)$  del desarrollo de la Ec. (5.6) se obtienen proyectando el paquete de ondas sobre los estados asintóticos que describen tres fragmentos separados,

$$c_j(\epsilon_{k_r}, E) = \langle \chi_{\epsilon_{k_r}, \epsilon_{k_R}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f) | \Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f) \rangle. \quad (5.7)$$

El módulo al cuadrado de los coeficientes proporciona la distribución de estados finales correspondiente a la fragmentación total del agregado. En este trabajo no nos interesa resolver los estados  $j$ , de manera que la suma sobre todos estos estados conduce a la distribución de probabilidad resuelta en energía

$$P(\epsilon_{k_r}, E) = \sum_j |c_j(\epsilon_{k_r}, E)|^2. \quad (5.8)$$

La energía cinética del fragmento de hidrógeno en las coordenadas  $r$  y  $R$  se puede escribir como

$$\epsilon_k^H = \frac{m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \epsilon_{k_r} + \left( \frac{m_H}{m_H + m_{Cl}} \right) \left( \frac{m_{Ar}}{m_H + m_{Cl} + m_{Ar}} \right) \epsilon_{k_R}, \quad (5.9)$$

expresión que permite pasar de las variables  $\epsilon_{k_r}$  y  $E$  a  $\epsilon_k^H$  y  $E$ , y obtener así la DEC del fragmento de  $H$ ,  $P(\epsilon_k^H, E)$ , para una determinada energía total  $E$  del sistema. La distribución  $P(\epsilon_k^H, E)$  correspondería al espectro de tiempo de vuelo (TDV) del hidrógeno medido con un detector que explorase todos los posibles ángulos finales de *scattering* del fragmento, tras excitación monocromática a una energía  $E$  del agregado  $Ar - HCl$ .

La integral de  $P(\epsilon_{k_r}, E)$  sobre  $\epsilon_{k_r}$  [o equivalentemente de  $P(\epsilon_k^H, E)$  sobre  $\epsilon_k^H$ ] nos da la distribución de probabilidad en función de la energía total,

$$P_{FT}(E) = \int d\epsilon_{k_r} P(\epsilon_{k_r}, E). \quad (5.10)$$

Una integración adicional de  $P_{\text{FT}}(E)$  sobre  $E$  proporciona la probabilidad total del canal de fragmentación del agregado  $Ar - HCl + h\nu \rightarrow H + Ar + Cl$ , en todo el intervalo de energías accesibles por una transición de Franck-Condon.

### 5.2.2 Cálculos cuánticos resueltos en energía de forma exacta

En el presente apartado vamos a seguir un tratamiento más riguroso para estudiar el canal de FT de  $Ar - HCl$ . Dicho tratamiento implica la representación de los estados asintóticos de FT y FP en las coordenadas de Jacobi  $(R', r', \theta')$ , donde los dos conjuntos de estados están bien definidos y son ortogonales entre sí. Estas coordenadas  $(R', r', \theta')$  ya han sido utilizadas en el Cap. 4 para representar los estados de FP (véase la Fig. 4.1).

La definición rigurosa de los estados ortogonales de FT y FP utilizando la representación  $(R', r', \theta')$  supone un cálculo de las distribuciones del fragmento de  $H$  mucho más costoso computacionalmente que en el tratamiento aproximado de la proyección del paquete de ondas de la Sec. 5.2.1. Ahora, los estados de FT se deben transformar (mediante una transformación jacobiana) desde la representación  $(R', r', \theta')$  a la representación  $(r, R, \theta)$ , para evaluar las cuadraturas de proyección del paquete de ondas. Esta transformación es muy costosa ya que requiere un *grid* grande y denso para describir con precisión los estados de FT, de doble continuo y muy oscilantes. Además, debido al carácter de doble continuo del canal de FT, se debe considerar un gran número de estados de FT en el cálculo de proyección para cada energía de excitación del agregado.

Para un paquete de ondas perfectamente asintótico los estados de los fragmentos  $H + Ar + Cl$  para una energía total  $E$  se pueden representar mediante

$$\chi_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_{r'}}, j}^{(E)}(R', r', \theta', t) = \left( \frac{\mu_{R'}}{2\pi\hbar^2 k_{R'}} \right)^{1/2} \left( \frac{\mu_{r'}}{2\pi\hbar^2 k_{r'}} \right)^{1/2} e^{ik_{R'}R'} e^{ik_{r'}r'} P_j(\cos\theta') e^{-iEt/\hbar}, \quad (5.11)$$

donde  $\mu_{R'}$  y  $\mu_{r'}$  son las masas reducidas correspondientes a  $R'$  y  $r'$ , respectivamente,  $\epsilon_{k_{R'}}$  y  $\epsilon_{k_{r'}}$  son las energías cinéticas asociadas con el movimiento traslacional relativo entre los fragmentos a lo largo de las coordenadas  $R'$  y  $r'$ , respectivamente [ $k_{R'} = (2\mu_{R'}\epsilon_{k_{R'}})^{1/2}/\hbar$ ,  $k_{r'} = (2\mu_{r'}\epsilon_{k_{r'}})^{1/2}/\hbar$ ], y  $P_j(\cos\theta')$  es un polinomio de Legen-

dre normalizado. En el límite asintótico la energía total se puede expresar mediante

$$E = \epsilon_{k_{R'}} + \epsilon_{k_{r'}}. \quad (5.12)$$

En nuestro caso, al final de la propagación el paquete de ondas es asintótico respecto a la separación entre  $H$  y el centro de masas de  $Ar - Cl$ , pero no es completamente asintótico en la separación  $Ar - Cl$ . Como ya se ha comentado, la razón es que la mayor parte de la intensidad del paquete de ondas corresponde a disociación en un fragmento de  $H$  muy caliente y fragmentos de  $Ar$  y  $Cl$  muy fríos. Los fragmentos pesados de  $Ar$  y  $Cl$  se mueven lentamente, y tardan mucho (mucho más que nuestro tiempo de propagación,  $t_f = 80 fs$ ) en separarse y alcanzar la región asintótica. Una propagación del paquete de ondas suficientemente larga como para asegurar que el paquete de ondas es completamente asintótico en la separación  $Ar - Cl$  resultaría sumamente cara. En realidad, creemos que tal propagación es innecesaria para calcular distribuciones asintóticas del fragmento de  $H$ , como se argumentará más adelante.

Como la mayor parte de nuestro paquete de ondas “asintótico” aún está en la región de interacción de la separación  $Ar - Cl$ , una definición más apropiada que la de la Ec. (5.11) para los estados asintóticos de FT sobre los que debe proyectarse el paquete de ondas es

$$\xi_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_{r'}}, j}^{(E)}(R', r', \theta', t) = \left( \frac{\mu_{R'}}{2\pi\hbar^2 k_{R'}} \right)^{1/2} e^{ik_{R'}R'} \varphi_{\epsilon_{k_{r'}}}^{(j)}(r') P_j(\cos \theta') e^{-iEt/\hbar}, \quad (5.13)$$

donde  $\varphi_{\epsilon_{k_{r'}}}^{(j)}(r')$  es un autoestado del espectro continuo del modo de *stretching* de  $Ar - Cl$  para un estado  $j$  dado, con energía  $\epsilon_{k_{r'}}$ , obtenido como solución numérica de

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{r'}} \frac{\partial^2}{\partial r'^2} + \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{r'} r'^2} + V_{ArCl}(r') \right] \varphi_{\epsilon_{k_{r'}}}^{(j)}(r') = \epsilon_{k_{r'}} \varphi_{\epsilon_{k_{r'}}}^{(j)}(r'). \quad (5.14)$$

La solución de la Ec. (5.14) exige el uso de un dominio extenso en la coordenada  $r'$ ,  $1 u.a. \leq r' \leq 550 u.a.$ , para garantizar el comportamiento asintótico correcto de  $\varphi_{\epsilon_{k_{r'}}}^{(j)}(r')$ , que asintóticamente ( $r' \rightarrow \infty$ ) corresponde a una onda plana saliente. Las funciones  $\varphi_{\epsilon_{k_{r'}}}^{(j)}(r')$  tienen amplitud no nula en la región de interacción de la coordenada  $r'$ , y están normalizadas en el dominio de la energía.

Nótese que la base de estados asintóticos de FT de la Ec. (5.13) es tan válida como la base de estados asintóticos de la Ec. (5.11) para representar las componentes

de FT de nuestro paquete de ondas. La única diferencia entre los dos tipos de estados asintóticos es la región del espacio de fases que cubren. Los estados de la Ec. (5.11) son autoestados del hamiltoniano asintótico cuando  $R' \rightarrow \infty$  y  $r' \rightarrow \infty$ . Los estados de la Ec. (5.13) son autoestados del hamiltoniano asintótico que incluye todo el dominio en  $r'$  y la región asintótica de  $R'$  ( $R' \rightarrow \infty$ ). Esta segunda base de estados asintóticos está más adaptada para representar la situación de nuestro paquete de ondas asintótico.

Queda por mostrar que a pesar de que nuestro paquete de ondas no es completamente asintótico en la separación internuclear  $Ar - Cl$ , las distribuciones del fragmento de  $H$  extraídas de él son realmente asintóticas. Esto es consecuencia de la conservación de la energía y del momento angular totales del sistema triatómico, y del hecho de que el átomo de  $H$  ya está en la región asintótica. Efectivamente, en cuanto el átomo de  $H$  abandona la región de interacción, no existe ninguna posibilidad de interacción, y por tanto de intercambio de energía y momento angular, entre  $H$  y el subsistema  $Ar + Cl$ . Así pues, para conservar la energía y el momento angular totales del sistema de tres fragmentos, la población producida en un estado  $\varphi_{\epsilon_{k,r'}}^{(j)}(r') P_j(\cos \theta')$  del subsistema  $Ar + Cl$  cuando  $H$  alcanza la región asintótica ( $R' \rightarrow \infty$ ) debe permanecer en dicho estado para todo tiempo posterior. La interferencia y la transferencia de población entre estados  $\varphi_{\epsilon_{k,r'}}^{(j)}(r') P_j(\cos \theta')$  diferentes del paquete de ondas implicaría un intercambio de energía y/o momento angular entre los subsistemas  $H$  y  $Ar + Cl$ , lo cual es imposible debido a la ausencia de interacción entre ellos. Por lo tanto, para extraer distribuciones asintóticas del fragmento de  $H$  a partir del paquete de ondas, éste debe ser asintótico en la coordenada de disociación de  $H$  (que es el caso de nuestro paquete de ondas final), pero no necesariamente en la coordenada  $Ar - Cl$ .

Mediante una transformación jacobiana el estado asintótico  $\xi_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_{r'}}, j}^{(E)}(R', r', \theta', t)$  puede expresarse como un estado  $\eta_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_{r'}}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t)$  en las coordenadas  $(r, R, \theta)$ , según se ha visto en la Sec. 4.2.1 (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a). Ahora el paquete de ondas  $\Phi(r, R, \theta, t_f)$  se proyecta sobre los estados  $\eta_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_{r'}}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f)$ ,

$$c_j(\epsilon_{k_{R'}}, E) = \langle \eta_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_{r'}}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f) | \Phi(r, R, \theta, t_f) \rangle, \quad (5.15)$$

proporcionando las amplitudes  $c_j(\epsilon_{k_{R'}}, E)$  de fotofragmentación de  $Ar - HCl$  en los distintos estados asintóticos de los productos  $H + Ar + Cl$  para una energía  $E$ . Los

estados asintóticos  $\eta_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_r}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f)$  son muy oscilantes, aumentando el número de oscilaciones con  $E$ . Esto implica que se debe utilizar un *grid* con un gran número de puntos para calcular las cuadraturas de la proyección de la Ec. (5.15). A pesar de que el *grid* utilizado en la propagación del paquete de ondas es denso (véase la Tabla 3.4; García-Vela, 1998), no es suficiente para obtener amplitudes  $c_j(\epsilon_{k_{R'}}, E)$  convergidas para la mayoría de las energías investigadas. La convergencia de los coeficientes  $c_j(\epsilon_{k_{R'}}, E)$  se consigue aumentando el número de puntos del *grid*, para lo cual se ha interpolado el paquete de ondas final siguiendo el procedimiento descrito en la pág. 69 (Juanes-Marcos y García-Vela, 2001). Una pequeña porción del paquete de ondas que para  $t = t_f$  aún no es asintótica en la coordenada de disociación del hidrógeno (un 7 %, correspondiente a  $r < 19.9$  u.a.) ha sido eliminada de la cuadratura de la proyección de la Ec. (5.15). Nótese que el índice  $\epsilon_{k_r}$  se ha omitido en  $c_j(\epsilon_{k_{R'}}, E)$ , ya que está determinado automáticamente por la conservación de la energía [Ec. (5.12)] una vez fijados  $E$  y  $\epsilon_{k_{R'}}$ .

De manera similar a como se hizo en la Sec. 5.2.1, la distribución de energía cinética en la coordenada  $R'$  para una energía  $E$  dada se puede calcular mediante

$$P(\epsilon_{k_{R'}}, E) = \sum_j |c_j(\epsilon_{k_{R'}}, E)|^2. \quad (5.16)$$

Teniendo en cuenta que la energía cinética del fragmento de  $H$  es  $\epsilon_k^H = (m_{Ar} + m_{Cl})/(m_H + m_{Ar} + m_{Cl}) \epsilon_{k_{R'}}$ , la DEC del fragmento de  $H$ ,  $P(\epsilon_k^H, E)$ , se puede obtener fácilmente a partir de  $P(\epsilon_{k_{R'}}, E)$  cambiando la variable  $\epsilon_{k_{R'}}$  por  $\epsilon_k^H$ .

Se han calculado las distribuciones  $P(\epsilon_{k_{R'}}, E)$  asociadas a cuatro energías de excitación diferentes de  $Ar - HCl$  en el intervalo del espectro de absorción. Para cada distribución se calcularon típicamente 70 puntos en el dominio de energía  $\epsilon_{k_{R'}}$ , en un intervalo de 0.85 eV. Para cada energía  $\epsilon_{k_{R'}}$  se ha incluido un número diferente de estados  $j$  en la Ec. (5.16). Dependiendo de los valores de  $E$  y  $\epsilon_{k_{R'}}$ , el número de estados  $j$  varió entre 70 para las energías  $\epsilon_{k_{R'}}$  más altas correspondientes a la energía  $E$  menor, y 220 para las energías  $\epsilon_{k_{R'}}$  más bajas correspondientes a la energía  $E$  mayor. La convergencia en el número de estados  $j$  se comprobó para las distintas energías  $\epsilon_{k_{R'}}$ . El número total de estados degenerados  $\eta_{\epsilon_{k_{R'}}, \epsilon_{k_r}, j}^{(E)}(r, R, \theta, t_f)$  incluidos en cada distribución varió entre unos 9 800 para la  $E$  menor y unos 12 400 para la  $E$  mayor. Se realizó una prueba adicional comprobando que  $P_{total}(E) = P_{FT}(E) + P_{FP}(E)$  (teniendo en cuenta el 7 % de paquete de ondas eliminado de las cuadraturas

de proyección), donde

$$P_{\text{FT}}(E) = \int d\epsilon_{k_{R'}} P(\epsilon_{k_{R'}}, E), \quad (5.17)$$

y  $P_{\text{total}}(E)$  y  $P_{\text{FP}}(E)$  han sido calculados en el Cap. 4 [en dicho capítulo  $P_{\text{FP}}(E)$  se denotó mediante  $P_{\text{Ar-Cl}}(E)$ ; Juanes-Marcos y García-Vela (2000a, 2001)].

### 5.2.3 Cálculos clásicos resueltos en energía

También se han calculado distribuciones clásicas de energía cinética del fragmento de  $H$  para comparar con las distribuciones cuánticas exactas. Las condiciones iniciales correspondientes a distintas energías de excitación de  $\text{Ar} - \text{HCl}$  se seleccionaron a partir de la distribución cuántica asociada con el paquete de ondas inicial, siguiendo el método descrito en la Sec. 4.2.2 (Juanes-Marcos y García-Vela, 2002a). Para todas las energías de excitación la dispersión de energía de las condiciones iniciales fue  $\Delta E = \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5.3 Resultados y discusión: proyección aproximada del paquete

### 5.3.1 Paquete de ondas asintótico

Una vez preparado el paquete de ondas inicial en el estado excitado, se propaga hasta un tiempo final  $t_f = 80 \text{ fs}$ , que en este estudio se considerará el régimen asintótico. Será útil e ilustrativo para la discusión de los resultados mostrar una imagen global de la forma del paquete de ondas asintótico, tanto en el espacio de coordenadas como en el de momentos (o energía cinética). Aunque una visión global del paquete de ondas final ya ha sido objeto de discusión en el Capítulo 3 (Sec. 3.3), creemos conveniente reproducir aquí algunas de las figuras mostradas anteriormente, con una escala y un formato diferentes para mayor claridad de la presente discusión. Con esta intención, la Fig. 5.1 presenta las densidades de probabilidad del paquete de ondas final en las coordenadas  $r$  y  $R$ , y la Fig. 5.2 muestra las correspondientes distribuciones de  $\epsilon_{k_r}$  y  $\epsilon_{k_R}$  (García-Vela, 1998). Las distribuciones  $P(\epsilon_{k_r})$  y  $P(\epsilon_{k_R})$

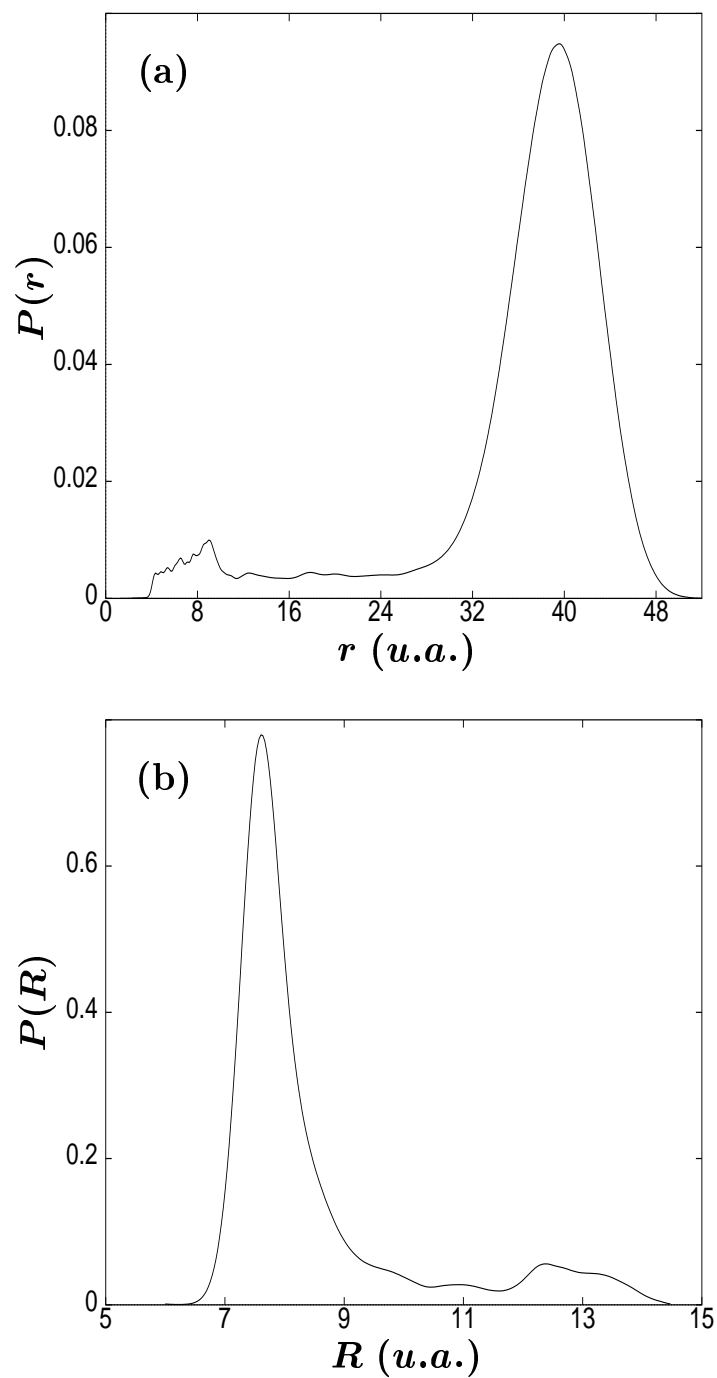


Figura 5.1: Distribuciones de densidad de probabilidad del paquete de ondas asintótico en las coordenadas radiales  $r$  (a) y  $R$  (b).

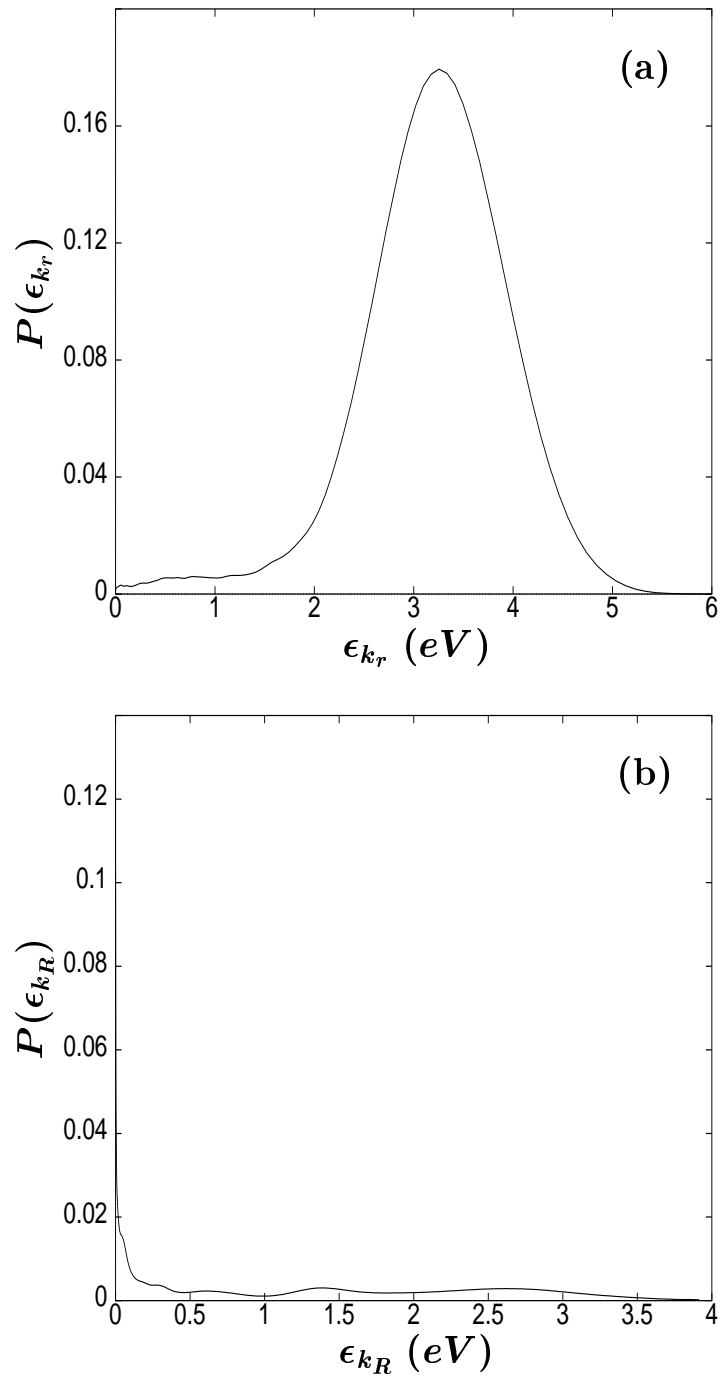


Figura 5.2: Distribuciones de energía cinética del paquete de ondas asintótico en función de las energías cinéticas  $\epsilon_{k_r}$  (a) y  $\epsilon_{k_R}$  (b).



han sido calculadas mediante

$$P(\epsilon_{k_r}) = \int_{R_{in}}^{R_{fin}} dR \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left| \int_{r_{in}}^{r_{fin}} dr (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-ik_r r} \Phi(r, R, \theta, t = t_f) \right|^2, \quad (5.18)$$

$$P(\epsilon_{k_R}) = \int_{r_{in}}^{r_{fin}} dr \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left| \int_{R_{in}}^{R_{fin}} dR (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{-ik_R R} \Phi(r, R, \theta, t = t_f) \right|^2, \quad (5.19)$$

donde  $r_{in}$ ,  $R_{in}$ ,  $r_{fin}$  y  $R_{fin}$  definen los límites radiales de nuestro *grid*.

Nótese que las distribuciones de las Ecs. (5.18) y (5.19) están normalizadas en el dominio de momentos, pero no en el dominio de energía cinética, que es el que se muestra en la Fig. 5.2. La escala de energía cinética se utiliza porque es más intuitiva y conveniente que la de momentos. La normalización de  $P(\epsilon_{k_r})$  y  $P(\epsilon_{k_R})$  en el dominio de energía se consigue multiplicándolas por los factores  $\mu_r/(\hbar|k_r|)$  y  $\mu_R/(\hbar|k_R|)$ , respectivamente. Estos factores no han sido incluidos en  $P(\epsilon_{k_r})$  y  $P(\epsilon_{k_R})$  para evitar singularidades derivadas del hecho de que las distribuciones tienen intensidad no nula en las regiones alrededor de  $k_r = 0$  y  $k_R = 0$ . En realidad, en  $t = t_f$  aproximadamente un 5 % del paquete de ondas permanece aún en la región de interacción, lo que hace que la cola a energías bajas de  $P(\epsilon_{k_r})$  no decaiga a cero completamente.

### 5.3.2 Partición del paquete de ondas asintótico

Como se ha discutido en la Sec. 5.2.1, antes de la proyección de las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$  hay que definir el paquete de ondas  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t = t_f)$ . Una definición aproximada de  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  consiste en

$$\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f) = \begin{cases} \Phi(r, R, \theta, t_f), & \text{si } r \geq r^*, R \geq R^*, \\ 0, & \text{en caso contrario,} \end{cases} \quad (5.20)$$

donde  $r^*$  y  $R^*$  son distancias suficientemente grandes como para considerar que el sistema está disociado en tres fragmentos. El problema ahora radica en fijar de manera fiable los límites  $r^*$  y  $R^*$ . El valor de  $r^*$  se puede determinar fácilmente inspeccionando el paquete de ondas en la coordenada  $r$  [Fig. 5.1(a)]. En este caso la condición mínima que debe cumplirse es excluir la parte del paquete de ondas ( $\sim 5\%$ ) que aún no es asintótica. Fijar el límite  $R^*$  por simple inspección del paquete de ondas es más complicado, ya que la distribución de la Fig. 5.1(b) no manifiesta una separación clara entre los dos canales de fragmentación. No obstante, existe un

criterio adicional basado en la física del proceso de fotodisociación, que puede ayudar a definir  $R^*$  con mayor precisión. Este criterio consiste en analizar el paquete de ondas asintótico en el dominio de la energía cinética  $\epsilon_{k_R}$  [Fig. 5.2(b)], además de en la coordenada  $R$ . El canal de fragmentación que estamos estudiando implica la ruptura del enlace  $Ar - Cl$ , lo que significa que se transfiere una cierta cantidad de energía a este modo (representado aproximadamente por la coordenada de Jacobi  $R$ ). Por una parte, la energía de disociación de  $Ar - Cl$  es  $\simeq 100 \text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte,  $Ar - Cl$  no sólo puede ser producido en estados vibro-rotacionales  $(v, j)$  ligados (por debajo del límite de disociación), sino también en estados cuasiligados, el más alto de los cuales está unos  $100 \text{ cm}^{-1}$  por encima del límite de disociación de  $Ar - Cl$  (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a,b). Por lo tanto, las componentes del paquete de ondas con  $\epsilon_{k_R} > 200 \text{ cm}^{-1}$  (en realidad con  $\epsilon_{k_R} > 100 \text{ cm}^{-1}$ , aunque se ha aumentado este límite a  $200 \text{ cm}^{-1}$  por seguridad) pueden asignarse sin ambigüedad al canal de FT. Ahora, para un valor de  $r^*$  previamente fijado, se puede variar el límite  $R^*$  (desde distancias grandes a distancias menores), y calcular las distribuciones  $P^*(\epsilon_{k_R})$  correspondientes. En lo siguiente, mediante  $P^*(\epsilon_{k_R})$  denotaremos distribuciones calculadas con  $r^* > r_{in}$  y/o  $R^* > R_{in}$ . Cuando la intensidad no nula de  $P^*(\epsilon_{k_R})$  se aproxima al anterior límite  $\epsilon_{k_R} = 200 \text{ cm}^{-1}$  [de tal manera que  $P^*(\epsilon_{k_R})$  sólo tenga intensidad no nula para  $\epsilon_{k_R} > 200 \text{ cm}^{-1}$ ], se puede fijar un valor de  $R^*$  para el cual  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  [Ec. (5.20)] solamente contiene componentes del canal de FT. Este procedimiento, aunque aproximado, creemos que es más preciso que simplemente elegir una distancia  $R^*$  arbitraria.

El panel superior de la Fig. 5.3 ilustra el procedimiento anterior para definir  $R^*$ . Las cuatro distribuciones  $P(\epsilon_{k_R})$  mostradas han sido calculadas para  $r^* = r_{in} = 1.3 \text{ u.a.}$ , es decir, incluyendo todo el paquete de ondas en la coordenada  $r$ . Más adelante se verá que la inclusión de las componentes no asintóticas del paquete de ondas no afecta a la definición de  $R^*$ . La curva continua es la distribución  $P(\epsilon_{k_R})$  total [la misma que la de la Fig. 5.2(b)], correspondiente a  $R^* = R_{in} = 6.0 \text{ u.a.}$  Las otras distribuciones han sido calculadas para tres distancias  $R^*$  diferentes,  $R^* = 10.6 \text{ u.a.}$ ,  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$ , y  $R^* = 10.1 \text{ u.a.}$  Las cuatro distribuciones son idénticas para  $\epsilon_{k_R} > 1 \text{ eV}$ , lo que significa que estas componentes de energía están contenidas en los tres límites  $R^*$ . Las diferencias aparecen en el intervalo  $\epsilon_{k_R} < 1 \text{ eV}$ , donde las distribuciones  $P^*(\epsilon_{k_R})$  desarrollan más intensidad al disminuir  $R^*$ . Las tres

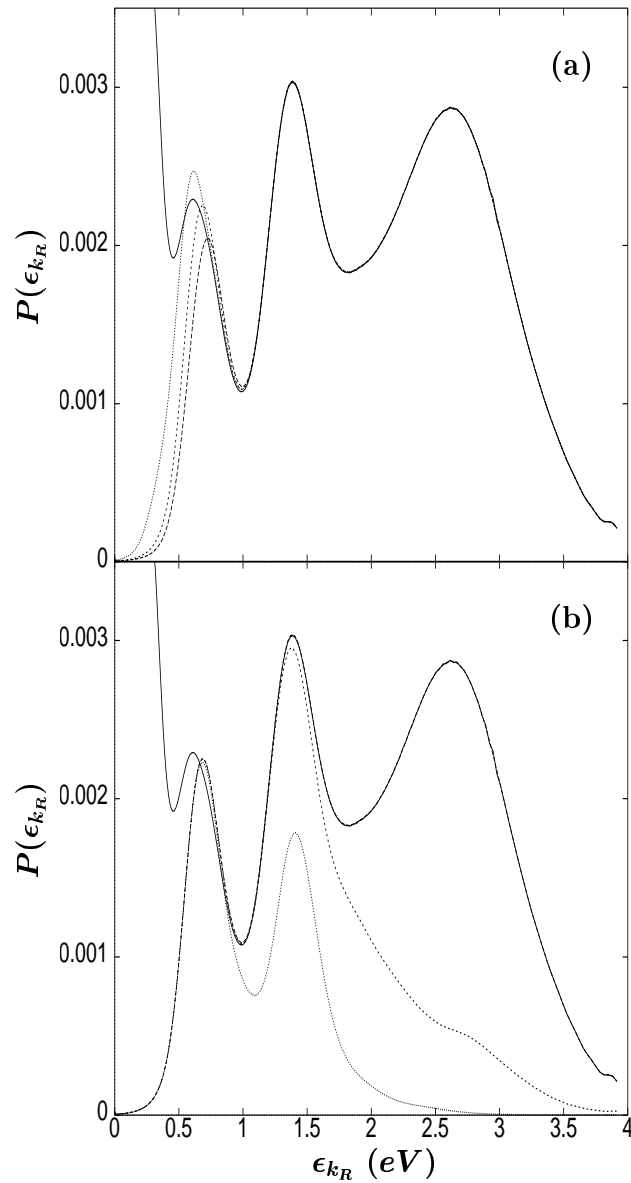


Figura 5.3: Distribuciones de energía cinética del paquete de ondas  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  definido por la Ec. (5.20) en función de  $\epsilon_{kR}$ , para distintos límites  $r^*$  y  $R^*$ . (a) En todos los casos  $r^* = r_{in} = 1.3 \text{ u.a.}$ , y  $R^* = R_{in} = 6.0 \text{ u.a.}$  (línea continua),  $R^* = 10.6 \text{ u.a.}$  (línea discontinua larga),  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$  (línea discontinua corta), y  $R^* = 10.1 \text{ u.a.}$  (línea de puntos). (b)  $R^* = R_{in}$  y  $r^* = r_{in}$  (línea continua); para todos los casos restantes  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$ , y  $r^* = r_{in}$  (línea discontinua larga),  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$  (línea discontinua corta), y  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$  (línea de puntos). Para más detalles véase el texto.

distribuciones con  $R^* \geq 10.1$  *u.a.* están contenidas completamente en el intervalo  $\epsilon_{k_R} > 200$   $cm^{-1}$ , de manera que el valor  $R^* = 10.1$  *u.a.* se podría aceptar como límite inferior de  $R^*$ .

Lo curioso de la Fig. 5.3(a) es que, al disminuir  $R^*$ , se observa en ciertas energías que la intensidad de  $P^*(\epsilon_{k_R})$  es mayor que la de la distribución total  $P(\epsilon_{k_R})$ . Ésta es una intensidad espuria debida a la inclusión parcial de componentes de FP en  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  al disminuir  $R^*$ . En efecto, los estados  $(v, j)$  de  $Ar - Cl$  muy excitados tienen una cola que se extiende considerablemente en  $R$ . Cuando  $R^*$  disminuye parte de esta cola contribuye a las distribuciones  $P^*(\epsilon_{k_R})$  calculadas, haciendo que en ciertas energías su intensidad sea artificialmente mayor que la de la distribución total. Cuando se incluye todo el intervalo de  $R$  del paquete de ondas asintótico en el cálculo de  $P(\epsilon_{k_R})$ , la interferencia reduce la intensidad hasta el valor de la distribución de la curva continua. La aparición de la intensidad espuria refleja que entramos en la región de  $R$  donde el solapamiento entre las componentes de FP y FT empieza a ser apreciable, aunque el solapamiento en el dominio de energía sea nulo. Desgraciadamente es difícil controlar la cantidad de intensidad espuria introducida cuando el límite  $R^*$  es menor que 10.4 *u.a.* Por tanto se ha adoptado un criterio conservador, y se ha elegido el límite  $R^* = 10.4$  *u.a.* para definir el paquete de ondas  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  de la Ec. (5.20). Con este límite  $R^*$  el paquete de ondas definido está esencialmente libre de contribuciones de componentes del canal de FP (incluso con el límite  $R^* = 10.1$  *u.a.* estas contribuciones son muy pequeñas). Nótese que esta elección de  $R^*$  implica que las componentes de FT asociadas a energías  $\epsilon_{k_R}$  bajas no están incluidas en  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$ . Estas componentes de FT corresponden a la región de energía cinética alta del fragmento de  $H$ , es decir, fragmentación total del agregado debida a disociación directa o prácticamente directa de  $H$ . Por lo tanto la presente definición (aproximada) de  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  sólo contiene componentes de FT resultantes del mecanismo de disociación indirecta (Juanes-Marcos y García-Vela, 1999), que da lugar a átomos de  $H$  extensamente enfriados tras una o más colisiones con  $Ar$  y  $Cl$ . Así pues, en el resto de la Sec. 5.3 solamente se analizará este tipo de fragmentación total de  $Ar - HCl$ , por lo que todas las etiquetas ‘FT’ utilizadas denotarán en realidad fragmentación total debida a disociación indirecta del hidrógeno, a menos que se especifique lo contrario.

Una vez fijado  $R^*$ , pasamos ahora a definir el otro límite,  $r^*$ . En el panel inferior

de la Fig. 5.3 se presenta un análisis similar al del panel superior. La curva continua nuevamente corresponde a la distribución  $P(\epsilon_{k_R})$  total (la misma que la del panel superior). Las tres distribuciones  $P^*(\epsilon_{k_R})$  restantes han sido calculadas en todos los casos para el límite  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$  elegido anteriormente, y distintos valores de  $r^*$ :  $r^* = r_{in}$ ,  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$ , y  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$  La distribución correspondiente a  $r^* = r_{in}$  y  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$  ya se ha mostrado en el panel superior, pero se repite aquí junto con la distribución total para facilitar la comparación.

El comportamiento de las distribuciones  $P^*(\epsilon_{k_R})$  al aumentar  $r^*$  es justo el opuesto al encontrado cuando  $R^*$  disminuye. Las tres distribuciones  $P^*(\epsilon_{k_R})$  coinciden en la región  $\epsilon_{k_R} \leq 0.9 \text{ eV}$ , y difieren a energías superiores. Es interesante notar que incluir una cantidad mayor de paquete de ondas  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  en la coordenada  $r$  (es decir, disminuyendo  $r^*$ ) produce el efecto de aumentar la intensidad de la distribución  $P^*(\epsilon_{k_R})$  a energías  $\epsilon_{k_R}$  altas. En el límite  $r^* = r_{in}$  la intensidad de  $P^*(\epsilon_{k_R})$  a energías altas coincide con la de la distribución total. Esto significa que las componentes del paquete de ondas correspondientes a distancias  $r$  pequeñas, o sea, las componentes que todavía permanecen en la región de interacción, contribuyen al canal de FT debido a disociación indirecta. Este resultado era esperable, ya que las componentes no asintóticas están asociadas a las resonancias de vida más larga en las que el hidrógeno sufre varias colisiones con los átomos pesados. Las colisiones causan el retraso de estas componentes en abandonar la región de interacción, y la energía transferida al modo  $R$  se refleja en la intensidad de  $P(\epsilon_{k_R})$  a energías altas. Como se ha indicado anteriormente, incluir o no las componentes no asintóticas no afecta a la definición de  $R^*$  en nuestro procedimiento, pues ésta sólo depende del comportamiento de las distribuciones  $P^*(\epsilon_{k_R})$  a energías bajas.

Los dos límites  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$  y  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$  excluyen las componentes no asintóticas. El límite  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$  da lugar a un paquete de ondas  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  algo más asintótico, mientras que con el otro límite se incluye una mayor cantidad de componentes de FT en  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$ . Así pues, se ha decidido realizar cálculos utilizando ambos límites  $r^*$ , junto con  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$

Fijando los límites  $r^*$  y  $R^*$  el paquete de ondas  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  queda definido por la Ec. (5.20). La integración del módulo al cuadrado de este paquete de ondas en el espacio de coordenadas [o equivalentemente, de la correspondiente distribución  $P^*(\epsilon_{k_R})$  en el dominio de  $\epsilon_{k_R}$ ] proporciona la probabilidad total de fragmentación

de  $Ar - HCl$  en  $H + Ar + Cl$  debida a disociación indirecta. Las probabilidades calculadas son 4.9 % y 8.1 % para los dos límites  $r^* = 19.9 u.a.$  y  $r^* = 11.6 u.a.$ , respectivamente (y  $R^* = 10.4 u.a.$ ). Esta probabilidad aumenta hasta el 12.5 % cuando  $r^*$  se extiende a  $r^* = r_{in}$ , y se incluyen las componentes no asintóticas (o incluso hasta un 13.4 % obtenido con los límites  $r^* = r_{in}$ ,  $R^* = 10.1 u.a.$ ). Los presentes resultados predicen por tanto una probabilidad de  $\simeq 13$  % para el mecanismo de disociación indirecta (Juanes-Marcos y García-Vela, 1999). Dicha probabilidad, aunque menor que la del mecanismo de disociación directa ( $\simeq 87$  %), dista mucho de ser despreciable. Este resultado insta a realizar un análisis más detallado de cómo se distribuye y comporta esta probabilidad para distintas energías de excitación inicial del agregado  $Ar - HCl$ , lo cual es el objeto del resto de esta sección.

Antes de continuar conviene aclarar el siguiente punto. Uno se puede preguntar cuál es el sentido de realizar un tratamiento aproximado de la proyección de las componentes de FT del paquete de ondas, como el descrito y aplicado en las Secs. 5.2.1 y 5.3, cuando posteriormente se realiza un tratamiento riguroso de dicha proyección (Sec. 5.2.2). Una respuesta a esta pregunta es que el tratamiento aproximado fue una primera aproximación, computacionalmente asequible (en comparación con el tratamiento riguroso), al problema de calcular distribuciones de FT resueltas en energía. Posteriormente en el tiempo se abordó el tratamiento riguroso, mucho más exigente computacionalmente, con la finalidad principal de incorporar en las distribuciones de FT calculadas las componentes asociadas a las energías  $\epsilon_k^H$  más altas (de disociación directa de  $H$ ), excluidas en el tratamiento aproximado.

Además de su menor coste computacional, el tratamiento aproximado, y concretamente la partición del paquete de ondas descrita en la Sec. 5.3.2, tiene una importante motivación adicional. Dicha motivación consiste en que esta partición del paquete de ondas permite investigar (aunque de forma aproximada) la fragmentación total de  $Ar - HCl$  debida específicamente al mecanismo de disociación indirecta del hidrógeno. Esto posibilita el calcular porcentajes de FT por disociación indirecta, como los ya presentados un poco más arriba, y obtener distribuciones de estados asociadas, resueltas y no resueltas en energía, como las discutidas a continuación en el resto de la Sec. 5.3. Como ya se ha dicho, el tratamiento de la Sec. 5.2.2 permite una separación rigurosa de las componentes de FT y FP del paquete de ondas, ya

que los correspondientes estados asintóticos de estos dos canales sobre los que se proyecta el paquete de ondas están bien identificados en las coordenadas  $(R', r', \theta')$ . Conviene tener en cuenta, sin embargo, que incluso con el tratamiento exacto de la proyección, las componentes de FT debidas a disociación directa y a disociación indirecta no se pueden separar de forma rigurosa, puesto que no se pueden identificar sus estados asintóticos asociados sin ambigüedad. Por tanto, separar estos dos tipos de componentes de FT del paquete de ondas implicaría una partición de dicho paquete y un análisis aproximado en las coordenadas  $(R', r', \theta')$ , similar al realizado en la representación  $(r, R, \theta)$  en esta sección (con la ventaja de que las componentes de FP ya estarían separadas en el tratamiento riguroso). Ya que la separación de las componentes de FT por disociación directa e indirecta va a ser aproximada en cualquier caso, separarlas utilizando el tratamiento aproximado presenta la gran ventaja de un mucho menor coste computacional. Esto posibilita una mayor flexibilidad en el análisis de la FT por disociación indirecta. Por ejemplo, al ser la proyección del paquete de ondas más asequible, permite calcular distribuciones resueltas en energía para un mayor número de energías de excitación de  $Ar - HCl$  en el intervalo de su espectro de absorción, proporcionando un muestreo más fino de estas distribuciones en función de  $E$ .

### 5.3.3 Distribuciones de energía cinética no resueltas en energía

La distribución  $P(\epsilon_{k_r})$  de la Fig. 5.2(a) ha sido la magnitud central en anteriores cálculos cuánticos exactos sobre la fotodisociación de agregados  $Ar - HX$  (Schröder *et al.*, 1995a; García-Vela, 1998; Monnerville y Pouilly, 1998). Hasta ahora, esta distribución ha sido calculada para todo el paquete de ondas  $\Phi(r, R, \theta, t = t_f)$ , como en la Ec. (5.18). Ahora parece interesante investigar el comportamiento de la distribución  $P(\epsilon_{k_r})$  asociada con el paquete de ondas  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t = t_f)$ ,

$$P(\epsilon_{k_r}) = \int_{R^*}^{R^{fin}} dR \int_0^\pi d\theta \sin \theta \left| \int_{r^*}^{r^{fin}} dr \left( \frac{\mu_r}{2\pi \hbar^2 k_r} \right)^{1/2} e^{-ik_r r} \Phi_{FT}(r, R, \theta, t = t_f) \right|^2, \quad (5.21)$$

o equivalentemente,

$$P(\epsilon_{k_r}) = \int P(\epsilon_{k_r}, E) dE, \quad (5.22)$$

donde  $P(\epsilon_{k_r}, E)$  se ha definido en la Ec. (5.8). Las curvas discontinuas de las Figs. 5.4(a) y (b) muestran las distribuciones  $P(\epsilon_{k_r})$  correspondientes a  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$  y  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$ , respectivamente (en ambos casos  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$ ). Para comparar se presentan las distribuciones  $P(\epsilon_{k_r})$  correspondientes a los mismos límites  $r^*$ , pero con  $R^* = R_{in}$  (curvas continuas). Estas últimas distribuciones también incluyen toda la intensidad asociada con el mecanismo de disociación directa, que da lugar tanto a fragmentación total como a fragmentación parcial de  $Ar - HCl$ , y en lo siguiente nos referiremos a ellas como “distribuciones totales”. Nótese que las distribuciones de la Fig. 5.4 están normalizadas correctamente en el dominio de  $\epsilon_{k_r}$ , ya que el factor  $(\mu_r/\hbar k_r)^{1/2}$  que normaliza la onda plana en el dominio de energía, ha sido incluido en las Ecs. (5.21) y (5.22). Como consecuencia, la escala de  $P(\epsilon_{k_r})$  es diferente en las Figs. 5.2(a) y 5.4.

La característica más notable de las distribuciones de FT de la Fig. 5.4 es que su intensidad se concentra principalmente a energías cinéticas bajas, mientras que las distribuciones totales se extienden sobre todo el intervalo de energía. En la Fig. 5.4(b), la cola a energías bajas de la distribución total ( $\epsilon_{k_r} < 1.5 \text{ eV}$ ) pertenece exclusivamente a la distribución de FT. En las distribuciones de FT se encuentra una estructura difusa, aunque bastante clara. Esta estructura también aparece en la región de energía de  $P(\epsilon_{k_r})$  donde las componentes de FT son dominantes [ $\epsilon_{k_r} < 1.8 \text{ eV}$  en las Figs. 5.4(b) y 5.2(a)]. Como era de esperar, a energías más altas la estructura está completamente enmascarada en la distribución total por la intensidad mucho mayor (y sin estructura) debida al mecanismo de disociación directa.

El hecho de que la intensidad de las distribuciones de FT aparezca a energías relativamente bajas se puede explicar como sigue. Para una determinada energía de excitación  $E$  de  $Ar - HCl$ , la mayor parte de la energía se deposita inicialmente en el modo  $r$  (el enlace  $H - Cl$ ), en forma de energía potencial. Al alejarse el hidrógeno del átomo de cloro, la energía potencial se transforma en energía cinética  $\epsilon_{k_r}$  que, debido a la pequeña relación de masas  $H/Cl$ , corresponde principalmente al fragmento de  $H$ . Las colisiones del hidrógeno con los átomos pesados rompen el agregado en tres fragmentos, y parte de la energía  $\epsilon_{k_r}$  inicial se transfiere al modo  $R$ , transformándose en energía cinética  $\epsilon_{k_R}$ . Es evidente, por tanto, que la energía  $\epsilon_{k_r}$  final debe ser menor que la inicial. La cantidad de energía transferida dependerá del



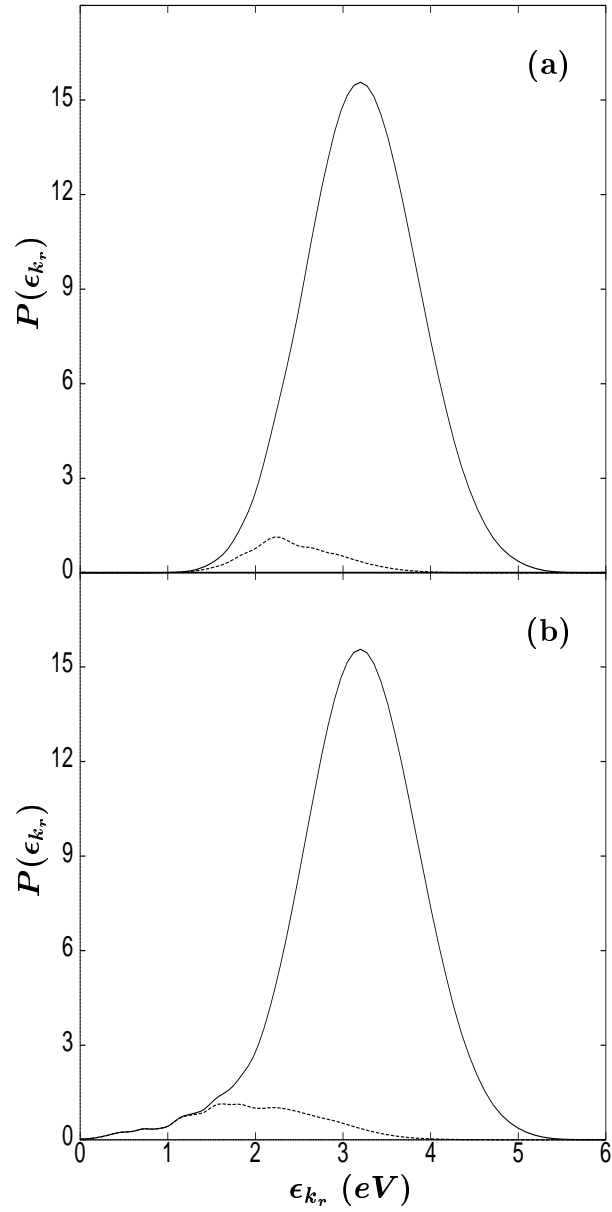


Figura 5.4: Distribuciones de energía cinética del paquete de ondas asintótico en función de  $\epsilon_{k_r}$ , para distintos límites  $r^*$  y  $R^*$ . En ambos paneles  $R^* = R_{in}$  para la línea continua y  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$  para la línea discontinua. En el panel (a)  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$  y en el (b)  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$

número de colisiones y de la manera en que se producen las colisiones (es decir, si las colisiones son frontales, lo que maximiza la transferencia de energía, o no). Según el espectro de absorción (véase la Fig. 5.5), la máxima energía  $\epsilon_{k_r}$  poblada inicialmente es  $\approx 5.5 \text{ eV}$  (suponiendo que inicialmente  $\epsilon_{k_r} \simeq E$ ), mientras que la cola de las distribuciones finales de FT llega hasta  $\epsilon_{k_r} \approx 4.0 \text{ eV}$ . Hay una diferencia de al menos  $1.5 \text{ eV}$ , que en principio puede considerarse grande teniendo en cuenta las pequeñas relaciones de masas  $H/Cl$  y  $H/Ar$ . Existen dos posibles escenarios consecuentes con las distribuciones de FT de la Fig. 5.4: una pequeña transferencia de energía debida a pocas colisiones probablemente no frontales, o una extensa transferencia de energía causada por varias colisiones probablemente frontales. La primera posibilidad implicaría que el espectro de resonancias no se extiende más allá de  $\simeq 4.0 \text{ eV}$ , lo que explicaría la ausencia de intensidad en las distribuciones de FT a energías altas. Como se verá más adelante, no es éste el caso, y el espectro de resonancias se extiende sobre todo el intervalo de energías del espectro de absorción. Por lo tanto, un mecanismo de fragmentación que implica varias colisiones (probablemente frontales o casi frontales) parece explicar el desplazamiento de las distribuciones de FT hacia energías cinéticas menores. Esta explicación también está de acuerdo con la amplia transferencia de energía al modo  $R$  mostrada por la distribución  $P(\epsilon_{k_R})$  de la Fig. 5.2(b).

Es de esperar que las resonancias de alta energía sean de vida más corta que las de baja energía. Así, las resonancias de baja energía estarían asociadas a las componentes del paquete de ondas que más tardan en alcanzar la región asintótica. Esto está de acuerdo con el hecho de que la intensidad de la distribución de FT aumenta a energías bajas cuando el límite  $r^*$  disminuye de  $19.9 \text{ u.a.}$  a  $11.6 \text{ u.a.}$  [Fig. 5.4(b)]. Eso indica que las componentes adicionales que se incorporan a la distribución de FT cuando  $r^*$  disminuye están asociadas a resonancias de baja energía.

Las distribuciones de la Fig. 5.4(a) muestran un resultado interesante. La distribución total  $P(\epsilon_{k_r})$  carece de estructura y no manifiesta cola alguna a energías bajas. Esta distribución es similar a la obtenida por Schröder *et al.* (1995a) utilizando superficies de potencial para  $Ar - HCl$  ligeramente diferentes, tanto en el estado fundamental como en el excitado. Una distribución similar se ha obtenido también para la fotólisis de  $Ar - HBr$  (Monnerville y Pouilly, 1998). De la ausencia de estructura y cola a energías bajas en  $P(\epsilon_{k_r})$ , los autores de dichos trabajos de-

dujeron que el proceso de fotodisociación estaba totalmente dominado por la rápida disociación directa del átomo ligero. Sin embargo, la Fig. 5.4(a) demuestra que la distribución total contiene una cantidad apreciable de intensidad asociada a fragmentación del agregado mediante resonancias [el 4.9 % del proceso total y el 5.3 % de la distribución total  $P(\epsilon_{k_r})$  de la Fig. 5.4(a)]. La consecuencia es que cuando dos mecanismos de fotodisociación contribuyen a la distribución total  $P(\epsilon_{k_r})$ , y uno de ellos es altamente dominante, esta distribución resulta poco representativa del mecanismo menos intenso. De hecho estamos en la misma situación que con el espectro de absorción, cuyo perfil es bastante parecido al de la distribución total de la Fig. 5.4(a). Por tanto, para extraer la información relativa al mecanismo menos intenso, o incluso para descartar que existe, se deben investigar magnitudes más resueltas y sensibles a dicho mecanismo.

### 5.3.4 Distribuciones de energía total

A continuación se analizará el comportamiento de la distribución de probabilidad como función de la energía total  $E$  del agregado  $Ar - HCl$ . Desde el punto de vista experimental, esta distribución es más interesante que las de la Fig. 5.4, ya que la energía total a la que se excita inicialmente el agregado está relacionada directamente con la longitud de onda de excitación  $\lambda$  utilizada en el experimento. En la Fig. 5.5(a) se muestran tres distribuciones  $P(E)$ . La curva continua es la probabilidad total de fragmentación del agregado, debida tanto a disociación directa como indirecta. Esta distribución  $P_{total}(E)$  ha sido calculada según la Ec. (4.17), y es la misma que la de la Fig. 4.3. Las otras dos distribuciones  $P_{FT}(E)$  de la Fig. 5.5(a) se calculan mediante la Ec. (5.10), para los límites  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$  y  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$  (y  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$  en ambos casos).

Las dos distribuciones  $P_{FT}(E)$  se extienden esencialmente sobre el mismo intervalo de energías que la distribución total  $P_{total}(E)$ . Este resultado indica que la fragmentación total del agregado tiene lugar en todo el intervalo de energía cubierto por el espectro de absorción, lo que significa que el espectro de resonancias también se distribuye por todo el intervalo de energía, como se ha señalado anteriormente. La tendencia encontrada al disminuir el límite  $r^*$  es fundamentalmente un aumento de la intensidad de las distribuciones  $P_{FT}(E)$  a energías totales bajas. Este compor-

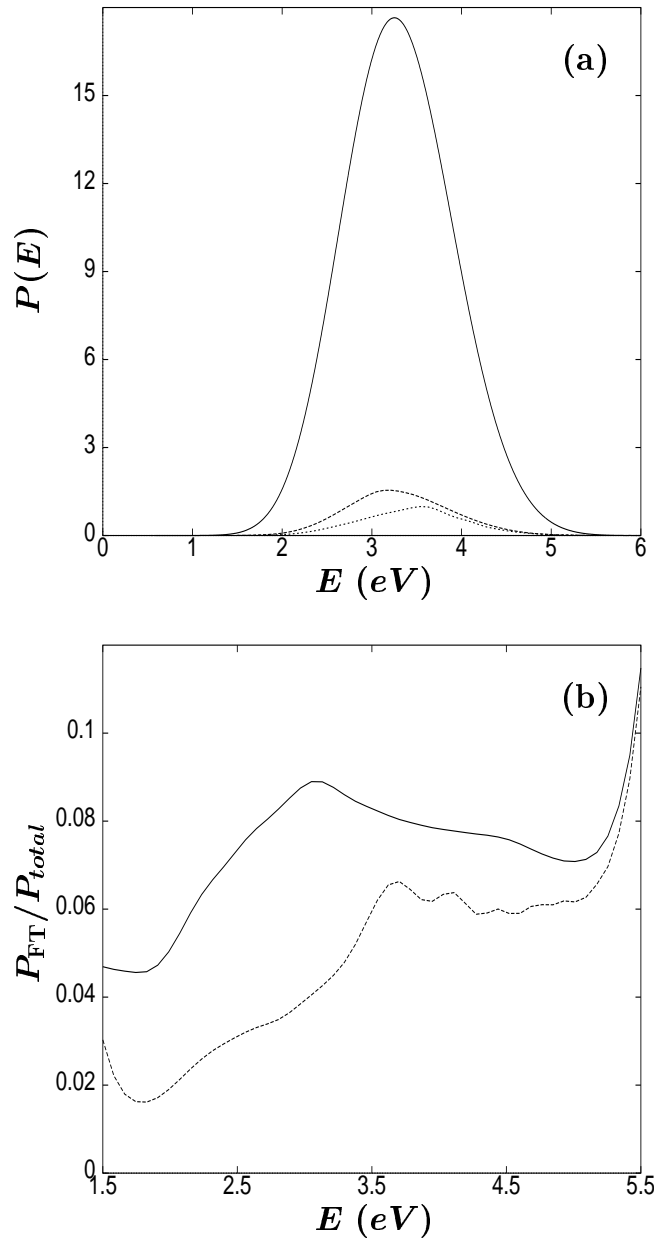


Figura 5.5: (a) Distribuciones de probabilidad en función de la energía total del agregado para distintos límites  $r^*$  y  $R^*$ . La línea continua corresponde a la distribución de probabilidad total. Para las otras curvas  $R^* = 10.4$  u.a. en ambos casos, y  $r^* = 11.6$  u.a. (línea discontinua), y  $r^* = 19.9$  u.a. (línea de puntos). La energía  $E = 0$  corresponde a tres átomos separados. (b) Relación entre las distribuciones  $P_{FT}(E)$  para los límites  $r^*$  anteriores y la distribución  $P_{total}(E)$ :  $r^* = 11.6$  u.a. (línea continua), y  $r^* = 19.9$  u.a. (línea discontinua).

tamiento es similar al encontrado en las distribuciones de la Fig. 5.4. Mientras que la distribución  $P_{FT}(E)$  para  $r^* = 19.9$  *u.a.* contiene principalmente componentes asociadas a resonancias de energía media y alta, cuando  $r^*$  disminuye se incluyen resonancias de menor energía en  $P_{FT}(E)$ .

La magnitud  $P_{FT}(E)/P_{total}(E)$  proporciona información sobre el comportamiento del porcentaje de fragmentación total debida a disociación indirecta de  $H$  con la energía de excitación del agregado. En la Figura 5.5(b) se muestran las curvas  $P_{FT}(E)/P_{total}(E)$  correspondientes a las dos distribuciones de FT de la Fig. 5.5(a). En los dos casos se obtiene un comportamiento variable con  $E$ , lo que indica que existen regiones de energía donde el mecanismo de disociación indirecta es más intenso. Previsiblemente, estas regiones se corresponden con las resonancias que más contribuyen al mecanismo de disociación indirecta en cada caso. Cuanto más deprimida se disocian las componentes incluidas en  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$  (es decir, cuando  $r^*$  aumenta), más alta es la posición de energía de las resonancias que contribuyen a la fragmentación total del agregado.

### 5.3.5 Distribuciones de energía cinética del fragmento de $H$ resueltas en energía

Todas las magnitudes discutidas hasta ahora proporcionan valiosa información acerca de la fragmentación del agregado que resulta de la disociación indirecta, pero de hecho lo que se mide en un experimento resuelto en energía es el espectro de TDV del fragmento de  $H$  (Jaques *et al.*, 1993; Segall *et al.*, 1993; García-Vela *et al.*, 1994). La distribución teórica correspondiente a este observable es  $P(\epsilon_k^H, E)$ . La Figura 5.6 muestra las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$  asociadas a seis energías totales diferentes, en el intervalo cubierto por el espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . Para cada energía  $E$  se han calculado dos distribuciones, una con  $r^* = 19.9$  *u.a.* (curvas continuas), y la otra con  $r^* = 11.6$  *u.a.* (curvas discontinuas). Antes de analizar las distribuciones, conviene comentar una cuestión técnica. Se ha encontrado que todas las distribuciones presentan muy poca intensidad en la región de energías  $\epsilon_k^H$  (o  $\epsilon_{k_r}$ ) altas, que corresponde a la región de valores bajos de  $\epsilon_{k_R}$ . La ausencia de intensidad en esta región de energía se debe a la exclusión de las componentes de FT asociadas al mecanismo de disociación directa en la definición de  $\Phi_{FT}(r, R, \theta, t_f)$ . Por lo tanto,

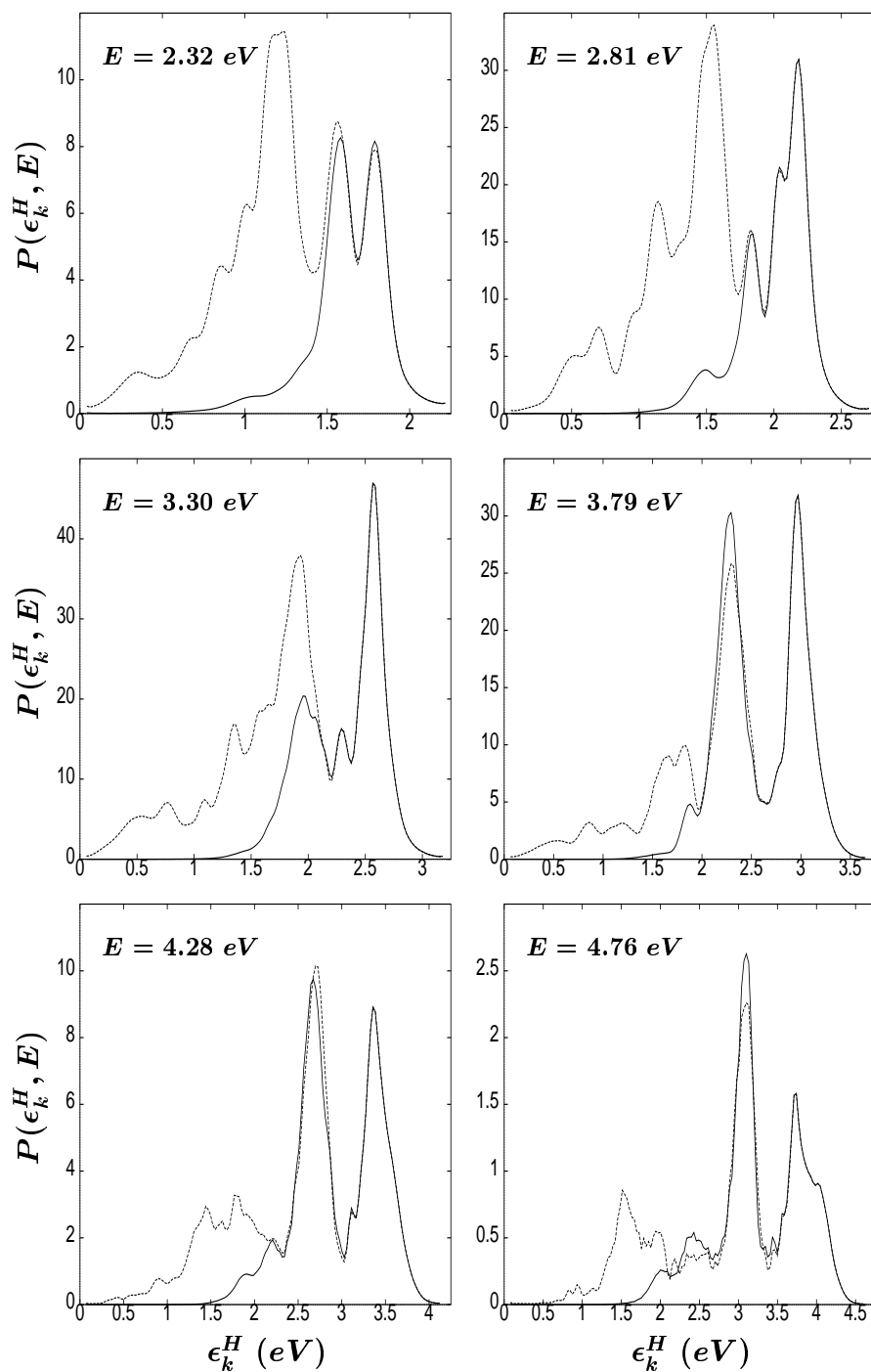


Figura 5.6: Distribuciones de energía cinética del fragmento de hidrógeno para excitación inicial a seis energías totales diferentes de  $Ar - HCl$ . Para cada energía la línea continua corresponde al límite  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$ , mientras que para la línea discontinua  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$  (en ambos casos  $R^* = 10.4 \text{ u.a.}$ ).

en los presentes cálculos no es posible explorar dicha región de las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$ . La diferencia fundamental entre las distribuciones calculadas con  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$ , y las obtenidas con  $r^* = 19.9 \text{ u.a.}$ , es que las primeras desarrollan más intensidad a energías cinéticas bajas, como era de esperar. Las dos distribuciones prácticamente coinciden en la región de energías  $\epsilon_k^H$  altas. También se encuentra que la intensidad adicional de la distribución con  $r^* = 11.6 \text{ u.a.}$  disminuye al aumentar la energía total.

La principal característica manifestada por todas las distribuciones es una estructura pronunciada de picos. Dicha estructura está asociada a las resonancias en las que el hidrógeno queda temporalmente atrapado, antes de disociarse. La estructura de resonancias se manifiesta a lo largo de todo el intervalo de energía poblado en el espectro de absorción, lo que confirma el resultado previo de la Fig. 5.5. Sin embargo, cuando las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$  [o las correspondientes  $P(\epsilon_{k_r}, E)$ ] se integran sobre la energía total  $E$ , la mayor parte de la estructura resonante desaparece, y sólo sobrevive la estructura difusa y muy débil de las distribuciones  $P(\epsilon_{k_r})$  de la Fig. 5.4 (líneas discontinuas). El amplio solapamiento entre los picos de cada distribución  $P(\epsilon_k^H, E)$  indica que la estructura del espectro de resonancias se caracteriza por solapamiento entre estados resonantes adyacentes. El solapamiento entre resonancias se manifiesta en todo el intervalo de energías totales considerado. Dicho solapamiento entre las resonancias del estado excitado de  $Ar - HCl$  también ha sido encontrado en cálculos de los estados resonantes utilizando un método de coordenadas complejas independiente del tiempo (Narevicius y Moiseyev, 1998a,b). La estructura de picos que se solapan entre sí dificulta la asignación de cada pico a una única resonancia. De hecho, algunos picos puede que estén asociados a una sola resonancia, mientras que otros picos puede que correspondan a más de una resonancia, más fuertemente solapadas. Se encuentra una tendencia creciente de la anchura de los picos al aumentar la energía del pico. Esta tendencia se aprecia más claramente en la anchura de los picos más intensos (y mejor resueltos) que aparecen a energías cinéticas altas en cada distribución, para energías totales crecientes. Este comportamiento revela un espectro de resonancias que son más anchas y de vida más corta al aumentar su energía.

Las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$  reflejan una extensa transferencia de energía entre el hidrógeno y los átomos pesados. En efecto, el fragmento ligero se enfría hasta

alcanzar energías cinéticas muy bajas o incluso próximas a cero, lo que implica mayores cantidades de energía transferida al aumentar la energía total excitada. En un régimen de resonancias que se solapan, la excitación de una energía concreta del agregado puede poblar más de una resonancia. Si el hidrógeno se disociara tras una única colisión con el átomo de  $Ar$ , sería esperable que la correspondiente distribución  $P(\epsilon_k^H, E)$  presentara el mismo número de picos (solapados entre sí) que de resonancias inicialmente pobladas. Dicha distribución estaría bastante localizada en un intervalo relativamente reducido de energías cinéticas altas. Por lo tanto, la amplia extensión de las distribuciones de la Fig. 5.6 parece ser la consecuencia de varias colisiones entre  $H$  y los átomos pesados.

El resultado anterior se puede interpretar en términos del solapamiento en la estructura del espectro de resonancias. Las resonancias están acopladas, por un lado, al continuo de fragmentación total y, por otro lado, a las resonancias próximas con las que se solapan. Cada acoplamiento produce una dinámica de fragmentación distinta. Más concretamente, el siguiente mecanismo de fragmentación total estaría de acuerdo con las distribuciones de la Fig. 5.6. La excitación inicial a una energía  $E$  prepara el sistema en uno o más estados resonantes. El mecanismo de decaimiento de las resonancias dependerá de la forma de la función de onda resonante, y en especial, de la dependencia angular. Aquellos átomos de hidrógeno descritos por las componentes de la función de onda resonante asociadas a los ángulos mayores es probable que se disocien tras una única colisión con el átomo de  $Ar$ . Dicha colisión no sería frontal, implicando menor transferencia de energía al aumentar el ángulo de colisión. En este caso el decaimiento de las resonancias está gobernado por el acoplamiento resonancia-continuo. Este acoplamiento es el más importante y el más efectivo, ya que implica solapamiento de toda la anchura de la resonancia con el continuo, y da lugar a una fragmentación bastante rápida del agregado (tras una única colisión). Además del solapamiento con el continuo, parte de la función de onda resonante inicial se solapa con estados resonantes adyacentes de energía menor. Esta parte está asociada probablemente con las componentes a ángulos más pequeños. Los átomos ligeros que pueblan estas componentes sufren una colisión frontal o casi frontal con el átomo de  $Ar$ , lo que implica una transferencia de energía más extensa. Como consecuencia de esta colisión, el hidrógeno salta a un estado resonante inferior al inicial, debido al acoplamiento resonancia-resonancia. Es de



esperar que el acoplamiento resonancia-resonancia sea menos efectivo que el acoplamiento resonancia-continuo, siempre que el primer tipo de acoplamiento implique solamente solapamiento parcial entre resonancias. Una vez que el hidrógeno está en la resonancia inferior, experimenta sucesos colisionales similares a los descritos anteriormente, ahora con el átomo de  $Cl$ . De nuevo, parte de la población del hidrógeno en esta resonancia se disociará tras la colisión con el cloro, mientras que la población restante saltará a otra resonancia de menor energía. Posteriores colisiones con  $Ar$  y  $Cl$  producirán saltos adicionales a resonancias inferiores, hasta que toda la población del sistema inicialmente excitada se fragmente. Los saltos sucesivos en cascada mantienen al fragmento de hidrógeno atrapado en la región de interacción, produciendo un retraso en la disociación (hasta 80  $fs$ ).

La extensión de las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$  hacia energías cinéticas bajas dependerá en la imagen anterior de la cantidad de población del agregado preparada inicialmente en estados resonantes. En el caso de las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$  calculadas con  $r^* = 19.9$  *u.a.*, aproximadamente un 4.9 % de la población total del sistema es excitada a resonancias. Estas distribuciones demuestran que incluso para esta pequeña población, el hidrógeno visita algunas de las resonancias inferiores a las preparadas inicialmente, siendo extensamente enfriado. Este efecto es más pronunciado al aumentar  $E$ , ya que la población inicial de las resonancias es mayor a energías totales medias y altas [véase la línea de puntos de la Fig. 5.5(a), y la línea discontinua de la Fig. 5.5(b)]. Aumentando la población resonante inicial del 4.9 % al 8.1 % [lo cual es el caso de las distribuciones  $P(\epsilon_k^H, E)$  con  $r^* = 11.6$  *u.a.*], el hidrógeno es capaz de alcanzar los estados resonantes más bajos. Los fragmentos de hidrógeno emergentes de las resonancias más bajas son enfriados casi completamente.

### 5.3.6 Modelo colisional clásico

La descripción anterior del mecanismo de decaimiento de las resonancias está basada en colisiones elásticas (frontales o laterales) de dos cuerpos, entre  $H$  y  $Ar$ , y entre  $H$  y  $Cl$ . Por lo tanto, un modelo colisional clásico que involucre dos partículas podría reproducir cualitativamente la dinámica de fragmentación total. Consideremos dos partículas de masas  $m_1$  y  $m_2$ , que se mueven con momentos iniciales  $p_{1i}$  y

$p_{2i}$ , siendo  $p_{1i} \gg p_{2i}$ . En nuestro caso  $m_1 = m_H$  y  $m_2 = m_{Ar}$ ,  $m_{Cl}$ , de manera que  $m_1 < m_2$ . La relación entre los momentos inicial y final de la partícula incidente  $m_1$  se puede derivar a partir de la conservación de la energía y del momento, tomando la forma

$$\frac{p_{1f}}{p_{1i}} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cos \theta_1 \left( 1 + \frac{p_{2i}}{p_{1i}} \right) + \left[ \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \cos^2 \theta_1 \left( 1 + \frac{p_{2i}}{p_{1i}} \right)^2 + \frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2} - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} \frac{p_{2i}}{p_{1i}} \right]^{1/2}, \quad (5.23)$$

donde  $\theta_1$  es el ángulo de la partícula  $m_1$  dispersada, referido al eje que une las dos partículas (para dispersión hacia atrás después de una colisión frontal de  $m_1$  con  $m_2$ ,  $\theta_1 = \pi$ ). El caso particular de  $p_{2i} = 0$  es un ejemplo típico en libros de texto (véase, p. ej., Symon, 1960), y conduce a una expresión más sencilla de  $p_{1f}/p_{1i}$ . Para una colisión frontal  $\theta_1 = \pi$ , y la Ec. (5.23) se transforma en

$$\frac{p_{1f}}{p_{1i}} = \frac{-m_1}{m_1 + m_2} \left( 1 + \frac{p_{2i}}{p_{1i}} \right) + \left[ \left( \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 + \left( \frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{p_{2i}^2}{p_{1i}^2} - \frac{2m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{p_{2i}}{p_{1i}} \right]^{1/2}. \quad (5.24)$$

Para la primera colisión del hidrógeno con el átomo de  $Ar$ , se puede considerar, con buena aproximación, que  $p_{2i} \simeq 0$ , y entonces la Ec. (5.24) se reduce a

$$\frac{p_{1f}}{p_{1i}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2}. \quad (5.25)$$

Después de esta colisión tanto  $Ar$  como  $Cl$  tienen momento inicial  $p_{2i} \neq 0$ , y se debe utilizar la Ec. (5.24) más general. A partir de la relación entre los momentos inicial y final de la partícula incidente, la correspondiente relación entre energías cinéticas se obtiene fácilmente,

$$\frac{\epsilon_{1f}}{\epsilon_{1i}} = \frac{p_{1f}^2}{p_{1i}^2}. \quad (5.26)$$

Ahora se puede diseñar un modelo que reproduzca la energía cinética del átomo de hidrógeno tras un número  $n$  de colisiones frontales con  $Ar$  y  $Cl$ . Para excitación a una energía  $E$  podemos suponer que inicialmente  $\epsilon_{k_r} \simeq E$  y  $\epsilon_{k_R} \simeq 0$ , de tal manera que la energía inicial de  $H$  antes de la primera colisión con  $Ar$  es la energía de retroceso

$$\epsilon_0^H = \epsilon_{1i} = \frac{m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \epsilon_{k_r}, \quad (5.27a)$$

y

$$\epsilon_0^{Ar} = \epsilon_{2i} = 0, \quad \epsilon_0^{Cl} = \frac{m_H}{m_H + m_{Cl}} \epsilon_{kr}. \quad (5.27b)$$

Como en este caso  $\epsilon_{2i} = 0$  ( $p_{2i} = 0$ ) se pueden aplicar las Ecs. (5.25) y (5.26), y la energía cinética del hidrógeno después de colisionar con  $Ar$  está dada por

$$\epsilon_1^H = \epsilon_{1f} = \left( \frac{m_{Ar} - m_H}{m_H + m_{Ar}} \right)^2 \epsilon_0^H, \quad (5.28a)$$

mientras que la energía cinética de  $Ar$  es

$$\epsilon_1^{Ar} = \epsilon_0^{Ar} + \epsilon_0^H - \epsilon_1^H. \quad (5.28b)$$

La siguiente colisión de  $H$  es con  $Cl$ , pero ahora  $\epsilon_0^{Cl} \neq 0 \implies p_{2i} \neq 0$ , así que se aplican las Ecs. (5.24) y (5.26) con  $m_1 = m_H$ ,  $m_2 = m_{Cl}$ , y

$$p_{1i} = p_H = (2m_H \epsilon_1^H)^{1/2}, \quad p_{2i} = p_{Cl} = (2m_{Cl} \epsilon_0^{Cl})^{1/2}.$$

La energía cinética de  $H$  tras la colisión con  $Cl$  ahora es

$$\epsilon_2^H = A(m_1, m_2, p_{1i}, p_{2i}) \epsilon_1^H,$$

donde  $A(m_1, m_2, p_{1i}, p_{2i})$  es el cuadrado del segundo miembro de la Ec. (5.24), y

$$\epsilon_1^{Cl} = \epsilon_0^{Cl} + \epsilon_1^H - \epsilon_2^H.$$

La tercera colisión del hidrógeno es con  $Ar$ , y de nuevo se aplican las Ecs. (5.24) y (5.26) con  $m_1 = m_H$ ,  $m_2 = m_{Ar}$ , y

$$p_{1i} = p_H = (2m_H \epsilon_2^H)^{1/2}, \quad p_{2i} = p_{Ar} = (2m_{Ar} \epsilon_1^{Ar})^{1/2}.$$

Después de esta colisión

$$\epsilon_3^H = A(m_1, m_2, p_{1i}, p_{2i}) \epsilon_2^H, \quad \text{y} \quad \epsilon_2^{Ar} = \epsilon_1^{Ar} + \epsilon_2^H - \epsilon_3^H.$$

El modelo se puede generalizar para la  $n$ -ésima ( $n > 1$ ) colisión del hidrógeno como

$$\epsilon_n^H = A(m_1, m_2, p_{1i}, p_{2i}) \epsilon_{n-1}^H, \quad (5.29a)$$

donde si  $n$  es impar

$$m_1 = m_H, \quad m_2 = m_{Ar},$$

$$p_{1i} = (2m_H \epsilon_{n-1}^H)^{1/2}, \quad p_{2i} = (2m_{Ar} \epsilon_{(n-1)/2}^{Ar})^{1/2}, \quad (5.29b)$$

$$\epsilon_{(n+1)/2}^{Ar} = \epsilon_{(n-1)/2}^{Ar} + \epsilon_{n-1}^H - \epsilon_n^H, \quad (5.29c)$$

y si  $n$  es par

$$m_1 = m_H, \quad m_2 = m_{Cl},$$

$$p_{1i} = (2m_H \epsilon_{n-1}^H)^{1/2}, \quad p_{2i} = (2m_{Cl} \epsilon_{(n-2)/2}^{Cl})^{1/2}, \quad (5.29d)$$

$$\epsilon_{n/2}^{Cl} = \epsilon_{(n-2)/2}^{Cl} + \epsilon_{n-1}^H - \epsilon_n^H. \quad (5.29e)$$

Para  $n = 1$  se aplican las Ecs. (5.27) y (5.28). En las Ecs. (5.28) y (5.29) se ha supuesto que las colisiones son estrictamente frontales ( $\theta_1 = \pi$ ), pero se pueden obtener ecuaciones similares para colisiones laterales donde  $\theta_1 \neq \pi$ . A partir de la energía cinética final del fragmento de hidrógeno, el modelo anterior permite estimar el número de colisiones ocurridas entre el átomo ligero y los pesados.

El espectro de TDV del átomo de hidrógeno ha sido medido experimentalmente tras la fotodisociación de  $Ar-HBr$  (Segall *et al.*, 1993), un sistema cualitativamente similar a  $Ar-HCl$ . En el experimento se utilizó una longitud de onda de excitación  $\lambda = 193 \text{ nm}$ . En la disposición experimental el detector de fragmentos de hidrógeno se fijó en una posición tal que sólo podían detectarse fragmentos fuertemente dispersados con  $\theta_1 \simeq 90^\circ$ . En Segall *et al.* (1993) se presentaron datos correspondientes a fotólisis con radiación no polarizada, horizontalmente polarizada, y verticalmente polarizada. En lo siguiente nos centraremos en los datos de polarización vertical [véase la Fig. 4 de Segall *et al.* (1993)], ya que con esta polarización del haz de fotólisis la señal del agregado aumenta con respecto a la señal de  $HBr$  aislado. La gráfica de la derecha de la Fig. 4 de Segall *et al.* (1993) muestra una señal de hidrógeno con dos picos estrechos correspondientes esencialmente a fotodisociación de  $HBr$  no agregado. El pico a mayor energía corresponde a disociación de  $HBr$  en  $H(^2S) + Br(^2P_{3/2})$ , y el otro pico está asociado a fragmentos  $H(^2S) + Br(^2P_{1/2})$ . La gráfica de la izquierda de la Fig. 4 presenta dos picos adicionales superpuestos a los picos estrechos, que corresponden a señal de hidrógeno proveniente de la fotodisociación de especies agregadas.

Centrémonos en el pico ancho de la Fig. 4 de Segall *et al.* (1993) alrededor de  $\simeq 21\,000\text{ cm}^{-1}$ . Para fotólisis de  $HBr$  a  $193\text{ nm}$  en  $H(^2S) + Br(^2P_{3/2})$ , la energía cinética disponible inicialmente para el hidrógeno es  $\epsilon_0^H \simeq 21\,600\text{ cm}^{-1}$ . Aplicando el anterior modelo colisional a la primera colisión de  $H$  con  $Ar$ , para un ángulo de *scattering*  $\theta_1 = 90^\circ$ , la señal de hidrógeno se detectaría en

$$\epsilon_1^H = \frac{m_{Ar} - m_H}{m_H + m_{Ar}} \epsilon_0^H = 20\,523\text{ cm}^{-1}.$$

Si esta primera colisión fuera frontal en lugar de lateral, la energía  $\epsilon_1^H$  estaría dada por la Ec. (5.28a),

$$\epsilon_1^H = \left( \frac{m_{Ar} - m_H}{m_H + m_{Ar}} \right)^2 \epsilon_0^H = 19\,498\text{ cm}^{-1}.$$

En este caso el hidrógeno saltaría a una resonancia inferior a la inicial, y no alcanzaría el detector. Una segunda colisión del hidrógeno (ahora con el átomo de  $Br$ ) con un ángulo de *scattering*  $\theta_1 = 90^\circ$  produciría señal a energía

$$\epsilon_2^H = \left( \frac{m_{Br} - m_H}{m_H + m_{Br}} - \frac{2m_H}{m_H + m_{Br}} \frac{p_{Br,i}}{p_{H,i}} \right) \epsilon_1^H = 18\,590\text{ cm}^{-1}.$$

El pico experimental de la Fig. 4 de Segall *et al.* (1993) presenta intensidad en la señal a estas dos energías,  $20\,523\text{ cm}^{-1}$  y  $18\,590\text{ cm}^{-1}$ . Para la energía total de  $Ar - HBr$  alcanzada por excitación a  $193\text{ nm}$  es poco probable que el hidrógeno pueda transferir una cantidad de energía de  $21\,600\text{ cm}^{-1} - 18\,590\text{ cm}^{-1} = 3\,010\text{ cm}^{-1}$  en una sola colisión lateral con  $Ar$ . Sin embargo, los resultados de nuestro sencillo modelo suponiendo dos colisiones del hidrógeno (una colisión frontal con  $Ar$ , y una colisión lateral con  $Br$ ) estarían de acuerdo con los datos experimentales de Segall *et al.* (1993). Un resultado similar se obtiene para el pico ancho correspondiente al estado  $Br(^2P_{1/2})$ . Hay que subrayar que el suceso de colisión del hidrógeno con  $Br$  implicaría un salto previo del hidrógeno a una resonancia energéticamente inferior a la poblada inicialmente. Como han explicado dichos autores (Segall *et al.*, 1993), el tamaño no está totalmente seleccionado en el experimento, y es posible que otros agregados  $Ar_n - HBr$  con  $n > 1$  contribuyan hasta cierto punto a la señal de la Fig. 4. En este sentido, una selección espectroscópica del tamaño del agregado (Segall *et al.*, 1993; Plusquellic *et al.*, 1994) descartaría cualquier contribución espuria de agregados mayores que  $Ar - HBr$  al espectro de TDV del hidrógeno. Dicho experimento sería muy interesante a fin de confirmar los presentes resultados.

En este momento conviene hacer un comentario sobre la intensidad del mecanismo de fotodisociación indirecta. El presente cálculo predice una probabilidad de  $\approx 13\%$  para dicho mecanismo. Por supuesto esta probabilidad dependerá de las superficies de potencial utilizadas en la simulación, y cálculos anteriores de Schröder *et al.* (1995a) empleando potenciales ligeramente diferentes predijeron una probabilidad menor para el mecanismo indirecto. El mismo tipo de aproximaciones (p. ej., potenciales de par aditivos) se adopta en las superficies utilizadas por Schröder *et al.* (1995a) y en el presente trabajo. A falta de datos experimentales de la fotodisociación de  $Ar - HCl$  es difícil demostrar qué superficies de potencial son mejores. Por esta razón no podemos descartar la posibilidad de que nuestros resultados puedan estar algo sobrestimados. El objetivo final de esta sección es hacerse una idea más profunda de cómo la fragmentación mediada por resonancias tiene lugar en un sistema pesado-ligero-pesado (PLP) que involucra un enlace de hidrógeno, como  $Ar - HCl$ . Las presentes superficies de potencial permiten analizar el mecanismo de disociación indirecta para distintos regímenes de población resonante inicial, p. ej.,  $\simeq 5\%$  y  $\simeq 8\%$ . El análisis de los resultados para ambos regímenes conduce a las mismas conclusiones cualitativas sobre el mecanismo de fragmentación, sin tener en cuenta la intensidad de la población de las resonancias. Lo que depende de la población resonante es la posibilidad de observar experimentalmente la huella del canal de FT indirecta. En este sentido, conviene señalar que la distribución  $P(\epsilon_{k_r})$  calculada para la fotodisociación de  $Ar - HBr$  (Monnerville y Pouilly, 1998) es muy parecida a la distribución total  $P(\epsilon_{k_r})$  de la Fig. 5.4(a), que contiene  $\simeq 5\%$  de intensidad total del canal de FT mediado por resonancias. Los datos experimentales de Segall *et al.* (1993) parecen indicar que esta intensidad podría ser suficiente para observar la huella de este mecanismo. Además, posiblemente se puedan encontrar otros sistemas PLP con enlaces de hidrógeno más fuertes que los agregados  $Rg - HX$ , en los que el efecto de la fotodisociación indirecta sería más intenso. El mecanismo de fragmentación en esos sistemas se espera que sea cualitativamente similar al encontrado en  $Ar - HCl$ .

## 5.4 Resultados y discusión: proyección exacta del paquete

### 5.4.1 Distribuciones de energía cinética del fragmento de $H$ resueltas en energía

La DEC cuántica del fragmento de  $H$  ha sido calculada para cuatro energías de excitación diferentes de  $Ar - HCl$  aplicando el tratamiento riguroso de la proyección del paquete de ondas de la Sec. 5.2.2 (Juanes-Marcos y García-Vela, 2002b), y los resultados se presentan en las Figs. 5.7–5.10. A diferencia del tratamiento aproximado de la proyección del paquete de ondas, los cálculos exactos permiten obtener la distribución en todo el intervalo de energías cinéticas accesibles al fragmento de  $H$ . La línea discontinua mostrada en cada figura indica el límite a la derecha del cual está la región de energía donde aparece la intensidad correspondiente a fragmentos de hidrógeno producidos por el canal de FP. Hay que advertir, no obstante, que las distribuciones de las Figs. 5.7–5.10 corresponden solamente a fragmentos de  $H$  producidos por el canal de FT.

Todas las distribuciones presentan el mismo patrón, consistente en un pico principal a energías cinéticas altas, un pico secundario y ancho a energías cinéticas algo menores, y una cola que se extiende hacia la región de  $\epsilon_k^H$  baja. Tal como muestran los recuadros de las figuras, las colas de las distribuciones también presentan una estructura de picos. Nuestra interpretación es que la estructura obtenida en la DEC del fragmento de  $H$  está causada por interferencia entre estados de FT producidos por una o más colisiones de  $H$  con  $Ar$  y  $Cl$ . En el Cap. 3 se ha analizado la evolución temporal del paquete de ondas (véase la Fig. 3.4). En la primera colisión con el obstáculo de  $Ar$ , las componentes del paquete de ondas interfieren y se separan en tres porciones. Dos de las porciones continúan propagándose hacia la región asintótica, una de ellas centrada alrededor de  $\theta = 50^\circ$  (la porción principal) y la otra, más pequeña, centrada alrededor de  $\theta = 20^\circ$ . Una tercera porción de paquete de ondas permanece entre  $Ar$  y  $Cl$ , sufriendo colisiones adicionales con  $Cl$  y  $Ar$  y abandonando posteriormente la región de interacción. Basándonos en la semejanza de intensidades, el pico principal y el secundario de cada DEC del fragmento de  $H$  se pueden asignar a las porciones de paquete de ondas centradas en  $\theta = 50^\circ$  y  $\theta = 20^\circ$ ,

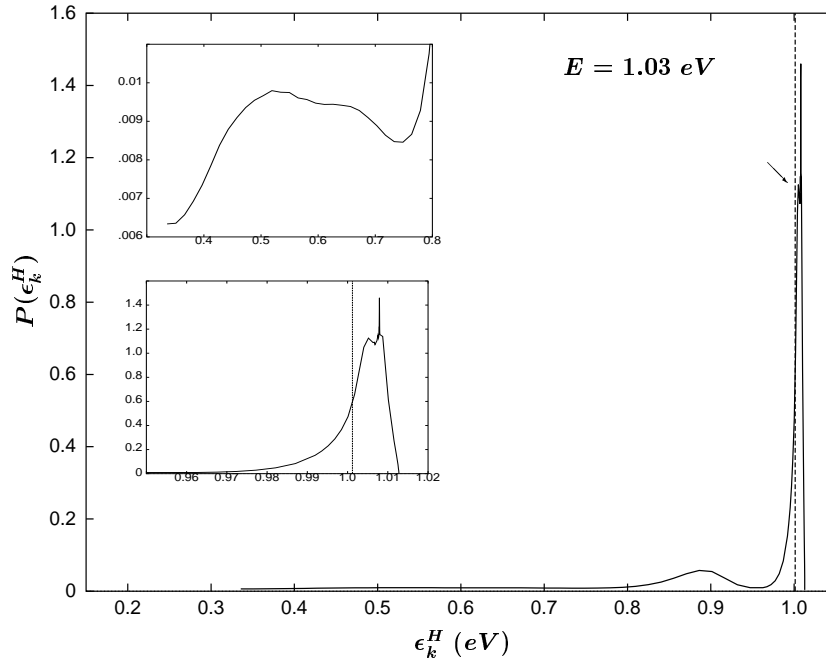


Figura 5.7: Distribución de energía cinética del fragmento de  $H$  para una energía de excitación de  $Ar - HCl$   $E = 1.03 \text{ eV}$ . El límite  $E = 0$  corresponde a tres átomos separados. Los recuadros muestran vistas ampliadas de la cola a energías cinéticas bajas y del pico principal de la distribución. Para más detalles véase el texto.

respectivamente. Las colas de las distribuciones a energías  $\epsilon_k^H$  bajas corresponderían a (parte de) la tercera porción de paquete de ondas, asociada a un enfriamiento más extenso del hidrógeno debido a colisiones.

Los cálculos clásicos de la DEC del fragmento de  $H$  se realizaron para tres energías de excitación,  $E = 1.82 \text{ eV}$ ,  $2.87 \text{ eV}$ , y  $3.92 \text{ eV}$ , para las cuales se integraron 7 519, 42 867, y 22 674 trayectorias, respectivamente. Las distribuciones clásicas se muestran en la Fig. 5.11 junto con las correspondientes distribuciones cuánticas. Para las tres energías se encuentra un buen acuerdo cualitativo entre las distribuciones cuánticas y clásicas. Lo interesante, sin embargo, es la ausencia de estructura en las distribuciones clásicas, que constan de un pico principal y una cola con intensidad monótonamente decreciente al disminuir  $\epsilon_k^H$ . El resultado clásico proporciona una confirmación adicional de nuestra interpretación de que la estructura en la DEC cuántica de  $H$  se origina por un efecto de interferencia.



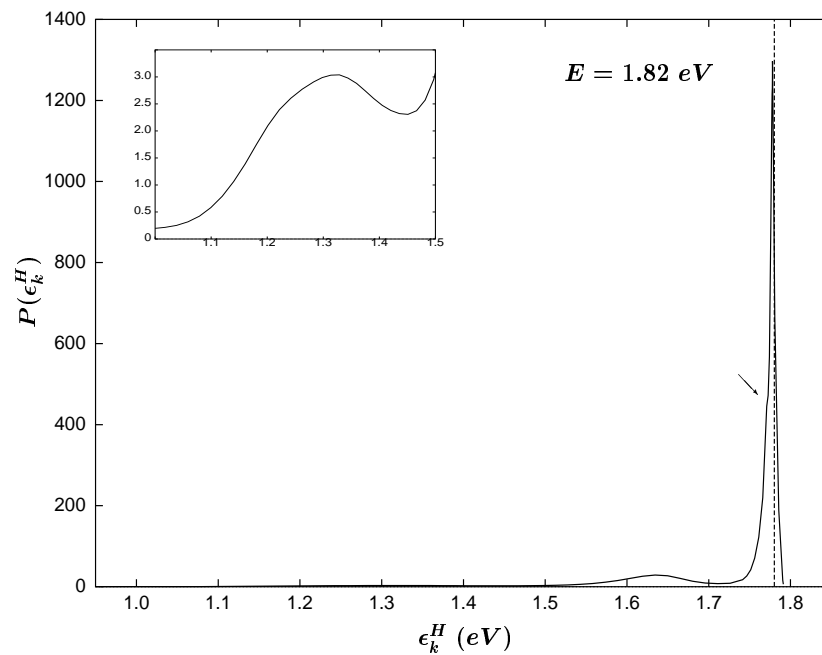


Figura 5.8: Igual que la Fig. 5.7 para  $E = 1.82$  eV. El recuadro muestra una vista ampliada de la cola de la distribución a energías cinéticas bajas. Para más detalles véase el texto.

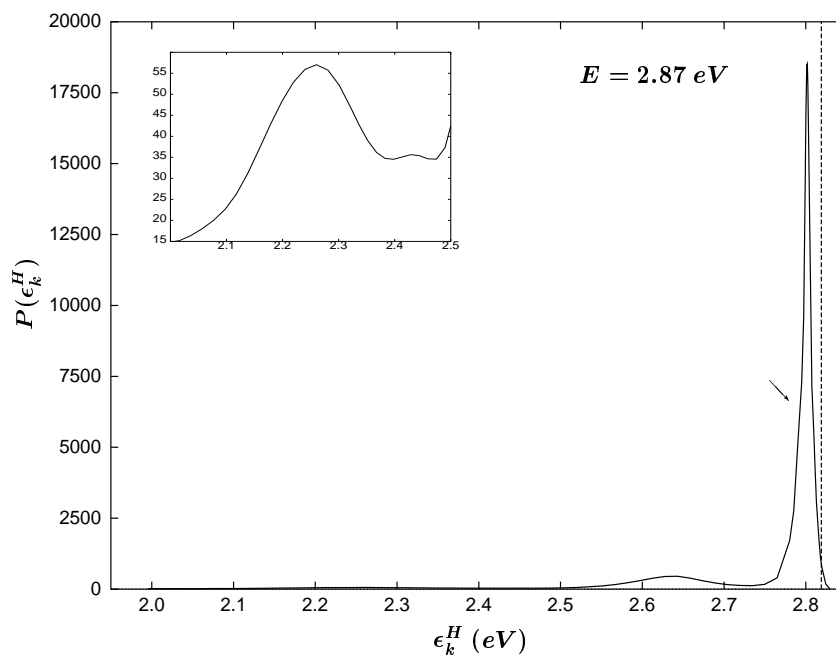


Figura 5.9: Igual que la Fig. 5.8 para  $E = 2.87$  eV.

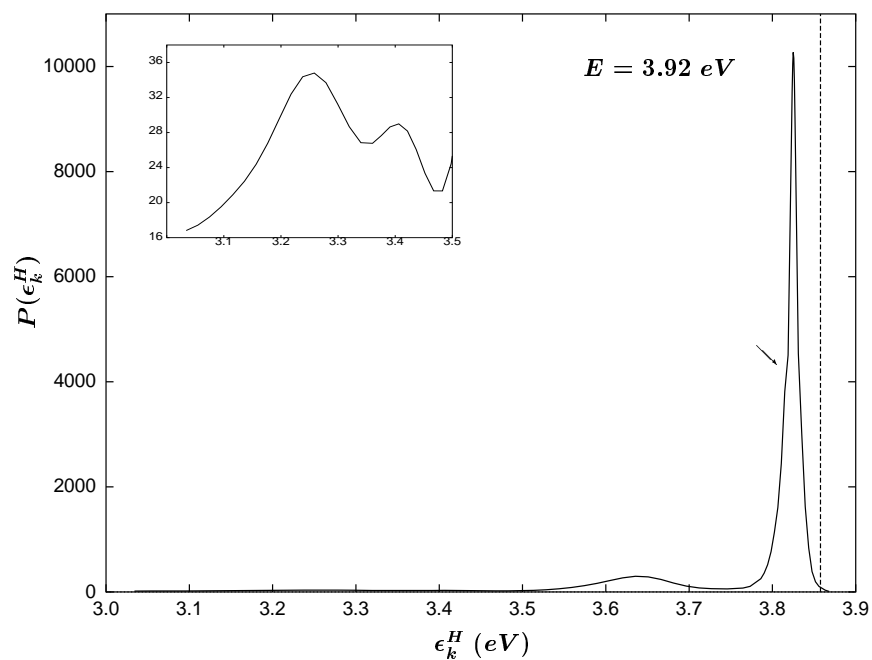


Figura 5.10: Igual que la Fig. 5.8 para  $E = 3.92 \text{ eV}$ .

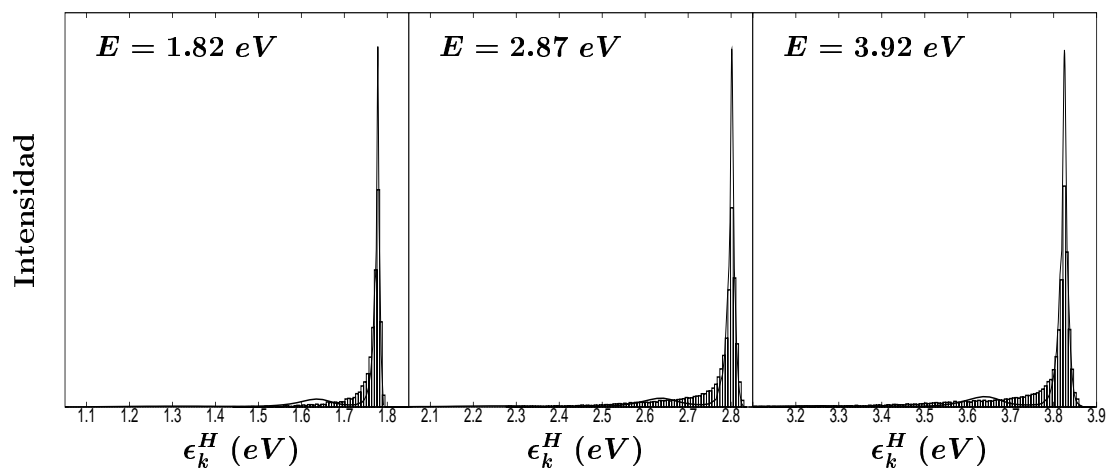


Figura 5.11: Distribuciones clásicas de energía cinética del fragmento de  $H$  (histogramas) para tres energías de excitación del agregado. Las distribuciones cuánticas correspondientes (líneas continuas) también se muestran para comparar. Las distribuciones cuánticas y clásicas han sido normalizadas a la unidad.

Excepto la estructura de la cola, la DEC clásica reproduce satisfactoriamente el resultado cuántico (la posición del pico principal y la extensión e intensidad de la cola) en todo el intervalo de energías de excitación del espectro de absorción. Este resultado es muy interesante, pues un cálculo cuántico de la DEC de FT del hidrógeno es muy costoso incluso para un sistema triatómico (mucho más que el de las distribuciones de FP), especialmente al aumentar  $E$ . Así pues, una descripción clásica de estas distribuciones podría ser una alternativa.

En el resto de este apartado se discutirán las distribuciones cuánticas del fragmento de  $H$  de las Figs. 5.7–5.10. La mayor parte de la intensidad de cada DEC del hidrógeno se concentra en el pico principal de la distribución, que aparece a energías cinéticas próximas a la energía total  $E$  excitada. Esto indica que la mayoría de los sucesos de FT producen un fragmento de  $H$  muy caliente, que se lleva casi toda la energía disponible, y fragmentos de  $Ar$  y  $Cl$  muy fríos. Dichos sucesos implican una disociación del hidrógeno prácticamente directa mediante colisiones laterales, muy débiles, entre  $H$  y  $Ar$ , en que la transferencia de energía no es muy efectiva. Esto está de acuerdo con la asignación de este pico principal a la porción de paquete de ondas que aparece a ángulos grandes. El pico secundario de la DEC, más ancho, implica una transferencia de energía más efectiva, variando entre  $0.05 - 0.23 eV$  para  $E = 1.03 eV$  y  $0.10 - 0.38 eV$  para  $E = 3.92 eV$ . Este pico es producido por colisiones  $H/Ar$  algo más fuertes, debidas a orientaciones iniciales menores del hidrógeno con respecto a  $Ar$ .

Nótese que parte del pico principal de las distribuciones se solapa con la región de energía de los fragmentos  $H + Ar - Cl$  donde  $Ar - Cl$  se produce en estados cuasiligados (con energía por encima del límite de disociación del potencial  $Ar - Cl$ ; Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a, 2001, 2002a). En particular, para energías de excitación muy bajas (como  $E = 1.03 eV$ ) la mayor parte del pico principal cae en esta región de energía. Esta degeneración de los estados cuasiligados de FP con algunos estados de FT puede que favorezca la interferencia entre ellos tras la primera colisión  $H/Ar$ . El solapamiento entre las regiones pobladas de estados de FT del pico principal y estados cuasiligados de FP disminuye al aumentar  $E$ .

Es interesante fijarse en la estructura que aparece en el pico principal de la DEC para  $E = 1.03 eV$  (indicada con una flecha). En uno de los recuadros de la Fig. 5.7 se muestra una vista ampliada de este pico. En las otras tres distribuciones del

hidrógeno también aparecen “hombros” similares, aunque más débiles (indicados con las flechas). Estos rasgos débiles de las distintas distribuciones pueden tener dos posibles orígenes. Uno de ellos es la interferencia, inducida por la colisión  $H/Ar$ , entre estados de FT asociados a energías cinéticas altas del hidrógeno. La otra posibilidad es la interferencia entre estados de FP y FT, del tipo descrito con anterioridad en la Sec. 4.3.4. Tras colisiones  $H/Ar$  relativamente débiles, parte de la población producida inicialmente en estados de FP (con  $Ar-Cl$  en estados ligados o cuasiligados) es promovida a estados de FT asociados con una energía cinética baja de los fragmentos  $Ar$  y  $Cl$  (y una  $\epsilon_k^H$  alta). Esta excitación produciría incrementos locales en la intensidad del pico principal de la DEC del fragmento de  $H$ , de acuerdo con los rasgos débiles encontrados. Desgraciadamente, con la información disponible actualmente no es posible discriminar entre los dos posibles orígenes.

Los recuadros de las Figs. 5.7–5.10 muestran una vista ampliada de las colas a energía cinética baja de las distribuciones del fragmento de  $H$ . El extenso enfriamiento experimentado por los fragmentos de hidrógeno, asociado a la intensidad de estas colas, implica colisiones adicionales con  $Cl$  y  $Ar$ . De hecho, las colas de las distribuciones presentan una estructura débil de dos picos que se solapan entre sí. La única excepción es la DEC para  $E = 1.82 eV$ , donde sólo aparece un pico ancho en la cola, probablemente como consecuencia de la adición de los dos picos solapados. En los casos de  $E = 1.03 eV$  y  $E = 2.87 eV$  la estructura de dos picos es muy difusa, mientras que para  $E = 3.92 eV$  los dos picos se distinguen claramente.

Los dos picos de las colas, al disminuir  $\epsilon_k^H$ , son producidos por interferencia entre estados de FT causada por una segunda y una tercera colisión del hidrógeno con  $Cl$  y  $Ar$ , respectivamente. El pico a energías  $\epsilon_k^H$  más altas, correspondiente a la colisión  $H/Cl$ , tiene menor intensidad que el correspondiente a la segunda colisión  $H/Ar$  (a energías  $\epsilon_k^H$  más bajas). La razón es que solamente parte de las componentes del paquete de ondas atrapadas en la región de interacción se disocia tras la colisión  $H/Cl$ , dando lugar al pico más pequeño de la cola. La mayoría de estas componentes atrapadas aún sufre una colisión posterior con  $Ar$ , tras la cual se disocian produciendo el pico más intenso a energías cinéticas bajas en la cola. En la Sec. 5.4.2 volveremos a este punto. Dejando a un lado el pico principal de cada DEC, que corresponde a colisiones débiles  $H/Ar$ , los tres picos restantes (el pico secundario y los dos picos de la cola) estarían asociados a colisiones relativamente fuertes del

hidrógeno con  $Ar$ ,  $Cl$ , y  $Ar$ , respectivamente. Para una determinada energía de excitación, la separación entre estos tres picos disminuye al disminuir  $\epsilon_k^H$ , debido al hecho de que el hidrógeno al enfriarse en las sucesivas colisiones, transfiere menos energía por colisión. La gran extensión en energía de estos tres montículos refleja el amplio intervalo de orientaciones a lo largo del cual se producen las colisiones  $H/Ar$  y  $H/Cl$ . Las distintas orientaciones en el suceso colisional dan lugar a cantidades de energía transferida bastante diferentes.

Cuando el intervalo de energías  $\epsilon_k^H$  bajas se extiende más allá del de las presentes distribuciones, son esperables picos adicionales con intensidad decreciente, correspondientes a posteriores colisiones del hidrógeno (Juanes-Marcos y García-Vela, 1999), según se ha mostrado en la Sec. 5.3.5. Sin embargo, un cálculo correcto de la DEC del hidrógeno para energías cinéticas inferiores a las presentes implicaría incluir la porción de paquete de ondas del hidrógeno que para  $t = t_f$  aún no es asintótica en la coordenada  $r$ . Cuando estas componentes del paquete de ondas sean asintóticas contribuirán a la región de  $\epsilon_k^H$  muy baja de la DEC del hidrógeno.

A continuación se analizará el efecto del aumento de la energía de excitación sobre la DEC del fragmento de  $H$ . Al aumentar  $E$  el pico principal de las distribuciones aparece a energías cinéticas menores. Esta disminución de la energía máxima disponible para el fragmento de  $H$  se debe a la combinación de dos factores. Por una parte, la energía transferida en la primera colisión  $H/Ar$  aumenta, y por otra parte, la energía de retroceso disponible para el centro de masas del subsistema  $Ar + Cl$  también aumenta. El pico secundario también se desplaza hacia  $\epsilon_k^H$  más bajas, y se separa cada vez más del pico principal al aumentar la energía de excitación. Además, los picos de la cola de las distribuciones aumentan la separación entre ellos, y con respecto al pico secundario. Esto es consecuencia de la mayor cantidad de energía transferida en cada colisión al aumentar  $E$ . Un ensanchamiento gradual tanto del pico principal como del secundario tiene lugar al aumentar  $E$ . Se encuentra que la relación entre las áreas bajo el pico secundario y el principal disminuye con el aumento de  $E$ . La implicación es que, entre las primeras colisiones  $H/Ar$ , el peso de las colisiones débiles resulta cada vez más importante en comparación con el de las colisiones fuertes.

El principal efecto del aumento de  $E$  sobre la cola de la DEC a energías cinéticas bajas es que la intensidad de sus picos (relativa al máximo de la distribución) au-

menta lentamente. Este aumento de la intensidad junto con la separación creciente entre los picos es probablemente lo que hace que la estructura de los dos picos en la cola de la DEC esté más resuelta al aumentar  $E$ . La cola de la distribución de  $E = 1.03 \text{ eV}$  es la más intensa, en aparente contradicción con la afirmación anterior. Esto es un efecto del factor de normalización  $(\mu_{R'}/2\pi\hbar^2k_{R'})^{1/2}$  de los estados asintóticos de la Ec. (5.13). Cuando  $\epsilon_{k_{R'}} \rightarrow 0$  (ó  $\epsilon_k^H \rightarrow 0$ ) y por tanto  $k_{R'} \rightarrow 0$ , lo cual es el caso de la cola de las distribuciones para energías  $E$  muy bajas, el factor anterior amplifica la intensidad de la cola a energías cinéticas bajas. Al aumentar  $E$  el intervalo de  $\epsilon_{k_{R'}}$  estudiado se aleja de  $\epsilon_{k_{R'}} = 0$ , y el efecto de este factor de normalización disminuye. A pesar del aumento con  $E$  de la intensidad de la cola a energías cinéticas bajas, dicha intensidad sigue siendo mucho menor que la de los dos picos principales de la DEC.

La estructura de picos obtenida en las distribuciones de energía cinética de las Figs. 5.7–5.10 es la huella de la interferencia entre los distintos estados de FT del agregado, en las colisiones sufridas por el hidrógeno con los átomos pesados antes de disociarse mediante el canal de FT. La semejanza de la estructura principal encontrada en las distribuciones del hidrógeno a distintas energías  $E$  apoya nuestra interpretación de que estos patrones se producen por interferencia esencialmente sólo entre estados de FT. En efecto, tal como se ha visto en la Sec. 4.3.1, en el intervalo de energías de excitación investigado la probabilidad del canal de FP, y por tanto la población de estados de FP, varía considerablemente (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a, 2001). Así, si la estructura principal de la DEC del fragmento de  $H$  estuviera causada en gran parte por interferencia entre estados de FP y FT, serían esperables mayores variaciones en esta estructura al aumentar  $E$ . Más concretamente, si existiera un efecto significativo de interferencia entre estados de FP y FT sobre el pico secundario y sobre los dos picos de la cola de la DEC, sería esperable una estructura más fina de incrementos locales de intensidad superpuesta a dichos picos, similar a la mostrada por los picos principales de las distribuciones. Esta estructura más fina está ausente incluso en el caso de  $E = 1.03 \text{ eV}$ , donde la población de estados de FP y por consiguiente la probabilidad de interferencia entre estados de FP y FT es mayor. Este resultado parece indicar que el efecto de la interferencia FP/FT sobre la DEC de  $H$  para energías cinéticas inferiores a las del pico principal, si existe es muy pequeño. Además, la semejanza de la estructura mostrada por las distintas

distribuciones hace improbable que dicha estructura sea el reflejo de la forma de la función de onda del agregado excitada a cada energía [siguiendo el principio de reflexión; véase, por ejemplo, Schinke (1993), pág. 109]. Las energías de excitación investigadas son lo bastante diferentes como para hacer muy improbable que las funciones de onda del agregado asociadas a ellas tengan una forma parecida.

La estructura manifestada en las DEC del hidrógeno está relacionada con interferencia entre resonancias del estado excitado, anchas y que se solapan entre sí, asociadas a oscilaciones de  $H$  entre  $Ar$  y  $Cl$ . La existencia y las manifestaciones observables de tales resonancias en  $Ar - HCl$  han sido investigadas por varios grupos (García-Vela *et al.*, 1991, 1992b, 1993b; Schröder *et al.*, 1994, 1995a; Narevicius y Moiseyev, 1998a,b; Juanes-Marcos y García-Vela, 1999). La estructura presente en la cola de la DEC a energías cinéticas bajas ya se ha encontrado en los cálculos resueltos en energía de forma aproximada de la Sec. 5.3.5 (Juanes-Marcos y García-Vela, 1999). La principal novedad del presente estudio exacto es que extiende el cálculo de la DEC del fragmento de  $H$  a la región de energías cinéticas altas, y se encuentra una estructura adicional consistente en los picos secundario y principal. Aunque la intensidad de la cola de las DEC es muy baja para ser detectada, la intensidad del pico secundario parece suficientemente alta para todas las energías de excitación como para ser observada experimentalmente. Así pues, la estructura formada por los picos principal y secundario sería la huella observable de la interferencia entre las anchas resonancias asociadas a una única colisión con  $Ar$  del hidrógeno atrapado. La consecuencia es que, para otros sistemas donde posteriores colisiones del hidrógeno sean bastante probables, la intensidad de la estructura a energías cinéticas menores de  $H$  debería ser suficientemente alta como para ser detectada.

### 5.4.2 Distribuciones angulares del fragmento de $H$

Las distribuciones angulares del fragmento de hidrógeno producido mediante FT proporcionan información adicional sobre la fotólisis de  $Ar - HCl$  por medio de este canal de fragmentación. Para una determinada energía de excitación del agregado, la función de onda espacial asintótica correspondiente a los productos  $H + Ar + Cl$  se construye mediante un desarrollo en los estados asintóticos de los fragmentos [Ec. (5.13)], con los coeficientes del desarrollo calculados según la Ec. (5.15). La

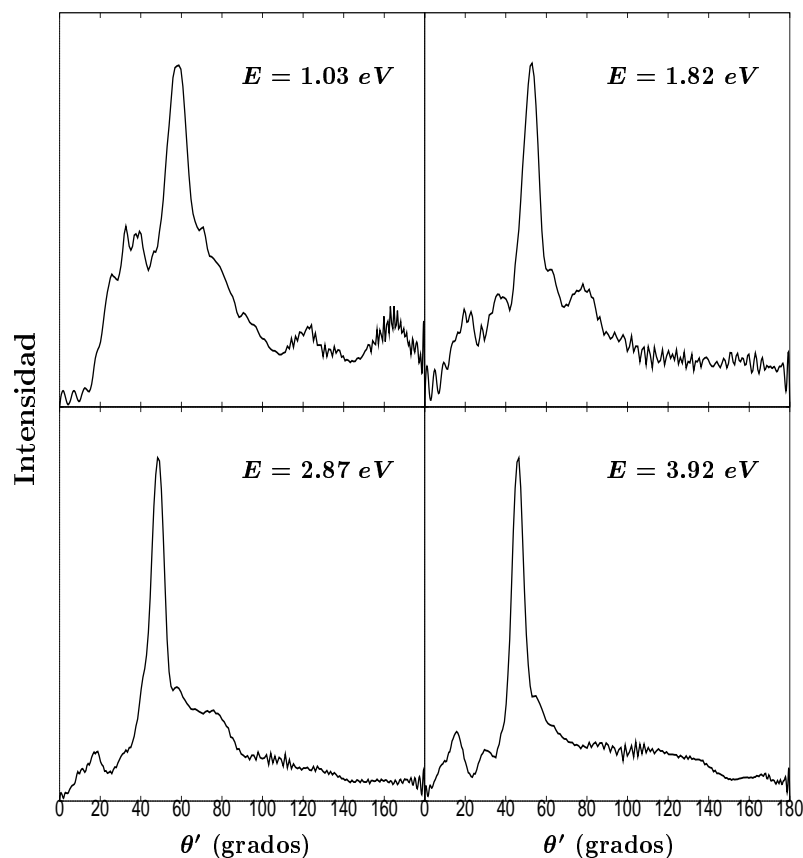


Figura 5.12: Distribuciones angulares del fragmento de hidrógeno para las cuatro energías de excitación de  $Ar - HCl$  estudiadas. Para más detalles véase el texto.

integración del módulo al cuadrado de esta función de onda sobre las coordenadas radiales proporciona la distribución angular final del hidrógeno que retrocede. En la Fig. 5.12 se muestran las distribuciones angulares cuánticas asociadas a las cuatro energías de excitación estudiadas en el tratamiento exacto. En las distribuciones se ha incluido el factor  $\sin \theta'$  del elemento de volumen en las coordenadas de Jacobi  $(R', r', \theta')$ .

Las distribuciones angulares del fragmento de  $H$  para las distintas energías de excitación presentan una forma cualitativamente similar. Esto está de acuerdo con el resultado de que las distribuciones de energía cinética de las Figs. 5.7–5.10 también son similares cualitativamente. Todas las distribuciones angulares se extienden sobre todo el intervalo angular, y muestran una estructura de picos, uno de ellos



especialmente intenso alrededor de  $\theta' = 50^\circ$ . La gran extensión de las distribuciones está de acuerdo con el amplio intervalo de orientaciones a lo largo del cual el hidrógeno colisiona con los átomos pesados. De hecho, la forma de las distribuciones angulares de la Fig. 5.12 es muy parecida a la de la distribución angular asociada a todo el paquete de ondas [véase la Fig. 3.7(b)]<sup>1</sup>. Esto es especialmente cierto en la región de energías de excitación medias, lo cual es esperable ya que la mayor parte de la intensidad del paquete de ondas corresponde a dicha región de energía (véase la Fig. 4.3). La semejanza de las distribuciones angulares de la Fig. 5.12 indica que el canal de FT actúa de manera similar en el intervalo de energías de excitación cubierto por el espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . Al aumentar  $E$  los principales efectos son que la intensidad a ángulos muy pequeños y grandes disminuye, y que las distribuciones angulares tienen menos estructura. La estructura de picos mostrada por las distribuciones angulares de la Fig. 5.12 es una manifestación de interferencia cuántica entre los estados de FT poblados en las distintas colisiones del hidrógeno. En particular, antes de incluir el factor  $\sin \theta'$ , las distribuciones angulares presentan picos muy intensos en  $\theta' = 0$  y  $\theta' = 180^\circ$ . Aun cuando se incluye el factor  $\sin \theta'$ , las distribuciones muestran una intensidad considerable en las regiones angulares próximas a  $\theta' = 0$  y  $\theta' = 180^\circ$ , según se ve en la Fig. 5.12. Como las regiones de ángulos muy pequeños y muy grandes están bloqueadas por los átomos de  $Ar$  y  $Cl$ , respectivamente, sólo se pueden poblar por interferencia entre distintas componentes del paquete de ondas.

En la Sec. 5.4.1 la asignación de los picos de la DEC del hidrógeno a colisiones de  $H$  con  $Ar$  y  $Cl$  se ha basado en la evolución temporal del paquete de ondas estudiada anteriormente (Cap. 3; García-Vela, 1998), y en la posición de energía de los picos (relacionada con la cantidad de energía transferida colisionalmente). Un análisis de las distribuciones angulares de los fragmentos de  $H$  asociados a los distintos picos de la DEC proporciona una base adicional para confirmar la asignación anterior. Con este objeto, se han calculado las distribuciones angulares del fragmento de  $H$  asociadas al pico principal, al pico secundario, y a la cola de la DEC, las cuales se muestran en la Fig. 5.13 para las distintas energías de excitación estudiadas.

---

<sup>1</sup>La distribución angular de la Fig. 3.7(b) se ha representado en función de  $\theta$  en lugar de  $\theta'$ , como las presentes distribuciones angulares. Sin embargo, puesto que  $R' \rightarrow \infty$  (o  $r \rightarrow \infty$ ), las coordenadas  $\theta$  y  $\theta'$  son muy parecidas.

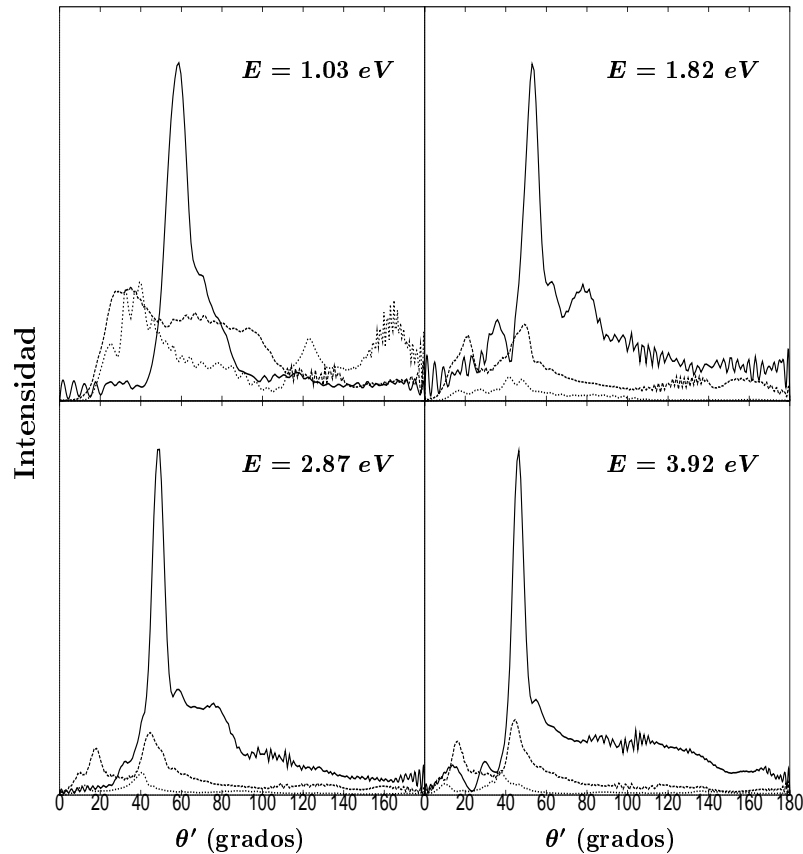


Figura 5.13: Distribuciones angulares del fragmento de  $H$  para las cuatro energías de excitación investigadas. Para cada energía de excitación las tres distribuciones angulares están asociadas al pico principal (línea continua), al pico secundario (línea discontinua), y a la cola (línea de puntos) de la correspondiente DEC.

Como era de esperar, la distribución angular asociada al pico principal de la DEC es la dominante, y es la principal responsable de la forma de las distribuciones globales de la Fig. 5.12. El peso de esta distribución angular aumenta con  $E$ , como consecuencia del aumento del peso del pico principal en la DEC discutido en la Sec. 5.4.1. Esta distribución consiste esencialmente en un pico muy intenso alrededor de  $\theta' = 50^\circ$ , y una larga cola que se extiende hacia ángulos mayores. Este patrón angular coincide con el de la porción más intensa del paquete de ondas producida tras la primera colisión  $H/Ar$ , lo que confirma la asignación anterior del pico principal de la DEC. Los fragmentos de  $H$  correspondientes se dispersan en

todas las direcciones posibles, aunque principalmente en la región  $40^\circ < \theta' < 80^\circ$ , siguiendo un mecanismo de disociación prácticamente directa que implica una colisión relativamente débil con  $Ar$ . Nótese que las distribuciones angulares asociadas al pico principal de la DEC presentan cierta intensidad a ángulos muy pequeños. Esto puede deberse al solapamiento parcial entre los picos principal y secundario en la DEC. Una explicación adicional y probable es que algunas componentes de la segunda porción de paquete de ondas (la que aparece a ángulos pequeños) también contribuyen, en menor grado, al pico principal de la DEC.

Las distribuciones angulares asociadas al pico secundario de las DEC se extienden sobre todo el intervalo angular, igual que las distribuciones correspondientes al pico principal. La mayor parte de la intensidad angular aparece en la región  $\theta' < 80^\circ$ , donde las distribuciones típicamente presentan dos picos próximos a  $\theta' = 20^\circ$  y  $\theta' = 50^\circ$ , respectivamente. Para energías de excitación muy bajas, como  $E = 1.03 \text{ eV}$ , la distribución angular tiene menos estructura en la región  $\theta' < 80^\circ$ . Las distribuciones angulares demuestran que la asignación anterior del pico secundario de la DEC a la porción de paquete de ondas que aparece a ángulos pequeños era demasiado simplista, y solamente correcta en parte. De hecho, a este pico de la DEC contribuyen componentes de las dos porciones principales del paquete de ondas (no sólo la de ángulos pequeños).

Además de la estructura de dos picos próximos a  $\theta' = 20^\circ$  y  $\theta' = 50^\circ$ , las distribuciones angulares asociadas al pico secundario presentan una estructura difusa de dos montículos alrededor de  $\theta' = 130^\circ$  y  $\theta' = 160^\circ$ . Estos dos montículos corresponden a átomos de hidrógeno que, después de colisionar con  $Ar$ , retroceden y sufren una colisión relativamente débil con  $Cl$ , disociándose entonces. En esta débil colisión  $H/Cl$ , la interferencia entre los estados de FT poblados produce la estructura de dos montículos a ángulos grandes. Los dos picos angulares a  $\theta' < 60^\circ$  (resultantes de la primera colisión  $H/Ar$ ) corresponderían a la región de energías cinéticas altas del pico secundario de la DEC. Asimismo, los dos montículos anchos y menos intensos a  $\theta' > 120^\circ$  (resultantes de la primera colisión  $H/Cl$ ) estarían asociados a la región de energías cinéticas bajas del pico secundario de la DEC. Parece que en cada colisión del hidrógeno con  $Ar$  o  $Cl$ , la interferencia entre los correspondientes estados de FT poblados desarrolla una estructura de (al menos) dos picos en la distribución angular. Uno de los picos aparece a ángulos próximos a la dirección frontal de la

colisión ( $\theta' = 20^\circ$  y  $\theta' = 160^\circ$  para las colisiones  $H/Ar$  y  $H/Cl$ , respectivamente), mientras que el otro pico se encuentra a ángulos más abiertos ( $\theta' = 50^\circ$  y  $\theta' = 130^\circ$ , respectivamente). La posición de cada pico estaría relacionada con la fuerza de la colisión.

Las distribuciones angulares asociadas a la cola de las DEC del hidrógeno presentan un comportamiento similar. En el caso de  $E = 1.03 \text{ eV}$  se obtienen dos picos anchos para  $\theta' > 100^\circ$ , y una estructura de picos más pequeños para  $\theta' < 60^\circ$ . Para esta energía de excitación la cola de la DEC presenta dos montículos anchos con intensidad parecida (véase el recuadro de la Fig. 5.7). El montículo a energías cinéticas altas en la cola estaría asociado a los dos picos angulares en  $\theta' > 100^\circ$ . Estos picos se producen por átomos de  $H$  que se disocian tras una colisión  $H/Cl$  relativamente fuerte (más fuerte que la colisión  $H/Cl$  que produce la intensidad angular a  $\theta' > 120^\circ$  asociada al pico secundario de la DEC). Tras colisiones  $H/Cl$  aun más fuertes, los átomos de  $H$  retroceden y sufren una posterior colisión con  $Ar$ , dando lugar a la estructura de picos angulares en  $\theta' < 60^\circ$ , que está asociada al pico que aparece a las energías cinéticas más bajas en la cola de la DEC.

Para las otras tres energías de excitación las distribuciones angulares muestran una estructura de picos a ángulos  $\theta' < 60^\circ$ , pero muy poca intensidad en  $\theta' > 100^\circ$ . La razón es que, para estas energías de excitación, la mayor parte de la intensidad correspondiente a fragmentos de  $H$  disociados tras la colisión  $H/Cl$  aparece en la distribución angular (en  $\theta' > 100^\circ$ ) asociada al pico secundario de la DEC. Esto explica que uno de los dos picos de la cola de las DEC tenga menor intensidad (el pico a energías cinéticas altas), y confirma que este pico está asociado a colisiones  $H/Cl$ . La intensidad angular en  $\theta' < 60^\circ$ , asociada al montículo más intenso de la cola de cada DEC, típicamente presenta una estructura de más de dos picos. Los fragmentos de  $H$  que producen esta intensidad han sufrido tres colisiones sucesivas (con  $Ar$ ,  $Cl$ , y  $Ar$ , respectivamente) antes de disociarse. La interferencia entre estados de FT inducida por las tres colisiones sucesivas es probablemente la responsable de la estructura angular más rica en  $\theta' < 60^\circ$ .

Las distribuciones angulares de la Fig. 5.13 indican que existe una fuerte mezcla de estados de los fragmentos, como consecuencia de la interferencia producida por las sucesivas colisiones del hidrógeno. Fragmentos de hidrógeno con energías cinéticas relativamente próximas pueden aparecer a ángulos finales muy diferentes,

y viceversa, fragmentos de  $H$  con energías cinéticas muy diferentes pueden disociarse a ángulos parecidos. Estas distribuciones tienen interesantes implicaciones experimentales. Muestran las regiones angulares donde es más probable que los fragmentos de  $H$  con una determinada energía cinética (dentro de un cierto intervalo) sean detectados. En general, para la mayoría de los ángulos los fragmentos de  $H$  detectados cubrirán un gran intervalo de energías cinéticas, aunque la región de energías cinéticas muy altas será dominante. Sin embargo, debido a la estructura de las distintas distribuciones angulares, existen regiones angulares donde la intensidad asociada a las primeras colisiones débiles  $H/Ar$  no es la dominante. Estas regiones serían especialmente favorables para detectar fragmentos más extensamente enfriados. Como se ve en la Fig. 5.13, éste es el caso de ángulos relativamente pequeños para todas las energías de excitación estudiadas. Para energías de excitación muy bajas (p. ej.,  $E = 1.03 \text{ eV}$ ) la intensidad de fragmentos fríos también es dominante a ángulos grandes. Por lo tanto, seleccionando la región angular donde se coloca el detector de hidrógeno, es posible sondear detalladamente distintas regiones de la DEC del fragmento de  $H$ . Las distribuciones de la Fig. 5.13 pueden servir de guía de estas regiones angulares.

Conviene señalar, no obstante, que las presentes distribuciones angulares (y las mostradas en la Sec. 4.3.3) se han calculado en el sistema de referencia fijo al cuerpo, con respecto al eje  $Ar - Cl$  del agregado. Por consiguiente, las distribuciones calculadas no son directamente comparables con las distribuciones experimentales medidas en el sistema de referencia del laboratorio, y la estructura encontrada en los cálculos podría no observarse en las distribuciones experimentales. Una posibilidad para observar experimentalmente la estructura angular podría ser orientar el agregado  $Ar - HCl$  mediante campos externos.

### 5.4.3 Distribuciones globales de energía cinética del fragmento de $H$

Antes de concluir, es interesante tener una imagen completa de la DEC del fragmento de  $H$ , es decir, la distribución que incluye la intensidad correspondiente a los dos canales de FT y FP. Esto se puede conseguir sumando las presentes distribuciones del hidrógeno, asociadas al canal de FT (Juanes-Marcos y García-Vela,

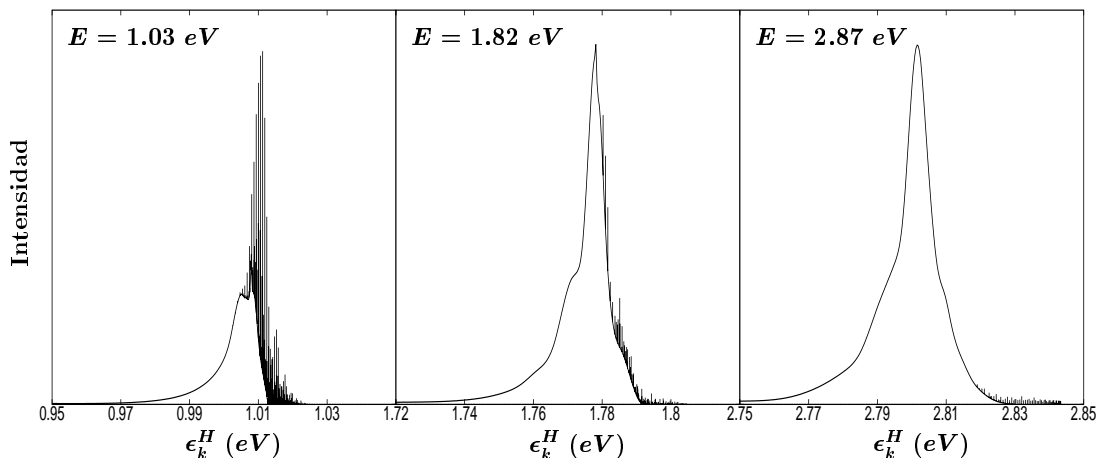


Figura 5.14: Distribuciones globales de energía cinética del fragmento de  $H$  incluyendo la intensidad producida por los dos canales de FT y FP, para tres energías de excitación distintas del agregado.

2002b), y las del canal de FP, calculadas en el Cap. 4 (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a, 2001). La DEC global resultante del hidrógeno se muestra en la Fig. 5.14 para tres energías de excitación de  $Ar - HCl$ . Como el dominio de energía cinética de la DEC del fragmento de  $H$  producido por el canal de FP es  $\simeq 200 \text{ cm}^{-1}$ , la escala de energías cinéticas ha sido reducida en la Fig. 5.14 y solamente se muestra el pico principal de la DEC global. Según se ha discutido en el Cap. 4, la DEC del fragmento de  $H$  asociada al canal de FP tiene la misma estructura discreta que el espectro vibro-rotacional del radical  $Ar - Cl$  (Juanes-Marcos y García-Vela, 2000a).

Las distribuciones de la Fig. 5.14 dan una idea (dentro de las aproximaciones teóricas) de lo que se detectaría experimentalmente sondeando el fragmento de  $H$ , en la situación ideal de total resolución tanto en el tamaño del agregado como en la energía de excitación. El principal interés de estas distribuciones es que muestran el efecto de los dos canales de fragmentación en la DEC del hidrógeno para distintas energías de excitación del agregado. Para energías de excitación muy bajas la intensidad debida al canal de FP es dominante, y en el caso de  $E = 1.03 \text{ eV}$  aumenta la intensidad del pico principal de la distribución de FT en un factor  $> 2$ . Algo de la estructura vibro-rotacional de  $Ar - Cl$  es claramente manifiesta a esta escala. Para  $E = 1.82 \text{ eV}$  la intensidad de FP ha disminuido extraordinariamente, pero aún

es evidente. Para energías de excitación medias, como  $E = 2.87 \text{ eV}$ , la intensidad de FP ya es muy pequeña (el caso de  $E = 3.92 \text{ eV}$  no merece ser mostrado en la figura). Nótese que la intensidad de FP que aparece a energías cinéticas muy altas en las distribuciones de la Fig. 5.14 es el equivalente en la fotólisis de  $Ar - HCl$  al efecto de desplazamiento hacia el violeta encontrado experimentalmente para la fotodisociación UV de  $Ar \cdots I - H$  (Jaques *et al.*, 1993). Esta intensidad desplazada hacia el violeta en la DEC del hidrógeno corresponde a población de estados ligados de  $Ar - Cl$ .

# Capítulo 6

## Conclusiones

En el trabajo de tesis presentado aquí se ha investigado la dinámica de fotodisociación ultravioleta del agregado  $Ar - HCl$  por medio de cálculos exactos de paquete de ondas y cálculos clásicos, en tres dimensiones, suponiendo momento angular total nulo. Para ello se ha realizado un estudio resuelto en energía de los dos posibles canales de fragmentación de  $Ar - HCl$ : fragmentación parcial en  $H + Ar - Cl$  y total en  $H + Ar + Cl$ .

El canal de fragmentación parcial,  $Ar - HCl + h\nu \rightarrow H + Ar - Cl$ , tiene lugar mediante un mecanismo de disociación directa en el que el hidrógeno en su retroceso no interacciona apreciablemente con el átomo de  $Ar$ . El paquete de ondas asintótico ha sido proyectado sobre los estados de los productos  $H + Ar - Cl$ , para distintas energías de excitación en el intervalo del espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . La probabilidad global del canal de fragmentación parcial resulta ser aproximadamente el 1 % del proceso de fotólisis, correspondiendo el 99 % restante a la fragmentación total del agregado en  $H + Ar + Cl$ . El presente estudio proporciona la primera confirmación teórica de la formación de complejos radicales del tipo  $Rg - X$  como consecuencia de la fotólisis ultravioleta de agregados  $Rg - HX$ .

La probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  relativa a la probabilidad total de fotodisociación no se distribuye uniformemente sobre todo el intervalo de energías de excitación, y es posible distinguir dos regiones principales de energía. A energías muy bajas la formación de  $Ar - Cl$  domina el proceso de fotodisociación, aunque su intensidad disminuye rápidamente con la energía de excitación. En una amplia región de energías medias y altas la intensidad relativa de fragmentación parcial,



aunque sigue disminuyendo, es bastante estable y muy pequeña (aproximadamente el 1 % del proceso). Este comportamiento está de acuerdo con recientes resultados experimentales sobre la fotodisociación ultravioleta de los agregados  $Ar_n - H_2S$  ( $n \leq 2$ ).

Las distribuciones de energía interna de los complejos  $Ar - Cl$  muestran una excitación rotacional alta y vibracional baja para la mayoría de las energías totales de  $Ar - HCl$ . La alta excitación rotacional es consecuencia del *torque* producido por el retroceso del hidrógeno sobre el fragmento  $Ar - Cl$ . Se ha encontrado que la forma de estas distribuciones vibro-rotacionales cambia notablemente para excitación en diferentes regiones del espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . Este efecto podría ser aprovechado para controlar tanto la eficiencia de producción de  $Ar - Cl$  como la excitación interna de los radicales preparados, variando la longitud de onda de la excitación ultravioleta.

Las distribuciones vibro-rotacionales cuánticas de los radicales  $Ar - Cl$  producidos muestran una disminución progresiva de la población en estados cuasiligados, particularmente en los más altos energéticamente, según aumenta la energía de excitación del agregado  $Ar - HCl$ . Este efecto es difícil de explicar si la formación de radicales estuviera gobernada únicamente por la energía disponible para el radical. Asimismo, se observan manifestaciones de interferencia en las distribuciones de estados del radical, y especialmente en las distribuciones rotacionales. Por el contrario, los resultados clásicos para todas las energías de excitación estudiadas están de acuerdo con una disociación directa del fragmento de  $H$  donde la probabilidad de formación de  $Ar - Cl$  únicamente depende de la energía disponible para el radical. El buen acuerdo cualitativo entre las distribuciones cuánticas y clásicas para energías bajas indica que en este intervalo de energías el efecto de la energía disponible sería dominante, o al menos tendría una gran influencia sobre el proceso de fotólisis. Al aumentar la energía de excitación aparecen diferencias notables entre las predicciones cuánticas y clásicas.

De los resultados obtenidos se deduce que ya a energías bajas empieza a actuar un mecanismo de naturaleza cuántica, adicional al efecto de la energía disponible para el radical y que compite con éste. Dicho mecanismo se identifica con una disociación indirecta del fragmento de hidrógeno que, al retroceder, colisiona con el átomo de  $Ar$ . En esta colisión  $H/Ar$  los estados correspondientes a los distintos

fragmentos de la fotólisis ( $H + Ar - Cl$  y  $H + Ar + Cl$  en nuestro caso) interfieren. Se ha propuesto una interpretación del mecanismo de fragmentación de  $Ar - HCl$  basada en esta interferencia inducida por la colisión, que explica el comportamiento de todas las distribuciones cuánticas calculadas. Este mecanismo de interferencia, junto con la energía disponible para el fragmento  $Ar - Cl$ , desempeña un importante papel al determinar la forma concreta de las distribuciones vibro-rotacionales.

El canal de fragmentación total del agregado,  $Ar - HCl + h\nu \rightarrow H + Ar + Cl$ , puede tener lugar según un mecanismo de disociación indirecta donde el hidrógeno colisiona una o varias veces con  $Ar$  y  $Cl$ , o según un mecanismo de disociación directa o prácticamente directa, en el cual el hidrógeno en su retroceso no interacciona o a lo sumo interacciona muy débilmente con  $Ar$ . Se han calculado, de forma aproximada, distribuciones de energía cinética de los fragmentos de hidrógeno producidos por disociación indirecta, para distintas energías de excitación en el intervalo del espectro de absorción de  $Ar - HCl$ . Dichas distribuciones se corresponden con el espectro de tiempo de vuelo del hidrógeno medido en un experimento resuelto en energía. Los resultados predicen para este mecanismo de disociación una probabilidad de  $\simeq 13\%$  del proceso de fotólisis. Las distribuciones presentan una estructura pronunciada de picos anchos, asociados a resonancias del sistema en las que el hidrógeno colisiona con  $Ar$  y  $Cl$ . Esta estructura de resonancias anchas que se solapan entre sí se extiende por todo el intervalo de energía del espectro de absorción. En las distribuciones se observa un extenso enfriamiento del fragmento de  $H$ , causado por varias colisiones con los átomos pesados. Un mecanismo de fragmentación consecuente con los resultados ha sido propuesto para el proceso de fotodisociación indirecta, que implicaría saltos sucesivos en cascada del hidrógeno desde la resonancia (o resonancias) poblada inicialmente a resonancias de menor energía. Los saltos estarían inducidos por las sucesivas colisiones del hidrógeno con  $Ar$  y  $Cl$ .

También se han calculado, de forma exacta, distribuciones de energía cinética del hidrógeno correspondientes a la fragmentación total de  $Ar - HCl$ , para distintas energías de excitación del agregado en la región de su espectro de absorción. En el intervalo de energías cinéticas estudiado ( $0.85\text{ eV}$ ) las distribuciones presentan cuatro picos, los cuales están asociados a distintos sucesos colisionales del hidrógeno con  $Ar$  y  $Cl$  antes de disociarse. El pico más intenso y más estrecho, que aparece

a energías cinéticas muy altas, se asigna a colisiones débiles en las que el hidrógeno colisiona por primera vez con  $Ar$ . Un pico secundario más ancho a energías cinéticas algo menores está asociado a colisiones  $H/Ar$  más fuertes. Al disminuir la energía cinética en la distribución, se obtienen dos picos anchos adicionales, asignados a posteriores colisiones del hidrógeno, esto es, una segunda colisión con  $Cl$  y una tercera otra vez con  $Ar$ , respectivamente.

La estructura de picos mostrada por las distribuciones de energía cinética de  $H$  es la huella de la interferencia entre las resonancias de la superficie excitada de  $Ar - HCl$ , anchas y que se solapan entre sí, en las que el hidrógeno colisiona una o más veces con  $Ar$  y  $Cl$ . Las distribuciones clásicas del fragmento de  $H$  carecen de estructura, lo cual proporciona una confirmación de que la estructura anterior está causada por efectos cuánticos de interferencia. La estructura asociada a los picos principal y secundario de las distribuciones parece suficientemente intensa como para ser observada experimentalmente. También se encuentran manifestaciones de esta interferencia en la estructura de las distribuciones angulares de los fragmentos de  $H$ . Esta estructura refleja el número y la intensidad de las colisiones sufridas por el hidrógeno antes de su disociación. Al aumentar el número de colisiones del hidrógeno, la interferencia entre los estados de los fragmentos y la estructura angular resultante son cada vez más complicadas.

A pesar de que las estructuras manifestadas en las distribuciones de los productos de fragmentación parcial y total tienen un origen común en la interferencia entre estados de los fragmentos, existe una interesante diferencia entre ambas. Esta diferencia está relacionada con los estados concretos de los fragmentos que interfieren. Las manifestaciones de interferencia en las distribuciones de los productos de fragmentación parcial están causadas principalmente por interferencia entre estados de fragmentación parcial y total (y también entre estados sólo de fragmentación parcial). Así pues, la manifestación de interferencia en las distribuciones de fragmentación parcial implica la población simultánea de estados de fragmentación parcial y total mediante los dos canales de fragmentación del agregado. Por el contrario, las principales manifestaciones de interferencia en las distribuciones de los productos de fragmentación total se producen por interferencia esencialmente sólo entre estados de fragmentación total, lo que significa que tales manifestaciones son bastante independientes de la existencia simultánea del canal de fragmentación parcial. En

este sentido, dependiendo de la región de energía cinética en que son producidos los fragmentos de  $H$  se pueden distinguir dos tipos de interferencia. En la región de energías cinéticas muy altas, que incluye el pico principal de la distribución de energía cinética de  $H$  y energías cinéticas superiores, la interferencia tiene lugar entre estados de fragmentación parcial y total, y entre estados de fragmentación parcial. La región de energías cinéticas menores, que comprende el pico secundario y la cola de la distribución de energía cinética del hidrógeno, está gobernada por interferencia prácticamente sólo entre estados de fragmentación total.

El presente análisis de los canales de fragmentación parcial y total de  $Ar - HCl$  proporciona la primera imagen global del proceso de fotólisis. En esta imagen la fotofragmentación de  $Ar - HCl$  estaría gobernada por la existencia simultánea e interferencia de dos mecanismos de disociación del hidrógeno, disociación directa y disociación indirecta mediada por colisiones, cada uno de ellos poblando estados diferentes de los dos canales de fragmentación. Se sugiere una posibilidad para controlar el mecanismo de interferencia de tal manera que se favorezca un determinado canal de fragmentación. Ésta se basa en que el resultado de la interferencia entre estados de los fragmentos depende de la distribución de orientaciones intramoleculares inicialmente excitadas. Así, geometrías iniciales de  $Rg - HX$  en las que el hidrógeno está bloqueado por  $Rg$  darían lugar a fragmentación total, mientras que la fragmentación parcial estaría favorecida por aquellas configuraciones a partir de las cuales el hidrógeno retrocede libremente. Por tanto, el proceso de fotólisis puede ser conducido hacia el canal deseado seleccionando un estado del agregado con la geometría angular adecuada, previamente a la excitación ultravioleta (por ejemplo, mediante excitación infrarroja de los sobretonos vibracionales del cromóforo  $HX$ ).

Por último, la presente interpretación de la fotólisis ultravioleta podría ser aplicable a una gran variedad de agregados con enlaces de hidrógeno para los cuales los dos tipos anteriores de disociación de  $H$  puedan ocurrir. Es de esperar que mecanismos de fotodisociación similares a los de  $Ar - HCl$  también actúen en otros agregados de la familia  $Rg - HX$ . Experimentos y cálculos sobre la fotodisociación ultravioleta de  $Ar - HBr$  apuntan en esa dirección (Segall *et al.*, 1993; Monnerville y Pouilly, 1998). Pero la preparación de complejos de capa abierta no está restringida a la fotodisociación ultravioleta de agregados  $Rg - HX$ , como demuestran los experimentos sobre  $(HI)_2$  (Zhang *et al.*, 1995),  $(HCl)_2$  (Liu *et al.*, 1999), y  $Ar_n - H_2S$

( $n \leq 2$ ; Mackenzie *et al.*, 1996, 1999). Creemos que para estos y otros agregados con enlaces de hidrógeno (p. ej.,  $Rg_n - HX$ ,  $CO_2 - HX$ ,  $C_2H_2 - HX$ ) los mecanismos de fotodisociación podrían ser similares a los descritos aquí. Por lo tanto prevemos una gran aplicabilidad de la fotólisis ultravioleta de agregados con enlaces de hidrógeno como una técnica para producir y sondear complejos radicales.

# Apéndice A

## Método de Chebychev

La dinámica de fotodisociación del agregado  $Ar - HCl$  ha sido simulada resolviendo numéricamente la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r, R, \theta, t) = \hat{H} \Phi(r, R, \theta, t), \quad (\text{A.1})$$

o equivalentemente, ya que el operador hamiltoniano  $\hat{H}$  no depende explícitamente del tiempo,

$$\Phi(r, R, \theta, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} \Phi(r, R, \theta, t). \quad (\text{A.2})$$

La solución exacta de la Ec. (A.2) se ha obtenido aplicando el método de Chebychev, partiendo del paquete de ondas inicial  $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$ . La idea esencial de este método, propuesto por Tal-Ezer y Kosloff (1984), se basa en desarrollar el operador de evolución temporal  $\hat{U}(\Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$  en polinomios de Chebychev.

Como los polinomios de Chebychev están definidos en el intervalo  $[-1, 1]$ , para que el desarrollo sea estable el hamiltoniano debe ser renormalizado ajustando su dominio a dicho intervalo. Para ello es necesario tener una estimación aproximada del intervalo de autovalores del hamiltoniano, los cuales dependen del método de discretización utilizado. Para el hamiltoniano  $\hat{H}$  empleado en el presente estudio [véase la Ec. (3.9)], las energías máxima y mínima representadas en el *grid* están dadas por

$$\begin{aligned} E_{max} &= T_{max}(r) + T_{max}(R) + T_{max}(\theta) + V_{max}, \\ E_{min} &= V_{min}, \end{aligned}$$

donde  $T_{max}(r)$  y  $T_{max}(R)$  son los valores máximos de las energías cinéticas radiales asociadas con  $r$  y  $R$  respectivamente,  $T_{max}(\theta)$  es la energía cinética angular máxima, y  $V_{max}$  y  $V_{min}$  son los valores máximo y mínimo de la energía potencial. Si se aplica el método de Fourier a las coordenadas  $r$  y  $R$ , los momentos máximos están definidos por  $p_{r_{max}} = \hbar\pi/\Delta r$  y  $p_{R_{max}} = \hbar\pi/\Delta R$  (Kosloff, 1988), donde  $\Delta r$  y  $\Delta R$  son las distancias entre puntos del *grid* espacial. Por tanto, los valores máximos de la energía cinética están dados por:

$$T_{max}(r) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu_r\Delta r^2}, \quad T_{max}(R) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu_R\Delta R^2},$$

$$T_{max}(\theta) = \left( \frac{1}{2\mu_r r_{min}^2} + \frac{1}{2\mu_R R_{min}^2} \right) j_{max}(j_{max} + 1)\hbar^2,$$

donde  $r_{min}$  y  $R_{min}$  indican los valores mínimos de  $r$  y  $R$  respectivamente, y  $j_{max}$  es el número cuántico del momento angular rotacional máximo. Si el ángulo  $\theta$  se describe mediante una representación de variable discreta (RVD),  $j_{max} = N_\theta - 1$ , siendo  $N_\theta$  el número de puntos de la cuadratura de Gauss-Legendre. Ahora renormalizamos el hamiltoniano, desplazando sus autovalores y ajustando su escala al intervalo  $[-1, 1]$ ,

$$\hat{H}_{norm} = 2 \frac{\hat{H} - \bar{E}}{\Delta E},$$

donde  $\bar{E}$  es el centro y  $\Delta E$  la anchura del espectro de energías del hamiltoniano no normalizado  $\hat{H}$ , es decir,

$$\bar{E} = \frac{E_{max} + E_{min}}{2},$$

$$\Delta E = E_{max} - E_{min}.$$

Tal como han propuesto Tal-Ezer y Kosloff (1984), la solución de la Ec. (A.2) se aproxima mediante el siguiente desarrollo:

$$\Phi(r, R, \theta, t + \Delta t) \approx e^{-i\bar{E}\Delta t/\hbar} \sum_{n=0}^N a_n \left( \frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar} \right) \phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \Phi(r, R, \theta, t), \quad (\text{A.3})$$

donde el factor  $e^{-i\bar{E}\Delta t/\hbar}$  es una fase constante que compensa el desplazamiento en la escala de energías del hamiltoniano, y  $\phi_n$  son los polinomios de Chebychev complejos. Estos polinomios son una versión compleja de los polinomios de Chebychev  $T_n$ , definidos mediante

$$\phi_n(\omega) = i^n T_n(-i\omega), \quad \omega \in [-i, i],$$

y verifican la relación de recurrencia

$$\phi_n(\omega) = 2\omega\phi_{n-1}(\omega) + \phi_{n-2}(\omega),$$

siendo  $\phi_0(\omega) = 1$  y  $\phi_1(\omega) = \omega$ . Los coeficientes  $a_n$  del desarrollo vienen dados por

$$a_n(x) = (2 - \delta_{n0}) J_n(x),$$

donde  $x = \Delta E \Delta t / 2\hbar$ ,  $\delta_{n0}$  es la delta de Kronecker, y  $J_n(x)$  son las funciones de Bessel de primera especie y orden  $n$ .

La propagación del paquete de ondas se realiza desde  $t = 0$  hasta el tiempo final de la simulación,  $t_f = N_t \Delta t$ , calculando la Ec. (A.3) para cada paso de tiempo  $\Delta t$ . Como se ve en dicha ecuación el desarrollo requiere repetidas operaciones del hamiltoniano sobre el paquete de ondas “inicial”  $\Phi(r, R, \theta, t)$ . Definiendo  $\varphi_n = \phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \Phi(r, R, \theta, t)$ , estos  $\varphi_n$  verifican la misma relación de recurrencia que los polinomios de Chebychev,

$$\varphi_n = -2i\hat{H}_{norm} \varphi_{n-1} + \varphi_{n-2},$$

con las condiciones  $\varphi_0 = \Phi(r, R, \theta, t)$  y  $\varphi_1 = -i\hat{H}_{norm} \Phi(r, R, \theta, t)$ .

La característica interesante del método de Chebychev es que las funciones de Bessel  $J_n(x)$ , con  $x = \Delta E \Delta t / 2\hbar$ , tienden a cero exponencialmente para  $n > x$ . Esto ocurre rápidamente al aumentar  $n$ , y para asegurar la convergencia del desarrollo de la Ec. (A.3) sólo es necesario incluir algunos términos de más superiores a  $n = x$  (Tal-Ezer y Kosloff, 1984; Kosloff, 1988). Típicamente se elige un número total de términos  $N = \alpha x$ , siendo  $\alpha > 1$  un parámetro cuyo valor depende del grado de precisión deseado en el cálculo. Los resultados presentados en el Cap. 3 fueron obtenidos simulando la dinámica hasta  $t_f = 80 \text{ fs}$ , con un paso de tiempo  $\Delta t = 2 \text{ fs}$  y  $N = 254$  términos en el desarrollo. En la práctica, utilizando un número de términos suficiente, se puede conseguir que el error de la propagación temporal sea inferior al error del redondeo numérico impuesto por el ordenador. El error del método, tanto en la amplitud como en la fase del paquete de ondas, se distribuye uniformemente sobre todos los autovalores del hamiltoniano. Esto significa que el error es independiente de la elección del estado inicial  $\Phi(r, R, \theta, t = 0)$ . Aunque por definición el método de Chebychev no es unitario, y por tanto en sentido estricto no conserva ni



la norma ni la energía, es tan preciso que la desviación de la unitariedad (extremadamente pequeña) sirve para comprobar la corrección del código computacional y para estimar el error cometido.

El método de Chebychev es muy conveniente para tiempos de propagación  $t_f$  largos, ya que no existe ninguna restricción sobre el límite superior del paso  $\Delta t$ . Es posible incluso completar toda la evolución temporal en un solo paso ( $\Delta t = t_f$ ), si así se decide. Pero en este caso se pierde la información de los resultados intermedios, que pueden ser necesarios si a uno le interesa la dinámica durante el curso del proceso estudiado. Obviamente, una manera de evitar este problema es dividir la propagación en  $N_t$  pasos de tiempo más pequeños. Sin embargo, también se puede salvar el problema teniendo en cuenta que en la suma de la Ec. (A.3) sólo los coeficientes  $a_n$  dependen del paso de tiempo  $\Delta t$ . Las operaciones de los polinomios de Chebychev,  $\varphi_n = \phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \Phi(r, R, \theta, t)$ , que requieren la mayor parte del esfuerzo computacional, son independientes de  $\Delta t$ . Por tanto, los coeficientes  $a_n$  se pueden recalcular para muchos tiempos intermedios.

El principal defecto del método de Chebychev, tal como se ha formulado anteriormente, es que en general no se puede utilizar con hamiltonianos que dependen explícitamente del tiempo (Tal-Ezer y Kosloff, 1984), puesto que habría que incluir un ordenamiento temporal adecuado. Sin embargo, cuando la dependencia temporal es suficientemente lenta sí es posible aplicarlo, suponiendo que el hamiltoniano es constante en cada pequeño paso de tiempo  $\Delta t$ . Para un hamiltoniano independiente del tiempo, Leforestier *et al.* (1991) han demostrado que el método de Chebychev es más eficiente computacionalmente que otros tratamientos de propagación temporal, ya que el número necesario de operaciones del hamiltoniano es menor. El método funciona bien con cualquier hamiltoniano siempre que se pueda calcular una buena estimación de la anchura  $\Delta E$  de su espectro de energías. De lo contrario, especialmente si  $\Delta E$  se subestima, la propagación resulta inestable.

# Bibliografía

- Alexander, M. H., B. Pouilly y T. Duhoo (1993). Spin-orbit branching in the photofragmentation of  $HCl$ . *J. Chem. Phys.* **99**, 1752.
- Alimi, R. y R. B. Gerber (1990). Solvation effects on chemical reaction dynamics in clusters: Photodissociation of  $HI$  in  $Xe_NHI$ . *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1453.
- Alimi, R., R. B. Gerber y V. A. Apkarian (1988). Dynamics of molecular reactions in solids: Photodissociation of  $HI$  in crystalline  $Xe$ . *J. Chem. Phys.* **89**, 174.
- Alimi, R., R. B. Gerber, A. D. Hammerich, R. Kosloff y M. A. Ratner (1990). Validity of time-dependent self-consistent-field (TDSCF) approximations for uni-molecular dynamics: A test for photodissociation of the  $Xe-HI$  cluster. *J. Chem. Phys.* **93**, 6484.
- Aquilanti, V., R. Candori y F. Pirani (1988a). Molecular beam studies of weak interactions for open-shell systems: The ground and lowest excited states of rare gas oxides. *J. Chem. Phys.* **89**, 6157.
- Aquilanti, V., D. Cappelletti, V. Lorent, E. Luzzatti y F. Pirani (1992). The ground and lowest excited states of  $XeCl$  by atomic beam scattering. *Chem. Phys. Lett.* **192**, 153.
- Aquilanti, V., D. Cappelletti, V. Lorent, E. Luzzatti y F. Pirani (1993). Molecular beam studies of weak interactions of open-shell atoms: The ground and lowest excited states of rare-gas chlorides. *J. Phys. Chem.* **97**, 2063.
- Aquilanti, V., E. Luzzatti, F. Pirani y G. G. Volpi (1988b). Molecular beam studies of weak interactions for open-shell systems: The ground and lowest excited states of  $ArF$ ,  $KrF$ , and  $XeF$ . *J. Chem. Phys.* **89**, 6165.

- Aziz, R. A. (1984). En *Inert gases*, editado por M. L. Klein, pág. 5 (Springer, Berlin).
- Balakrishnan, N., C. Kalyanaraman y N. Sathyamurthy (1997). Time-dependent quantum mechanical approach to reactive scattering and related processes. *Phys. Rep.* **280**, 79.
- Balint-Kurti, G. G., R. N. Dixon y C. C. Marston (1990). Time-dependent quantum dynamics of molecular photofragmentation processes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1741.
- Balint-Kurti, G. G., R. N. Dixon y C. C. Marston (1992). Grid methods for solving the Schrödinger equation and time dependent quantum dynamics of molecular photofragmentation and reactive scattering processes. *Int. Rev. Phys. Chem.* **11**, 317.
- Baumfalk, R., U. Buck, C. Frischkorn, S. R. Gandhi y C. Lauenstein (1997). UV photolysis of  $(HBr)_n$  clusters with known size distribution. *Chem. Phys. Lett.* **269**, 321.
- Baumfalk, R., U. Buck, C. Frischkorn, N. H. Nahler y L. Hüwel (1999). Photodissociation of  $HBr$  molecules and clusters: Anisotropy parameters, branching ratios, and kinetic energy distributions. *J. Chem. Phys.* **111**, 2595.
- Baumfalk, R., N. H. Nahler y U. Buck (2001). Vibrational excitation and caging following the photodissociation of small  $HBr$  clusters in and on large  $Ar$  clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2372.
- Baumfalk, R., N. H. Nahler, U. Buck, M. Y. Niv y R. B. Gerber (2000). Photodissociation of  $HBr$  adsorbed on the surface and embedded in large  $Ar_n$  clusters. *J. Chem. Phys.* **113**, 329.
- Becker, C. H., P. Casavecchia y Y. T. Lee (1978). Crossed molecular beam studies on the interaction potential for  $F(^2P) + Xe(^1S)$ . *J. Chem. Phys.* **69**, 2377.
- Becker, C. H., P. Casavecchia y Y. T. Lee (1979a). Crossed molecular beam studies on the interaction potentials for  $F(^2P) + Ne, Ar, Kr(^1S)$ . *J. Chem. Phys.* **70**, 2986.

- Becker, C. H., J. J. Valentini, P. Casavecchia, S. J. Sibener y Y. T. Lee (1979b). Crossed molecular beam studies on the interaction potentials for  $Cl(^2P) + Xe(^1S)$ . *Chem. Phys. Lett.* **61**, 1.
- Beswick, J. A. y N. Halberstadt (1993). *Dynamics of weakly bound complexes* (Kluwer, Dordrecht).
- Beswick, J. A. y J. Jortner (1981). Intramolecular dynamics of van der Waals molecules. *Adv. Chem. Phys.* **47**, 363.
- Bisseling, R. H., R. Kosloff, R. B. Gerber, M. A. Ratner, L. Gibson y C. Cerjan (1987). Exact time-dependent quantum mechanical dissociation dynamics of  $I_2He$ : Comparison of exact time-dependent quantum calculation with the quantum time-dependent self-consistent field (TDSCF) approximation. *J. Chem. Phys.* **87**, 2760.
- Brau, C. A. y J. J. Ewing (1975). Emission spectra of  $XeBr$ ,  $XeCl$ ,  $XeF$ , and  $KrF$ . *J. Chem. Phys.* **63**, 4640.
- Buck, U. y H. Meyer (1984). Scattering analysis of cluster beams: Formation and fragmentation of small  $Ar_n$  clusters. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 109.
- Buck, U. y H. Meyer (1986). Electron bombardment fragmentation of  $Ar$  van der Waals clusters by scattering analysis. *J. Chem. Phys.* **84**, 4854.
- Buckingham, A. D., P. W. Fowler y J. M. Hutson (1988). Theoretical studies of van der Waals molecules and intermolecular forces. *Chem. Rev.* **88**, 963.
- Carnahan, B., H. A. Luther y J. O. Wilkes (1969). *Applied numerical methods* (Wiley, New York).
- Casavecchia, P., G. He, R. K. Sparks y Y. T. Lee (1981). Interaction potentials for  $Br(^2P) + Ar$ ,  $Kr$ , and  $Xe(^1S)$  by the crossed molecular beams method. *J. Chem. Phys.* **75**, 710.
- Casavecchia, P., G. He, R. K. Sparks y Y. T. Lee (1982). Rare gas-halogen atom interaction potentials from crossed molecular beams experiments:  $I(^2P_{3/2}) + Kr$ ,  $Xe(^1S_0)$ . *J. Chem. Phys.* **77**, 1878.

- Christoffel, K. M. y J. M. Bowman (1996). Quasiclassical trajectory calculations of photodissociation of  $Ar - H_2O$  ( $\tilde{X} - \tilde{A}$ ) and  $H_2O$  ( $\tilde{X} - \tilde{A}$ ). *J. Chem. Phys.* **104**, 8348.
- Cohen-Tannoudji, C., B. Diu y F. Laloë (1977). *Quantum mechanics* (Wiley, New York).
- Condon, E. U. (1928). Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.* **32**, 858.
- Dayton, D. C., K. W. Jucks y R. E. Miller (1989). Photofragment angular distributions for  $HF$  dimer: Scalar  $J - J$  correlations in state-to-state photodissociation. *J. Chem. Phys.* **90**, 2631.
- Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26**, 376.
- Ewing, J. J. y C. A. Brau (1975). Emission spectrum of  $XeI^*$  in electron-beam-excited  $Xe/I_2$  mixtures. *Phys. Rev. A* **12**, 129.
- Fair, J. R. y D. J. Nesbitt (2000). Cluster photofragmentation dynamics: Quasiclassical trajectory studies of  $Ar_n - H_2S$  and  $Ar_n - SH$  ( $n = 1, 2$ ). *J. Chem. Phys.* **113**, 10962.
- Franck, J. (1925). Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536.
- Franck, J. y E. Rabinowitch (1934). Some remarks about free radicals and the photochemistry of solutions. *Trans. Faraday Soc.* **30**, 120.
- García-Vela, A. (1995). Resultados no publicados.
- García-Vela, A. (1998). Study of the total and partial fragmentation dynamics of  $Ar - HCl$  after uv photodissociation. *J. Chem. Phys.* **108**, 5755.
- García-Vela, A. (1999). A test of the accuracy of the partially-separable time-dependent self-consistent-field approach. *J. Chem. Phys.* **111**, 8286.

- García-Vela, A. (2000). On the importance of an accurate representation of the initial state of the system in classical dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* **112**, 8302.
- García-Vela, A. y R. B. Gerber (1993). Hybrid quantum/semiclassical wave packet method for molecular dynamics: Application to photolysis of  $Ar \cdots HCl$ . *J. Chem. Phys.* **98**, 427.
- García-Vela, A. y R. B. Gerber (1995). Three-dimensional quantum wave packet study of the  $Ar - HCl$  photodissociation: A comparison between time-dependent self-consistent-field and exact treatments. *J. Chem. Phys.* **103**, 3463.
- García-Vela, A., R. B. Gerber y U. Buck (1994). Photolysis of  $HCl$  in the  $Ar_2 - HCl$  and  $Ar - HCl$  clusters: The cluster size effect. *J. Phys. Chem.* **98**, 3518.
- García-Vela, A., R. B. Gerber y D. G. Imre (1992a). Mixed quantum wave packet/classical trajectory treatment of the photodissociation process  $ArHCl \rightarrow Ar + H + Cl$ . *J. Chem. Phys.* **97**, 7242.
- García-Vela, A., R. B. Gerber, D. G. Imre y J. J. Valentini (1993a). Quantum resonances and interference effects in the UV photodissociation of  $Ar - HCl$ . *Chem. Phys. Lett.* **202**, 473.
- García-Vela, A., R. B. Gerber, D. G. Imre y J. J. Valentini (1993b). Resonances in the photolysis of  $HCl$  in  $Ar - HCl$ : Imaging of a resonance wave function in the photofragment angular distribution. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 931.
- García-Vela, A., R. B. Gerber y J. J. Valentini (1991). Dynamics of molecular photodissociation in clusters: A study of  $Ar \cdots HCl$ . *Chem. Phys. Lett.* **186**, 223.
- García-Vela, A., R. B. Gerber y J. J. Valentini (1992b). Effects of solvation by a single atom on photodissociation: Classical and quantum/classical studies of  $HCl$  photolysis in  $Ar \cdots HCl$ . *J. Chem. Phys.* **97**, 3297.
- Gerber, R. B. y R. Alimi (1990). Quantum effects in molecular reaction dynamics in solids: photodissociation of  $HI$  in solid  $Xe$ . *Chem. Phys. Lett.* **173**, 393.

- Gerber, R. B., R. Kosloff y M. Berman (1986). Time-dependent wavepacket calculations of molecular scattering from surfaces. *Comput. Phys. Rep.* **5**, 59.
- Gerber, R. B., A. B. McCoy y A. García-Vela (1994). Photochemical reactions in weakly bound clusters. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 275.
- Givertz, S. C. y G. G. Balint-Kurti (1986). Prediction of the  $Cl(^2P_{3/2})/Cl(^2P_{1/2})$  branching ratio in the photodissociation of  $HCl$ . *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **82**, 1231.
- Göğtas, F., G. G. Balint-Kurti y A. R. Offer (1996). Quantum mechanical three-dimensional wavepacket study of the  $Li + HF \rightarrow LiF + H$  reaction. *J. Chem. Phys.* **104**, 7927.
- Golde, M. F. y A. Kvaran (1980a). Chemiluminescence of argon bromide. I. The emission spectrum of  $ArBr$ . *J. Chem. Phys.* **72**, 434.
- Golde, M. F. y A. Kvaran (1980b). Chemiluminescence of argon bromide. II. Potential curves of  $ArBr$  and population distributions in the  $B(1/2)$  and  $C(3/2)$  electronic states. *J. Chem. Phys.* **72**, 442.
- Golde, M. F. y B. A. Thrush (1974). Vacuum UV emission from reactions of metastable inert gas atoms: Chemiluminescence of  $ArO$  and  $ArCl$ . *Chem. Phys. Lett.* **29**, 486.
- Guo, H. (1992). Three-dimensional photodissociation dynamics of methyl iodide. *J. Chem. Phys.* **96**, 6629.
- Halberstadt, N., J. A. Beswick y K. C. Janda (1987). Three-dimensional quantum mechanical study of  $Ne \cdots Cl_2$  vibrational predissociation. *J. Chem. Phys.* **87**, 3966.
- Halberstadt, N. y K. C. Janda (eds.) (1990). *Dynamics of polyatomic van der Waals complexes* (Plenum Press, New York).
- Han, J., A. L. McIntosh, Z. Wang, R. R. Lucchese y J. W. Bevan (1997). Intermolecular potential for  $Ar - HBr(\nu_1 = 1)$  studied by high resolution near infrared spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **265**, 209.

- Harris, A. L., J. K. Brown y C. B. Harris (1988). The nature of simple photodissociation reactions in liquids on ultrafast time scales. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **39**, 341.
- Heller, E. J. (1975). Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.* **62**, 1544.
- Heller, E. J. (1978a). Photofragmentation of symmetric triatomic molecules: Time dependent picture. *J. Chem. Phys.* **68**, 3891.
- Heller, E. J. (1978b). Quantum corrections to classical photodissociation models. *J. Chem. Phys.* **68**, 2066.
- Heller, E. J. (1981). The semiclassical way to molecular spectroscopy. *Acc. Chem. Res.* **14**, 368.
- Hintenender, M., F. Rebentrost, R. B. Gerber y R. Kosloff (1995). Molecular dynamics simulation of the photodissociation of adsorbed *HCl* on a *MgO* (001) surface. *J. Chem. Phys.* **102**, 578.
- Hintenender, M., F. Rebentrost, R. Kosloff y R. B. Gerber (1996). Mixed quantum/classical simulation of the photolysis of *HCl* on *MgO* (001). *J. Chem. Phys.* **105**, 11347.
- Hirschfelder, J. O. (1969). Coordinates which diagonalize the kinetic energy of relative motion. *Int. J. Quantum Chem.* **3**, 17.
- Howard, B. J. y A. S. Pine (1985). Rotational predissociation and libration in the infrared spectrum of *Ar - HCl*. *Chem. Phys. Lett.* **122**, 1.
- Huber, K. P. y G. Herzberg (1979). *Molecular spectra and molecular structure. Vol. IV. Constants of diatomic molecules* (Van Nostrand-Reinhold, New York).
- Hutson, J. M. (1988). The intermolecular potential of *Ar - HCl*: Determination from high-resolution spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **89**, 4550.
- Hutson, J. M. (1989). Anisotropic intermolecular potentials. III. Rare-gas-hydrogen bromide systems. *J. Chem. Phys.* **91**, 4455.



- Inoue, G., J. K. Ku y D. W. Setser (1982). Photoassociative laser induced fluorescence of  $XeCl$ . *J. Chem. Phys.* **76**, 733.
- Ionov, S. I., G. A. Brucker, C. Jaques, L. Valachovic y C. Wittig (1992). Subpicosecond  $OH$  production from photoexcited  $CO_2 - HI$  complexes. *J. Chem. Phys.* **97**, 9486.
- Jaques, C., L. Valachovic, S. Ionov, E. Böhmer, Y. Wen, J. Segall y C. Wittig (1993). Photoinitiated processes in complexes: Subpicosecond studies of  $CO_2 - HI$  and stereospecificity in  $Ar - HX$ . *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1419.
- Jones, R. B., J. H. Schloss y J. G. Eden (1993). Excitation spectra for the photoassociation of  $Kr - F$  and  $Xe - I$  collision pairs in the ultraviolet (208 – 258 nm). *J. Chem. Phys.* **98**, 4317.
- Jouvet, C., C. Lardeux-Dedonder y D. Solgadi (1989). Fluorescence excitation spectra of the  $XeCl(B, C)$  states in a supersonic jet. *Chem. Phys. Lett.* **156**, 569.
- Juanes-Marcos, J. C. y A. García-Vela (1999). Photodissociation of  $Ar - HCl$ : An energy-resolved study of the dynamics of total fragmentation into  $H + Ar + Cl$ . *J. Chem. Phys.* **111**, 2606.
- Juanes-Marcos, J. C. y A. García-Vela (2000a). An energy-resolved study of the partial fragmentation dynamics of  $Ar - HCl$  into  $H + Ar - Cl$  after ultraviolet photodissociation. *J. Chem. Phys.* **112**, 4983.
- Juanes-Marcos, J. C. y A. García-Vela (2000b). Preparation and probing of  $Ar - Cl$  radical complexes from UV photodissociation of the  $Ar - HCl$  cluster. *Chem. Phys. Lett.* **317**, 59.
- Juanes-Marcos, J. C. y A. García-Vela (2001). Erratum: “An energy-resolved study of the partial fragmentation dynamics of  $Ar - HCl$  into  $H + Ar - Cl$  after ultraviolet photodissociation” [J. Chem. Phys. 112, 4983 (2000)]. *J. Chem. Phys.* **115**, 5692.
- Juanes-Marcos, J. C. y A. García-Vela (2002a). Quantum interference effects in the ultraviolet photolysis of  $Ar - HCl$  following partial fragmentation into  $H + Ar - Cl$ . *J. Phys. Chem. A* **106**, 236.

- Juanes-Marcos, J. C. y A. García-Vela (2002b). Quantum interference effects in the ultraviolet photolysis of  $Ar - HCl$  following total fragmentation into  $H + Ar + Cl$ . *J. Phys. Chem. A* **106**, xxxx.
- Juanes-Marcos, J. C., R. Prosmiti y A. García-Vela (2002). Testing the applicability of classical mechanics to describe the ultraviolet photolysis of hydrogen-bonded clusters. En *Femtochemistry and femtobiology: Ultrafast dynamics in molecular science*, editado por A. Douhal y J. Santamaría, pág. 134 (World Scientific, Singapore).
- Judson, R. S., D. J. Kouri, D. Neuhauser y M. Baer (1990). Time-dependent wave-packet method for the complete determination of  $S$ -matrix elements for reactive molecular collisions in three dimensions. *Phys. Rev. A* **42**, 351.
- Kosloff, R. (1988). Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics. *J. Phys. Chem.* **92**, 2087.
- Kosloff, R. (1994). Propagation methods for quantum molecular dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45**, 145.
- Kosloff, R. (1996). Quantum molecular dynamics on grids. En *Dynamics of molecules and chemical reactions*, editado por R. E. Wyatt y J. Z. H. Zhang, pág. 185 (Marcel Dekker, New York).
- Kosloff, R. y D. Kosloff (1986). Absorbing boundaries for wave propagation problems. *J. Comput. Phys.* **63**, 363.
- Le Quéré, F. y C. Leforestier (1991). Hyperspherical formulation of the photodissociation of ozone. *J. Chem. Phys.* **94**, 1118.
- Leforestier, C., R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero y R. Kosloff (1991). A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation. *J. Comput. Phys.* **94**, 59.
- Lenzer, T., M. R. Furlanetto, K. R. Asmis y D. M. Neumark (1998). Zero electron kinetic energy and photoelectron spectroscopy of the  $XeI^-$  anion. *J. Chem. Phys.* **109**, 10754.

- Lenzer, T., I. Yourshaw, M. R. Furlanetto, G. Reiser y D. M. Neumark (1999). Zero electron kinetic energy spectroscopy of the  $ArCl^-$  anion. *J. Chem. Phys.* **110**, 9578.
- Light, J. C., I. P. Hamilton y J. V. Lill (1985). Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *J. Chem. Phys.* **82**, 1400.
- Lill, J. V., G. A. Parker y J. C. Light (1982). Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory. *Chem. Phys. Lett.* **89**, 483.
- Liu, K., A. Kolessov, J. W. Partin, I. Bezel y C. Wittig (1999). Probing the  $Cl-HCl$  complex via bond-specific photodissociation of  $(HCl)_2$ . *Chem. Phys. Lett.* **299**, 374.
- Lo, G. y D. W. Setser (1994). Improved  $KrF(B)$  and  $KrF(X)$  state potentials. *J. Chem. Phys.* **100**, 5432.
- Lovejoy, C. M. y D. J. Nesbitt (1990). Mode specific internal and direct rotational predissociation in  $HeHF$ ,  $HeDF$ , and  $HeHCl$ : van der Waals complexes in the weak binding limit. *J. Chem. Phys.* **93**, 5387.
- Mackenzie, S. R., O. Votava, J. R. Fair y D. J. Nesbitt (1996). "Gentle recoil" synthesis of free-radical clusters via unimolecular photolysis of closed shell complexes. *J. Chem. Phys.* **105**, 11360.
- Mackenzie, S. R., O. Votava, J. R. Fair y D. J. Nesbitt (1999). On the efficient generation of  $Ar_n - SH$  free-radical clusters via ultraviolet photolysis of closed-shell  $Ar_n - H_2S$  complexes. *J. Chem. Phys.* **110**, 5149.
- Maddox, J. (1989). Understanding hydrogen bonds? *Nature* **339**, 173.
- Maitland, G. C., M. Rigby, E. B. Smith y W. A. Wakeham (1981). *Intermolecular forces* (Oxford University, Oxford).
- Matsumi, Y., K. Tonokura, M. Kawasaki y T. Ibuki (1992). Erratum: Photodissociation of hydrogen chloride and hydrogen bromide [J. Chem. Phys. 93, 7981 (1990)]. *J. Chem. Phys.* **97**, 5261.

- McCoy, A. B., Y. Hurwitz y R. B. Gerber (1993). Dynamics of photoinduced reactions in hydrogen-bonded clusters: Classical studies of the photodissociation of  $(HCl)_2$ . *J. Phys. Chem.* **97**, 12516.
- McIntosh, A., Z. Wang, J. Castillo-Chará, R. R. Lucchese, J. W. Bevan, R. D. Suenram y A. C. Legon (1999). The structure and ground state dynamics of  $Ar - IH$ . *J. Chem. Phys.* **111**, 5764.
- Monnerville, M. y B. Pouilly (1998). First quantum investigation of the photodissociation of the  $Ar - HBr$  complex: Three-dimensional time-dependent approach. *Chem. Phys. Lett.* **294**, 473.
- Monts, D. L., L. M. Ziurys, S. M. Beck, M. G. Liverman y R. E. Smalley (1979). Rotational and vibrational analysis of the  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  system of  $XeF$  as observed in a supersonic free jet. *J. Chem. Phys.* **71**, 4057.
- Muenter, J. S., R. L. DeLeon y A. Yokozeiki (1982). Molecular-beam studies of van der Waals complexes of atmospheric interest. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73**, 63.
- Narevicius, E. y N. Moiseyev (1998a). Structured photo-absorption spectra of  $ArHCl$ : Fingerprints of overlapping broad resonances. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 250.
- Narevicius, E. y N. Moiseyev (1998b). Temporary trapping of a light atom in between two heavy atoms. *Mol. Phys.* **94**, 897.
- Niv, M. Y., A. I. Krylov y R. B. Gerber (1997). Photodissociation, electronic relaxation and recombination of  $HCl$  in  $Ar_n(HCl)$  clusters. Non-adiabatic molecular dynamics simulations. *Faraday Discuss.* **108**, 243.
- Niv, M. Y., A. I. Krylov, R. B. Gerber y U. Buck (1999). Photodissociation of  $HCl$  adsorbed on the surface of an  $Ar_{12}$  cluster: Nonadiabatic molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* **110**, 11047.
- Oudejans, L. y R. E. Miller (1995). State-to-state photodissociation of oriented  $HF - HCl$  complexes: Isotopic and isomeric effects. *J. Phys. Chem.* **99**, 13670.

- Park, J., Y. Lee y G. W. Flynn (1991). Tunable diode laser probe of chlorine atoms produced from the photodissociation of a number of molecular precursors. *Chem. Phys. Lett.* **186**, 441.
- Park, J., Y. Lee y G. W. Flynn (1992). Erratum: Tunable diode laser probe of chlorine atoms produced from the photodissociation of a number of molecular precursors [Chem. Phys. Lett. 186, 441 (1991)]. *Chem. Phys. Lett.* **192**, 138.
- Picconatto, C. A., H. Ni, A. Srivastava y J. J. Valentini (2001). Quantum state distributions of *HCl* from the ultraviolet photodissociation of *HCl* dimer. *J. Chem. Phys.* **114**, 7073.
- Plusquellic, D. F., O. Votava y D. J. Nesbitt (1994). Photodissociation dynamics in quantum state-selected clusters: A test of the one-atom cage effect in *Ar - H<sub>2</sub>O*. *J. Chem. Phys.* **101**, 6356.
- Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky y W. T. Vetterling (1986). *Numerical recipes: The art of scientific computing* (Cambridge U. P., Cambridge, MA).
- Rabinowitch, E. y W. C. Wood (1936). The collision mechanism and the primary photochemical process in solutions. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1381.
- Radhakrishnan, G., S. Buelow y C. Wittig (1986). Orienting reactants using van der Waals precursors:  $OCO \cdot HBr + h\nu \rightarrow \{OCO \leftarrow H\} + Br \rightarrow CO + OH + Br$ . *J. Chem. Phys.* **84**, 727.
- Reinhardt, W. P. (1982). Complex coordinates in the theory of atomic and molecular structure and dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **33**, 223.
- Schinke, R. (1993). *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Schloss, J. H., R. B. Jones y J. G. Eden (1993). Photoassociation of *Kr - F* collision pairs in the ultraviolet. *J. Chem. Phys.* **99**, 6483.
- Schröder, T., R. Schinke y Z. Bačić (1995a). Resonances in the UV photodissociation of the *Ar ... HCl* van der Waals complex? An exact quantum 3D wave packet study. *Chem. Phys. Lett.* **235**, 316.

- Schröder, T., R. Schinke, S. Liu, Z. Bačić y J. W. Moskowitz (1995b). Photodissociation of  $HF$  in  $Ar_nHF$  ( $n = 1 - 14, 54$ ) van der Waals clusters: Effects of the solvent cluster size on the solute fragmentation dynamics. *J. Chem. Phys.* **103**, 9228.
- Schröder, T., R. Schinke, M. Mandziuk y Z. Bačić (1994). Resonances in the photodissociation of  $HCl$  in the  $Ar - HCl$  van der Waals complex: How prominent are they? *J. Chem. Phys.* **100**, 7239.
- Segall, J., Y. Wen, R. Singer, C. Wittig, A. García-Vela y R. B. Gerber (1993). Evidence for a cage effect in the UV photolysis of  $HBr$  in  $Ar - HBr$ . Theoretical and experimental results. *Chem. Phys. Lett.* **207**, 504.
- Shin, S. K., Y. Chen, S. Nickolaisen, S. W. Sharpe, R. A. Beaudet y C. Wittig (1991). Photoinitiated reactions in weakly bound complexes. *Adv. Photochem.* **16**, 249.
- Smith, A. L. y P. C. Koblinsky (1978). Flash photolysis absorption spectroscopy of xenon fluoride. Vibrational analysis of the  $B - X$  transition. *J. Mol. Spectrosc.* **69**, 1.
- Symon, K. R. (1960). *Mechanics* (Addison-Wesley, Massachusetts).
- Takayanagi, M. y I. Hanazaki (1991). Photochemical processes in weakly bound binary complexes. *Chem. Rev.* **91**, 1193.
- Tal-Ezer, H. y R. Kosloff (1984). An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.* **81**, 3967.
- Tang, K. T. y J. P. Toennies (1991). A combining rule calculation of the van der Waals potentials of the rare-gas hydrides. *Chem. Phys.* **156**, 413.
- Tellinghuisen, J., J. M. Hoffman, G. C. Tisone y A. K. Hays (1976). Spectroscopic studies of diatomic noble gas halides: Analysis of spontaneous and stimulated emission from  $XeCl$ . *J. Chem. Phys.* **64**, 2484.
- Tellinghuisen, P. C., J. Tellinghuisen, J. A. Coxon, J. E. Velazco y D. W. Setser (1978). Spectroscopic studies of diatomic noble gas halides. IV. Vibrational and

- rotational constants for the  $X$ ,  $B$ , and  $D$  states of  $XeF$ . *J. Chem. Phys.* **68**, 5187.
- Tiemann, E., H. Kanamori y E. Hirota (1988). Diode laser spectroscopy for monitoring the yield of metastable  $Cl$  from photodissociation of simple molecules. *J. Chem. Phys.* **88**, 2457.
- Velazco, J. E. y D. W. Setser (1975). Bound-free emission spectra of diatomic xenon halides. *J. Chem. Phys.* **62**, 1990.
- Votava, O., D. F. Plusquellic, T. L. Myers y D. J. Nesbitt (2000). Bond-breaking in quantum state selected clusters: Inelastic and nonadiabatic intracuster collision dynamics in  $Ar - H_2O \rightarrow Ar + H(^2S) + OH(^2\Pi_{1/2,3/2}^\pm; N)$ . *J. Chem. Phys.* **112**, 7449.
- Wigner, E. (1932). On the quantum correction for thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev.* **40**, 749.
- Young, M. A. (1995). Kinetic energy analysis of  $(HI)_n$  cluster photofragments. *J. Chem. Phys.* **102**, 7925.
- Yourshaw, I., T. Lenzer, G. Reiser y D. M. Neumark (1998). Zero electron kinetic energy spectroscopy of the  $KrBr^-$ ,  $XeBr^-$ , and  $KrCl^-$  anions. *J. Chem. Phys.* **109**, 5247.
- Žďánská, P., B. Schmidt y P. Jungwirth (1999). Photolysis of hydrogen chloride embedded in the first argon solvation shell: Rotational control and quantum dynamics of photofragments. *J. Chem. Phys.* **110**, 6246.
- Žďánská, P., P. Slavíček y P. Jungwirth (2000).  $HCl$  photodissociation on argon clusters: Effects of sequential solvation and librational preexcitation. *J. Chem. Phys.* **112**, 10761.
- Zhang, J., M. Dulligan, J. Segall, Y. Wen y C. Wittig (1995). Ultraviolet photochemistry and photophysics of weakly-bound  $(HI)_2$  clusters via high- $n$  Rydberg time-of-flight spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **99**, 13680.

- Zhang, J., M. Dulligan y C. Wittig (1997). Photodissociation of  $HCl$  at 193.3 nm: Spin-orbit branching ratio. *J. Chem. Phys.* **107**, 1403.
- Zhao, Y., I. Yourshaw, G. Reiser, C. C. Arnold y D. M. Neumark (1994). Study of the  $ArBr^-$ ,  $ArI^-$ , and  $KrI^-$  anions and the corresponding neutral van der Waals complexes by anion zero electron kinetic energy spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **101**, 6538.