UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Óptica

Estructura y Dinámica de Fotodisociación de complejos triatómicos débilmente ligados: Los sistemas $He^{79}Br_2$ y $^4He_3$

Memoria

para obtar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

presentada por

TOMAS GONZALEZ LEZANA

Director

Prof. Pablo Villarreal Herrán

Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (CSIC)

Madrid, 1999

A Aurora, a mis padres y a mi hermano;
a mi familia y en especial a mi tío Javier
y a mis abuelos Simeón y Luis.

Quisiera empezar agradeciendo al Profesor Pablo Villarreal Herrán, bajo cuya dirección fue realizada esta tesis, todos los esfuerzos y dedicación que ha demostrado conmigo. Aparte de director, siempre fue amigo, padre ... y tío.

También quiero extender mi agradecimiento al Profesor Gerardo Delgado Barrio, a Marta I. Hernández y Salvador Miret, por su apoyo, consejos y ayudas, sin los que difícilmente hubiese podido salir todo este trabajo adelante.

De igual forma, no quiero olvidarme del resto de miembros del grupo (Octavio, Pepe, Alberto, y los *leonsitos* Estela, Manolo, Carolina, Juan Carlos, Pilar y Fernando) que soportaron las consecuencias de mi *infancia difícil* y con los que me he sentido como en casa, ni de María Jesús y Adela, a quienes desterraron a otro edificio.

Asímismo, quisiera acordarme de mis amigos de la Facultad (Aurora, Luis, Belén, Nekane, Oski, Sonia, Empalmer, Kikito, Jesús, Nacho, Vadillo ...), a los del Instituto (Alex, Javis varios, Abellán, Congui, Dani, Claudio, Raúl, Palomo ...), a los de Palacios de Salvatierra (Chuchi, Jose Angel, Lolo, Agustín, Pedro ...) y a los que he conocido de 'otras tierras' (George Brunn, Jesús Rubayo, Jean Claude ...), porque su amistad es de las cosas más importantes que me han pasado en los últimos veintiocho años.

Finalmente pedir disculpas a todos aquellos que alguna vez tuvieron que escucharme hablando de lo que escribía para mi tesis; a todos ellos un fuerte abrazo.

Indice

I Introducción 7

II Fotodisociación de complejos de van der Waals 11

II.1 Introducción 11

II.2 Compuestos de van der Waals 12

II.2.1 Características generales 12

II.2.2 Síntesis y preparación 13

II.2.3 Estructura geométrica 14

II.2.4 Rasgos espectroscópicos 15

II.3 Fotodisociación 16

II.3.1 Predisociación vibracional 20

II.3.2 Relajación vibracional intramolecular 23

II.4 Estudios previos sobre el $HeBr_2$ 26

III Tratamientos teóricos 31

III.1 Introducción 31

III.2 Cálculos completos tridimensionales 32

III.2.1 Separación de los movimientos electrónico y nuclear 32

III.2.2 Hamiltoniano nuclear tridimensional 36

III.2.3 Funciones de onda del discreto del estado X 38

III.2.4 Funciones de onda del continuo del estado B 43

III.2.5 Sección eficaz de fotodisociación 45

III.3 Tratamiento diabático (Regla de Oro) 46
III.4 Tratamiento adiabático 48
III.5 Método de estabilización 52
III.5.1 Descripción general y cronología 52
III.5.2 Aplicación en el presente estudio 54

IV Resultados del estudio 3D y *RO* **59**
IV.1 Introducción 59
IV.2 Superficie de energía potencial 60
IV.2.1 Potencial intramolecular 60
IV.2.2 Potencial intermolecular 60
IV.3 Cálculos diabáticos o de *Regla de Oro* 62
IV.3.1 Función inicial 62
IV.3.2 Funciones del continuo disociativo 64
IV.4 Cálculos 3D cuánticos 65
IV.4.1 Función del discreto (estado X) 65
IV.4.2 Funciones del continuo (estado B) 66
IV.5 Magnitudes determinadas 67
IV.5.1 Desplazamientos espectrales ΔE_{az} 67
IV.5.2 Semianchuras $\Gamma/2$ 68
IV.5.3 Distribuciones rotacionales y vibracionales 69
IV.6 Niveles v bajos: Comparación entre cálculos 3D y *Regla de Oro* 69
IV.7 Niveles v altos: cierre del canal $\Delta v = -1$ 75
IV.8 Comparación con el experimento 79
IV.8.1 ΔE 79
IV.8.2 $\Gamma/2$ 82
IV.9 Efectos de coherencia en el proceso de excitación 83
IV.10Conclusiones 86

V Resultados del cálculo de estabilización **89**

V.1 Introducción 89
V.2 Funciones de base 90
V.3 Diagramas de estabilización 92
V.3.1 Cálculos de orden cero 92
V.3.2 Cálculos completos 95
V.4 Perfiles de sección eficaz 97
V.4.1 Solapamiento con funciones Φ_m^v 97
V.4.2 Solapamiento con funciones $\psi_{vn}^{(0)}$ 99
V.4.3 Comparación con cálculos 3D 101
V.5 Análisis de las resonancias 105
V.5.1 Descomposición en EOC 105
V.5.2 Funciones densidad de probabilidad 111
V.6 Cálculos para niveles v bajos 122
V.7 Conclusiones 127

VI Resultados del cálculo adiabático **129**

VI.1 Introducción 129
VI.2 Movimiento en las coordenadas R,θ 130
VI.3 Movimiento en la coordenada r 131
VI.4 Modelo para el cálculo de estados cuasiligados 133
VI.5 Conclusiones 137

VII Promedio térmico de transiciones rotacionales **139**

VII.1 Introducción 139
VII.2 Selección de las transiciones rotacionales 142
VII.3 Perfiles de línea 146
VII.4 Distribuciones rotacionales 150
VII.5 Desplazamientos espectrales y semianchuras 162
VII.6 Conclusiones 166

VIII El efecto Efimov **169**

VIII.1 Núcleos halo 169

VIII.2 Estados Efimov 171

VIII.3 Los compuestos del ^{4}He 176

VIII.3.1 Detección experimental 176

VIII.3.2 Estudios teóricos 177

IX Estudio variacional del $^4He_3$ **181**

IX.1 Introducción 181

IX.2 Método 182

IX.2.1 Coordenadas 182

IX.2.2 Hamiltoniano 183

IX.2.3 Superficie de energía potencial 184

IX.2.4 Funciones de base 185

IX.2.5 Cantidades estadísticas y distribuciones angulares 190

IX.3 Detalles numéricos 191

IX.4 Estados ligados del $^4He_3$ 192

IX.5 Funciones $D^{(k)}(R_1)$ del He 197

IX.6 Estudio configuracional comparativo 199

IX.6.1 Ar_3 199

IX.6.2 Ne_3 204

IX.6.3 He_3 206

IX.7 Posible detección experimental de $He_3(0,1)$ 213

X Conclusiones finales **215**

X.1 Conclusiones para el estudio del $HeBr_2$ 215

X.2 Conclusiones para el estudio del $^4He_3$ 216

A Cálculo de los elementos de matriz del momento dipolar **219**

B Cálculo de funciones de onda y resolución de ecuaciones acopladas **229**

B.1 Algoritmo de Thrular-Numerov 229

B.2 Algoritmo de Fox 231

C Evaluación de términos adiabáticos tipo $\partial/\partial r$ y $\partial^2/\partial r^2$ **237**

C.1 Término $\langle \varphi_n \mid \partial\varphi_{n'}/\partial r \rangle$ 237

C.2 Término $\langle \varphi_n \mid \partial^2\varphi_{n'}/\partial r^2 \rangle$ 238

D Utilización de estados de orden cero como funciones de base **241**

D.1 Solapamientos vibracionales 241

D.2 Distribuciones rotacionales 243

D.3 Distribuciones de probabilidad en R 244

E Modelo de rotor rígido **247**

E.1 Introducción 247

E.2 Hamiltoniano 247

E.3 Niveles de energía 249

E.4 Intensidades de línea 252

F Derivadas a partir de polinomios de Legendre **255**

G Obtención de términos con FGD **259**

G.1 Cálculo de la matriz Hamiltoniana 260

G.2 Cálculo de magnitudes triangulares 262

G.3 Distribuciones angulares 263

Bibliografía **265**

Publicaciones **277**

Capítulo I

Introducción

El interés de este trabajo de tesis doctoral se centra en el estudio de dos sistemas en los que las interacciones débiles desempeñan un papel determinante: el $He^{79}Br_2$ y el $^4He_3$.

Corresponde el primero de ellos a la familia de compuestos triatómicos en los que un átomo de gas noble, X, se une, por medio de un enlace débil de van der Waals, a un diátomo halógeno que permanece fuertemente ligado a partir de un enlace químico. Muchos son los trabajos que existen sobre moléculas de este tipo, por tratarse de bancos de prueba ideales para el estudio tanto de la interacción débil responsable de la formación del triátomo como de los procesos de redistribución interna de energía. Así como los estudios más detallados de potenciales se han realizado para especies $X \cdots Cl_2$, la mayoría de los estudios dinámicos han tenido como objeto sistemas $X \cdots I_2$, debido a que el espectro de fluorescencia del I_2 es mucho más intenso que el del Cl_2. Al mismo tiempo, la gran masa del átomo de yodo, las constantes hiperfinas y el número de electrones dificulta enormemente la aplicación de lo obtenido en el caso de los compuestos $X \cdots Cl_2$ para el estudio de sistemas formados por enlaces con el I_2. En este contexto, los compuestos $X \cdots Br_2$ constituyen, en cambio, un ejemplo ideal intermedio entre ambos y el caso concreto del $HeBr_2$, dada la cantidad de datos experimentales existentes, resulta ser óptimo para verificar la validez de los modelos teóricos. Uno de los aspectos más interesantes de estos sistemas es el de la fotofragmentación que sufren al ser excitada electrónica y vibracionalmente la subunidad diatómica. Conocer los detalles precisos de la distribución de la energía proporcionada por la excitación que finalmente provoca la ruptura del complejo, resulta de vital importancia a la

hora de caracterizar las fuerzas débiles existentes en el seno del compuesto. En el presente estudio se hará especial hincapié en aquellas situaciones en las que la molécula es llevada a niveles cercanos a la disociación en el estado electrónico excitado correspondiente.

Los compuestos de helio ^4He_n, por otro lado, son de un enorme interés debido a los peculiares efectos cuánticos colectivos que determinan su formación. Los más pequeños ($n = 2 - 5$), representan el mejor ejemplo de compuestos de van der Waals enormemente flexibles. Las pequeñas energías de enlace de sus escasos estados ligados (uno para el dímero y dos para el trímero) nos hablan de la extrema debilidad del enlace He $\cdots$ He, convierténdolos además en sistemas espacialmente deslocalizados y candidatos ideales (en el caso del trímero) a presentar comportamientos *anómalos* como el predicho por Efimov. Los compuestos más grandes por su parte, pueden ser superfluídos a temperaturas suficientemente bajas. Por debajo de los 2.2 K, se encuentra una fase superfluída, el He II, de propiedades tales que convierten al helio en el representante de un nuevo estado de agregación, distinto de los habituales (gas, líquido y sólido). Todo este cúmulo de propiedades fascinantes nos llevan a preguntarnos por el papel que juegan las interacciones débiles responsables de la existencia y dinámica de estos compuestos. En el presente trabajo nos centraremos en el estudio de las propiedades físicas del $^4He_3$, como ejemplo de sistema cuántico aislado formado por tres bosones idénticos que puede servir de guía para la comprensión de compuestos de helio mayores en los que se espera encontrar rasgos de superfluidez. Hay que destacar que a pesar de la amplia bibliografía existente al respecto, es ésta la primera ocasión en la que se presentan los resultados de un cálculo completo variacional. Por ello, por primera vez también, se dispone de las funciones de onda de los dos estados ligados del He_3 y de las distribuciones de probabilidad radiales y angulares. A su vez, las coordenadas utilizadas (de las que no se tiene constancia en trabajos previos sobre este sistema) permiten describir correctamente la simetría del problema y realizar un estudio configuracional del mismo.

A pesar de tratarse en ambos casos de sistemas triatómicos formados a partir de enlaces débiles, existe una diferencia fundamental entre el $He^{79}Br_2$ y el $^4He_3$, que determina la forma en la que se ha realizado su estudio. Así como en el caso del primero, es posible plantearse, aparte de los cálculos completos tridimensionales, toda una serie de aproximaciones y métodos alternativos mediante los que extraer valiosas informaciones sobre su dinámica, para el trímero

del He, el cálculo no es abordable sin tener presentes restricciones importantes: a la necesidad de un tratamiento que incluya el carácter de partículas indistinguibles se añade la imposibilidad, en la práctica, de utilizar cualquier tipo de coordenadas posibles. A este respecto hay que destacar que mientras que, por ejemplo, el estudio mediante coordenadas de Jacobi (R, r, θ) no es posible, debido a que los tres átomos de He exploran configuraciones cuasilineales, en el caso del $HeBr_2$ resultó ser, sin embargo, muy adecuado para diferenciar el subsistema diatómico frente al átomo de gas noble. Los estudios de los dos sistemas son también muy distintos en lo que a coste computacional se refiere, ya que el $^4He_3$, dada la extensión espacial de sus estados ligados (muy especialmente del excitado) obliga a considerar mallas de puntos muy extensas y numerosas funciones de base. Todo este tipo de dificultades destacadas aquí deberían ser tenidas en cuenta a la hora de valorar los resultados que se presentan en este trabajo. Existen, no obstante, ciertos paralelismos entre ambos tratamientos en lo que concierne al tipo de interacciones consideradas entre los componentes de los dos sistemas, como es la aditividad de los potenciales He - Br y He - He para el $HeBr_2$ y el He_3 respectivamente.

Los objetivos principales del estudio presentado en esta tesis giran en torno a la caracterización precisa de las propiedades inherentes a las interacciones débiles existentes en el seno de los sistemas considerados. En el caso del $HeBr_2$, se tratará de determinar y describir los mecanismos responsables de la fragmentación de la molécula tras ser previamente excitada, así como la posible dependencia de los mismos con el grado de excitación comunicado al compuesto. También se pretende reproducir los resultados experimentales existentes en lo que se refiere a las vidas medias del compuesto, los desplazamientos espectrales y las distribuciones rotacionales producto. Para lo cual se empleará, por un lado, un formalismo tridimensional exacto, y por otro, una serie de aproximaciones (diabática y adibática) y métodos alternativos (como el de estabilización). El estudio del $HeBr_2$ termina con un procedimiento de promediado térmico de las transiciones rotacionales relevantes en la excitación neta del compuesto. Respecto al He_3, trataremos inicialmente de determinar las energías de los estados ligados del sistema y obtener las correspondientes funciones de onda. Asimismo se investigará cuál es el comportamiento del estado excitado y si efectivamente está sujeto a las peculiaridades propias de trímeros formados a partir de interacciones de pares sin estados ligados o de energías muy pequeñas. Una de las

principales motivaciones para el estudio de este sistema es la de determinar la configuración geométrica del mismo en sus posibles estados, calculando para ello distribuciones de probabilidad radiales y angulares. Para ello se utilizará el esquema variacional completo mencionado antes.

Capítulo II

Fotodisociación de complejos de van der Waals

II.1 Introducción

En este primer capítulo correspondiente al estudio de la molécula de $HeBr_2$ se pretende hacer una breve introducción acerca de las moléculas de van der Waals (vdW) y de su fotodisociación. Con esta intención se empieza por describir qué es lo que comúnmente se entiende por *compuesto de vdW*, presentando los principales aspectos que los caracterizan. Se indica además cuál es el papel que semejantes complejos desempeñan en el campo de la Física-Molecular, resaltando el interés que tiene su estudio.

Como se verá en lo que sigue, la debilidad de los enlaces que mantienen unidos a una molécula de vdW condiciona y dificulta su estudio experimental. Se incluye en esta sección introductoria un apartado breve que aborda esta cuestión.

También se hace un recorrido por las estructuras geométricas encontradas en los complejos de vdW, especialmente triatómicos del tipo A-BC, correspondiendo A a un átomo de gas noble y BC a un diátomo halógeno, que son los correspondientes a la molécula que nos ocupa. Existe, evidentemente, una relación muy directa entre la superficie de energía electrónica (SEP) que describe las interacciones existentes entre los distintos componentes de la molécula y la configuración de la misma; por ello una caracterización precisa de la geometría del compuesto

permitirá conocer detalles de la primera.

Una vez unidos al componente químicamente ligado BC, el átomo A condicionará la espectroscopía del compuesto, de forma que es de esperar que existan diferencias notables entre los espectros obtenidos de la molécula total y los que proporciona el diátomo individualmente. Es por ello por lo que tratamos, aunque someramente, en esta primera aproximación al problema, algunos de los rasgos espectroscópicos característicos de los compuestos de vdW.

Continúa este capítulo con la descripción de los procesos de fotodisociación observados para este tipo de moléculas, haciendo especial hincapié en la *predisociación vibracional* y la *relajación vibracional intramolecular*. Como se irá comprobando a lo largo de esta tesis, ambos mecanismos juegan un papel determinante en la dinámica de fragmentación del complejo $HeBr_2$.

Por otro lado, se hace un recorrido por la bibliografía existente acerca de dicha molécula. Aparte de posibles comparaciones puntuales en el transcurrir del presente estudio con los resultados más relevantes de estos trabajos, se ha creído conveniente incluir en esta introducción, con algo más de detalle, apuntes de las técnicas utilizadas y de las aportaciones más interesantes de cada uno de ellos.

II.2 Compuestos de van der Waals

II.2.1 Características generales

Las moléculas de vdW son complejos unidos mediante fuerzas débiles de largo alcance (electrostáticas, dispersivas, enlaces por puente de hidrógeno ...) entre átomos y/o moléculas [1 – 3]. Estas fuerzas de vdW son unas $10^2 - 10^3$ veces menos intensas que las responsables de los enlaces químicos usuales, lo que hace que los enlaces de vdW sean extremadamente débiles. Precisamente estas energías de disociación tan bajas de las que hablamos (entre 10 y 500 cm^{-1}) constituyen una de las principales características de los complejos de vdW. A su vez, las distancias típicas de este enlace suelen ser grandes (entre 2 y 5 $\AA$). No es de extrañar por tanto que como regla general los constituyentes moleculares retengan, en cierta medida, sus propiedades individuales dentro del compuesto.

El estudio de la estructura y energética de este tipo de moléculas resulta de un enorme interés

debido a que el enlace de vdW juega un papel crucial en un gran número de propiedades de sistemas gaseosos, tales como ecuaciones de estado, fenómenos de transporte, reacciones de recombinación de tres cuerpos, absorción gas-superficie o en las primeras etapas de procesos de nucleación [2]. A su vez, las propias fuerzas de vdW participan de forma muy determinante en las propiedades macroscópicas o colectivas de la materia incluso a temperaturas a las que los compuestos de vdW son inestables [1]. Tradicionalmente lo que se hace es inferir la naturaleza de las interacciones microscópicas a partir de medidas de estas magnitudes colectivas afectadas por las fuerzas de vdW. Sin embargo, si se conocen los detalles de la interacción que mantiene unidos a los componentes microscópicos del sistema, se podría intentar un proceso inverso que nos permitiese obtener valores precisos de la propiedad macroscópica. De ahí el interés del estudio de la naturaleza de estas interacciones débiles.

II.2.2 Síntesis y preparación

Debido a todas las consideraciones anteriores acerca de lo débil de los enlaces presentes en estos compuestos, la concentración de los mismos en cualquier sistema gaseoso a temperatura ambiente es muy pequeña, siendo además su existencia transitoria. Todo ello dificulta enormemente el estudio de cualquiera de sus propiedades. Al problema de la baja concentración se unen el del solapamiento con los espectros de los propios constituyentes y el de la congestión rotacional y vibracional. De las diferentes formas de evitar todos estos inconvenientes a la hora de sintetizar moléculas de vdW [1], la expansión isentrópica de haces moleculares en chorros supersónicos a través de un pequeño orificio ha sido la que mejores resultados ha proporcionado. Las condiciones a las que tiene lugar dicha expansión aseguran la existencia en el haz de una región libre de colisiones entre las moléculas, lo que las hace estables y suceptibles de ser estudiadas. Un examen detallado de la producción de este tipo de complejos se encuentra en la referencia [1] de la bibliografía. En la misma se comentan las posibles técnicas experimentales a utilizar para determinar propiedades de los compuestos de vdW. Se trata en su mayoría de medidas espectroscópicas, que pueden clasificarse atendiendo a la forma de registrar transiciones en el seno de la muestra molecular. Así se tienen, por un lado, técnicas que detectan cambios en la radiación electromagnética absorbida, emitida o dispersada por el compuesto, y

por otro, las que infieren dichas transiciones a partir de cambios en la naturaleza del propio haz. Entre estas últimas se incluye por ejemplo, la espectroscopía de resonancia eléctrica, en la que la trayectoria del haz molecular es alterada tras la absorción de fotones por parte de las moléculas.

II.2.3 Estructura geométrica

El objetivo de los estudios estructurales de los compuestos de vdW es el de determinar de forma precisa y detallada la superficie de potencial responsable de la interacción que los mantiene ligados. Sin embargo, dichos análisis están llenos de complicaciones, especialmente en el caso de compuestos poliatómicos con varios grados de libertad, por la debilidad de las fuerzas de vdW que posibilita movimientos vibracionales de gran amplitud. A pesar de ello los trabajos espectroscópicos, junto con la paulatina mejora de las SEP, ha permitido obtener valiosas informaciones acerca tanto de la estructura geométrica, como de longitudes y energías de enlace de muchos de estos complejos. Usualmente las estimaciones experimentales acerca del tipo de configuración que posee una determinada molécula se realizan a partir del espectro de excitación rotacional de la misma. Consideraciones sobre la simetría del sistema y simulaciones del mencionado espectro suponiendo una u otra estructura son las que permiten predecir la geometría promedio del complejo estudiado.

En lo referente a la forma geométrica de los compuestos triatómicos de vdW, es destacable la uniformidad de resultados para los casos gas noble-diátomo homonuclear halógeno como el $HeCl_2$ [4, 5], $HeBr_2$ [6], HeI_2 [1, 7], $NeCl_2$ [8, 9], $NeBr_2$ [10], NeI_2 [1], ArI_2 [1] y $ArCl_2$ [11], para los que se predijo una estructura en forma de T. En este tipo de compuestos el enlace débil de vdW une al átomo de gas noble con la molécula diatómica. La misma geometría fue encontrada para otro tipo de triátomos de vdW como el N_2Ar [12], O_2Ar [13], o como el $KrCl_2$ y $XeCl_2$ [14], para los que la estructura en forma de T parece determinar la geometría en el estado electrónico fundamental, y al menos hasta el nivel vibracional $v = 11$ del estado excitado B. Sin embargo en la serie de medidas experimentales llevadas a cabo por Kemplerer *et al* para los complejos ArHF [15], ArHCl [16 – 18] y ArClF [19], se encontró una disposición de equilibrio cercana a la lineal. En concreto, para el caso del ArClF por ejemplo, se estimó, a partir de las constantes

rotacionales, una estructura que se separaba de la disposición lineal en menos de 15^o.

Respecto a esta cuestión de la geometría de equilibrio de las moléculas triatómicas de vdW hay que indicar que es común suponer que el potencial intermolecular entre un átomo y el diátomo sea la suma de los potenciales de pares correspondientes a la interacción del átomo con cada uno de los componentes del fragmento diatómico. Esto conduce inmediatamente a una configuración de equilibrio no lineal, en la que el átomo está situado a las respectivas distancias de equilibrio de cada potencial. En el caso de que el diátomo estudiado sea homonuclear, esto equivale a decir que en la geometría de equilibrio del compuesto, el átomo equidista de cada uno de los átomos del componente diatómico, teniéndose entonces una estructura tipo T. Si por el contrario, los átomos de este último son distintos, el átomo ligado débilmente al fragmento diatómico, se aproximará más, en el equilibrio, al de menor tamaño del mismo [19]. Es por ello por lo que las presuntas configuraciones lineales encontradas en los ejemplos heteronucleares de las moléculas del ArHF, ArClF y ArHCl comentados arriba, invalidan cualquier descripción de las interacciones moleculares presentes en el seno de estos sistemas, basada en potenciales aditivos. Por otro lado se ha mencionado en diversas ocasiones [1, 19] la necesidad de distinguir a la hora de estudiar la estructura de estas moléculas, entre geometría de equilibrio y geometría promedio. La razón hay que buscarla en la poca rigidez de las mismas, propiciada por lo débil de las fuerzas de vdW.

II.2.4 Rasgos espectroscópicos

Los espectros de excitación de los complejos de vdW aparecen siempre como estructuras "satélites" acompañando, ligeramente desplazadas, a los espectros correspondientes a las transiciones electrónicas de los componentes individuales del compuesto. La información proporcionada por estos espectros permite conocer detalles sobre las diferencias entre las propiedades de los potenciales correspondientes al estado electrónico fundamental y los excitados. Así por ejemplo es posible comprobar que existe cierto *desplazamiento espectral* entre el origen de la banda de vdW y el de la banda de la molécula química individual, del que se obtiene la diferencia entre las energías de disociación de los estados del sistema en cada superficie electrónica. Salvo en raras ocasiones (como para el NaAr [1]), la magnitud de estos desplazamientos no es

excesivamente grande en comparación con los valores de las propias energías de enlace de dichos estados. El sentido (bien al azul o al rojo) al que tiene lugar el desplazamiento informa de si el potencial es más profundo en el estado electrónico fundamental X o en el correspondiente excitado.

En ocasiones es posible observar cierta estructura rotacional en los espectros electrónicos de algunas moléculas de vdW, lo que permite extraer información acerca de la disposición geométrica de las mismas. De igual forma se ha podido comprobar la presencia de estructura vibracional debida a la progresión en los diferentes modos vibracionales de vdW. Debido a la debilidad de los enlaces, se suele considerar que los modos vibracionales de estos compuestos son básicamente, un conjunto de modos de alta frecuencia en el seno de la unidad químicamente ligada, más otros, de frecuencias más bajas, asociados a los enlaces débiles de vdW. El acoplamiento entre unos y otros dependerá del compuesto considerado y del grado de excitación del mismo. Una de las formas más comunes de afrontar el estudio de las moléculas de vdW es la de suponer modos de *elongación* para describir la extensión tanto del enlace entre los componentes del diátomo como el del centro de masas de éste con el tercer átomo, y un modo de *flexión*, que en gran medida puede ser entendido como una rotación interna impedida.

II.3 Fotodisociación

Por **fotodisociación** se entiende la fragmentación de una molécula tras absorber uno o más fotones. La energía electromagnética de la radiación absorbida se convierte en energía interna de la molécula, y si es superior a la energía del enlace más débil se invierte en la ruptura del mismo. El resultado del proceso es que la molécula termina fragmentándose. Si estamos considerando un compuesto de vdW triatómico, el proceso puede escribirse de la siguiente forma:

$$A - BC + n\hbar\omega \rightarrow (A - BC)^* \rightarrow A + BC. \tag{II.1}$$

donde n hace referencia al número de fotones, de energía $\hbar\omega$ absorbidos. $(A-BC)^*$ es un estado metaestable que corresponde al complejo excitado. Parte de la energía del fotón se emplea en romper el enlace de vdW, mientras que el resto se repartirá entre la traslación relativa de los

fragmentos y sus correspondientes energías internas, ya sean de tipo vibracional, rotacional o electrónica.

Si, como se muestra en la figura (II.1), la excitación lleva al compuesto a una superficie electrónica repulsiva a lo largo de la coordenada intermolecular R_{A-BC}, el complejo excitado se disocia inmediatamente, hablándose entonces de *fotodisociación directa.*

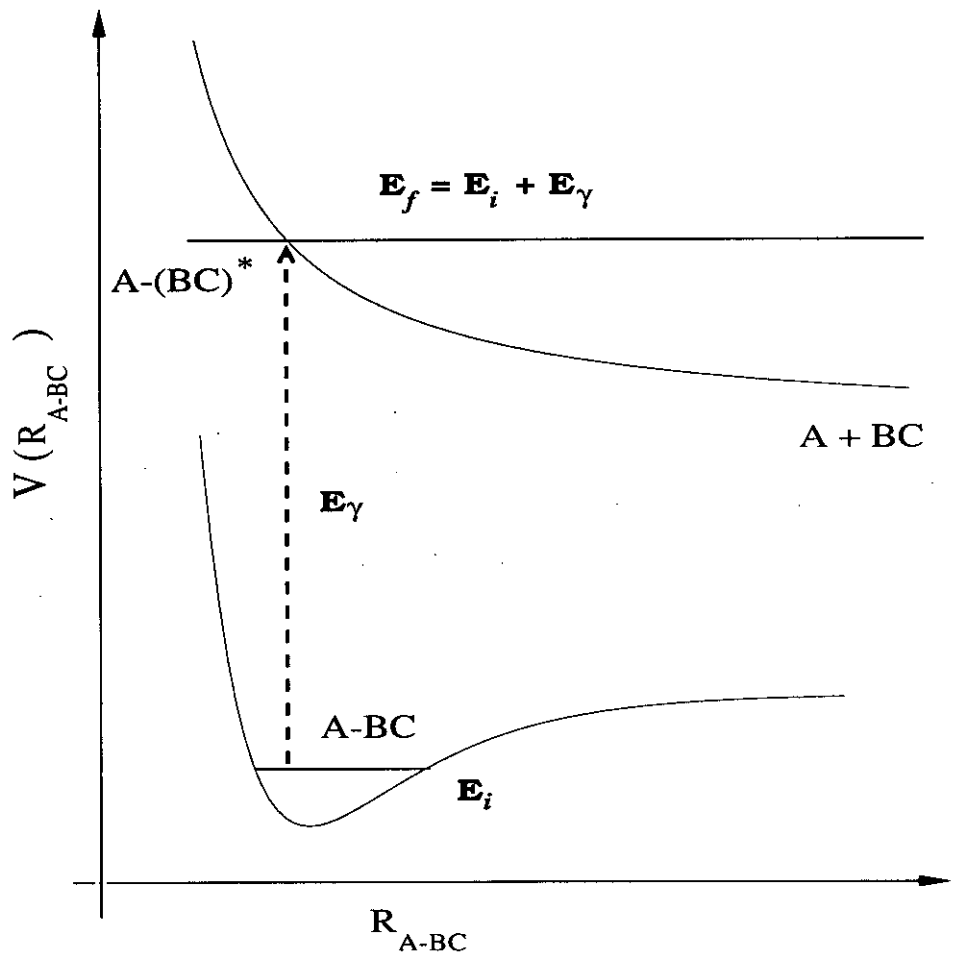


Figura II.1: *Proceso de fotodisociación directa de un compuesto A-BC. E_i es la energía inicial del mismo, E_γ la de los fotones absorbidos y E_f la del complejo excitado.*

Dicho proceso tiene lugar de forma muy rápida en comparación con los tiempos característicos de las vibraciones internas de la molécula. Si una vez excitada la subunidad diatómica, y

debido a la existencia de algún pozo o barrera de potencial, el estado metaestable resulta tener una existencia más larga, con tiempos de vida media mayores a los períodos vibracionales del compuesto de vdW inicial, la fragmentación puede producirse de forma indirecta. Cuando esto ocurre la molécula se disocia antes de que se produzca la emisión de un fotón al decaer de nuevo al estado electrónico fundamental X; hablaremos entonces de un proceso de **predisociación** [20]. En estos casos el estado cuasi-estacionario $A-BC$ constituye lo que se viene a denominar una *resonancia* del sistema. Su presencia se detecta en el correspondiente espectro como un pico pronunciado, a diferencia de los perfiles suaves y anchos que se tienen para los procesos de fotodisociación directa [21]. Existen tres tipos de predisociaciones principales dependiendo de cuál sea el trasvase interno de energía que finalmente rompe el débil enlace de vdW. Así se tiene **predisociación electrónica**, en la que dicha energía surge tras decaer el complejo excitado $(A-BC)^*$ a un estado electrónico excitado inferior (ver figura (II.2)), **predisociación rotacional** cuando se produce una desexcitación rotacional previa a la disociación del complejo (ver figura (II.3)) y **predisociación vibracional** cuando aquella es de carácter vibracional, (ver figura (II.4)).

Como se aprecia de la figura (II.2), en el caso de la *predisociación electrónica*, aunque la excitación desde la superficie electrónica S_0 (o X si se trata de la fundamental) conduce a la S_2, que no es repulsiva, el cruce de esta última con la superficie S_1 propicia que a la misma energía, el sistema encuentre la posibilidad de pasar a un estado electrónico inferior. La energía liberada en la consiguiente desexcitación se emplea en romper el enlace en la coordenada R_{A-BC} y se produce la fragmentación del complejo.

Si la excitación tiene lugar en el modo de *flexión* en vez del correspondiente a la vibración según B-C, la molécula puede experimentar un proceso de *predisociación rotacional.* También se puede hablar de *predisociación rotacional o por efecto túnel* en el caso en el que existan barreras rotacionales, como se muestra en la figura (II.3). En la misma se observa el aspecto del potencial efectivo para valores del momento angular J distintos de cero. Se establece para estos casos una competición entre la parte atractiva del potencial para valores de R bajos y el término de repulsión centrífuga a distancias R mayores. El resultado son barreras para las curvas correspondientes a cada J. Los estados cuasiestacionarios, como los que se muestran en

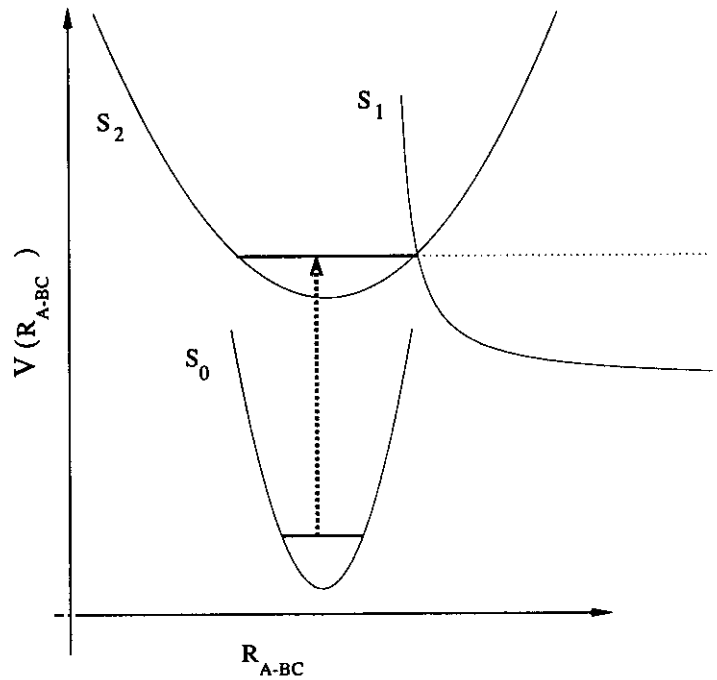


Figura II.2: *Esquema de predisociación electrónica.*

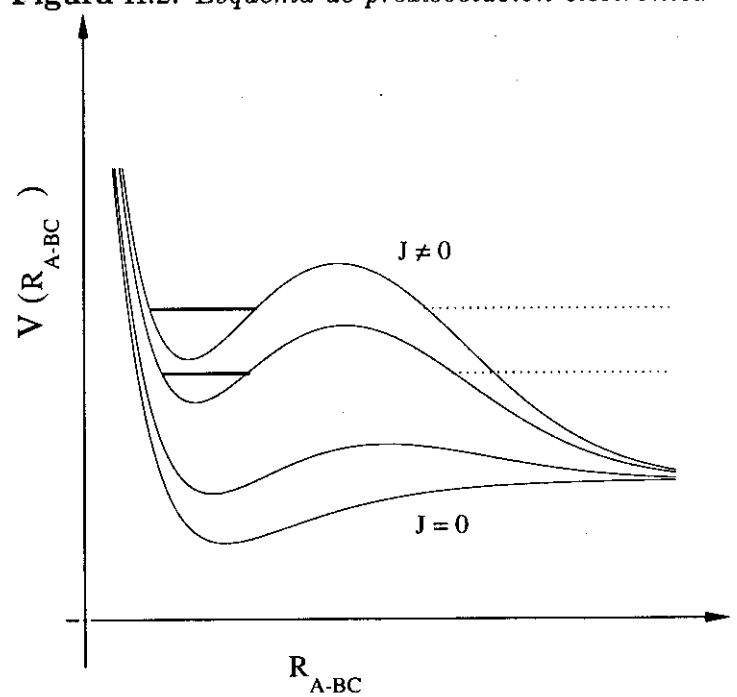


Figura II.3: *Esquema de predisociación rotacional.*

la figura antes mencionada con trazo horizontal grueso, pueden disociarse por efecto túnel a través de las mismas.

La importancia de la fotofragmentación en campos como la química atmosférica o la astrofísica es enorme. Asímismo son de destacar las múltiples aplicaciones que tiene en el diseño de láseres, o en procesos de combustión y separación de isótopos. Los compuestos de vdW, dado que la energía de excitación requerida para romper el enlace que los mantiene ligados no es excesivamente grande, se convierten en un campo de prueba excepcional en el que investigar los principios generales de la reactividad fotoquímica. El desarrollo, por otro lado, de las técnicas experimentales ha posibilitado un enorme empuje al estudio de la dinámica de fotofragmentación molecular. Así, con los actuales haces moleculares supersónicos, pulsos láser ultracortos y láseres ultravioletas es posible excitar a los componentes del complejo a estados muy bien definidos y detectar los fragmentos finales de forma precisa. Espectroscópicamente hoy en día es posible obtener poblaciones en distribuciones rotacionales y vibracionales y estudiar los procesos de fotodisociación en función de la orientación de los fragmentos.

II.3.1 Predisociación vibracional

En el caso de la *predisociación vibracional* (PV), la excitación se produce en el enlace químico del componente BC, y los acoplamientos de potencial posibilitan el trasvase de la energía adquirida hacia el enlace de vdW, rompiéndose finalmente la molécula. Como se aprecia en la figura (II.4), una vez que el compuesto se encuentra excitado a un cierto nivel vibracional v, el acoplamiento con estados del continuo de niveles inferiores $v' < v$ son los que fuerzan la desexcitación vibracional y la posterior disociación. El proceso tiene lugar en la misma SEP, aunque en muchos casos, como el del ArI_2 [22], los mecanismos de PV y de *predisociación electrónica* pueden llegar a competir fuertemente entre sí. En estas situaciones es realmente difícil discriminar qué tipo de canal es el verdadero responsable de la fragmentación de la molécula.

Se puede considerar el proceso de fragmentación de un compuesto de vdW via PV como la secuencia de las siguientes etapas [3]:

- Formación del compuesto de vdW con la unidad BC en su estado fundamental ($X, v_X =$

0).

- Excitación óptica a un estado (B, v) de BC.
- Cesión de energía vibracional al enlace de vdW, y fragmentación del compuesto en A + BC$(B, v' < v)$.
- Detección de los estados producto del fragmento diátomico.

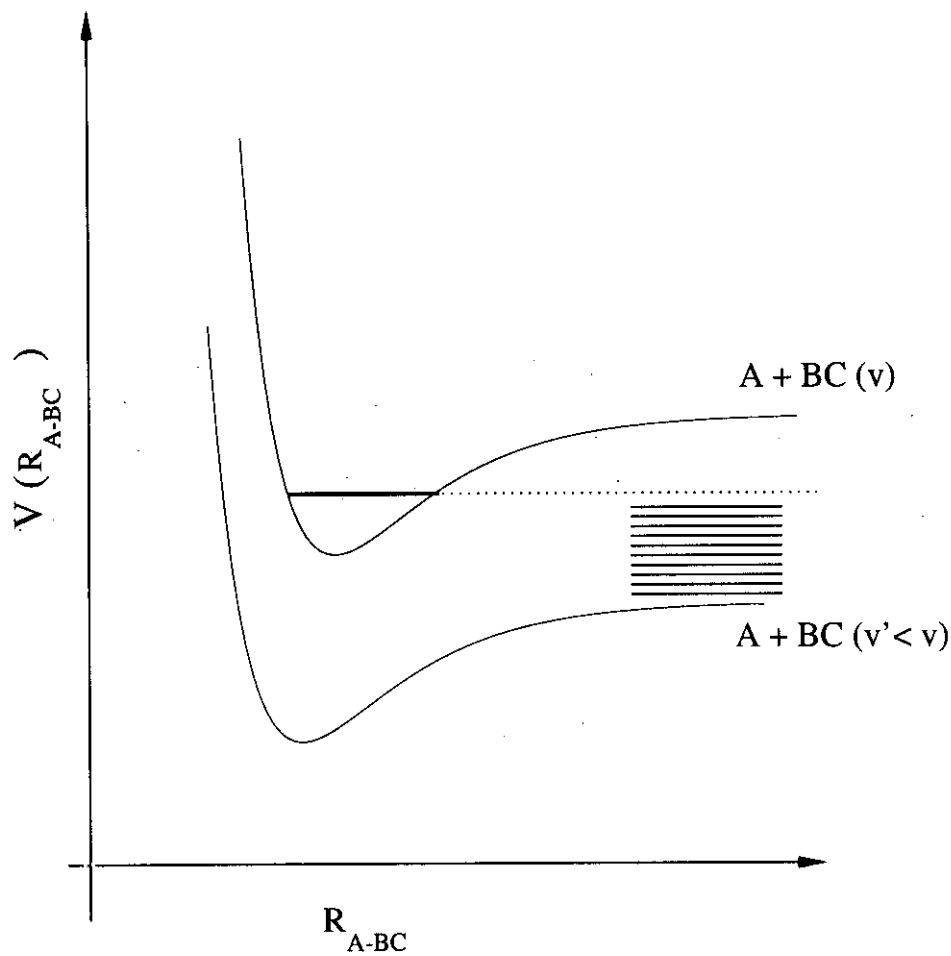


Figura II.4: *Esquema de predisociación vibracional.*

El complejo activado (A-BC)* es el estado inicial de la PV, una vez consumada la segunda etapa. Como ya se comentó antes, aparte de la destinada a romper el enlace de vdW, el resto

de la energía se reparte en la traslación de los fragmentos y diferentes excitaciones del diátomo. Si como resultado de la disociación, el diátomo no posee ni excitación rotacional ni vibracional, encontrándose toda la energía disponible en forma de energía cinética, se dice que la PV ha sido del tipo *vibración-traslación* (V-T). Si, por el contrario, el componente BC queda excitado rotacionalmente tras la fragmentación de la molécula, se habrá seguido un canal de relajación tipo *vibración-rotación* (V-R). Es pues a partir del estudio del estado final (distribuciones de estado) de los productos de disociación como pueden inferirse los detalles precisos de la dinámica del proceso de fotofragmentación.

Cuando la energía requerida para romper el enlace de vdW es inferior a la que separa niveles vibracionales consecutivos del diátomo, basta la cesión de un cuanto vibracional desde el enlace químico B-C al de vdW para que la molécula se fragmente. En estas situaciones por tanto, tras la PV, el diátomo BC se encontrará justamente en un nivel v inferior. Se dice que el compuesto se ha fragmentado a través del canal de disociación vibracional $\Delta v = -1$. Ocurre muchas veces, sin embargo, propiciado por la anarmonicidad del potencial para la interacción B-C, que al ir disminuyendo esta separación energética entre niveles vibracionales, llegue un momento en el que ésta sea menor que la que se necesita para consumar la fragmentación del compuesto. Se encuentra entonces al sistema en un estado que queda por debajo en energía respecto al correspondiente umbral de fragmentación A + BC($v-1$), por lo que se requiere la participación de dos o más cuantos vibracionales para que el enlace según la coordenada de vdW R se rompa. Se dice entonces que se ha producido el *cierre* del canal $\Delta v = -1$, teniendo la molécula que seguir algún canal $\Delta v < -1$ para poder fragmentarse.

La dinámica del proceso de PV directa en el que un estado discreto se acopla a un continuo disociativo viene determinada por la *ley de diferencia de momento* [23], según la cual los mecanismos de fragmentación más probables son los que impliquen el menor cambio posible en los números cuánticos que caracterizan el estado del sistema, y la *ley de diferencia energética* [2, 24] que predice una tasa de decaimiento para la molécula al disociarse de tipo exponencial:

$$\Gamma \propto \exp\left[-A\sqrt{\frac{2\mu\epsilon}{\hbar}}\right]. \tag{II.2}$$

En la expresión anterior, A es una constante relacionada con el alcance de la interacción A-BC, μ es la masa reducida del complejo y ϵ denota la energía cinética de los fragmentos, que viene

determinada por la diferencia existente entre la frecuencia de la vibración B-C y la energía de enlace del modo A-BC [25]. Según (II.2), la PV se ve ralentizada cuando ϵ es grande, como cabe esperar de este tipo de situaciones en las que existe un fuerte desacoplamiento entre las frecuencias de estas dos vibraciones.

Los primeros compuestos de vdW tipo gas noble-diátomo halógeno de los que se estudió experimentalmente la PV fueron las moléculas de HeI_2, NeI_2 y ArI_2 [1, 7, 26 – 29]. Para el HeI_2, que es el de menor masa y por consiguiente el que presenta una menor congestión espectral, se constató que la PV era el principal mecanismo de disociación frente a una posible predisociación electrónica, al no apreciarse la disminución de intensidad de fluorescencia del espectro de excitación propia de esta última [7]. Se registró además una disminución casi cuadrática de la vida media de fotodisociación con la excitación vibracional v del diátomo I_2, desde los 221 picosegundos para $v = 21$ hasta los 38 del $v = 26$. Los resultados más relevantes de dichas experiencias aparecen sumarizadas en las referencias [3, 24] de la bibliografía.

Uno de los rasgos más característicos de los espectros de excitación de las moléculas de vdW es que poseen un ancho de línea mayor que el de los componentes diatómicos individuales [1]. Este ensanchamiento tiene su origen en el tiempo de vida media finito que posee la molécula hasta que se transfiere la energía al correspondiente enlace de vdW. Se tiene además que el tiempo de vida media de fotodisociación es algunos órdenes de magnitud menor que el radiativo, permitiendo asegurar que la radiación registrada en los espectros proviene efectivamente de un proceso de PV.

II.3.2 Relajación vibracional intramolecular

Cuando se produce el cierre de un canal vibracional de disociación, ($\Delta v = -1$ por ejemplo) tal y como se explicó en el apartado anterior, existe la posibilidad de que la molécula se disocie secuencialmente siguiendo un proceso intermedio de **relajación o redistribución vibracional intramolecular** (RVI), en vez de mediante un único proceso de PV, en el que el estado del sistema se acopla directamente al continuo disociativo del nivel $v - 2$ del diátomo. Como se muestra en la figura (II.5), el estado del sistema en el nivel vibracional v puede encontrar estados de $v - 1$ (en trazo de puntos en la figura) accesibles por su proximidad energética, con

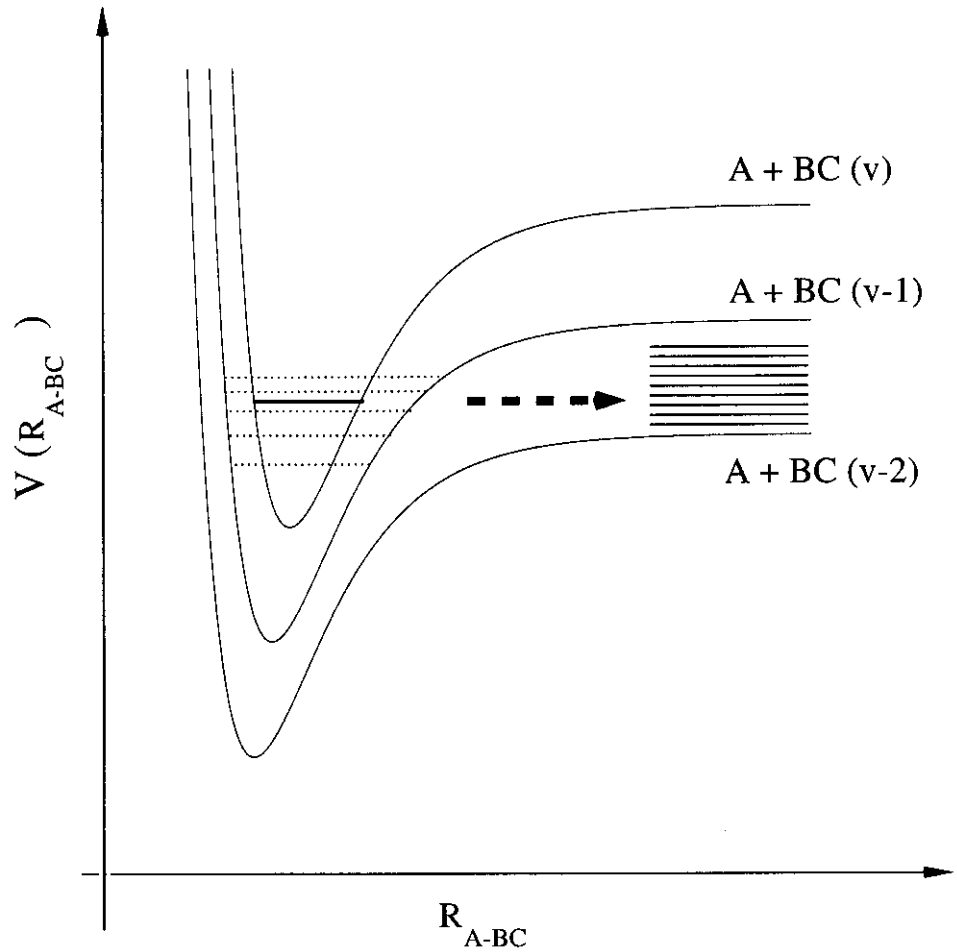


Figura II.5: *Esquema de relajación vibracional intramolecular*

los que acoplarse. De esta forma podría perder un primer cuanto vibracional no radiativamente, para luego, via PV, perder el segundo cuanto al decaer finalmente en el continuo de $v-2$. La secuencia del proceso completo puede escribirse del siguiente modo:

$$A-BC(S_1,v) \xrightarrow{RVI} A-BC(S_1,v-1) \xrightarrow{PV} A+BC(S_1,v-2). \tag{II.3}$$

Se suele explicar este proceso a partir del acoplamiento de un estado de orden cero *brillante* (responsable de la absorción de la radiación que ha excitado al compuesto) con un conjunto de estados de orden cero *oscuros* cuasidegenerados en la misma superficie electrónica [25, 30 – 32].

El nombre de estos últimos responde a que, en principio no son ópticamente activos, y no llevan intensidad de oscilador alguna respecto al estado fundamental del sistema $(X, v_X = 0)$. También suelen denominarse estados *umbrales*, porque hacen el papel de fases intermedias antes de la disociación de la molécula.

Se pueden definir distintos regímenes de RVI dependiendo del número de estados *oscuros* que se acoplen con el estado *brillante*; así se habla de RVI en régimen *disperso* (o *de molécula pequeña*), *intermedio* y *estadístico* según que dicho acoplamiento tenga lugar con un único, varios o muchos estados *oscuros* respectivamente [25, 30 – 32]. El proceso además es tanto más efectivo cuanto menor sea la diferencia en energías de los estados acoplados.

La detección experimental de procesos de RVI suele lograrse a partir de los espectros de fluorescencia de moléculas poliatómicas. La intensidad de fluorescencia es proporcional a la población del estado *brillante*, por lo que cuando existen uno o más estados coherentemente excitados, la RVI en régimen *intermedio* y *disperso* puede provocar oscilaciones en la misma, produciéndose los denominados *latidos cuánticos* [33]. La primera observación experimental de RVI en compuestos de vdW fue la realizada por Heppener *et al* [34] en la molécula de $ArC_2N_4H_2$, aunque ya en los trabajos de Levy *et al* [1, 26] sobre los compuestos gas noble-halógenos se los proponía a estos como buenos candidatos para el estudio de procesos dinámicos intramoleculares.

Como resultado de un proceso de RVI, la estructura de los espectros de absorción suele ser complicada, y las vidas medias obtenidas dejan de seguir el comportamiento predicho según la expresión (II.2), válida para la PV. Ocurre además, tal y como se observa en el caso del $ArCl_2$ [35 – 38], que las distribuciones rotacionales (en este caso las correspondientes al canal $\Delta v = -2$) son altamente estructuradas y con una enorme dependencia del nivel vibracional inicialmente excitado. Precisamente la molécula de $ArCl_2$ pasa por ser el compuesto de vdW más pequeño en el que se han observado trazas de una dinámica secuencial de RVI [35]. Mucho más controvertida resulta ser la dinámica de disociación del compuesto ArI_2, ya que como se adelantó antes, existe una fuerte competencia entre el canal vibracional y el electrónico a la hora de disociarse la molécula. Frente a quienes ven en la fotodisociación de este compuesto un claro ejemplo de proceso de RVI secuencial [33, 39, 40], hay resultados que explican la

fragmentación del complejo como resultado de una predisociación electrónica [22, 26]. Además, debido muy probablemente a la gran congestión rotacional en el espectro, las oscilaciones de la tasa de decaimiento con v obtenidas por medio de modelos de RVI no han sido detectadas experimentalmente. En un estudio reciente de la predisociación electrónica de este sistema [41], se determinaba el predominio de este mecanismo para excitaciones vibracionales por debajo de $v = 15$, mientras que para $v > 30$ la desexcitación vibracional era la que regía la fragmentación. Aquellos niveles entre uno y otro límite constituyen la región en la que mayor es la competencia entre ambos canales.

II.4 Estudios previos sobre el $HeBr_2$

El $HeBr_2$ ha sido objeto de una serie de trabajos experimentales [6, 42 – 44] y de algún estudio teórico [45]. Con respecto a los primeros hay que empezar mencionando los resultados obtenidos en 1984 del estudio mediante *fluorescencia inducida por láser* (FIL) llevado a cabo por van der Burgt *et al* [6]. La **fluorescencia** es uno de los posibles procesos luminiscentes, esto es, de emisión de luz, experimentados por un sistema cuando se encuentra en un estado electrónico excitado [46]. En general, y con objeto de distinguirlo de la **fosforescencia**, se la suele definir como aquella transición radiativa que tiene lugar entre estados del sistema de la misma multiplicidad (entre estados singletes, por ejemplo, o entre tripletes). En dicho trabajo se obtuvieron los espectros de excitación para las bandas de $HeBr_2$ asociadas a la transición electrónica $B^3\Pi(0_u^+) \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ del Br_2. Una vez que tenía lugar la PV del complejo se registraba la fluorescencia procedente del estado electrónico excitado B del Br_2. Las bandas asociadas al complejo triatómico fueron identificadas por presentar sus intensidades de fluorescencia una dependencia aproximadamente cuadrática con la presión de la fuente. Basándose en los espectros así obtenidos se predijo una geometría en forma de T para la molécula. Una configuración similar, como se apuntó antes, fue observada en otros muchos complejos de vdW tales como el $HeCl_2$, HeI_2, $NeCl_2$, $NeBr_2$, NeI_2, $ArCl_2$ y ArI_2. La manifestación experimental de la PV se obtuvo por el ensanchamiento de las líneas rotacionales. Se encontró que las anchuras de línea y los tiempos de vida media eran fuertemente dependientes de la excitación vibracional

v' inicial. Los valores obtenidos para las tasas de disociación varian entre los $10^{10}s^{-1}$ del nivel $v' = 11$ hasta los $5 \times 10^{11}s^{-1}$ del nivel $v' = 38$.

En los trabajos experimentales posteriores [42 – 44] se empleó la denominada técnica de *bombeo-sonda* (B-S) esquematizada en la figura (II.6). El procedimiento requiere de dos láseres: el primero de ellos, denominado de *bombeo*, permite excitar el complejo triatómico desde su estado electrónico fundamental X hasta el excitado B en el nivel vibracional v' deseado del diátomo Br_2. Es entonces cuando tiene lugar la PV por acoplamiento de la excitación en el

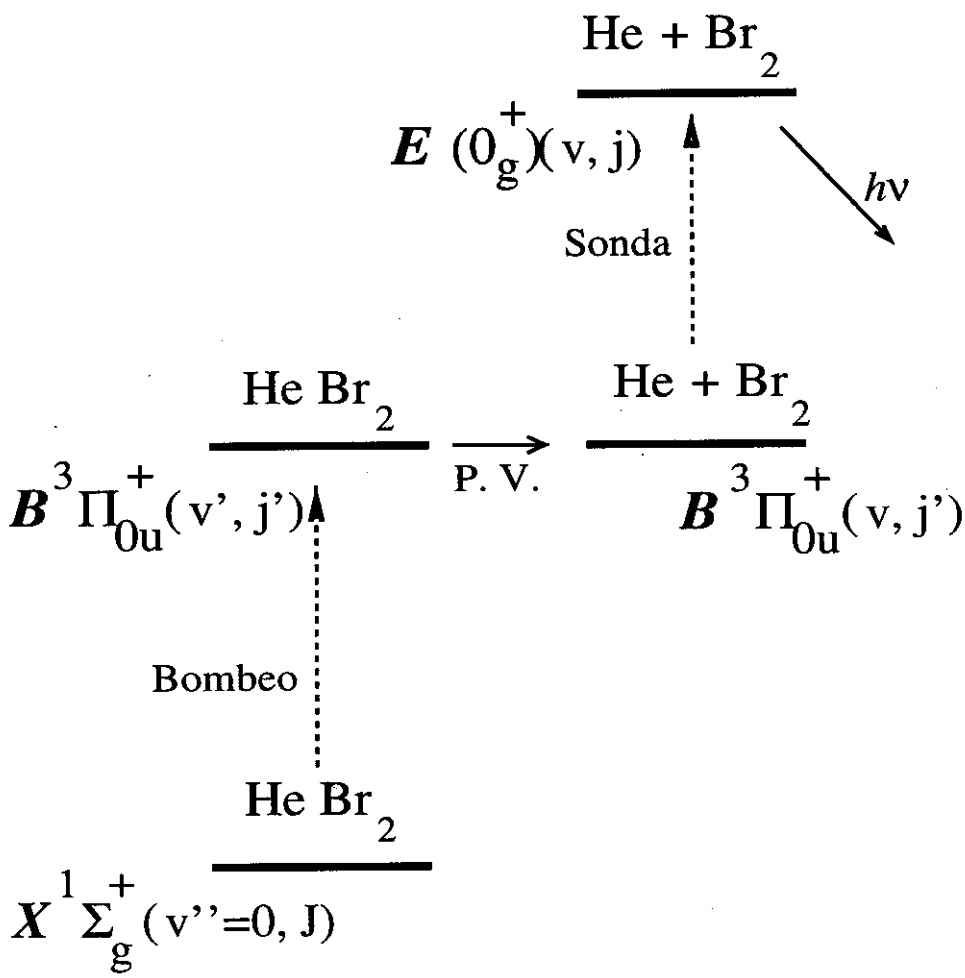


Figura II.6: *Esquema del dispositivo de bombeo-sonda.*

modo de *elongación* vibracional del enlace Br-Br con los modos vibracionales en el enlace de

vdW. Este proceso tiene lugar en un orden de tiempo (6 picosegundos, esto es, unos 10^{-12} segundos) inferior a la vida media estimada para el estado B que es del orden de los microsegundos (10^{-6} segundos), por lo que se tiene la certeza de que ocurre dentro de esa única superficie electrónica. Así, como resultado de la fragmentación, el diátomo de Br_2 permanecerá en ese mismo estado electrónico, pero en un nivel vibracional inferior $v < v'$. Unos 9 nanosegundos ($\approx 10^{-9}$ segundos) después de la primera excitación, un segundo haz láser, denominado de *sondeo*, promociona al producto halógeno hasta el estado electrónico E. Finalmente se detecta la fluorescencia desde dicho estado.

Por medio de la técnica de B-S puede registrarse el espectro de excitación del complejo fijando el láser *sonda* en las transiciones ($E \leftarrow B$) del Br_2, o bien obtenerse las distribuciones de estado producto fijando el de *bombeo* en una transición ($B \leftarrow X$) del $HeBr_2$ [43]. Aparte de esta mayor versatilidad que en el caso de la técnica de FIL, parece ser que la posibilidad de seleccionar con precisión el canal Δv específico permite reducir enormemente la congestión espectral ocasionada por complejos de mayor tamaño o variedades isotópicas.

En el estudio realizado por Sivakumar*et al* [42] se ponen a prueba, por medio de esta técnica de B-S, las *reglas de propensión de estados productos* de Ewing [23] para la dinámica de predisociación del $HeBr_2$. Dichas reglas tratan de describir cualitativamente cómo se ven afectados la velocidad de disociación y el reparto de energía en los distintos grados de libertad de los productos por parámetros tales como la frecuencia vibracional, la energía de enlace, masas relativas y momentos de inercia. La suposición fundamental en la que se basan estas leyes es que el cambio en los números cuánticos tiende a ser el mínimo posible durante la reacción. Algunas de las consecuencias extraídas del estudio antes mencionado, son que, para el nivel vibracional $v = 10$, la fragmentación tiene lugar preferentemente por el canal $\Delta v = -1$, lo que venía a confirmar esta tendencia de cambio mínimo. Por otro lado se concluyó que la PV del $HeBr_2$, al menos para los niveles estudiados, es un proceso en el que la energía se transfiere principalmente de los modos vibracionales a los traslacionales (es decir $V \rightarrow T$) existiendo poca excitación en el grado de libertad rotacional del fragmento diatómico. Precisamente la aplicación de las mencionadas reglas al caso de la fotodisociación de los compuestos tipo átomo de gas noble - diátomo halógeno, predice una mayor relevancia del canal $V \rightarrow R$ frente al

$V \rightarrow T$ a medida que vamos del I_2 al Cl_2 (para un mismo gas noble) y del He al Ne (con el mismo diátomo). Esto viene a confirmar el papel tan poco destacado que parece desempeñar dicho canal de transferencia energética en el caso que nos ocupa del $HeBr_2$.

Uno de las resultados más interesantes del primero de los trabajos de Jahn y colaboradores [43] fue la detección experimental del cierre, en el nivel $v = 44$, del canal $\Delta v = -1$ para la disociación del complejo. Cuando se produce dicho cierre, la PV no es posible con la cesión de un único cuanto vibracional desde el enlace químico Br-Br, sino que se requieren al menos dos para que tenga lugar la ruptura del enlace de vdW. Basándose en este fenómeno, se estimó que la energía de enlace de vdW del complejo, en el estado $(B, v = 44)$, D_0^B, debería ser muy similar al espaciado existente entre los niveles $v = 43$ y $v = 44$. Con este dato y con el valor del desplazamiento espectral al azul detectado en el canal $\Delta v = -2$ respecto al origen de la banda $v = 44$, se calculó la energía de enlace de vdW en el estado $(X, v = 0)$, D_0^X.

El estudio aporta además las semianchuras homogéneas del estado excitado para niveles $v > 34$, obtenidas a partir de un ajuste a un trompo rígido asimétrico de los espectros registrados. Hasta $v = 44$, dichas anchuras aumentan con el nivel vibracional, pero al alcanzarse el cierre de canal, se observa una disminución importante.

Igualmente, se calcularon los desplazamientos espectrales al azul de los niveles vibracionales estudiados. Mientras que para las bandas $v < 34$ del estado electrónico B del $HeBr_2$ se utilizó un procedimiento de FIL, las correspondientes bandas $v > 34$ fueron calculadas por medio de la ya mencionada técnica B-S. Para las primeras se obtuvo que los desplazamientos crecían al aumentar v, tal y como registraban los resultados previamente obtenidos por van der Burgt [6]. Sin embargo, para niveles mayores se observó una rápida disminución que vendría a decirnos que el enlace de vdW se hace más fuerte a medida que se aumenta la excitación vibracional del Br_2 hasta semejantes niveles. Otra de las consecuencias de su estudio fue la constatación de la escasa relevancia de la transferencia energética $V \rightarrow R$ para el Br_2 durante el proceso de fragmentación.

En un trabajo posterior, haciendo uso una vez más de la técnica de B-S, Jahn y colaboradores [44], confirmaron los resultados anteriores de van der Burgt [6] que predecían una geometría en forma de T para el complejo de $HeBr_2$. Se extendieron además, los cálculos tanto de

semianchuras como desplazamientos espectrales del trabajo previo, a los niveles $v = 8, 10, 12, 16$ y 20. Con objeto de estudiar la SEP intermolecular que rige el proceso de fotofragmentación, se probaron dos expresiones distintas para el estado X comparándose los ajustes del espectro de excitación obtenido con cada uno de ellos. Los parámetros para el potencial del estado electrónico B, que se tomó como suma de Morses átomo-átomo, fueron aquellos con los que se obtuvieron mejores resultados para el nivel $v = 8$. Finalmente señalaron las limitaciones de los potenciales átomo-átomo a la hora de describir con precisión la anisotropía existente en la interacción entre el átomo de He y el Br_2 en su estado electrónico fundamental. En el caso de los hálogenos, este tipo de potenciales funciona mejor en los estados electrónicos excitados, para los que la distancia entre los componentes del diátomo es mayor y las distribuciones electrónicas individuales no se ven tan fuertemente afectadas por el enlace entre ellos.

Finalmente y para cerrar este apartado, cabe citar el estudio teórico de propagación de paquetes de onda llevado a cabo por Krause y Clary [45] en el que se calcularon las energías de resonancias, vidas medias y distribuciones producto para los niveles v =8,10 y 12.

Capítulo III

Tratamientos teóricos

III.1 Introducción

En el presente capítulo se procederá a plantear las bases teóricas del estudio de la PV de la molécula de $HeBr_2$, presentándose los modelos utilizados en el mismo. El primero de los tratamientos mostrado es el denominado cálculo completo tridimensional. Para su exposición se comienza por separar los movimientos electrónico y nuclear del sistema mediante la aproximación de Born-Oppenheimer (B-O), señalándose al respecto en qué situaciones no sería aplicable, o requeriría de posteriores correcciones. Se plantea a continuación el Hamiltoniano para el problema nuclear, pasando luego a explicar cómo se han descrito las respectivas autofunciones del discreto y del continuo en este trabajo. Por último se indica cuál es la expresión de la sección eficaz del proceso de fragmentación del compuesto, una vez excitado electrónica y vibracionalmente.

Junto a este procedimiento, que podríamos calificar de exacto, se presentan las aproximaciones diabática y adiabática empleadas y el método de estabilización, indicándose bajo qué circunstancias son aplicables unas y otras. En posteriores secciones se compararán entre sí los resultados obtenidos con los distintos esquemas teóricos. Se han incluído, además, algunas referencias con ejemplos de su utilización en otros sistemas.

III.2 Cálculos completos tridimensionales

III.2.1 Separación de los movimientos electrónico y nuclear

A la hora de resolver la ecuación de autovalores correspondiente a la molécula se debe tener en cuenta el distinto tiempo característico de los electrones y núcleos que conforman el sistema: el "movimiento" (o períodos del movimiento) de los núcleos, varios órdenes de magnitud más pesados, es muchísimo más lento que el de los electrones. Tanto es así que respecto a estos últimos, los núcleos parecen estar fijos, mientras que los núcleos, en su movimiento "ven", un promedio del de los electrones; contemplan una especie de nube electrónica. La razón de semejante comportamiento radica en la enorme diferencia que existe entre las masas de unos y otros: la razón M_{nucl}/m_{elec} es de unas 1800 veces la masa del átomo de hidrógeno aproximadamente. Todas estas consideraciones parecen sugerir una separación de las variables características de unos y de otros.

El Hamiltoniano total H_{mol}, que describe el comportamiento del sistema molecular, puede escribirse como sigue:

$$H_{mol}(\mathbf{R_n}, \mathbf{r_e}) = T_{nucl}(\mathbf{R_n}) + H_{elec}(\mathbf{r_e}; \mathbf{R_n}) \tag{III.1}$$

donde $T_{nucl}(\mathbf{R_n})$ corresponde al término de energía cinética nuclear y $H_{elec}(\mathbf{r_e}; \mathbf{R_n})$ al Hamiltoniano electrónico. Este último es además suma de los términos T_{elec}, energía cinética de los electrones y V_{elec}, energía potencial electrostática que se expresan como

$$T_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2, \tag{III.2}$$

$$V_{elec} = V_{ee}(\mathbf{r_e}) + V_{en}(\mathbf{r_e}, \mathbf{R_n}) + V_{nn}(\mathbf{R_n}), \tag{III.3}$$

donde m_e se refiere lógicamente a la masa del electrón y V_{ee} es el término de repulsión electrón-electrón,

$$V_{ee} = \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{III.4}$$

V_{en} el de atracción entre electrones y núcleos

$$V_{en} = -\sum_{\alpha}\sum_{i}\frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}}, \tag{III.5}$$

y finalmente V_{nn} el de repulsión entre núcleos

$$V_{nn} = \sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}. \tag{III.6}$$

En estas expresiones los subíndices latinos indican electrones mientras que los griegos significan núcleos. Por ello r_{ij} indica la distancia que separa a los electrones i y j, $r_{i\alpha}$ al electrón i y al núcleo α, y por último $r_{\alpha\beta}$ significa la distancia entre los núcleos etiquetados con α y β. La carga del electrón se ha expresado como $-e$ y la de cada núcleo como $Z_\alpha e$, con Z_α para expresar el número atómico.

Como se observa en (III.1), aquellos operadores que dependen de forma explícita de las coordenadas nucleares, $\mathbf{R_n}$, aparecen en $T_{nucl}(\mathbf{R_n})$, quedando el término $H_{elec}(\mathbf{r_e};\mathbf{R_n})$ para aquellos otros cuya dependencia con estas coordenadas es sólo de tipo paramétrico (o lo que es lo mismo con valores fijos de $\mathbf{R_n}$).

La función de onda total de la molécula, que denotaremos como $\psi(\mathbf{R_n},\mathbf{r_e})$, debe depender tanto de las coordenadas con las que describimos la posición de los núcleos, $\mathbf{R_n}$, como las de los electrones $\mathbf{r_e}$. Debido a la ausencia de intercambio de energía entre ambos subsistemas (el nuclear y el electrónico), $\psi(\mathbf{R_n},\mathbf{r_e})$ se factoriza *adiabáticamente* del siguiente modo,

$$\mid \psi(\mathbf{R_n},\mathbf{r_e})\rangle = \sum_{k} \mid \Psi^k_{nucl}(\mathbf{R_n})\Phi^k_{elec}(\mathbf{r_e},\mathbf{R_n})\rangle, \tag{III.7}$$

donde las funciones $\Phi^k_{elec}(\mathbf{r_e},\mathbf{R_n})$ son autoestados del Hamiltoniano H_{elec}, para cada geometría nuclear $\mathbf{R_n}$, y satisfacen por consiguiente la ecuación

$$H_{elec}(\mathbf{r_e};\mathbf{R_n}) \mid \Phi^k_{elec}(\mathbf{r_e},\mathbf{R_n})\rangle = U^k(\mathbf{R_n}) \mid \Phi^k_{elec}(\mathbf{r_e};\mathbf{R_n})\rangle, \tag{III.8}$$

mientras que las funciones $\Psi^k_{nucl}(\mathbf{R_n})$, como se verá más adelante, describen el movimiento de los núcleos en la superficie de energía potencial correspondiente al estado electrónico k.

Por otro lado si se introduce la función de onda (III.7) en la ecuación de Schrödinger se tiene

$$(T_{nucl} + H_{elec} - E)\sum_{k} \mid \Psi^k_{nucl}\Phi^k_{elec}\rangle = 0. \tag{III.9}$$

Multiplicando por la izquierda por $\langle \Phi^k_{elec} \mid$ tendremos

$$\sum_{k'} \langle \Phi^k_{elec} \mid T_{nucl} \mid \Psi^{k'}_{nucl} \Phi^{k'}_{elec} \rangle + (U^k - E) \mid \Psi^k_{nucl} \rangle = 0. \tag{III.10}$$

En el último paso se ha hecho uso de la condición de ortonormalidad de las funciones electrónicas para una configuración fija de los núcleos $\mathbf{R_n}$ y de la propia ecuación de autovalores del problema electrónico (III.8). El resultado ha sido, como se puede apreciar, un conjunto de ecuaciones acopladas en las que los autovalores del problema electrónico $U^k(\mathbf{R_n})$ desempeñan el papel de superficies de energía potencial para el problema nuclear. Por otro lado, los distintos estados electrónicos $\Phi^{k'}_{elec}$, han quedado acoplados a través del operador de energía cinética nuclear. Es precisamente este acoplamiento el que dificulta enormemente la resolución del conjunto de ecuaciones (III.10), porque para llevarla a cabo es necesario calcular las derivadas primeras y segundas respecto a las coordenadas nucleares (presentes en el operador de energía cinética) de funciones que dependen de ellas paramétricamente. Ahora bien, si uno supone que las funciones de onda electrónicas apenas varían con las coordenadas nucleares, sus derivadas respecto de éstas podrían despreciarse, y entonces es posible llevar a cabo la siguiente aproximación

$$T_{nucl} \left[\Psi^{k'}_{nucl}(\mathbf{R_n}) \Phi^{k'}_{elec}(\mathbf{r_e}; \mathbf{R_n}) \right] \approx \left[T_{nucl} \Psi^{k'}_{nucl}(\mathbf{R_n}) \right] \Phi^{k'}_{elec}(\mathbf{r_e}; \mathbf{R_n}). \tag{III.11}$$

Este paso constituye la aproximación de B-O y permite desacoplar las ecuaciones (III.10) para obtener

$$\left[T_{nucl}(\mathbf{R_n}) + U^k(\mathbf{R_n}) - E \right] \Psi^{k'}_{nucl}(\mathbf{R_n}) = 0. \tag{III.12}$$

La ausencia de acoplamiento entre superficies de energía potencial U^k se traduce ahora en que los núcleos evolucionan separadamente en cada estado electrónico sin verse afectados por el tipo de movimiento que tendrían en otro potencial electrónico diferente. Por eso no es de extrañar que donde la validez de la aproximación de B-O se vea seriamente amenazada es precisamente en aquellas regiones del espacio de coordenadas $\mathbf{R_n}$ donde tengan lugar los denominados *cruces evitados* [20]. En estas zonas la diferencia en energía de dos estados electrónicos diferentes es muy pequeña y pueden llegar a mezclarse. Como consecuencia de esta interacción o cruce, las propias funciones de onda electrónicas $\Phi^{k'}_{elec}(\mathbf{r_e}; \mathbf{R_n})$ asociadas a

cada una de las dos superficies intercambian su carácter global, dependiendo éste fuertemente de $\mathbf{R_n}$, ya que pequeñas variaciones de las coordenadas nucleares nos pueden llevar de una superficie electrónica a otra. Es por ello por lo que no es admisible pensar en esas situaciones que las derivadas de $\Phi^{k'}_{elec}(\mathbf{r_e};\mathbf{R_n})$ tomen valores despreciables, tal y como se supuso en (III.11). Para tratar casos de este estilo se hace pues necesario el uso de la denominada representación *diabática*, en la que se construye una base electrónica con un comportamiento suave asegurado en la región del cruce entre superficies. La idea general es conseguir que, matricialmente hablando, el operador T_{nucl} sea diagonal, a costa de que H_{elec} no lo sea, llegándose a una situación opuesta a la representación *adiabática* en la que se enmarca la aproximación de B-O.

La ecuación (III.12) es el resultado de despreciar todos los posibles términos de acoplamiento entre el problema nuclear y el electrónico, que básicamente son correcciones relativistas del tipo espín-espín, espín-órbita y otro tipo de acoplamientos magnéticos [47, 48]. En caso de haber despreciado sólo los términos no diagonales se habla de *aproximación adiabática.* De igual forma en la expresión (III.12) no aparece el término de *polarización de masa* que resulta al transformar al sistema del centro de masas [48]. Aparte de en el caso de cruce entre superficies electrónicas mencionado antes, existen situaciones en las que el acoplamiento electrones-núcleos es importante: cuando la velocidad de los núcleos es grande, como ocurre en algunos procesos colisionales, cuando el estado electrónico es degenerado y los núcleos están dispuestos en configuraciones simétricas no lineales o cuando la molécula rota rápidamente y se dan momentos angulares electrónicos no nulos [47]. Es entonces cuando la energía de B-O debe ser corregida con las aportaciones de las que se ha hablado arriba.

La sección eficaz de la absorción [20] que lleva al sistema de la situación inicial $\mid \Psi_{k_i n_i}\Phi_{k_i}\rangle$, a la final $\mid \Psi_{k_f n_f}\Phi_{k_f}\rangle$, donde los coeficientes k nos hablan del estado electrónico mientras que los n indican a qué solución particular del problema de autovalores de la parte nuclear nos estamos refiriendo, se escribe como

$$\sigma_{i\to f}(E) \propto \left|\langle \Psi_{k_f n_f}\Phi_{k_f} \mid \mathbf{e}\cdot\mathbf{d} \mid \Psi_{k_i n_i}\Phi_{k_i}\rangle\right|^2 = \left|\langle \Psi_{k_f n_f} \mid \mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}_{k_f k_i} \mid \Psi_{k_i n_i}\rangle\right|^2 . \tag{III.13}$$

Expresión en la que se ha definido el denominado *momento de transición dipolar* como:

$$\boldsymbol{\mu}_{k_f k_i}(\mathbf{R_n}) = \langle \Phi_{k_f}(\mathbf{r_e};\mathbf{R_n}) \mid \mathbf{d} \mid \Phi_{k_i}(\mathbf{r_e};\mathbf{R_n})\rangle. \tag{III.14}$$

La magnitud de esta cantidad es la que determina la intensidad de las transiciones electrónicas $k_i \rightarrow k_f$. Por eso si se consideran funciones $\Phi_k(\mathbf{r_e}; \mathbf{R_n})$ con simetrías que imposibilitan la transición, esta función de momento dipolar será nula. La evaluación de este término es complicada, especialmente porque la dependencia en las coordenadas R_n puede ser muy compleja, y en la práctica, se suele reemplazar por valores constantes.

III.2.2 Hamiltoniano nuclear tridimensional

En la figura (III.1) se muestra el sistema $HeBr_2$ descrito respecto a unos ejes de coordenadas cartesianos (X, Y, Z). Así, la posición de los dos átomos de Br viene determinada por los vectores $\mathbf{r_a}$ y $\mathbf{r_b}$, mientras que la del átomo de He la marca el vector $\mathbf{r_c}$. Un sistema de coordenadas comúnmente utilizado en moléculas triatómicas es el de las coordenadas de Jacobi (R, r, θ), que también aparecen en la figura (III.1), en el que el vector $\mathbf{r}$ une los dos átomos de Br, $\mathbf{R}$ es el vector que va desde el centro de masas del sistema diatómico hasta el átomo de He y θ es el ángulo entre ambos vectores.

La expresión de los vectores $\mathbf{R}$,$\mathbf{r}$ y el del centro de masas del sistema total a partir de los tres vectores $\mathbf{r_a}$, $\mathbf{r_b}$ y $\mathbf{r_c}$, no es difícil de obtener, como se comprobará a continuación. De entrada, la propia definición del vector del centro de masas del sistema nos permite escribir que

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i} = \frac{m_{Br}\mathbf{r}_a + m_{Br}\mathbf{r}_b + m_{He}\mathbf{r}_c}{2m_{Br} + m_{He}}. \tag{III.15}$$

Por otro lado, de la figura (III.1), es directo obtener que:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b. \tag{III.16}$$

Finalmente, ya que se se verifica que $\mathbf{r}_b + \mathbf{r}/2 + \mathbf{R} = \mathbf{r}_c$ y teniendo en cuenta la expresión anterior para $\mathbf{r}$, se concluye que

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}_c - \frac{\mathbf{r}_a}{2} - \frac{\mathbf{r}_b}{2}. \tag{III.17}$$

Una vez obtenida la expresión que nos relaciona unos vectores con otros pasamos a mostrar el Hamiltoniano nuclear, del que son autoestados tanto Ψ_{fE} como Ψ_i, en coordenadas de Jacobi:

$$H^{\epsilon}(\mathbf{r}_{cm}, \mathbf{R}, \mathbf{r}) = T_{cm} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} + V^{\epsilon}_{Br_2}(r) + W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r, R, \theta) \tag{III.18}$$

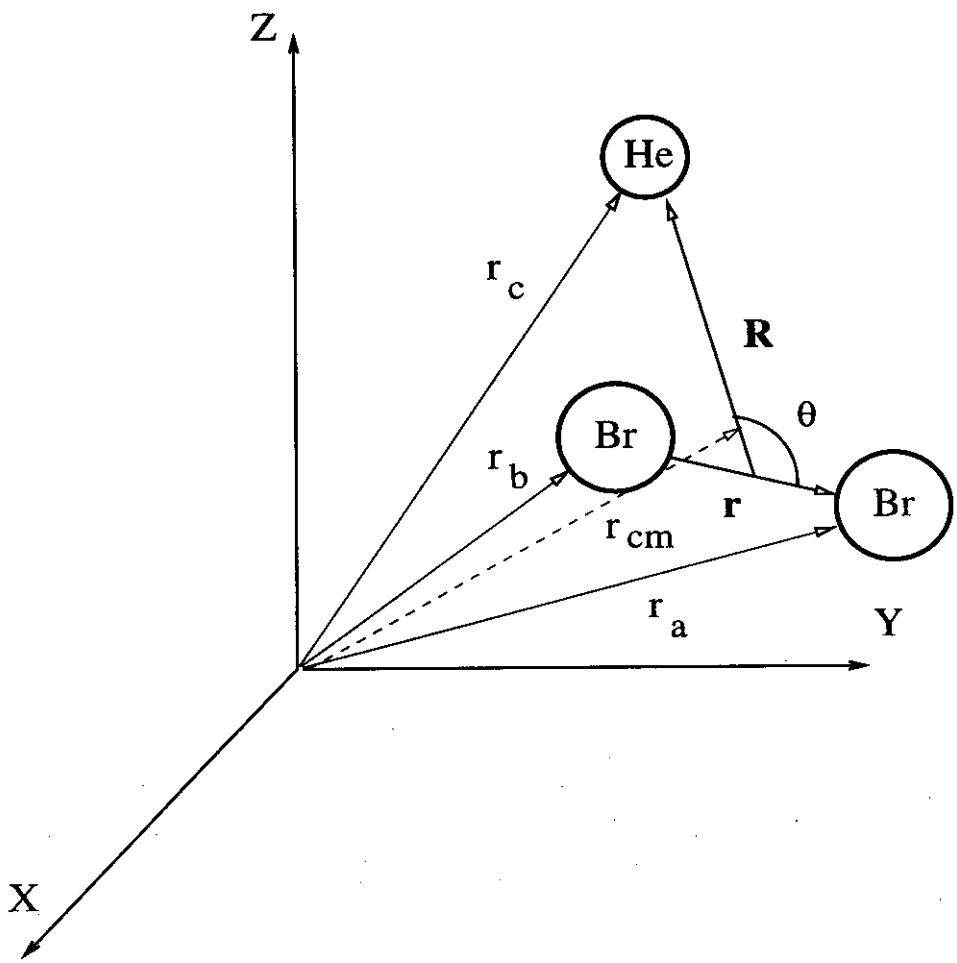


Figura III.1: *Esquema de la molécula*

donde aparecen la masa total, M, la masa reducida del movimiento intramolecular, μ (que en nuestro cálculo será de 39.45915 u.m.a.), y la masa reducida del intermolecular, m (de unos 3.90361 u.m.a.), definidas del siguiente modo,

$$\begin{aligned} M &= 2m_{Br} + m_{He} \\ \mu &= \frac{m_{Br}}{2} \\ m &= \frac{m_{He} m_{Br_2}}{m_{He} + m_{Br_2}}. \end{aligned} \tag{III.19}$$

Por otro lado, T_{cm} es el operador de energía cinética del centro de masas y los operadores l y j

son los momentos angulares asociados a las coordenadas $\mathbf{R}$ y $\mathbf{r}$, respectivamente. Por otro lado, las funciones $V^{\epsilon}_{Br_2}(r)$ y $W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r,R,\theta)$ representan, para el correspondiente estado electrónico ϵ, los potenciales intramolecular e intermolecular de vdW respectivamente. Ya que ninguno de los dos depende de la posición del centro de masas del sistema r_{cm}, éste se mueve con velocidad constante. Por ello si cambiamos la descripción a un sistema cuyo origen de coordenadas se desplace con el centro de masas, tendremos que el primer término de (III.18) se anula, y la expresión final del Hamiltoniano de nuestro sistema es

$$H^{\epsilon}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + H^{\epsilon}_{Br_2}(r) + \frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} + W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r,R,\theta), \tag{III.20}$$

donde hemos agrupado los términos vibracionales correspondientes al sistema Br_2 en un Hamiltoniano diatómico

$$H^{\epsilon}_{Br_2}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V^{\epsilon}_{Br_2}(r). \tag{III.21}$$

III.2.3 Funciones de onda del discreto del estado X

El estado inicial $\Psi^{(X)}_i$ se desarrolla como sigue

$$\Psi^{JMp(X)}_i(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_v \sum_n \sum_{j\Omega} a^{(i)}_{vnj\Omega}\, \chi^{(i)}_v(r)\, \phi^{(i)}_n(R)\, \Theta^{(JMp)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}). \tag{III.22}$$

En dicho desarrollo, las funciones $\chi^{(i)}_v(r)$ son soluciones de las ecuaciones de autovalores del problema diatómico,

$$H_{Br_2}(r)\chi^{(i)}_v(r) = E^{(i)}_v \chi^{(i)}_v(r), \tag{III.23}$$

y las funciones $\phi^{(i)}_n(R)$ son una base de funciones radiales. Por otro lado las funciones $\Theta^{(JMp)}_{j\Omega}$ constituyen la base de rotor libre en el sistema de referencia fijo en el cuerpo (FC) expresable como

$$\Theta^{(JMp)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}) = [2(1+\delta_{\Omega 0})]^{-1/2}\left[\Phi^{(JM)}_{j\Omega}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + p(-1)^J \Phi^{(JM)}_{j-\Omega}(\mathbf{r},\mathbf{R})\right], \tag{III.24}$$

donde las funciones $\Phi_{j\Omega}^{(JM)}(\mathbf{r},\mathbf{R})$ son los siguientes productos de funciones de Wigner, $D_{M\Omega}^{J}$, y armónicos esféricos, $Y_{j\Omega}$,

$$\Phi_{j\Omega}^{(JM)}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \left[\frac{2J+1}{4\pi}\right]^{1/2} D_{M\Omega}^{J*}(\phi_R,\theta_R,0)Y_{j\Omega}(\theta,\phi). \tag{III.25}$$

Cuando $\Omega = 0$ las funciones $\Theta_{j\Omega}^{(JMp)}$ son estrictamente las $\Phi_{j\Omega}^{(JM)}$ definidas arriba en (III.25), por lo que según la definición (III.24) se restringen los los valores de p y J, tal y como se muestra a continuación:

$$\Theta_{j0}^{(JMp)} = \frac{1}{2}\left[\Phi_{j0}^{(JM)} + p(-1)^J\Phi_{j0}^{(JM)}\right] = \frac{1}{2}\left[1+p(-1)^J\right]\Phi_{j0}^{(JM)} = \Phi_{j0}^{(JM)}, \tag{III.26}$$

debiéndose verificar por tanto que $\left[1+p(-1)^J\right] = 2$, o lo que es lo mismo, que $p(-1)^J = 1$, para que la función no sea estrictamente nula.

En todas estas expresiones J es el número cuántico asociado al momento angular $\mathbf{J} = \mathbf{l}+\mathbf{j}$, M la proyección de $\mathbf{J}$ en el eje z del sistema del laboratorio, Ω la proyección de éste en el eje $\mathbf{R}$ del sistema FC y $p = \pm 1$ la paridad bajo la inversión total de coordenadas nucleares. Por otro lado, los ángulos $(\phi_R,\theta_R,0)$ y (θ,ϕ), argumentos de las funciones de Wigner y de los armónicos esféricos, son los ángulos polares de Euler que especifican la dirección del vector $\mathbf{R}$ con respecto al sistema fijo al espacio (FE) y del vector $\mathbf{r}$ en el sistema FC.

Hay que hacer notar que las funciones $\Phi_{j\Omega}^{(JM)}$ son autoestados de los operadores $\mathbf{J}^2$, J_Z, J_z, $\mathbf{j}^2$ y j_z (en particular J_z y j_z tienen el mismo autovalor, Ω, ya que $l_z = 0$ en el sistema FC, en el que $\mathbf{l}$ es perpendicular a $\mathbf{R}$, mientras que $\mathbf{R}$ es paralelo al eje z). Sin embargo, es necesario formar las combinaciones dadas en (III.24) para obtener funciones que sean autoestados del operador paridad de inversión, Π, ya que la actuación de éste es la siguiente:

$$\Pi\,\Phi_{j\Omega}^{(JM)}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Phi_{j\Omega}^{(JM)}(-\mathbf{r},-\mathbf{R}) = (-1)^J\Phi_{j-\Omega}^{(JM)}(\mathbf{r},\mathbf{R}); \tag{III.27}$$

relación en la que se ha tenido en cuenta que al pasar de $\mathbf{R}$ a $-\mathbf{R}$ se produce el siguiente cambio en los ángulos de Euler, $(\phi_R,\theta_R,0) \rightarrow (\phi_R+\pi,\pi-\theta_R,0)$, mientras que cuando $\mathbf{r}$ pasa a ser $-\mathbf{r}$ se tiene que $(\theta,\phi) \rightarrow (\theta,\pi-\phi)$. Teniendo en cuenta (ver [49]):

$$\begin{aligned} D_{M\Omega}^{J}(\phi_R+\pi,\pi-\theta_R,0) &= (-1)^J D_{M-\Omega}^{J}(\phi_R,\theta_R,0) \\ Y_{j\Omega}(\theta,\pi-\phi) &= Y_{j-\Omega}(\theta,\phi) \end{aligned} \tag{III.28}$$

la obtención de la relación (III.27) es directa.

Para las moléculas diatómicas homonucleares, como es nuestro caso, se debe tener en cuenta la simetría del sistema bajo la acción de otro operador: el de intercambio de núcleos, Π_N. De todas formas, para esta operación no es necesario construir una nueva base adaptada, como ocurría con el operador de inversión de paridad, porque las funciones definidas en (III.24) son ya autofunciones de Π_N,

$$\Pi_N \, \Theta_{j\Omega}^{(JMp)}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) = \Theta_{j\Omega}^{(JMp)}(-\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) = (-1)^j \Theta_{j\Omega}^{(JMp)}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}). \tag{III.29}$$

Finalmente, la función de onda total se obtiene diagonalizando el Hamiltoniano total (III.20) para $\epsilon = X$ en la base del desarrollo dado en (III.22) y a la que, por comodidad, nos referiremos en lo que sigue en la forma abreviada $\mid v\, n\, j\, \Omega\rangle$. Los elementos de la matriz a diagonalizar en este proceso son los siguientes:

$$\langle v'n'j'\Omega' \mid H_{Br_2} \mid vnj\Omega\rangle = E_v \, \delta_{v'v} \, \delta_{n'n} \, \delta_{j'j} \, \delta_{\Omega'\Omega} \tag{III.30}$$

$$\langle v'n'j'\Omega' \mid \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} \mid vnj\Omega\rangle = \frac{-\hbar^2}{2m}\langle n' \mid \frac{\partial^2}{\partial R^2} \mid n\rangle \delta_{v'v} \, \delta_{j'j} \, \delta_{\Omega'\Omega} \tag{III.31}$$

$$\langle v'n'j'\Omega' \mid \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} \mid vnj\Omega\rangle = B_{vv'}^{(i)} \hbar^2 j(j+1) \delta_{j'j} \, \delta_{n'n} \, \delta_{\Omega'\Omega} \tag{III.32}$$

donde se ha tomado $B_{vv'}^{(i)} = \langle v' \mid 1/2\mu r^2 \mid v\rangle$. En la práctica este elemento de matriz entre niveles vibracionales se tomará como diagonal, por consistencia con el caso del continuo, en el que no podría garantizarse sino, que la función de onda fuese efectivamente nula cuando $R \to \infty$.

Para calcular el término del potencial, consideraremos un desarrollo en polinomios de Legendre de la parte angular tal y como se describe a continuación:

$$\begin{aligned}
&\langle v'n'j'\Omega' \mid W^X(r, R, \theta) \mid vnj\Omega\rangle = \langle j'\Omega' \mid W_{vv'nn'}^X(\theta) \mid j\Omega\rangle \\
&= \langle j'\Omega' \mid \sum_\lambda w_{vv'nn'}^\lambda \mathcal{P}_\lambda(\cos\theta) \mid j\Omega\rangle \\
&= \sum_\lambda w_{vv'nn'}^\lambda \langle j'\Omega' \mid \mathcal{P}_\lambda(\cos\theta) \mid j\Omega\rangle \\
&= \sum_\lambda w_{vv'nn'}^\lambda (-1)^\Omega \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} \langle j'0, \lambda 0 \mid j0\rangle \langle j'\Omega', \lambda 0 \mid j\Omega\rangle
\end{aligned} \tag{III.33}$$

donde los símbolos $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mid j_3 m_3 \rangle$ corresponden a los coeficientes de Clebsch-Gordan.

El cálculo del término en el que aparece el operador $\mathbf{l}^2$ requiere algo más de trabajo ya que las funciones (III.24) no son autoestados de este operador. Es por ello conveniente tener en cuenta que $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{l}$, y que por tanto,

$$\mathbf{l}^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{j})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{J}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2J_z j_z - 2J_x j_x - 2J_y j_y. \tag{III.34}$$

Ahora bien, es preferible hacer uso de los operadores *escalera*, J_+ y J_-, que se definen como $J_x + iJ_y$ y $J_x - iJ_y$ respectivamente, en vez de las componentes x e y de los operadores $\mathbf{J}$ y $\mathbf{j}$ [49, 50]. A partir de su definición es inmediato extraer la expresión inversa

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{1}{2}(J_+ + J_-) \\ J_y &= \frac{1}{2i}(J_+ - J_-), \end{aligned} \tag{III.35}$$

que nos permitirá introducir J_+ y J_- en (III.34). Como es lógico, aunque no se haya escrito de forma explícita, existe una expresión equivalente para los operadores $j_\pm$. La actuación de unos y otros sobre las funciones de base angulares es:

$$J_\pm \mid J\, M\, \Omega\, p; j\, \Omega\rangle = \hbar\Delta_{J\Omega}^{(\mp)} \mid J\, M\, \Omega \mp 1\, p; j\, \Omega\rangle \tag{III.36}$$

$$j_\pm \mid J\, M\, \Omega\, p; j\, \Omega\rangle = \hbar\Delta_{j\Omega}^{(\pm)} \mid J\, M\, \Omega\, p; j\, \Omega \pm 1\rangle, \tag{III.37}$$

donde para simplificar la notación se han introducido $\Delta_{J\Omega}^{(\mp)} = \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)}$ y $\Delta_{j\Omega}^{(\pm)} = \sqrt{j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}$. Sobre las relaciones anteriores cabe reseñar un par de puntos. Por un lado, queda claro una vez más, que los operadores actúan sobre distintas componentes de nuestras funciones angulares, y por otro, destaca la curiosa definición de los operadores $J_\pm$: mientras que J_+ provoca la disminución en Ω, J_- lo aumenta. Esta 'inversión' de papeles tiene su explicación (ver por ejemplo [50]), en que en el sistema ligado al cuerpo las relaciones de conmutación entre J_x, J_y y J_z son anómalas en el sentido de que están cambiadas en un signo respecto a la situación normal. Con el objeto de evitar incompatibilidades posteriores al profundizar en la teoría de momentos angulares, es necesario cambiar la definición usual de los

elementos de matriz de los operadores *escalera*. Con esto presente, tras introducir las relaciones (III.35) en el desarrollo de $\mathbf{l}^2$ dado en (III.34) se tiene finalmente que

$$\mathbf{l}^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2J_z j_z - J_- j_+ - J_+ j_-. \tag{III.38}$$

Conviene ahora recordar cuál es la actuación de los operadores implicados en la expresión última para $\mathbf{l}^2$ sobre las funciones angulares $\mid J\,M\;\Omega\,p;j\,\Omega\rangle$ de nuestra base:

$$\mathbf{J}^2 \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle = \hbar^2 J(J+1) \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle \tag{III.39}$$

$$\mathbf{j}^2 \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle = \hbar^2 j(j+1) \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle \tag{III.40}$$

$$J_z \mid J\,M\Omega\,p;j\,\Omega\rangle = \hbar\Omega \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle \tag{III.41}$$

$$j_z \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle = \hbar\Omega \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle \tag{III.42}$$

$$J_+ j_- \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle = \hbar^2 \Delta^{(-)}_{J\Omega}\Delta^{(-)}_{j\Omega} \mid J\,M\,\Omega-1\,p;j\,\Omega-1\rangle \tag{III.43}$$

$$J_- j_+ \mid J\,M\,\Omega\,p;j\,\Omega\rangle = \hbar^2 \Delta^{(+)}_{J\Omega}\Delta^{(+)}_{j\Omega} \mid J\,M\,\Omega+1\,p;j\,\Omega+1\rangle \tag{III.44}$$

Estas relaciones no hacen sino mostrar que nuestras funciones de base $\Theta^{(JMp)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}})$, definidas en (III.24), son autoestados de los cuatro primeros operadores angulares expresados arriba. Por otro lado, tanto J_z como j_z obtienen el mismo autovalor, resultado del hecho de que en el sistema de referencia FC utilizado aquí, $l_z = 0$. Ahora bien, hay que recordar que cada operador actúa sobre funciones distintas de la factorización de $\Phi^{(JM)}_{j\Omega}$ en (III.25): mientras que J_z actúa sobre $D^J_{M\Omega}$, j_z lo hace sobre el armónico esférico $Y_{j\Omega}$.

Finalmente, teniendo en cuenta la descomposición dada en (III.38) y las actuaciones de los distintos operadores que intervienen (III.39-44) se obtiene que los elementos de matriz de $\mathbf{l}^2$ son los siguientes:

$$\langle v'n'j'\Omega' \mid \frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2} \mid vnj\Omega\rangle =$$
$$= \langle n' \mid \frac{1}{2m\ddot{R}^2} \mid n\rangle \delta_{v'v} \left[\Delta_{Jj\Omega}\,\delta_{j'j}\delta_{\Omega'\Omega} - \Delta^{(-)}_{J\Omega}\Delta^{(-)}_{j\Omega}\,\delta_{j'j}\delta_{\Omega'\Omega-1} - \Delta^{(+)}_{J\Omega}\Delta^{(+)}_{j\Omega}\,\delta_{j'j}\delta_{\Omega'\Omega+1}\right] \tag{III.45}$$

donde en esta ocasión se ha indicado con el término $\Delta_{Jj\Omega}$ la cantidad $J(J+1)+j(j+1)-2\Omega^2$. En esta expresión se distinguen los términos exclusivamente diagonales (debidos a aquellos

operadores de los que las funciones de base angulares son autoestados) de los otros no diagonales obtenidos a partir de los operadores $J_{\pm}j_{\mp}$.

III.2.4 Funciones de onda del continuo del estado B

El estado final del continuo asociado al estado electrónico excitado B se describe por la función de onda

$$\Psi_{fE}^{JMp(B)}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_{v}\sum_{j\Omega} \phi_{vj\Omega}^{(fE)}(R)\chi_{v}^{(fE)}(r)\Theta_{j\Omega}^{(JMp)}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}). \tag{III.46}$$

Hay que señalar que las funciones de onda asociadas a estados del continuo se comportan asintóticamente (es decir en la región en la que la interacción del potencial es cero) como ondas libres. Esto las diferencia de las funciones de onda correspondientes a estados ligados, que poseen un característico decaimiento a cero en estas regiones. Asimismo cada $\Psi_{fE}^{JMp(B)}$ describe la disociación en canales específicos $vj\Omega$; por lo general, a cada terna de valores para estos números cuánticos se tiene lo que se viene a denominar *función de onda de disociación parcial.* Todos estos canales tienen en común la misma energía total: son degenerados; todos ellos son excitados por el mismo pulso de luz $E_f = E + \hbar\omega$, y representan vías de disociación disponibles para el sistema.

Las condiciones asintóticas ($R \to \infty$) de las que hablábamos antes para la función presentada en (III.46) son:

$$\Psi_{fE}^{JMp(B)} \sim \chi_{v}^{(fE)}\Theta_{j\Omega}^{(JMp)}e^{ik_{vj}R} + \sum_{v'j'\Omega'} S_{vj\Omega,v'j'\Omega'}^{*}\chi_{v'}^{(fE)}\Theta_{j'\Omega'}^{(J'M'p')}e^{-ik_{v'j'}R}, \tag{III.47}$$

donde $S_{vj\Omega,v'j'\Omega'}^{*}$ es un elemento de la matriz de *dispersión* S y los denominados *números de onda*, k_{vj} se definen como

$$k_{vj} = \sqrt{2m(E - E_{v}^{(f)} - B_{v}^{(f)}j(j+1))} = \sqrt{2m(E - E_{vj}^{(f)})}, \tag{III.48}$$

siendo E la energía total. Por otro lado se observa en (III.47) que el primer sumando representa una onda libre saliente en los canales $vj\Omega$ mientras que la suma del segundo término describe ondas entrantes en todos los canales.

Si introducimos la función de onda (III.46) en la ecuación de Schödinger independiente del tiempo para el Hamiltoniano total de (III.20) y se multiplica por la izquierda por $\langle \chi_v^{(fE)} \Theta_{j\Omega}^{(JMp)} \mid$ nos quedará el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas para las funciones $\phi_{vj\Omega}^{(fE)}$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_v^{(fE)} + B_v^{(fE)} j(j+1) \right] \phi_{vj\Omega}^{(fE)} + \frac{1}{2mR^2} \sum_{j'\Omega'} \langle \Theta_{j\Omega}^{(JMp)} \mid \mathbf{l}^2 \mid \Theta_{j'\Omega'}^{(J'M'p')} \rangle \phi_{vj'\Omega'}^{(fE)} +$$
$$+ \sum_{v'} \sum_{j'\Omega'} \langle \Theta_{j\Omega}^{(JMp)} \chi_v^{(fE)} \mid W^B \mid \chi_{v'}^{(fE)} \Theta_{j'\Omega'}^{(J'M'p')} \rangle \phi_{v'j'\Omega'}^{(fE)} = E \phi_{vj\Omega}^{(fE)} \qquad \text{(III.49)}$$

donde de forma análoga a (III.32) se considera que $B_v^{(fE)} = \langle v' \mid 1/2\mu r^2 \mid v \rangle \delta_{vv'}$. A continuación, y en vista de cuál son los elementos de matriz del operador $\mathbf{l}^2$ desarrollados en (III.45), separaremos los términos diagonales de los no diagonales. De igual forma, pasaremos al lado de la derecha los términos no diagonales del potencial $W^B(r, R, \theta)$. Con todo esto las ecuaciones acopladas en las que se nos ha convertido la ecuación de autovalores para el estado electrónico B quedan del siguiente modo

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_v^{(fE)} + B_v^{(fE)} j(j+1) + W_{vj\Omega}^B + \frac{\hbar^2}{2mR^2} \Delta_{Jj\Omega} - E \right\} \phi_{vj\Omega}^{(fE)}(R) =$$
$$- \sum_{v'j'\Omega' \neq vj\Omega} \langle j\Omega \mid W_{vv'}^B \mid j'\Omega' \rangle \phi_{v'j'\Omega'}^{(fE)}(R) - \frac{1}{2mR^2} \sum_{j'\Omega' \neq j\Omega} \langle j\Omega \mid \mathbf{l}^2 \mid j'\Omega' \rangle \phi_{vj'\Omega'}^{(fE)}(R), \qquad \text{(III.50)}$$

donde se ha vuelto a reducir la escritura de las funciones de base angulares de la siguiente forma, $\mid j\Omega \rangle \equiv \mid \Theta_{j\Omega}^{(JMp)} \rangle$. Los términos diagonales del potencial intermolecular, por otro lado, han quedado agrupados dentro de $W_{vj\Omega}^B$ tal y como se indica a continuación

$$W_{vj\Omega}^B = \langle \Theta_{j\Omega}^{(JMp)} \chi_v^{(fE)} \mid W^B \mid \chi_v^{(fE)} \Theta_{j\Omega}^{(JMp)} \rangle. \qquad \text{(III.51)}$$

La resolución final de dicho sistema de ecuaciones vendrá determinada por las condiciones de contorno indicadas arriba en (III.47), para R tendiendo a ∞, y las que aseguran que la función de onda se hace nula cuando $R \to 0$. Para aquellos canales $\mid vj\Omega \rangle$ tales que el discrimante de (III.48) negativo (esto es, con energía cinética negativa), no existirá solución propiamente dicha, y las correspondientes funciones de onda serán nulas en las regiones asintóticas $R \to \infty$. Se habla en estos casos de *canales cerrados*, porque el sistema molecular no puede, al fragmentarse en He + Br_2, ocupar estados con dichos números cuánticos.

III.2.5 Sección eficaz de fotodisociación

En el marco de la teoría de perturbaciones [20, 51] al considerar la transición entre un estado discreto del estado electrónico fundamental X, $\Psi_i(X)$, y uno del continuo del estado electrónico excitado B, $\Psi_{fE}(B)$, la sección eficaz de absorción se escribe como

$$\sigma_{i\to f}(E) = \frac{4\pi^2\omega}{c} \mid \langle \Psi_{fE}(B) \mid \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e} \mid \Psi_i(X)\rangle \mid^2, \tag{III.52}$$

donde las energías de las funciones de onda $\Psi_i(X)$ y $\Psi_{fE}(B)$ son respectivamente E_i y $E = E_i + \hbar\omega$, siendo $\hbar\omega$ la energía del fotón absorbido por la molécula y que origina la transición. El subíndice f viene a indicar los números cuánticos que definen el estado final del sistema (todos los posibles canales de disociación v' (vibracionales) y j' (rotacionales) del fragmento diatómico a la energía E). Por otro lado, $\boldsymbol{\mu}$ es el *momento de transición dipolar* definido en (III.14).

Con todo lo expuesto en este capítulo, la sección eficaz parcial de la expresión (III.52) para una transición dada $J''p'' \to J'p'$ puede escribirse (ver el apéndice A para una obtención detallada de la misma) como:

$$\sigma_{i\to fvjE} \propto \sum_f \left| \sum_{v'j'\Omega'} \sum_{v''j''\Omega''} \sum_t N_{\Omega\Omega'} \sqrt{(2j'+1)(2j''+1)} \langle \chi_{v'}^{(fE)} \mid \mu_0(r) \mid \chi_{v''}^{(i)} \rangle \cdot \right.$$
$$\left. \cdot \sum_n a_{v''nj''\Omega''}^{(i)} \langle \phi_{v'j'\Omega'}^{(fE)} \mid \phi_n^{(i)} \rangle \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Omega' & t & \Omega'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j'' \\ -\Omega' & t & \Omega'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right|^2 . \tag{III.53}$$

Si como haremos más adelante, se supone que el momento dipolar está dirigido según el eje del diátomo y que su módulo es constante e igual a la unidad, el término en el que aparece $\mu_0(r)$ no es sino un factor de Franck-Condon (FkC) entre las funciones vibracionales del estado X y B. Podremos por tanto sustituirlo por

$$\langle \chi_{v'}^{(fE)} \mid \mu_0(r) \mid \chi_{v''}^{(i)} \rangle \approx \langle \chi_{v'}^{(fE)} \mid \chi_{v''}^{(i)} \rangle \equiv F(v', v''). \tag{III.54}$$

La sección eficaz total (III.52) se obtiene sumando las secciones eficaces parciales correspondientes a los procesos en los que el resultado final es el sistema He + Br_2 en un canal vj producto posible, esto es

$$\sigma_{i\to fE} = \sum_{vj} \sigma_{i\to fvjE} \tag{III.55}$$

La razón entre ellas nos determina la distribución rotacional y vibracional de los fragmentos

$$P_{vj} = \frac{\sigma_{i \to fvjE}}{\sigma_{i \to fE}}, \tag{III.56}$$

III.3 Tratamiento diabático (Regla de Oro)

Para niveles vibracionales bajos de complejos débilmente ligados se puede separar *diabáticamente* el movimiento vibracional en la coordenada r, considerado como rápido, frente al movimiento más lento en las otras R y θ. La forma de llevar a cabo esta separación es utilizar, a modo de aproximación de orden cero, funciones de onda análogas a las que utilizamos en los cálculos tridimensionales totales para describir los estados inicial y final, pero con la suma en v restringida a un solo nivel vibracional de la diatómica [52]:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \theta) = \chi_v(r)\Phi_v(R, \hat{r}, \hat{R}), \tag{III.57}$$

donde estas Φ_v son autoestados de los Hamiltonianos de orden cero

$$H_v = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2} + B_v\,\mathbf{j}^2 + E_v + W_{vv}(R, \theta). \tag{III.58}$$

Como $W_{vv}(R, \theta)$ es un potencial atractivo, los autoestados de (III.58) pertenecen tanto al espectro discreto, Φ_v, como al continuo, $\Phi_{vj\Omega E}$. Los términos no diagonales de los elementos de matriz del potencial $W_{vv'}(R, \theta)$ son los responsables del acoplamiento entre los autoestados de un tipo y de otro de H_v. En la mayoría de los casos (por tratarse de un acoplamiento pequeño) se aborda el problema como si un único estado discreto de orden cero aislado (correspondiente al estado cuasiligado He $\cdots$ $Br_2(B, v')$):

$$\Psi_{fv'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \theta) = \chi_{v'}^{(f)}(r)\Phi_{v'}^{(f)}(R, \hat{r}, \hat{R}) = \chi_{v'}^{(f)}(r)\sum_n \sum_{j\Omega} a_{v'njj\Omega}^{(f)}\phi_n^{(f)}(R)\Theta_{j\Omega}^{(JMp)}(\hat{r}, \hat{R}), \tag{III.59}$$

se acoplase con el conjunto de continuos finales de orden cero (correspondientes asintóticamente a He + $Br_2(B, v, j)$):

$$\Psi_{fvj\Omega E}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \theta) = \chi_v^{(f)}(r)\Phi_{vj\Omega E}^{(f)}(R, \hat{r}, \hat{R}) = \chi_v^{(f)}(r)\sum_{j''\Omega''} \phi_{j''\Omega''}^{(fvj\Omega E)}(R)\Theta_{j''\Omega''}^{(JMp)}(\hat{r}, \hat{R}), \tag{III.60}$$

donde $v < v'$. Las funciones $\phi_{j'\Omega'}^{(fvj\Omega E)}$ satisfacen una serie de ecuaciones acopladas similares a las que obteníamos en (III.50) en el desarrollo de las funciones del continuo del estado electrónico B en los cálculos 3D completos.

Por otro lado, los factores de FkC nos aseguran que la transición $i \rightarrow f$ entre el estado inicial y el final es esencialmente de tipo discreto-discreto, es decir, que la transición óptica entre el estado fundamental inicial Ψ_i, indicado en (III.22), y el estado discreto excitado $\Psi_{fv'}$ se ve favorecida frente la excitación a los estados del continuo. Esto significa, como se explica en [3, 21, 52, 53], que estamos frente a un problema de predisociación vibracional en el que el perfil de línea será de tipo puramente lorentziano. En estas condiciones la sección eficaz de fotodisociación parcial puede escribirse dentro del formalismo de la denominada *Regla de Oro* (*RO*) como sigue

$$\sigma_{fvjE\leftarrow i} \propto \sum_{\Omega} \frac{\left|\langle \Phi_{vj\Omega E}^{(f)} \mid W_{vv'}^{(f)} \mid \Phi_{v'}^{(f)} \rangle\right|^2}{(E - E_{v'}^{(f)})^2 + \Gamma_{fv'}^2} |\langle \Psi_{fE} \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi_i \rangle|^2 , \tag{III.61}$$

donde el superíndice (f) en el elemento de matriz del potencial $W_{vv'}$ viene a indicar que se trata de la superficie correspondiente al estado final, que en nuestro caso es el estado electrónico B. El origen del segundo factor, responsable de la intensidad de absorción puede especificarse más escribiendolo como $\left|\langle \Psi_{fE}^{disc} \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi_i \rangle\right|^2$. En la expresión anterior además se ha definido la anchura $\Gamma_{fv'}$ como

$$\Gamma_{fv'} = \pi \sum_{vj\Omega} \left|\langle \Phi_{vj\Omega E}^{(f)} \mid W_{vv'}^{(f)} \mid \Phi_{v'}^{(f)} \rangle\right|^2 , \tag{III.62}$$

y se la ha supuesto de comportamiento constante con la energía en la expresión (III.61). Esta expresión para $\Gamma_{fv'}$ pone de manifiesto la necesidad de la participación de los términos no diagonales $W_{vv'}(R, \theta)$ para describir la interacción entre los estados del discreto y del continuo de H_v. A partir de $\Gamma_{fv'}$ uno puede además estimar el tiempo de vida medio asociado a la predisociación vibracional como $\tau_{fv'} = \hbar/2\Gamma_{fv'}$. Para calcular, por otro lado, la sección eficaz total tendremos que sumar en los posibles canales vj:

$$\sigma_{fE\leftarrow i} = \sum_{vj} \sigma_{fvjE\leftarrow i} \propto \frac{\Gamma_{fv'}}{(E - E_{v'}^{(f)})^2 + \Gamma_{fv'}^2} |\langle \Psi_{fE} \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi_i \rangle|^2 , \tag{III.63}$$

mientras que las distribuciones del estado final serían

$$P_{vj} = \frac{\sigma_{fvjE\leftarrow i}}{\sigma_{fE\leftarrow i}} = \frac{\pi}{\Gamma_{fv'}} \sum_{\Omega} \left| \langle \Phi^{(f)}_{vj\Omega E} \mid W^{(f)}_{vv'} \mid \Phi^{(f)}_{v'} \rangle \right|^2 , \tag{III.64}$$

con $E = E^{(f)}_{v'}$ y donde se ha supuesto un comportamiento suave de los elementos $\langle \Phi^{(f)}_{vj\Omega E} \mid W^{(f)}_{vv'} \mid \Phi^{(f)}_{v'} \rangle$ con la energía allí donde $E = E^{(f)}_{v'} + \Gamma_{fv'}$.

Para terminar este apartado dedicado a la aproximación diabática indicaremos que este formalismo ha sido empleado previamente en el estudio de la fotofragmentación de complejos como el NeICl [52], $HeCl_2$ [54] y el $NeCl_2$ [55, 56].

III.4 Tratamiento adiabático

De forma totalmente análoga a como se hizo con los movimientos nucleares y electrónicos cuando estudiamos la aproximación de Born-Oppenheimer, una molécula triatómica puede ser estudiada considerando separadamente alguno de los movimientos que tiene lugar en cada una de las coordenadas R, r y θ elegidas para su descripción. En principio lo que se requiere para realizar dicha separación es que dichos movimientos estén poco acoplados entre sí, aprovechando la posible diferencia entre sus frecuencias (o tiempos característicos) para separar aquel que sea más lento. Esta separación se lleva a cabo factorizando la función de onda total de forma que quede expresada como el producto de una función que dependa exclusivamente de la coordenada 'lenta' y otra parte que lo haga del resto de coordenadas y que sólo débilmente (de forma paramétrica) sienta la dependencia en aquella primera. Se empieza por resolver el problema 'rápido' para posteriormente emplear los autovalores obtenidos, en el problema 'lento'. Es éste el caso, por citar ejemplos, del estudio realizado para el HeI_2Ne por Villarreal *et al* [57] en el que se separó la coordenada angular que describía la posición relativa entre los átomos de He y Ne. Algo similar hicieron con el ángulo de Jacobi, Beswick *et al* [58] al estudiar el complejo HeI_2, por ser el movimiento rotacional más lento que el vibracional, o Romanowski *et al* [59] en el estudio de la molécula del H_2O, al tratar por separado los modos rápidos de *elongación* frente a los de *flexión*, que eran algo más lentos. Sin embargo existen varios trabajos [60 – 62] en los que se sugiere la posibilidad de aplicar la aproximación *adiabática* de forma

que no sea el movimiento más rápido el que primero se resuelva, o en situaciones en las que las diferencias entre las frecuencias características no permitan distinguir con claridad entre movimientos 'rápidos' y 'lentos' [62]. La aplicabilidad de ambas aproximaciones, *diabática* y *adiabática*, ha sido objeto de numerosos estudios, como los de las referencias [63, 64], en los que se separan alternativamente diferentes grados de libertad.

En una de las secciones que constituyen el presente trabajo en el que se estudian niveles vibracionales altos del diátomo Br_2 en el seno del complejo $HeBr_2$, se tratará *adiabáticamente* la coordenada intramolecular r. La justificación para esta elección hay que buscarla primero en la imposibilidad de seguir utilizando un tratamiento *diabático* en la región de excitaciones vibracionales grandes. Como se irá comprobando a lo largo del texto, al ir aumentando v, la disociación dejará de poder describirse, como se hace para niveles bajos, como un proceso que tiene lugar desde un único nivel vibracional aislado. Debido a la anarmonicidad en el modo interhalógeno, es necesario considerar la interacción entre niveles próximos si queremos explicar la dinámica de fragmentación del complejo de forma precisa. La separación drástica que implica la aproximación *diabática* no proporciona en semejantes condiciones, una buena descripción del movimiento interno en el complejo de vdW. Por otro lado, ya que se pretende estudiar en qué medida afecta el átomo de He al diátomo Br_2, parece lógico considerar un formalismo según el cual la resolución del problema en la coordenada r requiere de un potencial en el que se incluyen las energías posibles del sistema en la coordenada He-Br_2. Es de esperar además, que la interacción con el átomo de He sea más relevante a medida que vayamos a niveles vibracionales del diátomo más altos. Tendremos por tanto que diagonalizar la matriz del Hamiltoniano correspondiente a los otros grados de libertad, R y θ, y utilizar los autovalores que obtengamos en dicho proceso como perturbaciones a la interacción libre entre los átomos de Br. En semejante representación la función de onda total se desarrolla como sigue:

$$\Psi_k(R, r, \theta) = \sum_{nv} a_{nv}^{(k)} \varphi_n(R, \theta; r) \chi_{nv}(r), \tag{III.65}$$

donde las funciones $\varphi_n(R, \theta; r)$ son autoestados de la ecuación

$$H_0 \varphi_n(R, \theta; r) = E_n(r) \varphi_n(R, \theta; r), \tag{III.66}$$

siendo H_0 el Hamiltoniano que se forma con todos aquellos términos del Hamiltoniano total (III.20) en los que aparecen las coordenadas R y θ (las que desacoplamos de la adiabática r), y cuya expresión es la siguiente

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \left[\frac{1}{2mR^2} + \frac{1}{2\mu r^2}\right]\mathbf{j}^2 + W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r, R, \theta). \tag{III.67}$$

En la misma se ha tenido en cuenta que al centrarnos en momentos angulares totales $\mathbf{J} = 0$, $\mathbf{l} = -\mathbf{j}$.

Las funciones $\chi_{nv}(r)$, correspondientes al problema intramolecular, obedecen la siguiente ecuación

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V^{\epsilon}_{Br_2}(r) + E_n(r)\right]\chi_{nv}(r) = E_{nv}\chi_{nv}(r), \tag{III.68}$$

que no es sino el resultado de haber adoptado una aproximación de tipo Born-Oppenheimer en la que se han despreciado las derivadas $\partial\varphi_n/\partial r$ y $\partial^2\varphi_n/\partial r^2$. En el Apéndice C se muestra cuál es la expresión de los términos despreciados aquí. Resulta interesante, de todas formas, comprobar en detalle cuál es el proceso que finalmente nos lleva a la ecuación (III.68).

La ecuación de autovalores total es $H\Psi_k = E_k\Psi_k$, donde por comodidad el Hamiltoniano total puede escribirse como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V^{\epsilon}_{Br_2}(r) + H_0, \tag{III.69}$$

con H_0 el de la expresión (III.67).

Teniendo presente la expresión de la función de onda total Ψ_k (ver (III.65)) al multiplicar por $\langle\chi_{nv}\varphi_n|$ la mencionada ecuación se obtiene:

$$\langle\chi_{nv}\varphi_n \mid H \mid \Psi_k\rangle = \sum_{n'v'} a^{(k)}_{n'v'}\langle\chi_{nv}\varphi_n \mid \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V^{\epsilon}_{Br_2}(r) + H_0\right) \mid \varphi_{n'}\chi_{n'v'}\rangle. \tag{III.70}$$

A la hora de desarrollar el término de derivada respecto a r hay que recordar la dependencia, aunque paramétrica, de las funciones φ_n con dicha coordenada. La expresión del mismo es la siguiente:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \mid \varphi_{n'}\chi_{n'v'}\rangle = \frac{\partial}{\partial r}\left[\mid \frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial r}\chi_{n'v'}\rangle + \mid \varphi_{n'}\frac{\partial \chi_{n'v'}}{\partial r}\rangle\right]$$
$$= \mid \frac{\partial^2 \varphi_{n'}}{\partial r^2}\chi_{n'v'}\rangle + 2 \mid \frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial r}\frac{\partial \chi_{n'v'}}{\partial r}\rangle + \mid \varphi_{n'}\frac{\partial^2 \chi_{n'v'}}{\partial r^2}\rangle. \qquad \text{(III.71)}$$

Por otro lado, y según (III.66), cuando se hace actuar H_0 sobre nuestras funciones de base, se tiene que

$$H_0 \mid \varphi_{n'}\chi_{n'v'}\rangle = E_n(r) \mid \varphi_{n'}\chi_{n'v'}\rangle. \qquad \text{(III.72)}$$

Con todo esto, la expresión (III.70) queda del siguiente modo:

$$a_{nv}^{(k)}E_k = \sum_{n'v'} a_{n'v'}^{(k)}\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\langle \chi_{nv}\varphi_n \mid \frac{\partial^2 \varphi_{n'}}{\partial r^2}\chi_{n'v'}\rangle + \langle \chi_{nv}\varphi_n \mid \frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial r}\frac{\partial \chi_{nv}}{\partial r}\rangle\right]\right.$$
$$\left. + \langle \chi_{nv} \mid \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{Br_2}^{\epsilon}(r) + E_n(r)\right) \mid \chi_{n'v'}\rangle\langle \varphi_n \mid \varphi_{n'}\rangle\right\}$$
$$= \sum_{n'v'} a_{n'v'}^{(k)}\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\langle \chi_{nv}\varphi_n \mid \frac{\partial^2 \varphi_{n'}}{\partial r^2}\chi_{n'v'}\rangle + \langle \chi_{nv}\varphi_n \mid \frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial r}\frac{\partial \chi_{n'v'}}{\partial r}\rangle\right] + E_{nv}\delta_{nn'}\delta_{vv'}\right\}$$
$$= \sum_{n'v'} a_{n'v'}^{(k)}\mathcal{T}_{n'v'} + a_{nv}^{(k)}E_{nv}, \qquad \text{(III.73)}$$

donde se ha utilizado que $\langle \chi_{nv}\varphi_n \mid \varphi_{n'}\chi_{n'v'}\rangle = \delta_{nn'}\delta_{vv'}$, y la ecuación (III.68). Además se han agrupado en $\mathcal{T}_{nv}$ todas las derivadas respecto de r, de forma que si se desprecia este término uno obtiene que $E_k = E_{nv}$, o lo que es lo mismo, que las soluciones al problema total son simplemente las de la ecuación (III.68). Y esto es precisamente lo que se asume en este modelo adiabático. Las derivadas de las funciones φ_n respecto de r no son inmediatas, debido a que la dependencia de estas funciones con dicha coordenada es paramétrica. Aunque se han dejado indicados al sustituir por $\mathcal{T}_{nv}$, la evaluación de estos elementos se ha incluído en el Apéndice C.

Como ya se dijo anteriormente, los autovalores $E_n(r)$ de la ecuación (III.66) (que dependen paramétricamente de r) contribuyen en lo que podría denominarse un potencial efectivo junto con $V_{Br_2}^{\epsilon}(r)$. Por otro lado, sus valores representan cotas inferiores a la energía del nivel fundamental triatómico [65 – 67].

III.5 Método de estabilización

III.5.1 Descripción general y cronología

El método de estabilización fue propuesto inicialmente por Taylor *et al* [68] para calcular energías y anchuras de las resonancias en colisiones electrón-átomo o electrón-molécula. Desde entonces ha sido profusamente utilizado en una gran variedad de procesos y sistemas, tales como colisiones reactivas [68 – 86] fotoabsorción disociativa [87], y complejos de vdW [88 – 90]. En lo que respecta a la idea de estabilizar una raíz para obtener energías resonantes, Taylor y sucesivos colaboradores [68, 70, 71] indicaron la relación existente entre la estabilización y otras técnicas, como son el procedimiento de ortogonalización de variación escalada de Holöien [91] y el método de diagonalización truncada de Lipsky y Russek [92].

En el esquema de estabilización se utiliza una representación $\mathcal{L}^2$ (o de cuadrado integrable) para describir las funciones del continuo. Generalmente, este tipo de descripción se suele reservar para los estados ligados, pero a pesar de su carácter aproximativo en el caso del continuo, brindan una imagen bastante útil y precisa de los estados cuasiligados implicados en las resonancias de tipo colisional. Los argumentos que se encuentran en la bibliografía para justificar el uso de semejante discretización [68, 76] se basan en la partición del espacio de Hilbert en los subespacios Q (subespacio en el que se suponen contenidas las funciones de onda asociadas a las resonancias) y P (que se refiere al comportamiento asintótico de las funciones de colisión). Puede demostrarse [68] que diagonalizar el Hamiltoniano, H, en el espacio Q es totalmente equivalente a diagonalizar el pseudo-Hamiltoniano QHQ en todo el espacio de Hilbert. Esto nos garantiza la validez de este proceso de discretización en tanto que nos evita tener que incluir en las bases utilizadas en la diagonalización, funciones estrictamente del continuo (con el comportamiento asintótico correcto) a la hora de describir resonancias.

El método consiste básicamente en diagonalizar el operador Hamiltoniano en bases cuyas funciones dependen de un determinado *parámetro de estabilización*, α. Variando adecuadamente el valor de dicho parámetro se consigue que la diagonalización se realice en bases ligeramente distintas a la original. Al representar los autovalores (energías) obtenidos con cada base uno puede distinguir los correspondientes a los estados cuasiligados o resonancias del sistema

del resto por su comportamiento estable con respecto a dicho parámetro α. Los demás autovalores dependerán fuertemente del parámetro de estabilización y no presentarán el característico comportamiento (cuasi)vertical (si es que estamos representando α frente a la energía) en el denominado *diagrama de estabilización*. Conviene señalar que en los primeros trabajos en los que fue utilizado el método [68, 70 – 75, 80] el tamaño de la base fue la magnitud utilizada como parámetro de estabilización, estudiándose el comportamiento de las energías al variar el número de funciones incluídas en ésta.

El método permite, aparte de la identificación de la energía de la resonancia, el cálculo de su correspondiente anchura. A este respecto es interesante mencionar la clasificación realizada por Thompson *et al* [85] de las diversas maneras de emplear el método de estabilización para determinar la mencionada anchura. Esta clasificación fue realizada en base al tipo de información requerida (funciones de onda del continuo, autovalores de la diagonalización ...) para llevar a cabo el cálculo. Algunas de las variantes del método allí comentadas [72, 73, 89] utilizan versiones distintas de la *regla de Oro* de Fermi como la propuesta por Miller [93]. Fels *et al* [72] utilizaron el hecho de que la pendiente de un autovalor estable expresada en función del tamaño de la base puede relacionarse con la energía y anchura de la resonancia para obtener así ambos parámetros. Taylor *et al* [75], por otro lado, desarrollaron un procedimiento que necesita de integrales en las que interviene la función estabilizada. Existen incluso métodos que extraen la anchura del propio diagrama de estabilización, como el expuesto en el trabajo reseñado antes de Thompson *et al* [85] o el de Simons [90] que únicamente utiliza el autovalor resonante y algún otro con el que exhiba un cruce evitado.

A partir de la idea general, se fueron incorporando sucesivos refinamientos orientados a la obtención de los parámetros de la resonancia. Mandelstham *et al* [76] propusieron un proceso de promediado para calcular la que vinieron a denominar densidad de estados del sistema basado en la idea de que ésta es el resultado de una contribución independiente de los subespacios P y Q. Como la contribución de Q es ajustable a un perfil lorentziano, la anchura y energía de la resonancia pueden obtenerse con cierta facilidad. Los mismos autores incluyeron en otro trabajo [87] el solapamiento entre la función de onda obtenida de la diagonalización y una función de prueba convenientemente elegida, para calcular la sección eficaz de absorción. En

una contribución posterior [88] se introdujo una modificación que no requería de las derivadas de los autovalores con respecto al parámetro de estabilización. Los parámetros de la resonancia son obtenidos en este caso, del ajuste del desplazamiento de una función fase definida en su estudio. Recientemente [94] se han sugerido posibles mejoras a esta última modalidad.

III.5.2 Aplicación en el presente estudio

Como se ha dicho en la sección previa, el método de estabilización se basa en una discretización de las funciones de onda del continuo. En nuestro estudio, por tanto, a la hora de describir la función de onda disociativa para el estado electrónico excitado B (expresada antes en (III.46)) utilizaremos una representación de tipo cuadrado integrable semejante a la que se utilizó en (III.22) para la correspondiente al estado X inicial. Tendremos por tanto

$$\Psi_{fE}^{JMp(B)} \approx \Phi_m^{JMp}(\mathbf{R},\mathbf{r},\theta;\alpha) = \sum_{vkj\Omega} b_{vkj\Omega}^m(\alpha)\varphi_k(R;\alpha)\chi_v(r)\Theta_{j\Omega}^{(JMp)}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{III.74}$$

donde todo es igual a lo dicho para la expresión en (III.22), salvo que ahora la función de onda depende explícitamente del parámetro de estabilización α. Dicha dependencia, como ya se comentó previamente, proviene de la base en la que se desarrolla el estado, que es ya función de dicho parámetro. En nuestro caso se eligió a las funciones utilizadas para describir la coordenada R como origen de la dependencia en α. En concreto las funciones $\varphi_k(R;\alpha)$ del presente cálculo constituyen una base ortonormal de funciones en representación de variable discreta (RVD) obtenidas al diagonalizar el operador $\mathbf{R}$ en una base de osciladores armónicos (OA) de frecuencia característica dada por

$$w = \sqrt{\alpha}\, w_0, \tag{III.75}$$

siendo w_0 una frecuencia de referencia. Esta elección tiene la particularidad de que los puntos obtenidos para hacer la descripción discreta de la coordenada R utilizando una base de N autoestados del OA son precisamente los nodos de la función $(N+1)$-ésima del oscilador. Por otro lado, la inclusión de α en la frecuencia de dicho OA supone que las variaciones de dicho parámetro afectan a la longitud del 'espacio' de la coordenada R descrito por los puntos RVD. Si por ejemplo, la frecuencia w aumenta, estos puntos RVD quedarán localizados en

una región más pequeña y las correspondientes autofunciones del OA serán por tanto más compactas. Es por ello, por lo que se debe elegir un intervalo de valores de α que proporcione puntos suficientemente espaciados para describir correctamente las distancias R del átomo de He respecto al centro de masas del Br_2 y que a la vez asegure una densidad adecuada en la zona de interés.

Con un valor concreto de α por tanto, se calcula, diagonalizando el Hamiltoniano, las funciones de estabilización $\Phi_m(\alpha)$ y los correspondientes autovalores $E_m(\alpha)$. Para la sección eficaz de fotofragmentación es posible considerar la siguiente expresión discreta

$$\sigma_i(E;\alpha) \propto \sum_m \mid \langle \Phi_m(\alpha) \mid \mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}\Psi_i(X)\rangle \mid^2 \delta(E_m(\alpha)-E). \tag{III.76}$$

Siguiendo las sugerencias indicadas en los trabajos de Mandelshtam *et al* [76 – 78, 87], se definió una sección eficaz promediada de la siguiente forma,

$$\langle \sigma_i(E)\rangle \approx (\Delta\alpha)^{-1}\int_{\alpha_0}^{\alpha_0+\Delta\alpha} d\alpha\,\sigma_i(E;\alpha). \tag{III.77}$$

Introduciendo ahora la expresión (III.76) en (III.77) se tiene

$$\begin{aligned}\langle \sigma_i(E)\rangle &\approx (\Delta\alpha)^{-1}\sum_m \left|\frac{dE_m}{d\alpha}\right|^{-1}_{\alpha_m^*} \mid \langle \Phi_m(\alpha_m^*) \mid \mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}\Psi_i(X)\rangle \mid^2 \\ &= (\Delta\alpha)^{-1}\sum_m \left|\frac{dE_m}{d\alpha}\right|^{-1}_{\alpha_m^*} \langle \Phi_m(\alpha_m^*) \mid \mathcal{P}_X \mid \Phi_m(\alpha_m^*)\rangle,\end{aligned} \tag{III.78}$$

donde hemos definido el proyector en el estado electrónico X del siguiente modo

$$\mathcal{P}_X = \mid \mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}\Psi_i(X)\rangle\langle\mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}\Psi_i(X) \mid, \tag{III.79}$$

y donde α_m^* se define de tal forma que $E_m(\alpha_m^*) = E$.

El cálculo de secciones eficaces de fotofragmentación por medio del método de estabilización tal y como se expone en (III.78) para las transiciones vibrónicas entre los estados electrónicos X y B, permite simular de forma realista los espectros de absorción experimentales. A la hora de evaluar la estructura de resonancia del continuo correspondiente a niveles vibracionales altos,

en vez de incluir el estado inicial $\Psi_i(X)$ junto con el operador $\mathbf{e}\cdot\boldsymbol{\mu}$ es interesante considerar el operador

$$\mathcal{P}_{v_0} = \mid \chi_{v_0}\rangle\langle\chi_{v_0} \mid, \tag{III.80}$$

que proyecta la función de onda obtenida del cálculo de estabilización en el nivel v_0 del estado electrónico B:

$$\mathcal{P}_{v_0} \mid \Phi_m\rangle = \mid \Phi_m^{v_0}\rangle = \chi_{v_0}(r)\sum_{kj\Omega} b^m_{v_0 kj\Omega}\varphi_k(R;\alpha)\Theta^{JMp}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}). \tag{III.81}$$

La sección eficaz puede escribirse de una forma más compacta mediante la expresión

$$\langle\sigma_{v_0}(E)\rangle \approx (\Delta\alpha)^{-1}\sum_m \left|\frac{dE_m}{d\alpha}\right|^{-1}_{\alpha^*_m} w^{v_0}_m(\alpha^*_m), \tag{III.82}$$

donde $w^{v_0}_m(\alpha^*_m)$ denota los pesos del estado v_0 en la función de onda total:

$$w^{v_0}_m(\alpha) = \langle\Phi_m \mid \Phi^{v_0}_m\rangle = \sum_{kj\Omega} \mid b^m_{v_0 kj\Omega}(\alpha) \mid^2 . \tag{III.83}$$

Con el objeto de asignar las posibles resonancias que aparezcan en la sección eficaz $\langle\sigma_{v_0}(E)\rangle$ es conveniente la definición de los siguientes estados de orden cero (EOC):

$$\psi^{(0)}_{vn}(\mathbf{R},\mathbf{r};\alpha) = \chi_v(r)\phi^{(v)}_n(R,\theta;\alpha) = \chi_v(r)\sum_{kj\Omega} c^{n(v)}_{kj\Omega}(\alpha)\varphi_k(R;\alpha)\Theta^{(JMp)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{III.84}$$

donde ϕ_{vn} son autofunciones del Hamiltoniano *proyectado* $H_v = \mathcal{P}_v H \mathcal{P}_v$. Dado que el potencial correspondiente $W_v(R,\theta) = \langle\chi_v \mid H \mid \chi_v\rangle$ presenta el consiguiente pozo, estas $\phi^{(v)}_n$ serán estados ligados para valores pequeños de n y 'discretizaciones' de estados del continuo para valores mayores. En la anterior expresión (III.84) se ha utilizado la misma base que para la función de onda total, salvo que no hay sumatorio en v. Definiendo por tanto los siguientes operadores proyección

$$\mathcal{P}_{v_0 n} = \mid \psi^{(0)}_{v_0 n}\rangle\langle\psi^{(0)}_{v_0 n} \mid, \tag{III.85}$$

se pueden considerar unas secciones eficaces alternativas que se expresarían como sigue

$$\langle\sigma^{v_0}_n(E)\rangle \approx (\Delta\alpha)^{-1}\sum_m \left|\frac{dE_m}{d\bar{\alpha}}\right|^{-1}_{\alpha^*_m} w^{v_0 n}_m(\alpha^*_m), \tag{III.86}$$

donde ahora los pesos $w_m^{v_0 n}(\alpha)$ indican la componente de la función de onda de estabilización en estos EOC definidos en (III.84):

$$w_m^{v_0 n} = \langle \Phi_m(\alpha) \mid \mathcal{P}_{v_0 n} \mid \Phi_m(\alpha) \rangle = \left| \langle \Phi_m(\alpha) \mid \psi_{v_0 n}^{(0)}(\alpha) \rangle \right|^2 . \tag{III.87}$$

El solapamiento entre la función de onda total $\Phi_m(\alpha)$ y la del EOC que aparece en dicha expresión, puede calcularse a partir de (III.84) y (III.74) obteniéndose

$$\langle \Phi_m(\alpha) \mid \psi_{v_0 n}^{(0)}(\alpha) \rangle = \sum_{kj\Omega} c_{kj\Omega}^{n(v)} b_{v_0 kj\Omega}^m = \sqrt{w_m^{v_0 n}}. \tag{III.88}$$

De todas formas existe la posibilidad de utilizar los EOC definidos en (III.84) como base para expresar la función de onda total:

$$\Phi_m(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \alpha) = \sum_{vn} d_{vn}^m \psi_{vn}^{(0)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \alpha) = \sum_{vn} d_{vn}^m \chi_v(r) \phi_n^{(v)}(R, r; \alpha), \tag{III.89}$$

donde evidentemente también se tendrá que $d_{vn}^m = \sqrt{w_m^{vn}}$. A partir del desarrollo anterior es inmediato concluir que la proyección sobre un nivel v_0 concreto de la función de onda total (que antes habíamos escrito en (III.81) a partir de la base original) puede ahora expresarse como

$$\mathcal{P}_{v_0} \mid \Phi_m \rangle = \mid \Phi_m^{v_0} \rangle = \sum_n d_{v_0 n}^m \chi_{v_0}(r) \phi_n^{(v_0)}(R, r; \alpha). \tag{III.90}$$

Y entonces el peso sobre dicho v_0 será $\sum_n \mid d_{v_0 n}^m \mid^2$. De hecho, puede demostrarse, asumiendo que las funciones $\phi_n^{(v_0)}$ constituyen una base completa dentro del v_0 considerado, que

$$w_m^{v_0} = \sum_n w_m^{v_0 n}. \tag{III.91}$$

Efectivamente podemos desarrollar en el anterior sumatorio la expresión de los pesos $w_m^{v_0 n}$:

$$\begin{aligned}
\sum_n w_m^{v_0 n} &= \sum_n \langle \Phi_m \mid \mathcal{P}_{v_0 n} \mid \Phi_m \rangle \\
&= \sum_n \langle \Phi_m \mid \psi_{v_0 n}^{(0)} \rangle \langle \psi_{v_0 n}^{(0)} \mid \Phi_m \rangle \\
&= \sum_n \langle \Phi_m \mid \chi_{v_0} \phi_n^{(v_0)} \rangle \langle \phi_n^{(v_0)} \chi_{v_0} \mid \Phi_m \rangle \\
&= \langle \Phi_m \mid \chi_{v_0} \rangle \langle \chi_{v_0} \mid \Phi_m \rangle = \langle \Phi_m \mid \mathcal{P}_{v_0} \mid \Phi_m \rangle \\
&= \langle \Phi_m \mid \Phi_m^{v_0} \rangle = w_m^{v_0}
\end{aligned} \tag{III.92}$$

donde se ha utilizado la definición (III.85) del proyector $\mathcal{P}_{v_0 n}$, la de las funciones $\psi^{(0)}_{v_0 n}$ en (III.84), la del proyector $\mathcal{P}_v$ dada en (III.80), y su posterior actuación sobre las funciones Φ_m mostrada en (III.81). Por otro lado, como se mencionaba arriba, se requiere que las funciones $\phi_{v_0 n}$ constituyan una base completa, de tal forma que $\sum_n \mid \phi^{(v_0)}_n \rangle \langle \phi^{(v_0)}_n \mid = 1$.

Como ya se indicó en el apartado anterior, cuando se representan los autovalores $E_m(\alpha)$ (obtenidos tras diagonalizar para cada valor de α), en función de dicho parámetro se obtiene el denominado *diagrama de estabilización*. Los estados cuasiligados se distinguen de dicho diagrama por su comportamiento estable, es decir por tomar la pendiente $\mid dE_m/d\alpha \mid^{-1}$ valores altos. Las energías correspondientes a estados del continuo, sin embargo, presentarán una mayor dependencia con el parámetro α. Por otro lado, de las expresiones para las secciones eficaces $\langle \sigma(E) \rangle$ es de esperar picos allí donde el correspondiente solapamiento no sea despreciable.

El objeto de utilizar el método de estabilización en este contexto es el de obtener los parámetros de las resonancias (energía y anchura) y estudiar la estructura intrínseca (nodos, solapamiento con los EOC definidos previamente, distribuciones radiales y rotacionales) de las funciones de onda asociadas a éstas encontradas en regiones con comportamiento estable del diagrama de estabilización. A su vez, es posible obtener una descripción cualitativa de los perfiles de las secciones eficaces correspondientes a los niveles vibracionales en estudio, tal y como se ha descrito previamente.

Capítulo IV

Resultados del estudio 3D y *RO*

IV.1 Introducción

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos con los cálculos completos 3D y con aquellos otros en los que se aplicó el formalismo *RO* descrito en la sección precedente de la aproximación diabática. Se comienza describiendo la superficie de energía potencial (SEP) utilizada en el cálculo tanto para la interacción intramolecular Br-Br como la intermolecular entre el átomo de He y el diátomo Br_2. Se pasa después a explicar los detalles del cálculo, incluyéndose una descripción de las funciones de la base utilizada en el mismo. Posteriormente se hace un análisis de cuáles son las magnitudes calculadas en cada uno de los esquemas teóricos, y cuya comparación posterior permitirá establecer la validez de los mismos. La distinta situación observada entre lo que se consideran excitaciones vibracionales bajas y altas ha quedado separado en apartados distintos, incluyéndose además una comparación entre teoría y experimento. Para concluir, se muestra el resultado del estudio realizado mediante cálculos 3D artificiales, para determinar qué estados son excitados al promocionar la molécula del $HeBr_2$ a la superficie electrónica B.

IV.2 Superficie de energía potencial

IV.2.1 Potencial intramolecular

Para describir el potencial intramolecular correspondiente al estado X, $V^X_{Br_2}$, se ha empleado un potencial de Morse en el que la distancia de equilibrio r_e se tomó de los datos disponibles [95], mientras que los parámetros D y α se eligieron de forma que se reprodujesen las constantes vibracionales tabuladas w_e y $w_e x_e$ [95]. En el caso del estado B, la SEP correspondiente, $V^B_{Br_2}$, se describió mediante un potencial RKR extraído de datos espectroscópicos de Barrow *et al* [96].

IV.2.2 Potencial intermolecular

Las interacciones intermoleculares, tanto para el estado X como para el B, se han supuesto descritas por la suma de potenciales de Morse entre el átomo de He y cada uno de los Br. Esta elección viene justificada, entre otras cosas, por la estructura geométrica en forma de T encontrada experimentalmente para el compuesto [6]. Como ya se comentó previamente, es éste el tipo de configuración a la que conduce suponer una SEP aditiva si el diátomo es homonuclear. Por otro lado, los Morses garantizan una buena descripción a distancias cortas e intermedias, aunque evidentemente no puedan reproducir el comportamiento tipo R^{-6} o R^{-8} esperable para largas distancias. Sin embargo, el proceso de PV viene determinado principalmente por acoplamientos ligado-continuo, por lo que interesa sobre todo garantizar un buen comportamiento de la SEP cerca de los mínimos [3]. Así tenemos que

$$W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r,R,\theta) = D^{\epsilon} \sum_{i=1,2} \{e^{-2\alpha^{\epsilon}(\rho_i-\rho^{\epsilon}_e)} - 2e^{-\alpha^{\epsilon}(\rho_i-\rho^{\epsilon}_e)}\}, \tag{IV.1}$$

donde las $\rho_{1,2} = \sqrt{R^2 + (r/2)^2 \pm Rr\cos\theta}$, son precisamente las distancias del átomo de He a cada uno de los átomos de Br.

Los parámetros D^{ϵ}, α^{ϵ} y ρ^{ϵ}_e, cuyos valores se dan junto a los correspondientes parámetros de la interacción intramolecular en la Tabla (IV.1), se seleccionaron tras un proceso de ajuste en el que se pretendía lograr, por lo menos, un acuerdo con los resultados experimentales para niveles

vibracionales bajos y moderadamente altos. Así, se comenzó eligiendo una terna concreta de valores para los parámetros D^B, α^B y ρ_e^B con los que, mediante cálculos diabáticos tipo *RO* (que comentaremos en mayor profundidad después), se trataba de reproducir de forma general las anchuras de línea y tiempos de vida media experimentales [6, 44] por un lado, y la distancia

		$D(cm^{-1})$	$\alpha(\AA)$	$\rho_e(\AA)$
Br - Br	X	24557.674	1.588	2.281
	B	Potencial RKR (Ref. [96])		
He - Br	X	19.62	1.55	3.81
	B	17.00	1.55	3.92

Tabla IV.1: *Parámetros de las SEP del* $HeBr_2(X, B)$.

He-Br_2 en el nivel $v = 8$, $\overline{R}_B(v = 8)$, por otro. Magnitud esta última que puede escribirse como

$$\overline{R}_B(v = 8) = (\langle \Psi_{fE}^{(B)} \mid R^{-2} \mid \Psi_{fE}^{(B)} \rangle)^{-1/2}, \tag{IV.2}$$

donde las funciones $\Psi_{fE}^{(B)}$ son las definidas en (III.46). Este proceso se realizó para varios niveles diatómicos ($v = 8 - 20$).

Para determinar los valores de los parámetros correspondientes al potencial del estado X, se llevó a cabo un proceso similar. Se trató de reproducir el valor experimental de $\overline{R}_X(v_X = 0)$ y de los desplazamientos espectrales al azul de los niveles estudiados en [6, 43] mediante variaciones de dichos parámetros. Posteriormente, al realizar los cálculos completos 3D, algunas desviaciones encontradas para dichos desplazamientos obligaron a un refinamiento de D^X, α^X y ρ_e^X. Los valores finales son los que se presentan en la Tabla (IV.1), y con ellos las distancias He-Br_2 promedio obtenidas para el nivel $v_X = 0$ y el $v = 8$ del estado B son 3.98 $\AA$ y 4.12 $\AA$ respectivamente. El acuerdo que se obtiene con los que se tienen de un ajuste de rotor rígido a los espectros observados, $R_{rr}^X(v_X = 0) = 3.98 \pm 0.03\,\AA$ y $R_{rr}^B(v = 8) = 4.11 \pm 0.02\,\AA$, es bastante bueno.

IV.3 Cálculos diabáticos o de *Regla de Oro*

Los cálculos diabáticos o de *RO*, cuyos detalles numéricos se van a describir aquí, se llevaron a cabo para los niveles v = 8-32, incluyéndose en los mismos un total de tres canales vibracionales $(v-3, v-2, v-1)$ y 18 rotacionales.

Como se recordará, en esta aproximación se supone que la sección eficaz de fotodisociación parcial exhibe un perfil lorentziano centrado en la energía del nivel del discreto y una anchura media que se obtiene sumando las anchuras correspondientes a los canales f que entran en juego, Γ_f, y que vienen dadas por la expresión (III.62), $\Gamma = \sum_f \Gamma_f$. Es posible además obtener las distribuciones producto finales como $P_f = \Gamma_f/\Gamma$.

Para el cálculo de la anchura Γ de las posibles resonancias según la *RO* en la aproximación diabática, requeriremos, como se expuso en secciones anteriores, de la función de onda discreta del nivel vibracional v estudiado del estado B, y la componente del continuo disociativo correspondiente a niveles por debajo de éste. A continuación se explica el proceso de obtención de una y otras.

IV.3.1 Función inicial

Tal y como se explicó en el capítulo anterior, la aproximación *diabática* permite suponer que la función de onda inicial es el estado discreto aislado de orden cero expuesto en (III.59). Básicamente, esto equivale a emplear un desarrollo similar al utilizado en los cálculos 3D para la función del estado X (III.22) pero con el sumatorio de los niveles vibracionales particularizado en aquel que nos interesa. Como se observa en la expresión obtenida para la sección eficaz en dicha aproximación (III.61), se trata de funciones de onda pertenecientes al estado final B. Por ello, los coeficientes de dicho desarrollo se obtienen diagonalizando el Hamiltoniano H^B.

La función de base $\chi_v(r)$ correspondiente al nivel vibracional estudiado ha sido calculada integrando mediante el algoritmo de Numerov la ecuación de autovalores (III.23) del caso diatómico. Para calcular el término B_{vv} del elemento de matriz (III.32) se la definió en una serie de 8000 puntos equiespaciados entre 1.5 $\mathring{A}$ y 10 $\mathring{A}$, mientras que la integración en la coordenada r del término del potencial (III.33) se realizó definiéndola en una serie de 400

puntos de cuadratura de Gauss-Legendre (G-L).

Las funciones $\phi_n(R)$ fueron elegidas de los autoestados fundamentales del potencial intermolecular en el estado B promediado en el nivel vibracional de interés, $W^B_{vv}(R,\theta_k)$. Para lo cual se emplearon $k = 8$ valores distintos del ángulo θ desde 90 hasta aproximadamente unos 70 grados con un intervalo constante de unos 2.6 grados. Las consiguientes ecuaciones de autovalores fueron integradas por el ya mencionado algoritmo de Numerov, ortonormalizándose los autoestados elegidos mediante el método de Grahm-Schmidt. Mientras que para el cálculo de los términos $\langle n' \mid \partial^2/\partial R^2 \mid n\rangle$ y $\langle n' \mid 1/2mR^2 \mid n\rangle$ de los elementos (III.31) y (III.45) respectivamente, se definieron estas funciones en 1024 puntos entre 1.0 y 18.5 $\mathring{A}$ con paso constante, para la correspondiente integración en la coordenada R del término del potencial en (III.33), se utilizaron los valores de $\phi_n(R)$ en 300 puntos de G-L entre 1.0 y 13.875 $\mathring{A}$. Precisamente el cálculo de los elementos con derivadas segundas respecto de R se lleva a cabo por medio de la transformada de Fourier rápida (TFR). Primero se multiplica por k^2 la transformada de Fourier discreta de la función de $\phi_n(R)$, siendo este k el momento asociado a la coordenada R, para luego calcular la transformada de Fourier inversa de todo ello.

La utilización de las funciones $\Theta^{(JMp)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}})$ definidas en (III.24) posibilitan que todas las integraciones en la coordenada angular, salvo la del término del potencial, puedan resolverse analíticamente. Para los j de la base, se consideraron un total de 15 valores pares (por ser el Br_2 una molécula diatómica homonuclear) desde $j = 0$. En el cálculo del elemento de matriz del potencial se sigue tal y como se cuenta para el estado X en la expresión (III.33). La función $W_{vvnn'}(\theta)$ obtenida tras las correspondientes integraciones en las coordenadas R y r, mencionadas hace un momento, se desarrolla en una base de 15 polinomios de Legendre, pares todos ellos. Los coeficientes de dicho desarrollo se obtuvieron por el *método de colocación*, que explicamos a continuación. El desarrollo utilizado en (III.33) para $W_{vvnn'}(\theta)$ puede escribirse en forma matricial como sigue:

$$\begin{pmatrix} W_{vv'nn'}(\theta_1) \\ .. \\ W_{vv'nn'}(\theta_k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{P}_0(\cos\theta_1) & .. & .. & \mathcal{P}_{2N}(\cos\theta_1) \\ .. & .. & .. & .. \\ \mathcal{P}_0(\cos\theta_k) & .. & .. & \mathcal{P}_{2N}(\cos\theta_k) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} w^0_{vv'nn'} \\ .. \\ w^{2N}_{vv'nn'} \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.3)}$$

que es reexpresable como ecuación del siguiente modo

$$\tilde{\mathbf{W}}_{k\times 1} = \tilde{\mathbf{P}}_{k\times N} \times \tilde{\mathbf{w}}_{N\times 1}. \tag{IV.4}$$

Lo que se ha hecho es evaluar el potencial y los primeros $N = 35$ polinomios de Legendre pares en unos $k = 35$ valores equidistantes del ángulo θ comprendidos entre 0 y 90 grados. Esta elección del número de polinomios y de ángulos, $(k = N)$, convierte a $\tilde{\mathbf{P}}$ en una matriz cuadrada, y por consiguiente invertible. Pasándola al otro miembro de la expresión se puede obtener el vector columna de los coeficientes que buscábamos:

$$\tilde{\mathbf{w}}_{N\times 1} = \tilde{\mathbf{P}}^{-1}_{N\times N} \times \tilde{\mathbf{W}}_{N\times 1} \tag{IV.5}$$

IV.3.2 Funciones del continuo disociativo

La función disociativa Ψ_{fE} que corresponde asintóticamente a los estados He + $Br_2(B, v' < v)$, por debajo del nivel v estudiado, es la que se mostró en la expresión (III.60). La obtención de las funciones de base de la expresión para las coordenadas r y θ es totalmente idéntica al caso de la función del discreto expuesto en la sección anterior. Sin embargo, en vez de resolver las ecuaciones acopladas para obtener simplemente las funciones $\phi^{(fE\pm)}_{v'j\Omega}(R)$ (para las que el posible carácter de onda entrante o saliente se indica con los superíndices $^{(\pm)}$), se calculó el valor de la anchura Γ_{fv} de la expresión (III.62), propagando tal y como se describe en el apéndice B, mediante el método de Fox de la siguiente forma:

$$\Gamma_{fv} = \pi \left| \sum_{j''\Omega''} \Delta \sum_{k=1}^{N} \mathcal{F}^{vv'}_{j''\Omega''}(R_k) \prod_{i=k}^{N-1} \mathcal{R}(R_i) \phi^{(fEv)}_{j''\Omega''}(R_N) (\mathbf{I} \mp i\mathbf{K})^{-1} \right|^2, \tag{IV.6}$$

donde Δ es un paso de integración, $\mathcal{R}$ una matriz de propagación y la función $\mathcal{F}^{vv'}_{j''\Omega''}(R)$, tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{v'}_{j''\Omega''}(R) &= \sum_{n'\lambda} \sum_{j'\Omega'} (-1)^{\Omega'} \sqrt{\frac{2j''+1}{2j'+1}}\, a_{vn'j'\Omega'} \langle j''0, \lambda 0 \mid j'0\rangle \langle j''\Omega'', \lambda 0 \mid j'\Omega'\rangle \\ &\cdot\ w^{\lambda}_{vv'}(R)\, \phi_{n'}(R). \end{aligned} \tag{IV.7}$$

Cabe señalar también que en el cálculo del correspondiente elemento de matriz del potencial incluído en la expresión anterior se ha utilizado de nuevo el método de *colocación*, aunque en este caso, al no efectuarse integración en R, los coeficientes $w^{\lambda}_{vv'}$ (ver (III.33)) dependen explícitamente de dicha coordenada. En concreto, en este trabajo, dicha propagación se realizó desde 1.0 hasta 18.5 $\mathring{A}$, empleando para ello un total de 1024 pasos.

Finalmente señalar que los valores obtenidos para las anchuras y los desplazamientos espectrales dentro del marco de la *RO*, junto con aquellos que se tienen de los cálculos 3D, se muestran en la tabla (IV.3), a la que nos referiremos de nuevo un poco más tarde.

IV.4 Cálculos 3D cuánticos

Se llevaron a cabo cálculos 3D para obtener el perfil de línea de la sección eficaz de fotodisociación tal y como se muestra en (III.53) correspondiente a la transición:

$$HeBr_2(X, v_X, n_X, 1^-_-) \overset{h\nu}{\rightarrow} HeBr^*_2(B, v, n, 0^+_+) \rightarrow [He + Br^*_2(v' < v, j')](B, 0^+_+) \qquad \text{(IV.8)}$$

Expresión en la que hemos indicado los autovalores de los operadores de inversión de coordenadas (p_i) y de intercambio de núcleos (p_j) mediante la notación $J^{p_i}_{p_j}$ en ambos estados electrónicos. Con los índices v y n se expresan los correspondientes modos asociados a la vibración en el modo diatómico y de vdW respectivamente.

IV.4.1 Función del discreto (estado X)

A diferencia de los cálculos de *RO* se supone al complejo inicialmente en el estado fundamental $(X, v_X = 0, n_X = 0)$. Para el desarrollo de la función en la base correspondiente, mostrado en (III.22), se siguió un procedimiento idéntico al utilizado para la función inicial en los cálculos diabáticos, con la única salvedad de que en este caso se incluyeron en la base vibracional tanto $v = 0$ como $v = 1$. La obtención de ambos niveles se hizo usando el mismo procedimiento de integración de Numerov, con idénticas características numéricas. También se siguió el mismo método para obtener las funciones de base en la coordenada R. Asimismo se utilizó una descripción analítica para la parte angular, tal y como se hizo en el cálculo diabático.

IV.4.2 Funciones del continuo (estado B)

Al igual que como se hizo para la anchura $\Gamma_{fv'}$ en el caso del esquema RO, en vez de calcular las funciones del continuo, se procedió a resolver por acumulación la cuadratura implicada en la expresión (III.53) de la sección eficaz a la par que tenía lugar la propagación numérica. En dicha resolución se ha asumido que la transición (IV.8) era paralela, esto es, con un momento dipolar $\boldsymbol{\mu}$ paralelo al eje de la molécula diatómica. Por otro lado, se despreció toda dependencia del mismo con la coordenada internuclear r, tomándose un valor constante e igual a la unidad. Con todas estas consideraciones, la expresión de la misma al utilizar el algoritmo de Fox (ver apéndice B) es la siguiente:

$$\sigma_{i\to fvjE} \propto \sum_f \left| \sum_{v'j'\Omega'} \Delta \sum_{k=1}^{N} \mathcal{F}_{v'j'\Omega'}(R_k) \prod_{i=k}^{N-1} \mathcal{R}(R_i) \phi^{(fE)}_{v'j'\Omega'}(R_N) (\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1} \right|^2 , \tag{IV.9}$$

donde, para este caso, la función $\mathcal{F}_{v'j'\Omega'}$ agrupa los siguientes términos:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{v'j'\Omega'}(R) \;=\; & \sum_{v''j''\Omega''} \sum_t N_{\Omega\Omega'} \sqrt{(2j'+1)(2j''+1)} F(v',v'') \sum_n a^{(i)}_{v''nj''\Omega''} \cdot \\ & \cdot \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Omega' & t & \Omega'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j'' \\ -\Omega' & t & \Omega'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \phi^{(i)}_n(R). \end{aligned} \tag{IV.10}$$

Los canales vibracionales y rotacionales incluídos en el desarrollo de las funciones disociativas dependiendo del nivel v de la diatómica estudiado se presentan en la tabla (IV.2).

v	C. vib.	C. rot.(j)
10,20-26	(v-3, $\cdots$, v+2)	0,2,$\cdots$,34
28-34	(v-3, $\cdots$, v+2)	0,2,$\cdots$,26
36-46	(v-4, $\cdots$, v+3)	0,2,$\cdots$,22

Tabla IV.2: *Canales vibracionales y rotacionales utilizados en el cálculo de ecuaciones acopladas.*

Tanto para estos cálculos como para los de la RO se han hecho estudios de convergencia que permiten garantizar por ejemplo, para $v = 24$, una precisión en la energía y anchura de la resonancia del orden de $10^{-2}\, cm^{-1}$.

IV.5 Magnitudes determinadas

IV.5.1 Desplazamientos espectrales ΔE_{az}

En la figura (IV.1) se muestra el esquema de niveles correspondientes a un estado v_X en el estado electrónico X y otro v_B en el B. Las energías de enlace de ambos niveles frente a la

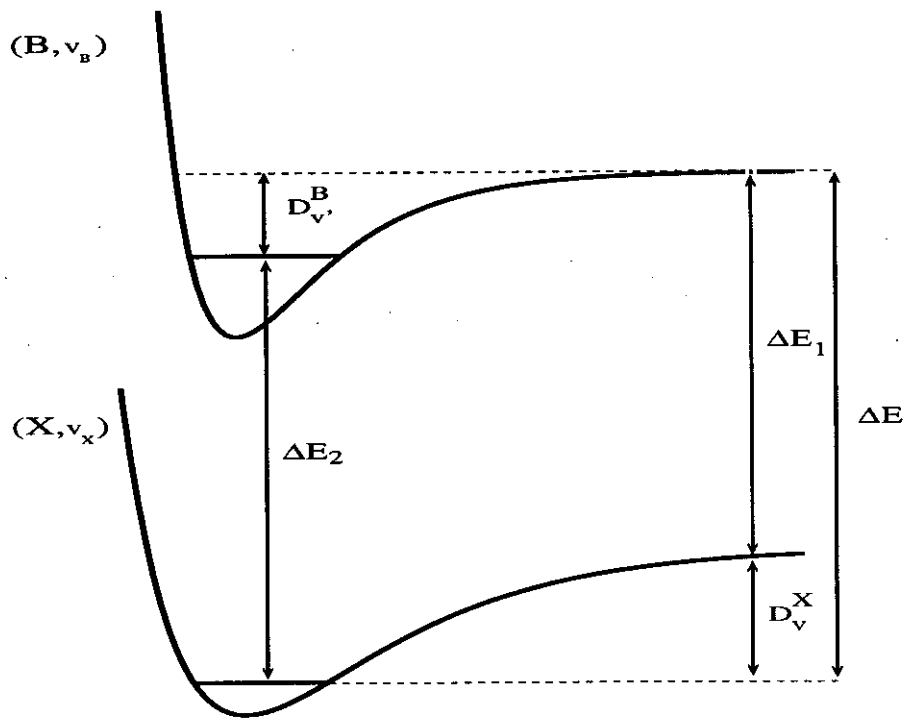


Figura IV.1: *Esquema de niveles para explicación de* ΔE_{az}.

disociación He + $Br_2(\epsilon, v)$ (con $\epsilon = X, B$) vienen indicadas por los correspondientes D_v^ϵ. Llamemos por otro lado, tal y como aparece en dicha gráfica, ΔE_2 a la diferencia energética

entre ambos estados y ΔE_1 a la de los niveles vibracionales v_X y v_B asociados de la diatómica. De la figura se desprende que la diferencia ΔE puede obtenerse bien como $\Delta E_1 + D_v^X$ o como $\Delta E_2 + D_{v'}^B$, por lo que se puede escribir que $\Delta E_2 - \Delta E_1 = D_v^X - D_{v'}^B$.

En el caso de tratarse de una pura diatómica, resulta que dicha diferencia es estrictamente nula, siendo la presencia del átomo de He la que provoca que entre el espectro del triátomo y del simple Br_2 exista un cierto desplazamiento energético. Además, depediendo de si $\Delta E_2 > \Delta E_1$ o $\Delta E_1 > \Delta E_2$, dicho desplazamiento será al azul o al rojo. El que se dé una u otra situación dependerá de la profundidad de la correspondiente curva de potencial en (X, v_X) y en (B, v_B). Si por ejemplo se tiene que esta última es menos profunda que la del estado X, obtendremos corrimientos de energía al azul.

En nuestros cálculos, estos desplazamientos se obtuvieron a partir de la diferencia $D_{v=0}^X - D_{v'}^B$. La energía del nivel fundamental en el estado X, $D_{v=0}^X$, utilizada fue -17.573 cm^{-1}, que está en muy buen acuerdo con la estimación experimental de Jahn *et al* [43] (-17.0 $\pm$ 1.5 cm^{-1}).

IV.5.2 Semianchuras $\Gamma/2$

Por $\Gamma/2$ entenderemos la semianchura de la resonancia medida allí donde la intensidad de la sección eficaz de absorción toma la mitad de su valor máximo. En los cálculos *RO*, el valor se obtiene directamente de la expresión (III.62). Con los cálculos 3D, sin embargo, uno obtiene el perfil de línea, $\sigma(E)$, y puede, si se trata de niveles bajos ($v < 36$), ajustar los picos obtenidos a simple lorentzianas aisladas y estimar por consiguiente la $D_{v'}^B$ (junto con el desplazamiento espectral) y la correspondiente semianchura. La cosa se complica, como veremos después, cuando se estudian niveles vibracionales altos ($36 \leq v \leq 40$), para los que comienzan a observarse desviaciones de los perfiles calculados respecto de la forma lorentziana. Para vibraciones extremadamente altas ($v > 40$), se pueden llegar a observar resonancias con claros rasgos de interacción entre sí. En semejantes casos nos veremos obligados a realizar estimaciones aproximadas de estas magnitudes.

IV.5.3 Distribuciones rotacionales y vibracionales

En ambos esquemas teóricos es posible obtener las distribuciones rotacionales y/o vibracionales producto de los fragmentos finales. Así en el caso de los cálculos 3D concretamente, ya escribimos la expresión de la distribución rovibracional por el canal de disociación vj en (III.56). Si uno quiere la distribución de cada tipo por separado no tiene más que sumar en el otro modo. De querer por ejemplo la distribución rotacional, se procedería del siguiente modo:

$$P_j = \sum_v P_{vj} = \frac{\sum_v \sigma_{vj\leftarrow i}}{\sigma_{vj\leftarrow i}}. \tag{IV.11}$$

Una expresión análoga para las distribuciones finales en el formalismo RO fue previamente escrita en (III.64).

IV.6 Niveles v bajos: Comparación entre cálculos 3D y *Regla de Oro*

Un ejemplo de perfil de línea característico de estos niveles vibracionales bajos lo tenemos en la figura (IV.2). En dicha figura se puede comprobar cómo los puntos obtenidos en el cálculo 3D (representados por □) se ajustan perfectamente a una función lorenztiana (en línea discontinua). Las energías mostradas como abcisas están medidas respecto del límite de disociación He + $Br_2(B, v = 25)$. Concretamente los parámetros obtenidos de dicho ajuste en este caso fueron $\Gamma/2 = 0.191\, cm^{-1}$ (a comparar con los $0.189\, cm^{-1}$ que se obtienen mediante el esquema RO) y $E = -13.315\, cm^{-1}$. Valor este último que tendríamos que restar del nivel fundamental $(X, v_X = 0)$, para obtener el correspondiente desplazamiento espectral para este nivel vibracional.

En las figuras (IV.3) y (IV.4) se comparan los resultados para los desplazamientos espectrales y las semianchuras respectivamente, obtenidas mediante ambos métodos para distintos niveles vibracionales v.

Se observa que los dos procedimientos proporcionan resultados prácticamente idénticos para ambas magnitudes hasta el nivel $v = 24$. Sin embargo, superado dicho nivel, la RO genera resultados para los desplazamientos mayores que los proporcionados por los cálculos 3D. A este respecto hay que recordar que como ya se comentó al presentar la teoría correspondiente, este

formalismo desprecia los términos de acoplamiento del tipo ligado-ligado. Semejante consideración (que es válida cuando se trata de niveles vibracionales bajos) empieza a funcionar peor a medida que se consideran niveles mayores, donde existe una mayor interacción entre ellos. La

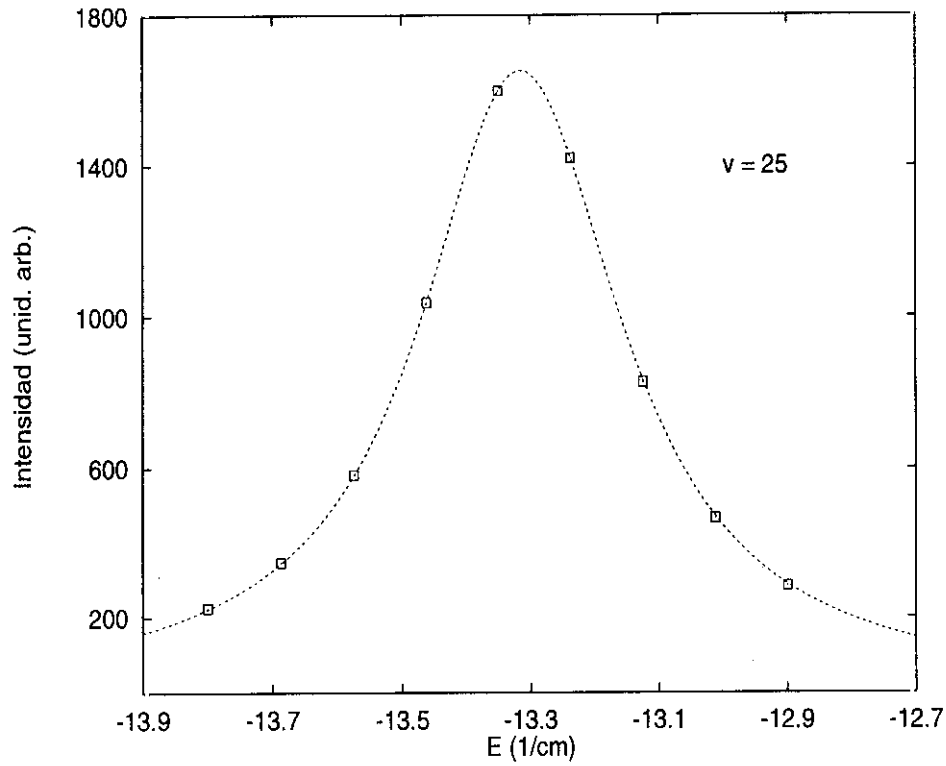


Figura IV.2: *Perfil de línea obtenido para $v = 25$ con un cálculo 3D (□) y su correspondiente ajuste lorentziano (línea discontinua).*

razón es que dichos términos cobran una mayor relevancia debido a la anarmonicidad en el modo de vibración del Br_2, que provoca una menor separación energética entre los estados de orden cero correspondientes a variedades v diferentes.

En lo referente a las anchuras, mostradas en la figura (IV.4), lo que se observa en cambio es que las obtenidas mediante el cálculo *RO* quedan por debajo de las que se tienen de los cálculos 3D para $v \geq 24$. La explicación de este hecho hay que buscarla en el marco de la *ley de la diferencia energética* [2]: como con la *RO* las energías de las resonancias encontradas son mayores que las de los cálculos 3D, la energía cinética de los fragmentos según este esquema

será mayor que la que predicen los últimos. Como la velocidad de PV (y con ella la anchura) disminuye rápidamente al aumentar esta energía disponible [2], es lógico que se obtenga que $\Gamma_{RO} < \Gamma_{3D}$.

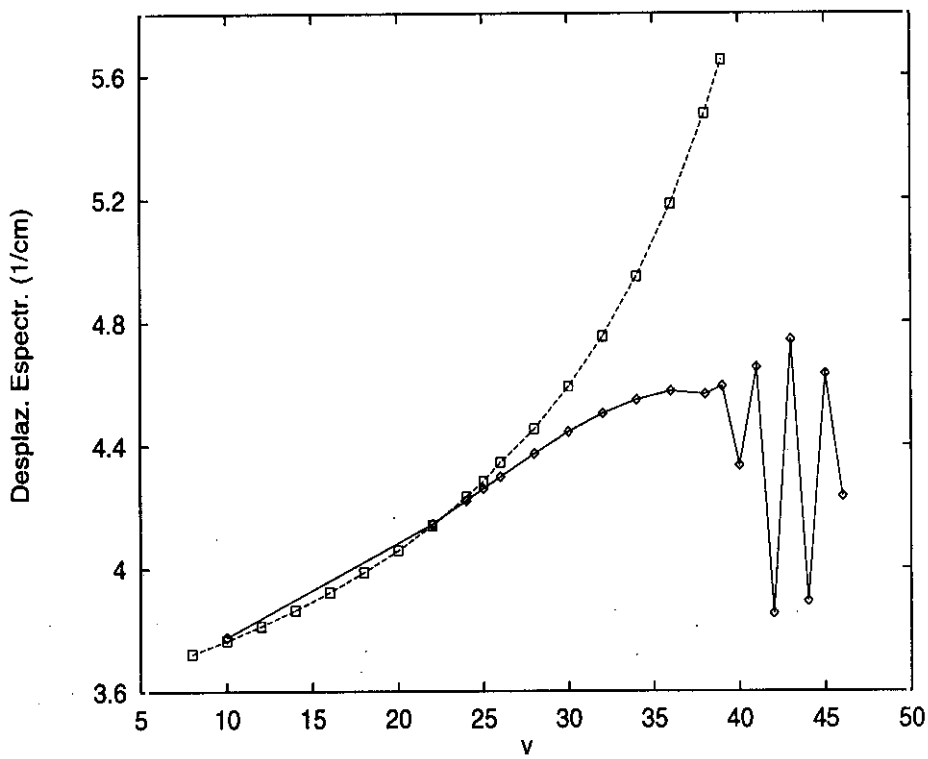


Figura IV.3: *Desplazamientos espectrales obtenidos mediante cálculos completos 3D (◇) y Regla de Oro (□)*

En la Tabla (IV.3) se presentan los valores para las semianchuras y los desplazamientos espectrales obtenidos utilizando ambos métodos (desde la segunda hasta la cuarta columna) y se comparan con las estimaciones tipo *RO* efectuadas (con una SEP distinta a la utilizada en este trabajo) por Jahn *et al* [44]. La SEP de estos autores se distingue de la del presente trabajo principalmente en el estado electrónico B; aparte de utilizar parámetros del Morse de la interacción átomo-átomo ligeramente distintos, incluye el comportamiento adecuado de vdW a largas distancias.

La comparación de los resultados obtenidos con ambos potenciales es muy buena para los

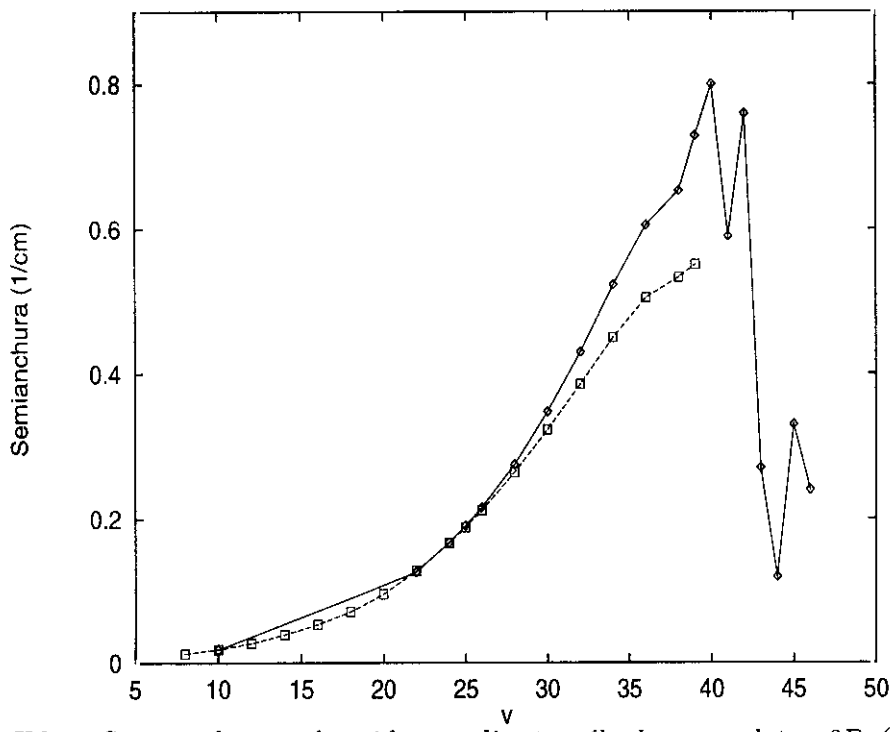


Figura IV.4: *Semianchuras obtenidas mediante cálculos completos 3D (◇) y Regla de Oro (□).*

	3D		RO		[44]	
v	Γ	ΔE_{az}	Γ	ΔE_{az}	Γ	ΔE_{az}
8	···	···	3.72	0.013	3.72	0.013
10	3.78	0.018	3.77	0.019	3.76	0.018
12	···	···	3.81	0.027	3.80	0.024
16	···	···	3.92	0.054	3.89	0.040
20	4.07	0.094	4.06	0.096	4.00	0.065
24	4.22	0.168	4.23	0.167	···	···
28	4.37	0.275	4.45	0.264	···	···
32	4.50	0.430	4.75	0.386	···	···

Tabla IV.3: *Desplazamientos espectrales al azul y semianchuras (ambos en cm^{-1})*

tres niveles más bajos ($v = 8, 10, 12$) estudiados. Para $v = 16$ y 20, sin embargo, los valores de ambas magnitudes son superiores con la SEP empleada aquí, siendo las diferencias algo más importantes en el caso de las semianchuras (superiores en un 35 % para el $v = 16$, y en un 48 % para el $v = 20$) que en el de los desplazamientos espectrales. Como se podrá comprobar posteriormente, la SEP utilizada en este estudio ajusta razonablemente bien las anchuras experimentales hasta el $v = 40$. Ya que las diferencias entre ambos potenciales parecen ir creciendo con v, uno podría sospechar que la SEP de la referencia [44], sin embargo, no proporcionará resultados acordes con el experimento, dando anchuras demasiado pequeñas en niveles tan altos.

En lo que respecta, por otro lado, a la comparación 3D-*RO*, y a la vista de los resultados obtenidos de la misma, se concluyó dar por bueno el formalismo *RO* para $v < 20$, y utilizar en cambio el esquema 3D para los niveles $v \geq 20$.

En la tabla (IV.4) se muestran las distribuciones rotacionales correspondientes a los canales

	Población (%)		
		Productos	
j	Estado inicial	$v-1$	$v-2$
0	49.16	27.10	24.46
2	35.93	30.10	27.47
4	11.83	18.35	17.90
6	2.58	7.42	8.70
8	0.43	6.09	9.36
10	0.06	6.15	7.90
12	$7\text{x}10^{-3}$	3.43	2.86
14	$8\text{x}10^{-4}$	1.10	0.71
16	$8\text{x}10^{-5}$	0.23	0.39
18	$7\text{x}10^{-6}$	0.04	0.18
≥ 20	$< 10^{-6}$	<0.01	<0.10

Tabla IV.4: *Distribuciones rotacionales correspondientes al* $HeBr_2(B, v = 10)$.

de fragmentación $v-1$ y $v-2$ (en la tercera y cuarta columna respectivamente) para el nivel vibracional $v=10$. En dicha tabla se ha incluído también, a modo de comparación, la descomposición en la base angular de rotor libre empleada en el cálculo, de la parte discreta del estado cuasiligado expresado por (III.59) para ese v. Por medio del tratamiento *RO* se obtiene además que las poblaciones de los canales $\Delta v=-3,-2,-1$ son un 0.06 %, 2.47 % y un 97.47 % del total respectivamente. Este reparto en los posibles canales vibracionales de salida está en consonancia con los trabajos experimentales de Sivakumar *et al* [42], que estimaban en menos de un 5 % la proporción existente entre las poblaciones del $v'=8$ y $v'=9$. Aunque en dicho trabajo no se incluyeron distribuciones producto con las que comparar (debido a que el ancho del láser sonda era demasiado grande para poder resolver adecuadamente los espectros) sí se hizo sin embargo una estimación de la energía rotacional promedio de los productos. Para ello se ajustaron las bandas rotacionales no resueltas asumiendo una distribución de Boltzmann para las poblaciones de los niveles rotacionales. El valor que obtuvieron finalmente para la misma transición (IV.8) fue de $\langle E_{rot}(v'=9)\rangle = 2cm^{-1}$, que se compara razonablemente bien con el que se obtiene en el trabajo presente:

$$\langle E_{rot}^{calc}(v'=9)\rangle = \sum_{j'} P'_{j'v'} B_{v'} j'(j'+1) = 1.55cm^{-1}, \tag{IV.12}$$

donde las $P'_{j'v'}$ están normalizadas en cada canal v', es decir $\sum_{v'} P'_{j'v'} = 1$. Si tenemos en cuenta que la diferencia energética entre los límites de disociación He + $Br_2(B, v=10)$ y He + $Br_2(B, v=9)$ es de unos 132.818 cm^{-1} y que $D^B_{v=10} = -13.803\, cm^{-1}$, se concluye que la energía disponible para el canal $v'=9$ en la fragmentación del triátomo desde $v=10$ es de 119.015 cm^{-1}. Esto significa que la energía rotacional estimada en (IV.12) representa apenas un 1.3 % del total, en perfecto acuerdo con las evidencias experimentales [42] de que en esta región de niveles vibracionales bajos, el proceso de PV del $HeBr_2$ es esencialmente un proceso $V \rightarrow T$ con poca participación rotacional. De la tabla (IV.4) también se observa que la distribución del estado inicial en términos de un rotor libre, corresponde a una función de onda bastante deslocalizada en su modo de *flexión*, tal y como uno esperaría de los compuestos de He. La comparación con las distribuciones producto parece sugerir una cierta excitación del grado de libertad rotacional durante el proceso dinámico en tanto que provoca una mayor participación

de canales j diferentes. Por otro lado la distribución obtenida para $\Delta v = -1$, presenta un esbozo de estructura bimodal con un segundo máximo en $j = 10$. Una situación análoga se tiene para el canal $\Delta v = -2$, pero con el máximo secundario desplazado a $j = 8$. Muestras claras de bimodalidad se detectaron tanto experimental como teóricamente con anterioridad para el $HeCl_2$ [54]. El origen de este fenómeno para dicho sistema fue atribuído inicialmente a un efecto *de arco iris rotacional* [97] y a un efecto de interferencia cuántico algo más tarde [98].

En lo que respecta a las distribuciones vibracionales, se advierte un cambio importante a medida que se aumenta la excitación en el modo vibracional: la población en $\Delta v = -1$ disminuye a expensas de las poblaciones de los otros canales $\Delta v < -1$. Así por ejemplo, para el caso de $v = 38$, las distribuciones en cada canal son de un 74.2 %, 18.9 %, 5.4 % y 1.6 % para Δv = -1, -2, -3 y -4 respectivamente, lo que supone un importante descenso en el canal $\Delta v = -1$ frente a los otros, si se compara con el $v = 8$.

IV.7 Niveles v altos: cierre del canal $\Delta v = -1$

En la figura (IV.5) representamos el espectro B-S simulado a partir de las secciones eficaces parciales $\Delta v = -1, -2$, una vez sumadas a todos los estados rotacionales finales, para $v = 42 - 46$. Las figuras (IV.5(b)-(d)) pueden ser comparadas directamente con la figura 5 de la referencia [43]. En estas figuras las líneas verticales discontinuas representan los niveles diatómicos. Cada uno de los paneles de dicha figura corresponde a un nivel vibracional de salida concreto. Así por ejemplo, el apartado (a) muestra las secciones eficaces parciales de disociación $HeBr_2(X, v_X = 0) \rightarrow HeBr_2(B, v) \rightarrow He + Br_2(B, v' = 41)$ con $v = 42$ a la izquierda y $v = 43$ a la derecha. De forma análoga, el panel (b) corresponde a $v' = 42$ y $v = 43, 44$, para el (c) $v' = 43$ con $v = 44, 45$ y finalmente para (d) $v' = 44$ con $v = 45, 46$. Las energías, medidas en cm^{-1}, corresponden a las transiciones vibrónicas expresables como $T_e - epc[Br_2(X)] + D^X_{v=0} + E$, donde $T_e = 15902.47\, cm^{-1}$ [95], $epc[Br_2(X)] = 162.39\, cm^{-1}$ es la energía del punto cero del estado X del diátomo, $D^X_{v=0}$ es la energía de enlace del nivel $(X, v_X = 0)$ del $HeBr_2$, y E es la energía que varía en el cálculo 3D, y que está referida respecto al fondo del pozo del potencial. $Br_2(B)$.

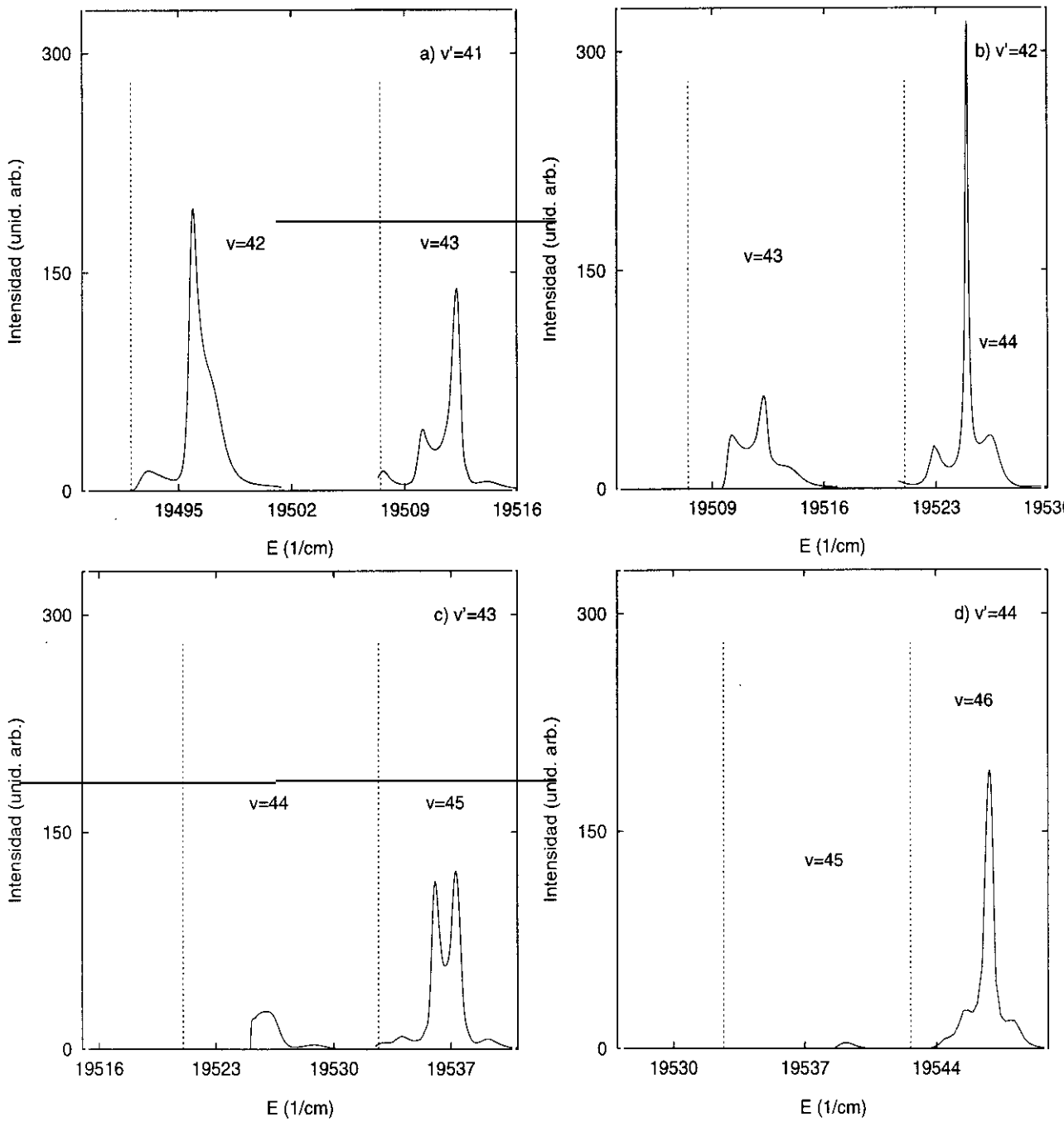


Figura IV.5: *Simulación de los espectros de excitación para transiciones* $HeBr_2(X, v_X = 0) \rightarrow HeBr_2(B, v) \rightarrow He + Br_2(B, v')$ *con (a)* $v' = 41$ *y* $v = 43$ *(a la derecha) y* $v = 42$ *(a la izquierda); (b)* $v' = 42$ *y* $v = 43, 44$*; (c)* $v' = 43$ *y* $v = 44, 45$*, y (d)* $v' = 44$ *y* $v = 45, 46$.

La figura (IV.5(a)) muestra cómo la componente de salida por el nivel $v' = 41$ es más importante cuando hace las veces de canal $v - 1$ (esto es, cuando $v = 42$) que cuando se trata del canal $v - 2$ (o lo que es lo mismo, cuando el complejo decae desde $v = 43$). Este comportamiento también se encontró en el estudio experimental [43], y responde a lo esperado para la disociación vibracional de complejos de vdW para los que la regla de tendencia al cambio mínimo en los números cuánticos marca el proceso más eficiente [23].

Sin embargo, en la figura aparecen ya dos detalles que indican que las cosas comienzan a cambiar en estos niveles vibracionales:

- Las dos secciones eficaces de (IV.5(b)) muestran a las claras que la principal contribución al nivel $v' = 42$ proviene de $v = 44$ y no de $v = 43$. Este resultado no está de acuerdo con lo que se observa experimentalmente [43], donde para el canal de salida $v' = 42$, la transición $\Delta v = -1$ sigue siendo más importante que la $\Delta v = -2$. Esto podría deberse a un efecto de cierre parcial del canal $\Delta v = -1$ cuando se excita al nivel $v = 43$.

- Comparando el perfil de la derecha de (IV.5(a)), con el de la izquierda de (IV.5(b)), se observa que el canal de salida $\Delta v = -2$ es más importante que el $\Delta v = -1$ para la disociación desde $v = 43$. Hay que destacar sobre esta cuestión, que a pesar de que efectivamente el canal $\Delta v = -1$ esté abierto, la energía cinética disponible por esta via de disociación es tan sólo de unos 2.628 cm^{-1} (para realizar esta estimación hay que tener presente que $D^B_{v=43} = -12.831\, cm^{-1}$, y que $E_{Br_2}(v = 43) - E_{Br_2}(v = 42) = 15.459\, cm^{-1}$). Esto hace plausible la existencia de un efecto umbral que provoque una fuerte interacción entre los continuos de distintos v'.

El cierre del canal $\Delta v = -1$ se hace evidente para el nivel $v = 44$. En la parte izquierda de la figura (IV.5(c)) se observa cómo por debajo de los 19525.1 cm^{-1} no hay disociación a $v' = 43$ desde dicho nivel, y que una vez abierto a energías algo mayores, la sección eficaz de disociación a través de este canal es realmente pequeña. Como se muestra en la figura (IV.5(b)), el pico más intenso de la transición $\Delta v = -2$ aparece a unos 19524.9 cm^{-1}, energía para la que el canal $\Delta v = -1$ está totalmente cerrado. En el panel (c) se comprueba que la sección eficaz para el canal $\Delta v = -2$ desde $v = 45$ exhibe dos picos similares entre sí. Ya que el canal $\Delta v = -1$ está

casi completamente cerrado (ver en (IV.5(d))) esta estructura de doble pico puede deberse a un proceso de RVI en el que interactúen (al menos) un estado *brillante* con otro *oscuro*. Por último, en la parte de la derecha de esta figura se muestra el perfil de la sección eficaz de la transición $\Delta v = -2$ del nivel $v = 46$, para el que el canal $\Delta v = -1$ está cerrado en su totalidad.

El cierre gradual del canal $\Delta v = -1$ obtenido en este estudio se compara cualitativamente bien con las observaciones experimentales, según las cuáles también comienza en $v = 44$. Además, la energía de vdW para este nivel, que aquí se estima a partir del pico más intenso de la sección eficaz $\Delta v = -2$, es de unos -13.69 cm^{-1} (medida respecto del límite de disociación He + $Br_2(B, v = 44)$), muy similar al valor experimental 13.4 $\pm$ 1.0 cm^{-1}. La diferencial principal está, sin embargo, en que experimentalmente se registran picos anchos y no perfiles de línea estructurados como los que se tienen en este estudio. Pero hay que recordar que estos últimos han sido obtenidos considerando exclusivamente una transición rotacional, mientras que en el experimento estan implicadas sin duda excitaciones a estados con diferentes momentos angulares. En apartados posteriores comprobaremos el efecto de incluir todas aquellas transiciones rotacionales consideradas como relevantes.

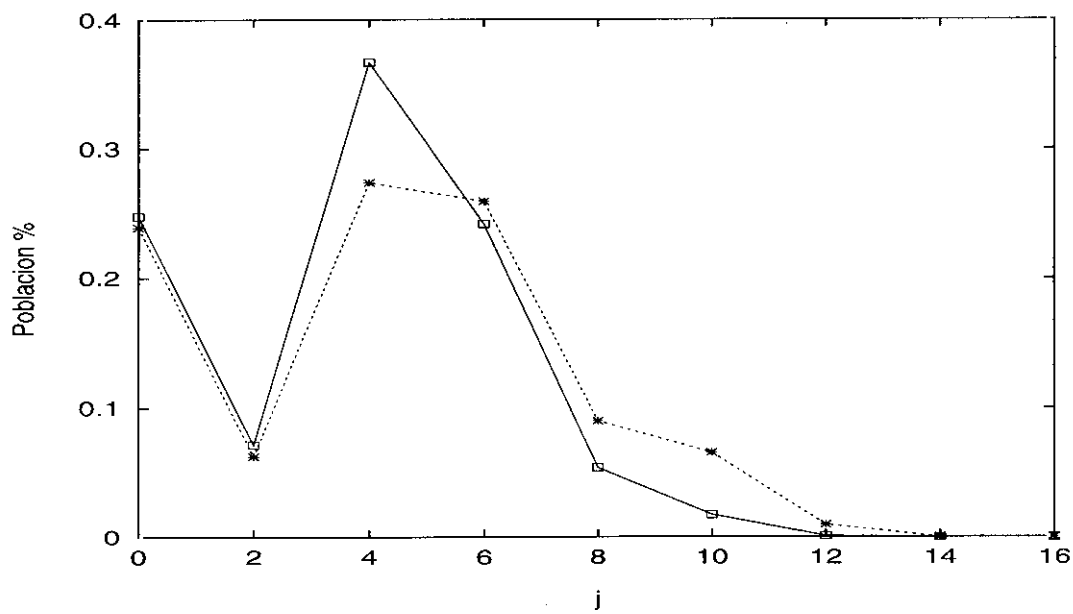


Figura IV.6: *Distribuciones rotacionales para la excitación a* $v = 45$ *y posterior salida por el canal* $\Delta v = -2$.

Es de destacar el carácter gradual del mencionado cierre, que permite pensar en la existencia de regímenes distintos con efectos umbral y de redistribución de energía interna. Así por ejemplo, tal y como se apuntó antes, cuando el canal $\Delta v = -1$ está cerrado ($v \geq 45$), los perfiles de la sección eficaz sugieren la presencia de un fenómeno de RVI.

En la figura (IV.6), se muestran las distribuciones rotacionales para los dos picos más intensos de la transición $HeBr_2(X, v_X = 0) \rightarrow He + Br_2(B, v = 45) \rightarrow He + Br_2(B, v' = 43)$. En línea continua se ha representado la distribución correspondiente al máximo de dicha transición situado a una energía de -14.25 cm^{-1} (referida a la energía vibracional diatómica del $v = 45$) y en discontinua el que aparece a unos -13.00 cm^{-1}. Ambas distribuciones, similares entre sí, son bastante estructuradas, lo que coincide con un modelo de RVI en régimen *disperso* en el que el proceso de disociación está dominado principalmente por un estado *oscuro* intermedio (o de *entrada*) acoplado con un estado *brillante* de orden cero [36]. Más complicado de explicar es sin embargo la existencia de perfiles complejos para niveles con el canal $\Delta v = -1$ todavía abierto.

IV.8 Comparación con el experimento

IV.8.1 ΔE

La figura (IV.7) muestra la comparación para los desplazamientos espectrales. El acuerdo encontrado entre teoría (ΔE_{calc}) y experimento (ΔE_{exp}) es muy bueno hasta $v = 34$. A partir de este nivel, los ΔE_{exp} obtenidos por Jahn *et al* [44] caen rápidamente, mientras que los de van de Burgt [6] tienden a aumentar a medida que crece v. Los primeros sugieren que las discrepancias entre ambos grupos de datos se deben a la baja relación señal/ruido que se tenían en la técnica FIL utilizada en el trabajo de la referencia [6]. Los ΔE_{calc} muestran, por otro lado, una región de estabilidad en el intervalo $34 \leq v \leq 38$, justo entre medias de los resultados experimentales de ambos trabajos. A partir de esta región los perfiles dejan de ser lorentzianos. Mientras que para el $v = 39$ y 40, las desviaciones a dicho ajuste son todavía pequeñas, para niveles vibracionales aún mayores la aparición de otras resonancias interactuantes conduce a secciones eficaces de perfil mucho más complicado, como ya se comentó anteriormente. Con objeto de estimar los desplazamientos se consideró la energía del pico más intenso. El resultado

que se obtuvo fue un comportamiento oscilante en la región $39 \leq v \leq 46$. Cierta oscilación

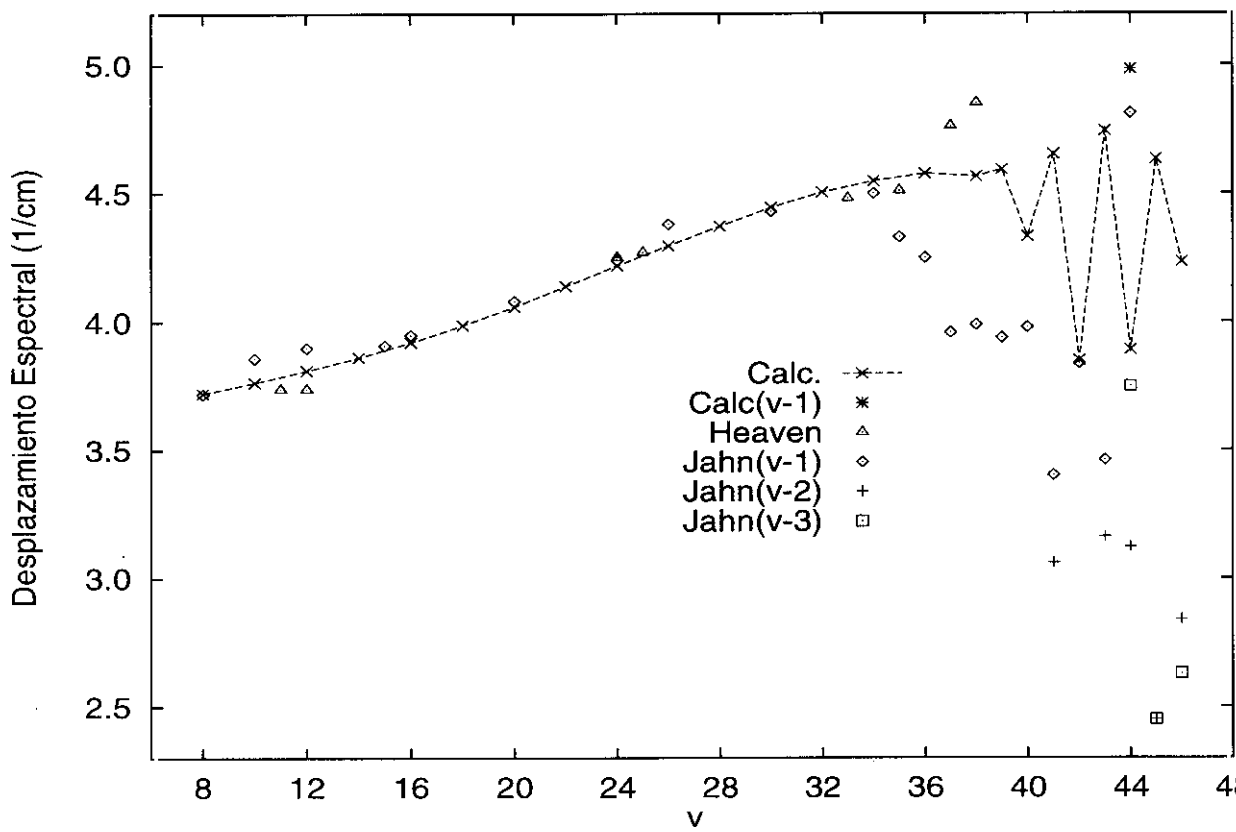


Figura IV.7: *Desplazamientos espectrales calculados ($\times$ con línea continua y $*$ para $\Delta v = -1$ de $v = 44$) en función de la v, comparados con los medidos experimentalmente ($\diamond$ llenos, $+$ y $\square$ para $\Delta v = -1, -2$ y -3 de las referencias [43, 44] y $\triangle$ de la referencia [6]).*

existe también en los corrimientos espectrales experimentales, aunque desfasados respecto a los teóricos y siempre por debajo de estos. Teniendo presente el origen de los desplazamientos ΔE (ver apartado V.4.1), esto viene a significar que las energías de enlace de vdW medidas experimentalmente para estos niveles vibracionales son mayores que las teóricas. En promedio, los ΔE_{exp} tienden a disminuir a medida que nos acercamos al límite de disociación del $Br_2(B)$, guardando cierto parecido con lo observado para el HeI_2 [99]. Sin embargo esta tendencia no es tan clara en el caso de los ΔE_{calc}, para los que se observa un comportamiento errático cerca

de $v = 40$.

Otra diferencia destacable entre un tipo y otro de resultados es la ausencia, en el caso de los cálculos teóricos, de valores distintos dependiendo del canal de salida del que se trate. Para los valores experimentales, tal y como se aprecia en la figura (IV.7), Jahn *et al* [43, 44] aportan diferentes valores de ΔE_{calc} para $\Delta v = -1, -2, -3$. Tal distinción, sólo se observa teóricamente para $v = 44$, el nivel para el que se cierra el canal $\Delta v = -1$ y que presenta picos para las correspondientes transiciones $\Delta v = -1$ y $\Delta v = -2$ localizados en energías distintas (ver figura (IV.5)). Para este nivel en concreto se encontraron los siguientes valores para $\Delta E_{calc}(v = 44)$: 4.97 cm^{-1} (para $\Delta v = -1$) y 3.87 cm^{-1} (para $\Delta v = -2, -3, -4$), mientras que experimentalmente se había registrado [43] 4.81 $\pm$ 0.3 ($\Delta v = -1$), 3.12 $\pm$ 0.3 ($\Delta v = -2$) y 3.75 $\pm$ 0.3 ($\Delta v = -3$). Sin embargo, tal y como ya hemos apuntado, los ΔE_{calc} obtenidos para los otros niveles, no dependen de qué canal de disociación se considere. El desacuerdo puede tener su origen en la fuerte dependencia de las poblaciones vibracionales de los diferentes canales $v' < v$ con la energía. Como se muestra en la figura (IV.8) correspondiente a la excitación al nivel $v = 43$, la población vibracional puede variar mucho en un intervalo no excesivamente

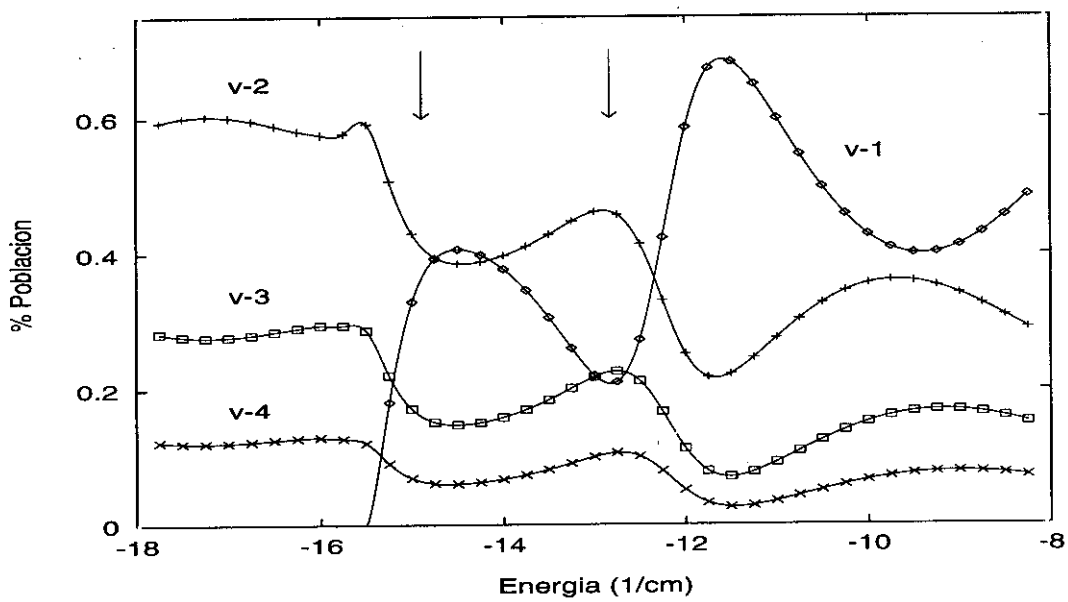


Figura IV.8: *Distribuciones vibracionales producto en función de la energía para la excitación $v = 43$, referida al correspondiente nivel vibracional.*

grande de energía. Si la posición de los picos se desplazase ligeramente el canal de disociación más poblado podría muy bien ser distinto de un pico a otro. La inclusión de un mayor número de transiciones $J''^{p_i}_{p_j}(X) \rightarrow J'^{p_i}_{p_j}(B)$ quizás permitiese encontrar algún nivel v para el cual los picos más intensos de los diferentes canales de disociación Δv estuvieran situados a energías distintas.

IV.8.2 $\Gamma/2$

Los resultados obtenidos para las semianchuras de predisociación se comparan en la figura (IV.9). Como ya quedó indicado en la sección correspondiente, en la región de niveles v bajos,

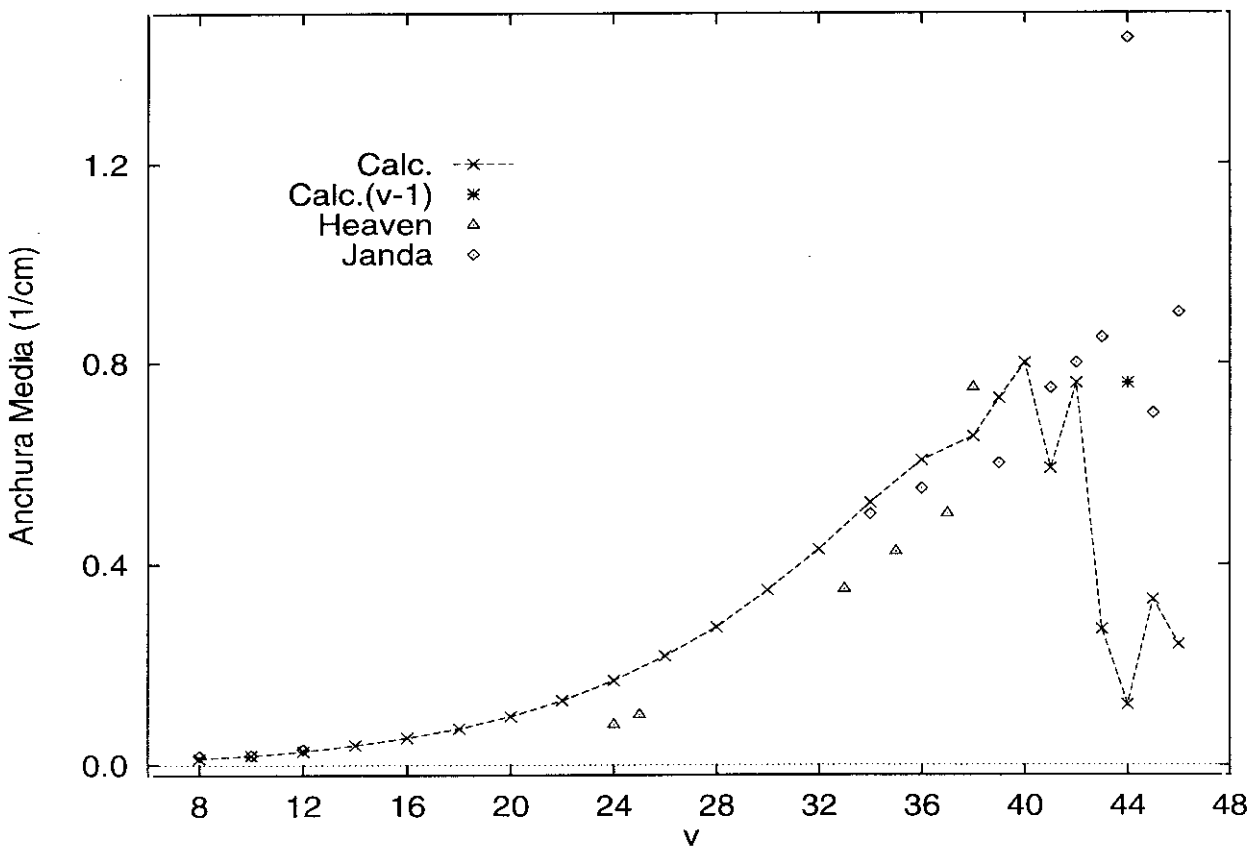


Figura IV.9: *Semianchuras calculadas (× con línea continua y ∗ para $\Delta v = -1$ de $v = 44$), comparadas con resultados experimentales.*

donde los perfiles son perfectamente lorentzianos, tanto las posiciones de las resonancias como las anchuras fueron determinadas tras un ajuste analítico. Para $v \geq 38$ sin embargo, donde dicho ajuste ya no era posible, se llevó a cabo una estimación de la semianchura a la mitad de la altura en el lado del azul del pico principal. Como se observa en la figura anterior, se logró un acuerdo general para niveles v bajos [43], intermedios [6] y altos (hasta el $v = 42$) [44].

Cerca del $v = 44$, tal y como se observó para los desplazamientos espectrales, aparece un comportamiento oscilante. Algo similar se había encontrado previamente para otros sistemas como el HeI_2 [100, 101] o el NeI_2 [102], y que es consecuencia de la interacción entre las resonancias correspondientes a distintos niveles v, debida a la anarmonicidad del componente diatómico. El valor máximo se tiene para $v = 40$, previo al cierre de canal $\Delta v = -1$ en el nivel $v = 44$. La semianchura extremadamente pequeña obtenida para el nivel $v = 44$ puede ya adivinarse de la figura (IV.5(b)), donde se aprecia lo estrecho del pico correspondiente. Por otro lado, la banda ancha que se encontró para el canal $\Delta v = -1$ proporciona unos valores de velocidad de disociación que son aproximadamente la mitad del obtenido experimentalmente [43]. Sorprende además el que para excitaciones mayores, las semianchuras obtenidas sean 3 ó 4 veces más pequeñas que las experimentales [43].

Las discrepancias encontradas en esta comparación teoría-experimento para la región $v > 38$ en ambas magnitudes podrían además verse debidas a la excesiva simplicidad del potencial utilizado. A este respecto, Jahn y colaboradores sugirieron la construcción de un potencial de interacción que tenga como punto de partida el sistema HeBr aislado [43]. Se podría incluso considerar la posibilidad de incluir la interacción de vdW adecuada a largas distancias, ya que los estados de orden cero próximos al límite de disociación $He + Br_2(v-1)$ deben ser sensibles a estos detalles de la interacción a largas distancias. Como se indica en estos trabajos [43, 44], los posibles procesos de RVI podrían manifestarse entonces de otra forma.

IV.9 Efectos de coherencia en el proceso de excitación

En los procesos de fotofragmentación de los complejos de vdW diátomo de halógeno-átomo de gas noble generalmente se asume que el estado inicial $(X, v_X = 0, n' = 0)$ se acopla casi

exclusivamente con los estados $(B, v_0, n = 0)$ del correspondiente nivel vibracional v_0. Esta suposición se basa en dos hechos principales:

- No se han observado resonancias de tipo Fano, [33, 103] por lo que la intensidad de oscilador de los estados de orden cero del continuo debe ser despreciable.
- Las transiciones a estados vibracionalmente excitados en el modo de vdW ($n > 0$) suelen ser uno o dos órdenes de magnitud más pequeñas que las transiciones al nivel fundamental.

Pudiera ocurrir, no obstante, que esta aproximación no fuese válida en el caso de estados altamente excitados del $HeBr_2$. De hecho, Janda y colaboradores [44] registraron una banda de excitación en la región del azul de la banda principal $v_0 = 8$, que atribuyeron a una posible progresión en los modos de vdW excitados.

En la situación presente se tiene al estado de orden cero *brillante* $(v_0, n = 0)$ enfrentado con estados excitados de vdW pertenecientes al nivel $v_0 - 1$, que harían de estados intermedios en un proceso de RVI. Es interesante considerar el hecho de que para $v_0 > 31$ los factores de FkC $F(v_0, v_X)$, correspondientes a los solapamientos entre las funciones vibracionales $\chi^X_{v=0}$ y $\chi^B_{v_0-1}$, es decir $F(v_0 - 1, 0)$, son mayores que los equivalentes cuando se considera el solapamiento con la función del propio v_0, $F(v_0, 0)$ [96]. Así por ejemplo, se encuentra que $\mid F(44,0) \mid \approx 1.06 \mid F(45,0) \mid$. Esto invita a pensar en que quizás estados de vdW excitados del nivel $v_0 - 1$, esto es $(v_0 - 1, n > 0)$, también puedan considerarse ópticamente activos al excitar desde el estado X.

Para estudiar la cuestión con algo más de detalle se llevaron a cabo una serie de cálculos 'artificiales' 3D. Primero se consideraron los siguientes FkC en la expresión (III.53) de la sección eficaz

$$F(v, 0) = \langle \chi^B_v \mid \chi^X_0 \rangle \delta_{vv_0}, \tag{IV.13}$$

para $v_0 = 45$. Es decir, que se tienen en cuenta exclusivamente las transiciones al (B, v_0) concreto. Si al comparar los resultados de los cálculos 3D *totales*, esto es, aquellos para los que no se modificó el factor FkC, con los obtenidos tras aplicar (IV.13), apenas se encuentran diferencias, se podría considerar que el proceso de excitación está dominado principalmente por

el estado $(v_0 = 45, n = 0)$. Por otro lado se practicó una segunda manipulación en los factores de FkC, considerándose

$$F(v,0) = \langle \chi_v^B \mid \chi_0^X \rangle (1 - \delta_{vv_0}). \tag{IV.14}$$

Con esta segunda prueba se considera la posibilidad de transiciones ópticas directas a estados, tanto del discreto como del continuo de aquellos niveles $v_0 \neq 45$.

En la figura (IV.10), se compara la sección eficaz obtenida con el cálculo 3D *total*, con estos otros que se han indicado arriba, en el mencionado v.

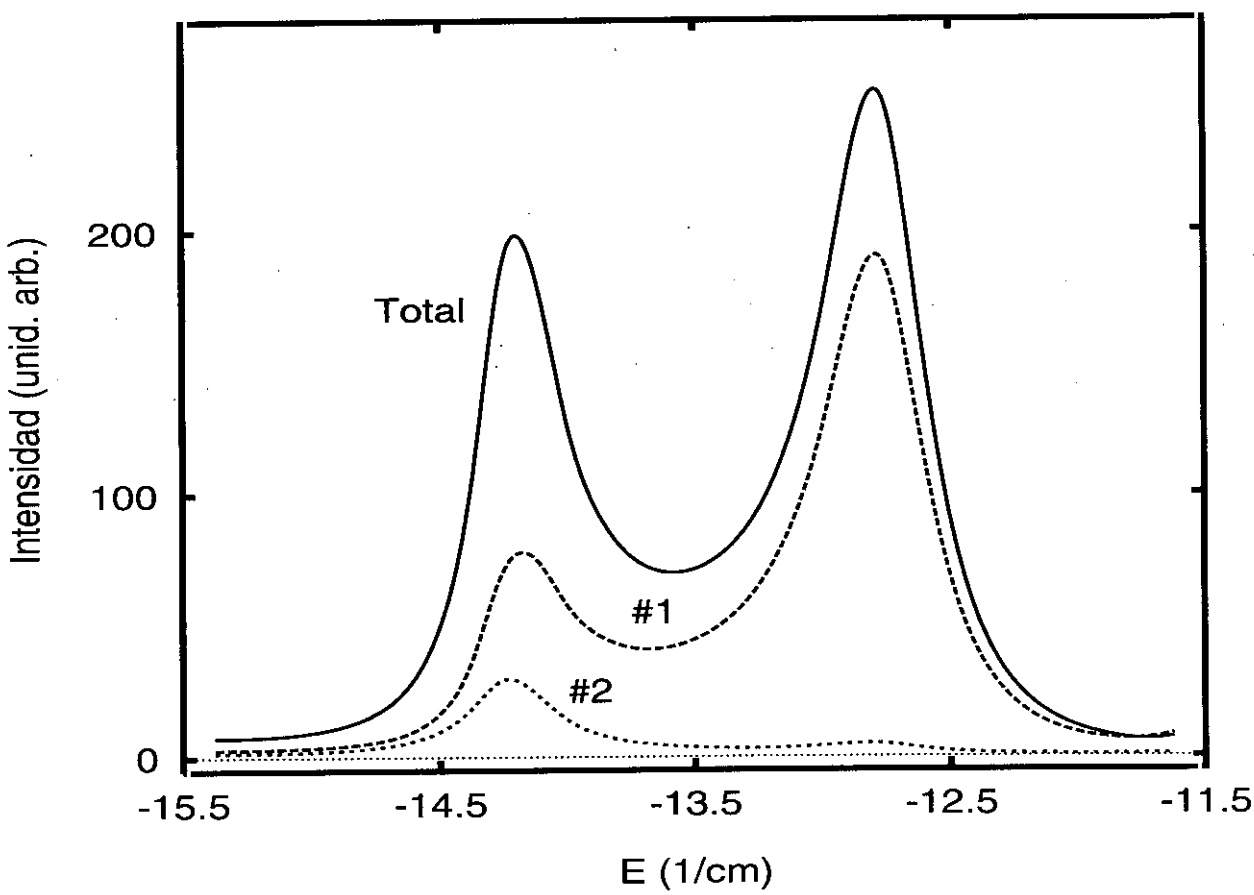


Figura IV.10: *Secciones eficaces de absorción para $v = 45$ totales (en línea sólida), con la primera de las aproximaciones para el factor FkC (# 1 en línea discontinua) y con la segunda (# 2 en línea a puntos).*

Se aprecia en la misma que existe una diferencia apreciable entre los cálculos totales y los aproximados en los que se fuerza a que los estados que pertenecen al $v = 45$ sean los que tengan intensidad de oscilador. A pesar de que la posición de las resonancias se mantiene invariable en ambos casos, la razón entre los máximos de los dos picos encontrados no queda bien descrita con la aproximación adoptada. Un vistazo a la estructura resultante para la segunda aproximación revela que existen estados $(B, v \neq 45)$ con capacidad de absorción o lo que es lo mismo, las funciones de onda del continuo $v \neq 45$ tienen amplitudes no despreciables en la región de interacción y solapamiento no nulo con la del estado fundamental $(X, v_X = 0)$. Además el perfil obtenido para dicha aproximación posee cierta estructura (tipo resonante) con dos picos de posiciones y anchuras comparables a las del cálculo completo, aunque de intensidad bastante menor. Este hecho sugiere que los estados que absorben la excitación son 'cuasiligados' y probablemente pertenecientes a $v = 44$. Que el pico situado alrededor de los -14.22 cm^{-1} posea una intensidad mayor vendrá provocado por una mayor componente en el mismo, de dichos estados cuasiligados.

Por otro lado, de los correspondientes perfiles es inmediato concluir que la suma de lo obtenido para cada una de las aproximaciones no permite reproducir el perfil del cálculo 3D total, por lo que cabe hablar de un efecto importante de interferencia constructiva entre el proceso de excitación que lleva a la molécula a $v = 45$ y los que lo hacen a otros niveles. En conclusión, cuando se excita a un nivel vibracional alto al compuesto $HeBr_2$, no deberíamos dar por supuesto que el único estado ópticamente activo sea el $(v_0, n = 0)$.

IV.10 Conclusiones

La comparación efectuada entre la aproximación *RO* y los cálculos 3D y cuyos resultados se han mostrado en este capítulo, ha permitido establecer un límite de validez para la primera a la hora de describir la PV de la molécula de $HeBr_2$. Así cuando se estudian excitaciones vibracionales a niveles $v < 20$, los resultados proporcionados por el esquema *RO*, pueden considerarse como buenos, ya que coinciden con los 3D. Precisamente en estos niveles se encuentran perfiles para las secciones eficaces que se ajustan con facilidad a funciones lorentzianas.

Por otro lado, al comparar con las medidas experimentales, se ha comprobado que la SEP empleada en este trabajo, reproduce con éxito la energía del enlace de vdW $(X, v_X = 0)$ y $(B, v = 8)$, las energías producto promedio de $(B, v = 10)$ y el cierre del canal de disociación $\Delta v = -1$, encontrado para el nivel v =44. Además, los desplazamientos espectrales y semianchuras están en buen acuerdo con el experimento hasta $v \approx 38$. Para excitaciones v mayores, los desplazamientos calculados están por encima de los medidos experimentalmente, mientras que las semianchuras teóricas quedan por debajo de las experimentales.

Los perfiles de las secciones eficaces calculadas sugieren la aparición de efectos importantes de redistribución de energía y de interferencia en el umbral para niveles vibracionales muy altos. Variando v se han llegado a observar distintos regímenes de disociación.

Finalmente por medio de ciertos cálculos 3D artificiales se ha comprobado que en el proceso de excitación a niveles v muy altos se llega a formar un estado coherente en el que, aunque el correspondiente $(v, n = 0)$ lleva la mayor intensidad de oscilador, participan estados de $v - 1$. Esto significa por tanto, que los posibles estados *umbral* de los continuos inferiores pueden ser ópticamente activos.

Capítulo V

Resultados del cálculo de estabilización

V.1 Introducción

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos mediante el método de estabilización así como los detalles numéricos del cálculo. Como se comprobará en lo que sigue, se ha distinguido entre cálculos de orden cero y cálculos completos. Así, se calcularon, por un lado, los EOC definidos en (III.84) diagonalizando el correspondiente bloque v de la matriz del Hamiltoniano, mientras que por otro, y con objeto de obtener las autofunciones y autoenergías del cálculo completo, se diagonalizó la matriz total. En este último proceso, se incluyeron cinco niveles vibracionales, que iban desde $v-3$ hasta $v+1$.

Se comienza mostrando las funciones de base escogidas, para pasar luego a los diagramas de estabilización obtenidos en los dos tipos de cálculos mencionados. Posteriormente, se estudian los perfiles de las secciones eficaces de excitación a los niveles vibracionales $v = 42-45$. Sigue entonces un análisis pormenorizado de las resonancias encontradas para cada v. Finalmente, se incluye un apartado en el que se muestra, a modo de comparación con estas excitaciones vibracionales altas, los resultados que proporciona el método de estabilización cuando se estudia el sistema en niveles vibracionales más bajos ($v = 25$).

V.2 Funciones de base

Las funciones de onda de estabilización totales son aquellas expresadas en (III.74). Los coeficientes $b^m_{vkj\Omega}$ se obtienen mediante diagonalización de la matriz del Hamiltoniano en la base utilizada en dicho desarrollo, que es exactamente la misma que la empleada en los cálculos 3D y RO, salvo en lo que a las funciones radiales en la coordenada R se refiere. Así, las funciones $\chi_v(r)$ escogidas (autoestados también del problema diatómico en el estado electrónico B descrito por el mismo potencial RKR comentado en secciones previas) se obtuvieron de nuevo mediante integración de tipo Numerov. Las 12 funciones rotacionales utilizadas por otro lado correspondían también a un rotor libre, posibilitando la resolución analítica de los elementos de matriz en los que intervenían. La única diferencia estriba en las funciones φ_k, para las que se utilizó el ya mencionado esquema de RVD mediante autofunciones de OA. Como frecuencia de referencia (ver (III.75)) se escogió la que se tiene al asumir una aproximación armónica del potencial de interacción en la configuración en forma de T, es decir $\hbar\omega_0 = 22.45\,cm^{-1}$. El procedimiento para obtener estas funciones de RVD consiste en diagonalizar el operador $\mathbf{R}$ en una base (en este caso) de 30 autoestados del OA, es decir la matriz $\langle \psi^{OA}_{m'} \mid R \mid \psi^{OA}_{m} \rangle$. Los elementos de dicha matriz pueden obtenerse de forma analítica a partir de la expresión de $\mathbf{R}$ en función de los operadores *creación* ($a^\dagger$) y *destrucción* (a) [104, 49]:

$$\mathbf{R} = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}(a^\dagger + a), \tag{V.1}$$

donde $\beta = \sqrt{m\omega/\hbar}$, y los operadores $a^\dagger$ y a tienen la siguiente actuación:

$$\begin{aligned} a \mid \psi^{OA}_n \rangle &= \sqrt{n} \mid \psi^{OA}_{n-1} \rangle \\ a^\dagger \mid \psi^{OA}_n \rangle &= \sqrt{n+1} \mid \psi^{OA}_{n+1} \rangle. \end{aligned} \tag{V.2}$$

Con todo ello, la matriz $\langle \psi^{OA}_{n'} \mid (R + R_0) \mid \psi^{OA}_n \rangle$ presenta el siguiente aspecto tridiagonal

$$\langle \psi^{OA}_{n'} \mid (R + R_0) \mid \psi^{OA}_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\beta}\left[\sqrt{n+1}\,\delta_{n+1,n'} + \sqrt{n}\,\delta_{n-1,n'}\right] + R_0\,\delta_{n,n'}, \tag{V.3}$$

donde se ha incluido R_0, que es una distancia obtenida a partir de las distancias de equilibrio de la interacción entre cada átomo de Br con el de He, y la distancia de equilibrio en el modo

r. Los consiguientes 30 autovalores que se obtengan de dicha diagonalización constituyen los valores discretizados $R_k(\alpha)$ a utilizar para describir esta coordenada. Escribiremos por tanto,

$$\varphi_k(R;\alpha) = \sum_n c_{kn}(\alpha)\psi_n^{OA}(R;\alpha), \tag{V.4}$$

con lo que queda pues bien remarcado que cada valor del parámetro de estabilización significa un OA distinto y por consiguiente unas funciones y valores de RVD diferentes.

Una de las ventajas de la RVD está en que la evaluación de aquellos elementos de la matriz del Hamiltoniano total que impliquen un operador función de R, $f(R)$, puede simplificarse enormemente si se realiza entre autofunciones suyas, esto es, las $\varphi_k(R;\alpha)$. La aproximación que se lleva a cabo en dichos casos es

$$\langle \varphi_{k'}(R) \mid f(R) \mid \varphi_k(R) \rangle \approx f(R_k)\,\delta_{k,k'}. \tag{V.5}$$

Aproximación que resulta ser exacta si se trata de una función $f(R)$ analítica que admita un desarrollo de Taylor. Así por ejemplo, cuando al calcular el elemento (III.45), nos enfrentamos al término del tipo $1/R^2$ podemos asumir que

$$\langle \varphi_{k'} \mid \frac{1}{R^2} \mid \varphi_k \rangle = \frac{1}{R_k^2}\,\delta_{k,k'}. \tag{V.6}$$

En este caso la igualdad se mantiene siempre que desarrollemos alrededor de $R \neq 0$. Análogamente, la integración en la coordenada R del término del potencial queda simplificada dentro de este esquema como sigue

$$\langle \varphi_{k'} \mid W^{\epsilon}(R,r,\theta) \mid \varphi_k \rangle \approx W^{\epsilon}(R_k,r,\theta)\,\delta_{k,k'}. \tag{V.7}$$

El término cinético en R (derivadas segundas en dicha coordenada) resulta en definitiva también analítico:

$$\langle \varphi_{k'} \mid -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} \mid \varphi_k \rangle = \sum_{n'}\sum_n c_{k'n'}c_{kn}\langle \psi_{n'}^{OA} \mid -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} \mid \psi_n^{OA} \rangle, \tag{V.8}$$

donde se ha hecho uso de la expresión de las funciones de RVD en función de los autoestados del OA (ver (V.4)). Teniendo en cuenta ahora la expresión del operador momento $\mathbf{P}$ (o de derivada respecto de R) en términos de los operadores a y $a^\dagger$ introducidos previamente [104, 49]:

$$\mathbf{P} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial R} = \frac{i\hbar\beta}{\sqrt{2}}(a^\dagger - a), \tag{V.9}$$

puede obtenerse que:

$$\langle \psi_{n'}^{OA} \mid -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} \mid \psi_n^{OA} \rangle = -\frac{\hbar^2\beta^2}{2}\left[\sqrt{(n+1)(n+2)}\,\delta_{n+2,n'} - (2n+1)\,\delta_{n,n'} + \cdot \sqrt{n(n-1)}\,\delta_{n-2,n'}\right] \quad \text{(V.10)}$$

que sustituido en (V.8) nos lleva a la expresión final para el término cinético buscado:

$$\langle \varphi_{k'} \mid -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} \mid \varphi_k \rangle = -\frac{\hbar^2\beta^2}{4m}\sum_n c_{kn}\left[\sqrt{(n+1)(n+2)}\,c_{k'n+2} - (2n+1)\,c_{k'n} + \cdot \sqrt{n(n-1)}\,c_{k'n-2}\right] \quad \text{(V.11)}$$

De esta forma se evita la evaluación numérica de las funciones φ_k, para la posterior obtención de las derivadas segundas.

V.3 Diagramas de estabilización

V.3.1 Cálculos de orden cero

En la figura (V.1) se muestran los diagramas de estabilización de orden cero para los niveles $v_0 = 43, 44$ y 45. Como ya se ha indicado anteriormente, estos diagramas se obtuvieron diagonalizando la matriz del Hamiltoniano correspondiente al bloque del v_0 concreto. Las energías están medidas respecto del fondo de la SEP del estado electrónico B, y en los tres paneles se ha señalado con línea vertical discontinua la energía de los niveles del diátomo libre implicados. Precisamente las cuatro primeras curvas $E_m(\alpha)$ que quedan por debajo del nivel diatómico correspondiente representan las energías de aquellos EOC $\psi_{v_0 n}^{(0)}$ que podríamos considerar como cuasiligados. Sus energías referidas al nivel $E_{Br_2}(v)$ respectivo son por tanto negativas. Las otras curvas de autovalores del diagrama describen estados del continuo discretizado. Es de destacar que los primeros de estos niveles todavían guardan trazas de un comportamiento cuasiestable (o al menos no tan inestable como el resto) ya que sus energías no sufren variaciones dramáticas con el parámetro α. De la figura se comprueba también cómo los niveles $(v_0, n \leq 3)$

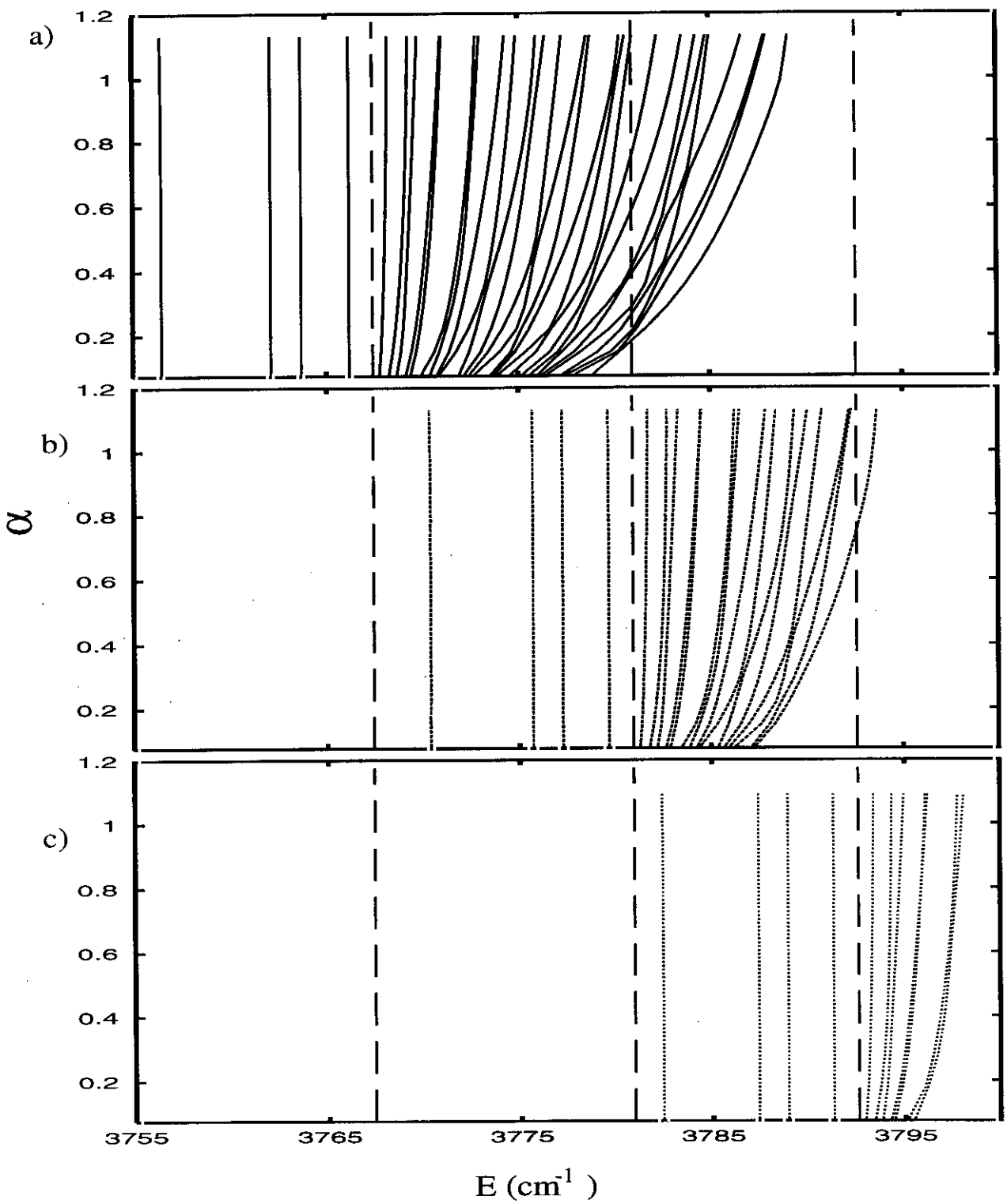


Figura V.1: *Diagramas de estabilización de orden cero para (a)* $v = 43$*, (b)* $v = 44$ *y (c)* $v = 45$.

(considerados como cuasiligados por su estabilidad en el cálculo) se encuentran inmersos en el continuo de los EOC ($v < v_0, n > 3$). Precisamente la interacción entre estas dos clases de estados permite describir las resonancias o estados cuasiligados del sistema triatómico.

El cálculo de los EOC ayuda a definir el intervalo óptimo de valores de α a usar posteriormente en el cálculo completo en el que se diagonaliza la matriz total del Hamiltoniano. Para obtener los diagramas de la figura (V.1) se hizo variar el parámetro de estabilización entre 0.08 y 1.10. Las desviaciones respecto del comportamiento estable del nivel $(v_0, 0)$ encontradas por encima de esta cota superior para α, se atribuyeron al límite de validez de la RVD usada aquí.

En la tabla (V.1) se muestran las energías de los EOC para $42 \leq v_0 \leq 45$ medidas respecto de los niveles diatómicos $E_{Br_2}(v)$. Hay que advertir que, debido a la anarmonicidad de la vibración en el modo Br-Br, los estados (v_0, n) se encuentran más cerca del límite diatómico

	v_0				
n	41	42	43	44	45
0	-11.5001	-11.2394	-10.9350	-10.5800	-10.1587
1	-5.3480	-5.3090	-5.2715	-5.2280	-5.1861
2	-3.7350	-3.7181	-3.7030	-3.6777	-3.6561
3	-1.1490	-1.1891	-1.2310	-1.2600	-1.3016

Tabla V.1: *Energías (en cm^{-1}) de EOC $\psi^{(0)}_{v_0 n}$.*

$E_{Br_2}(v_0 - 1)$ a medida que aumentamos v. Por eso no es de extrañar que esta diferencia energética tome su valor más pequeño en este estudio, en el estado $(45, 0)$, para el que vale unos 1.478 cm^{-1}.

Comprobaremos después que, a pesar de su carácter aproximado, estos cálculos de orden cero pueden ser muy útiles a la hora de entender la dinámica de fotodisociación desde niveles vibracionales tan altos. Así por ejemplo, los perfiles de las secciones eficaces de excitación a un nivel concreto $v = v_0$ pueden explicarse como resultado de la interacción entre EOC de este nivel y de los $v < v_0$.

V.3.2 Cálculos completos

En la figura (V.2) se presenta la región de energías en la que se detecta el correspondiente estado $(v, 0)$ de los diagramas de estabilización completos para (a) $v = 44$ y (b) $v = 45$. Como ya se dijo anteriormente este cálculo incluye, para cada v, los cinco niveles vibracionales que van desde $v - 3$ hasta $v + 1$. En ambos casos la energía de referencia es la del diátomo aislado en el nivel vibracional v. Los diagramas se obtuvieron haciendo variar α entre 0.0800 y 0.9710 con pasos de 0.0045. En este tipo de cálculo, en el que se emplea más de un nivel vibracional, no existe ya ningún $E_m(\alpha)$ particular con comportamiento estable para todo el intervalo de α utilizado. Se observa ahora, sin embargo, que las interacciones de los estados cuasiligados del v_0 estudiado con los continuos de niveles vibracionales inferiores, ocasionan que sólo se tengan pequeñas regiones de algunas curvas $E_m(\alpha)$ con ciertos rasgos de estabilidad. Los estados cuasiligados pueden localizarse en los diagramas a partir de estas regiones de estabilidad, para las que se tienen los valores más grandes de $\mid dE_m/d\alpha \mid^{-1}$. En concreto, para la figura (V.2(a)) con el diagrama para el nivel $v = 44$, se adivinan, por ejemplo, dos niveles estables alrededor de -12.75 y -13.25 cm^{-1}, mientras que para el correspondiente a $v = 45$ (ver (V.2(b))) se observan estructuras estables cercanas a las energías -14.22, -12.81 y -11.16 cm^{-1}. La región de los valores más pequeños de α parece ser, en cualquier caso, la más difusa, y en la que mayor dificultad existe para encontrar traza alguna de comportamiento estable.

Otras de las diferencias principales respecto de los diagramas de orden cero de la sección anterior es la multitud de cruces entre líneas $E_m(\alpha)$ distintas. Comparando cuidadosamente la figura (V.1) con uno cualquiera de los diagramas que se obtienen con un cálculo completo se pueden modelizar estos últimos como superposición de los de orden cero.

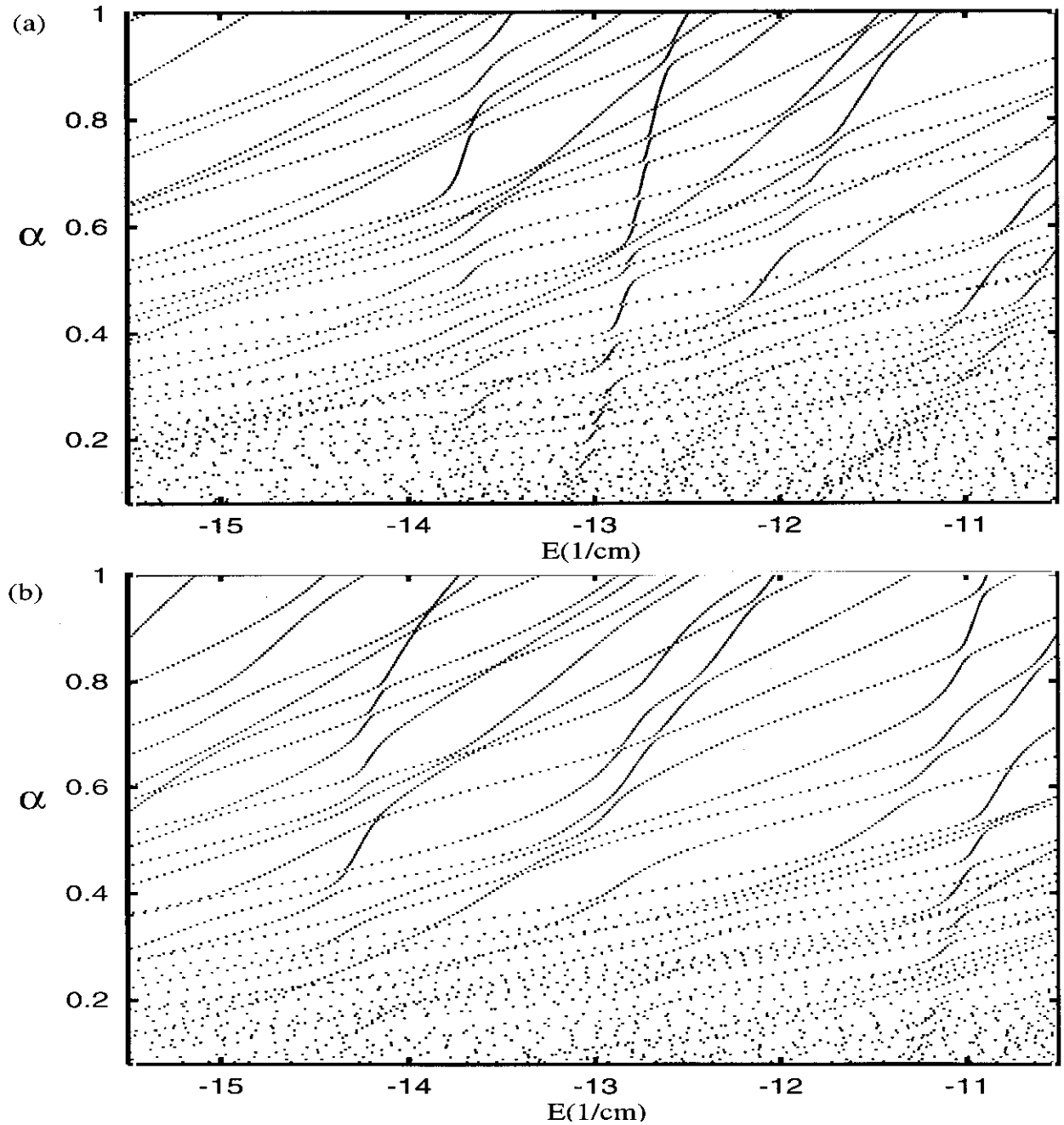


Figura V.2: *Diagramas de estabilización para (a)* $v = 44$ *y (b)* $v = 45$.

V.4 Perfiles de sección eficaz

V.4.1 Solapamiento con funciones Φ_m^v

En este apartado se mostrarán los perfiles obtenidos mediante la expresión (III.82). Como se explicó previamente, para calcular estas secciones eficaces $\sigma_{v_0}(E)$ estimamos la proyección $\Phi_m^{v_0}$ de la función de onda total de estabilización $\Phi_m(\alpha)$ en el nivel vibracional v_0 concreto. El solapamiento con la propia $\Phi_m(\alpha)$ de esta función proyectada es el que constituye el peso definido en (III.83) y se utiliza en la correspondiente expresión promediada de la sección eficaz.

Los perfiles de línea de estas $\sigma_{v_0}(E)$ de absorción para excitaciones a los niveles $v = 42-45$ se muestran en la figura (V.3). Los niveles $E_{Br_2}(v)$ aparecen señalados mediante líneas verticales discontinuas y las energías que aparecen como abcisas están referidas al fondo del pozo de potencial de la superficie B.

Es interesante comprobar que, mientras que los máximos encontrados para $v = 42$ y 43 están situados en la región de energías comprendida entre los niveles diatómicos v y $v-1$, el primer máximo en $v = 44$ está parcialmente por debajo de $E_{Br_2}(v = 43)$. Para $v = 45$, este efecto es incluso más marcado, y los dos primeros picos se encuentran totalmente por debajo del correspondiente nivel diatómico $v-1$. Esto no es sino resultado del cierre de canal de disociación $\Delta v = -1$ en la predisociación vibracional del $HeBr_2$, tal y como se había observado en modelos anteriores, para $v = 44$. Una vez cerrado este canal, se requieren dos cuantos vibracionales para romper el enlace entre el átomo de He y el compuesto diatómico del Br_2. Por ello, para excitaciones vibracionales tales que $v \geq 44$, el mecanismo de fragmentación en el que el estado inicial (B, v_0, n) se acopla directamente al continuo disociativo $(v_0 - 1)$ no es posible y se hace necesario recurrir a una descripción del proceso en la que los estados $(v_0 - 1, n \leq 3)$ desempeñan el papel de estados intermedios que finalmente se acoplan a continuos de niveles inferiores.

Un examen de la figura (V.3) revela que, para cada nivel vibracional, los máximos de la sección eficaz $\sigma_{v_0}(E)$ aparecen en una estructura similar: por un lado, un grupo de tres (incluso cuatro en el caso de $v = 45$) picos se acumula a energías justo por debajo del nivel $E_{Br_2}(v)$ correspondiente, mientras que, en una región localizada a energías menores (cercanas al nivel $E_{Br_2}(v-1)$) se encuentra otro grupo compuesto por un máximo principal y uno o dos máximos

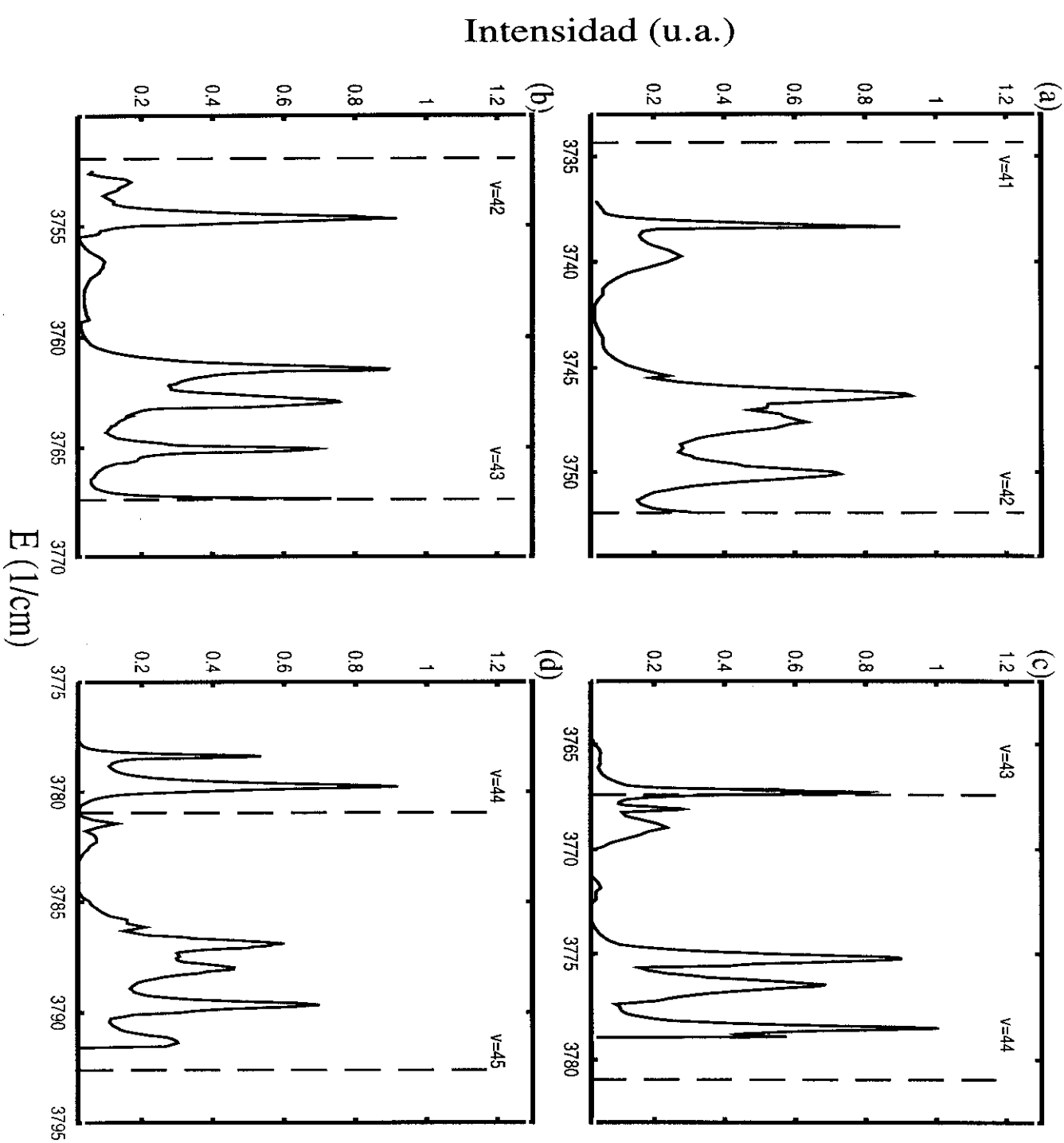


Figura V.3: *Perfiles obtenidos mediante estabilización para (a)* $v = 42$*, (b)* $v = 43$*, (c)* $v = 44$ *y (d)* $v = 45$.

secundarios. Esta disposición guarda cierta similitud con la estructura observada para los primeros EOC $\psi_{vn}^{(0)}$ en los diagramas de los cálculos de orden cero.

V.4.2 Solapamiento con funciones $\psi_{vn}^{(0)}$

Precisamente para confirmar este punto se obtuvieron las secciones eficaces definidas en (III.86) para las que se necesita el solapamiento de la función de onda de estabilización, $\Phi_m(\alpha)$, con los distintos $\psi_{vn}^{(0)}$, esto es el peso $w_m^{v_0 n}$ definido en (III.87). Estas $\langle\sigma_n^{v_0}(E)\rangle$ se compararon con las correspondientes secciones eficaces obtenidas a partir de toda la componente de $\Phi_m(\alpha)$ en el v_0 estudiado (ver expresión (III.82)). El resultado de esta comparación para el nivel $v_0 = 43$ aparece en la figura (V.4). En el panel (a) se muestra $\langle\sigma_{v_0}(E)\rangle$, mientras que en el panel (b) aparecen conjuntamente las $\langle\sigma_{n=0-3}^{v_0}(E)\rangle$. En ambos casos las energías están referidas al nivel diatómico $E_{Br_2}(v = 43)$.

El resultado de comparar estos dos cálculos permite asignar cada uno de los picos de $\langle\sigma_{v_0}(E)\rangle$ con un EOC. El acuerdo es especialmente bueno en la región comprendida entre -15.0 y -10.0 cm^{-1}, ajustándose de forma casi idéntica el cálculo en el que se utilizó $\Phi_m^{v_0=43}$ y aquel en el que se estimó el solapamiento con $\psi_{43,0}^{(0)}$. Las posiciones de los restantes máximos se encuentran mediante los correspondientes cálculos con los estados $(43, n = 1 - 3)$. Para reproducir, sin embargo, sus intensidades, parece necesario considerar las contribuciones de los tres conjuntamente. Se encontró que este efecto de interferencia era mucho mayor en el caso de los niveles vibracionales $v = 44, 45$, para los que los estados (v_0, n) contribuyen incluso en las posiciones de los máximos debidos a los $(v_0, n + 1)$. A pesar de los mencionados solapamientos, los tres picos asociados a los EOC $(43, n = 1 - 3)$ tienen apariencia de tipo lorentziano, a diferencia de aquellos otros localizados a energías menores (tal y como obtuvimos en los cálculos 3D). La complejidad de los perfiles en esta región sugiere la existencia de interacción entre EOC pertenecientes a diferentes niveles vibracionales.

Se observa de ambas gráficas, además, que los picos están desplazados respecto de las energías de los niveles de orden cero, $E(v_0, n)$, que en la figura aparecen en trazo vertical discontinuo (y que como ya se ha dicho antes, se obtienen diagonalizando exclusivamente el bloque $v_0 = 43$). Más adelante, cuando estudiemos la situación del $v = 25$, se comprobará que

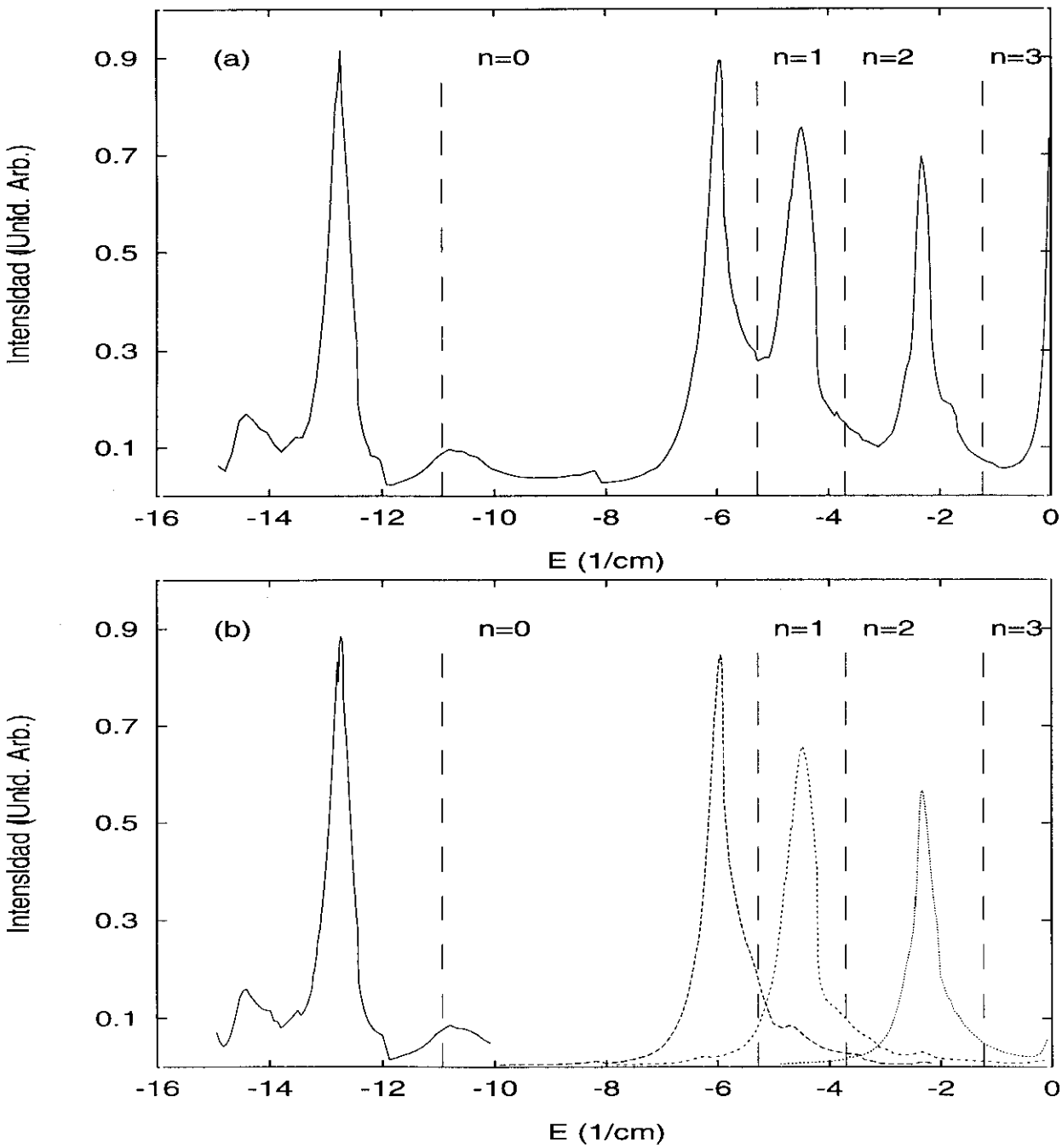


Figura V.4: *Comparación de perfiles (a)* $\langle \sigma_{v_0}(E) \rangle$ *y (b)* $\langle \sigma_n^{v_0}(E) \rangle$ *para* $v_0 = 43$.

dicho desplazamiento disminuye enormemente cuando se trata de niveles vibracionales bajos.

V.4.3 Comparación con cálculos 3D

Tras haber comparado los distintos perfiles de la secciones eficaces de absorción obtenidas mediante el método de estabilización resulta interesante comprobar cómo se ajustan estos con los obtenidos en los cálculos 3D, σ_{3D}. En concreto, el resultado de comparar las secciones eficaces σ_{3D} (convenientemente reescaladas) calculadas con los factores FkC tipo (IV.13) y las de estabilización $\sigma_n^{v_0}$ obtenidas cuando se utilizan los solapamientos $w_m^{v_0 n}$ (ver (III.87)) con el EOC $\psi_{v_0 n}^{(0)}$, en el caso nivel $v = 45$, se presenta en la figura (V.5). Se aprecia en la misma que

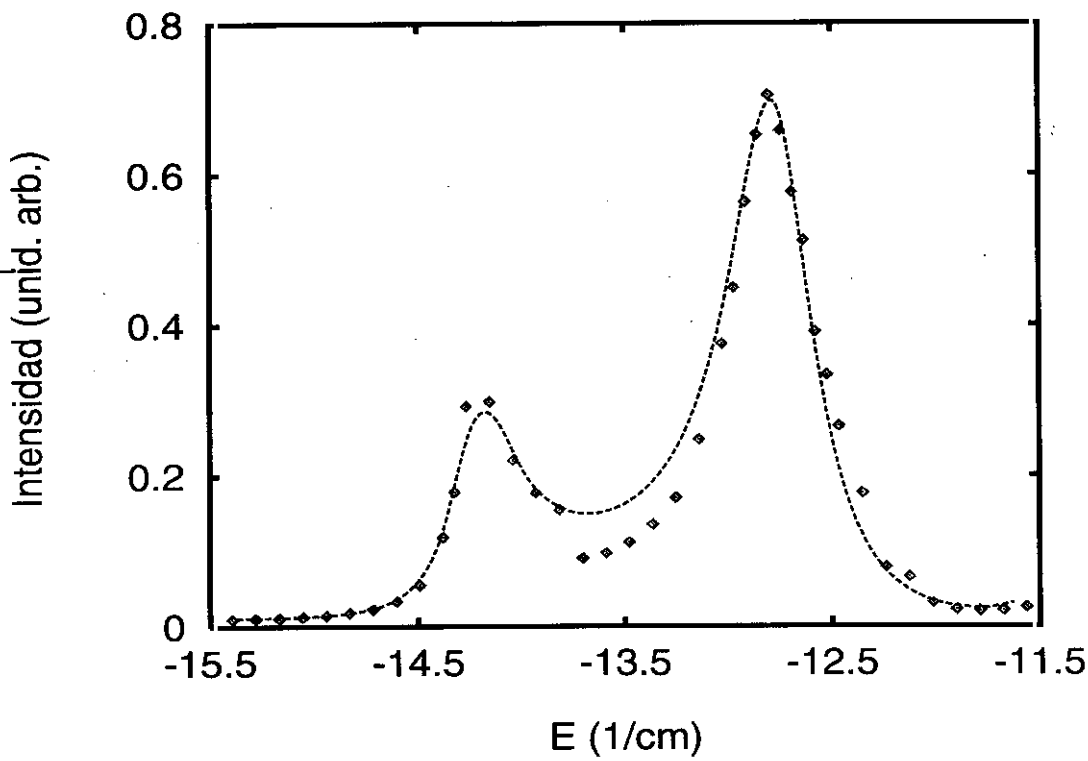


Figura V.5: *Comparación entre secciones eficaces obtenidas mediante cálculos 3D (línea sólida) y estabilización (◇) para* $v = 45$.

los resultados de estabilización concuerdan magníficamente con aquellos obtenidos mediante el esquema 3D. Las posiciones y anchuras de los picos coinciden correctamente en ambos casos

y la razón entre las alturas o intensidades de los máximos está bien descrita. La única discrepancia entre ambos cálculos se encuentra en la región intermedia. De hecho la estimación de los perfiles de línea mediante el método de estabilización siempre se verá afectada por la limitación del intervalo de valores del parámetro α considerado. Como se deduce a partir de las expresiones utilizadas para simular los perfiles de las secciones eficaces ((III.78),(III.82) y (III.86)), los límites en α necesariamente implican el que las distintas curvas de autovalores $E_m(\alpha)$ dejen de contribuir, con sus respectivas pendientes, a la suma total. Se hace necesario, por tanto, seleccionar aquel intervalo $\Delta\alpha$ para el que dicho efecto tenga una incidencia mínima. Desgraciadamente esto no será siempre posible, y se encuentra que para estos niveles v altamente excitados la comparación con el correspondiente perfil obtenido mediante cálculos 3D puede mostrar pequeñas discrepancias. Para niveles más bajos (ver el caso de $v = 25$ al final del capítulo) se ha comprobado que el acuerdo entre los perfiles σ_{3D} y σ_n^v es casi total. La extensión de $\Delta\alpha$ conduce, como ya se indicó para los cálculos de orden cero, a una disminución en la calidad de la RVD.

En la tabla (V.2) se muestran las energías de las resonancias encontradas con el método de estabilización para todos los niveles vibracionales altos estudiados. En la primera columna se indica el EOC (v, n) de vdW al que corresponde cada pico. Esta asignación se realizó calculando las secciones eficaces $\sigma_{n\leq 3}^{v_0}(E)$ y comparándolas con las $\sigma_{v_0}(E)$ obtenidas mediante la expresión (III.82). Las energías, E, de los diferentes picos encontrados para cada v_0, expresadas respecto del consiguiente nivel diatómico, aparecen en la segunda columna. La obtención de dichos valores se realizó tras representar las correspondientes secciones eficaces y estimar las posiciones de los máximos encontrados. La tercera y cuarta columna corresponden a las diferencias con los EOC asociados, $\Delta_0 = E - E_{vn}^{(0)}$, y con el nivel diatómico anterior, $E_{Br_2}(v_0-1)$, $\Delta_{v_0-1} = E - E_{v_0-1}$, respectivamente. Es de destacar que todos los máximos se encuentran desplazados al rojo (esto es, a energías menores) con respecto a las posiciones de los EOC. De alguna forma, además, esta diferencia Δ_0 crece al aumentar el nivel v. Todo ello confirma la validez limitada de una descripción de orden cero del problema: un estudio preciso de la situación para estas excitaciones vibracionales tan altas requiere de la diagonalización que implique un cierto número de niveles vibracionales para tener en cuenta las interacciones entre

ellos.

$v_0 = 42$			$v_0 = 43$			$v_0 = 44$			$v_0 = 45$		
E	Δ_0	Δ_{v-1}	E	Δ_0	Δ_{v-1}	E	Δ_0	Δ_{v-1}	E	Δ_0	Δ_{v-1}
-13.60†	-2.36	4.02	-14.43	-3.49	1.03	-13.67†	-3.09	-0.13	-14.17	-4.01	-2.54
-12.18	-0.95	5.43	-12.76†	-1.82	2.70	-12.77	-2.18	0.77	-12.80†	-2.64	-1.17
			-10.69	0.24	4.77	-11.86	-1.28	1.67			
-5.68	-0.37	11.93	-5.95	-0.68	9.51	-5.72	-0.49	7.82	-5.68	-0.50	5.95
-4.32	-0.60	13.30	-4.47	-0.77	10.98	-4.45	-0.77	9.08	-4.51	-0.85	7.13
-1.86	-0.67	15.75	-2.33	-1.10	13.13	-2.46	-1.20	11.08	-2.93	-1.63	10.33
						-0.69	0.57	12.85	-1.33	-0.03	10.30

Tabla V.2: *Energías en cm^{-1} de los picos de las resonancias encontrados para los niveles v estudiados († indica el más intenso). En la primera columna el n del EOC al que se asocia el pico. En la tercera y cuarta respecto al $E_{vn}^{(0)}$ y a $E_{Br_2}(v_0 - 1)$ respectivamente . Las tres primeras líneas corresponden a picos asociados a $n = 0$. La cuarta y quinta a $n = 1$ y $n = 2$ respectivamente. Y las dos últimas a $n = 3$.*

En la misma tabla se indica cuál de los picos encontrados para el EOC $(v_0, 0)$ es el más intenso. En lo que sigue, distinguiremos entre el pico de la resonancia de la izquierda (I), a energías más negativas (al expresarlo respecto al nivel diatómico) y el de la derecha (D), encontrado a energías mayores. Se comprueba que el más intenso es, alternativamente el de la resonancia I o el de la D, dependiendo de cuál sea el nivel estudiado. Así, mientras que para los niveles $v = 42$ y $v = 44$, se tiene que el pico I es el más intenso (ver figura (V.3(a)) y (c)), para $v = 43$ y $v = 45$, ese papel lo desempeña el pico D (ver figura (V.3(b)) y (d)).

Un ejemplo más de cómo se comparan los cálculos 3D y los de estabilización se muestra en la figura (V.6), donde aparecen los valores de los desplazamientos o corrimientos espectrales al azul, $D_0^X - D_{v'}^B$, de las transiciones $(X, v_X = 0, n_X = 0) \rightarrow (B, v', n = 0)$ del triátomo respecto de las correspondientes $(X, v_X = 0) \rightarrow (B, v')$ del puro diátomo Br_2, obtenidos mediante ambos métodos. En la misma, los resultados del cálculo 3D, ΔE_{3D}, aparecen representados mediante

línea continua, mientras que para los obtenidos mediante el cálculo de estabilización, ΔE_{estab},

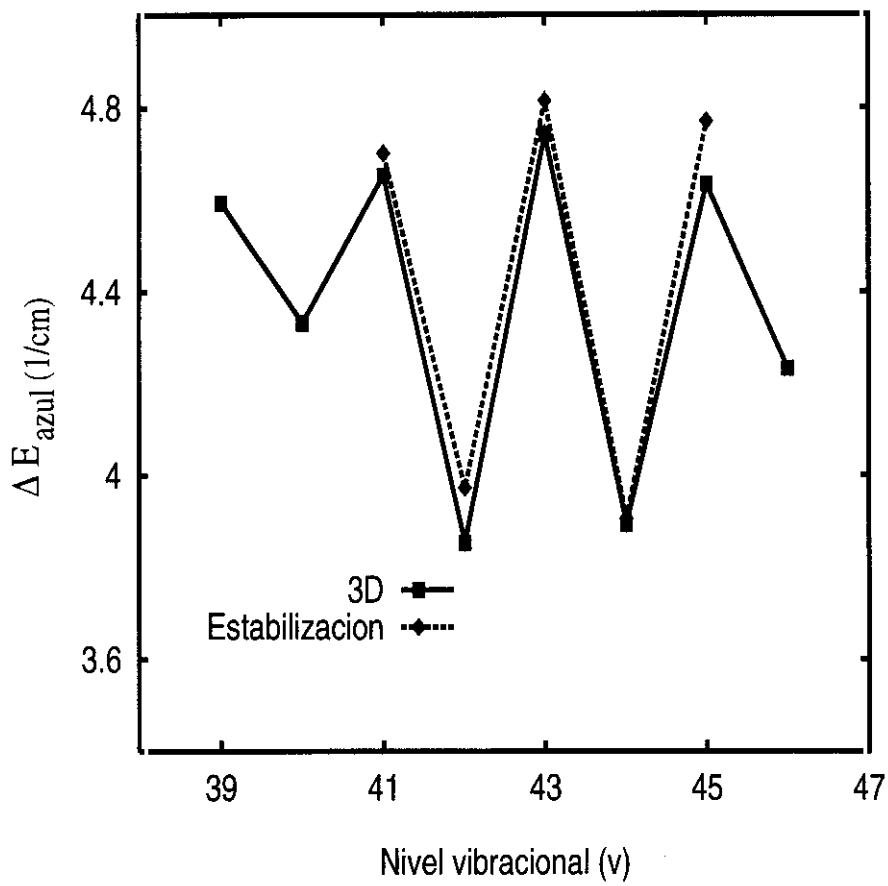


Figura V.6: *ΔE_{az} obtenidos con cálculos 3D (trazo continuo) y con cálculo de estabilización (trazo discontinuo).*

se ha utilizado trazo discontinuo. Como se puede comprobar, el acuerdo entre ambos resultados es extraordinariamente bueno, volviéndose a encontrar mediante el método de estabilización el comportamiento oscilante de los ΔE_{3D} que ya se había señalado en secciones anteriores. Esto confirma, a pesar de las dificultades previamente mencionadas acerca de la reproducción de los perfiles de las secciones eficaces para niveles vibracionales muy altos, lo útil de este método para determinar las energías de las resonancias de sistemas tales como el del complejo de vdW estudiado en este trabajo.

V.5 Análisis de las resonancias

En esta sección se muestra el resultado del estudio detallado de las resonancias del sistema encontradas mediante el cálculo de estabilización para los niveles vibracionales $v = 42 - 45$. El método permite obtener la descomposición en EOC y las correspondientes funciones densidad de probabilidad de cualquiera de las funciones de onda $\Phi_m(\alpha)$, obtenidas tras la diagonalización de la matriz Hamiltoniana, para aquel valor del parámetro α que uno desee. Lo que se hace en este trabajo es elegir la función $\Phi_m(\alpha)$ asociada a un autovalor $E_m(\alpha)$ tal que:

- esté cercano a una de las resonancias, es decir $E_m(\alpha) \approx E_D$ o E_I.
- se encuentre en una región de estabilidad respecto de α, es decir con un valor para $\mid dE_m/d\alpha \mid^{-1}$ alto.

V.5.1 Descomposición en EOC

Con el objeto de estudiar con más detalle los picos resonantes I y D, se obtuvieron los solapamientos con los EOC, $w_m^{v_0 n}$, con $v_0 \leq v$ y $n \leq 50$, de la función de onda $\Phi_m^{(\epsilon)}(\alpha)$ (con $\epsilon =$ I o D respectivamente) asociada a ambos, para los valores de α adecuados en los diagramas de estabilización de los niveles $v_0 = 42 - 45$.

Se mostrará primero la forma de proceder a la hora de analizar la descomposición en EOC en el caso de las resonancias I y D del nivel $v = 45$. En las tablas (V.3) aparecen los pesos de las funciones de onda asociadas a las resonancias D e I en los diferentes EOC.

En las primeras columnas de ambas tablas se muestran los α_m para los que se ha llevado a cabo la descomposición en EOC, con el correspondiente índice m entre paréntesis indicando de qué autovalor se trata. Las energías E_m medidas respecto del nivel $E_{Br_2}(v = 45)$ aparecen en las segundas columnas. En la columna tercera se ha incluído el peso w_m^{v-3} del estado resonante en el nivel $v - 3$, es decir el $v = 42$. La cuarta corresponde al peso en el EOC $\psi^{(0)}_{v-3,n}$ dominante de dicho nivel vibracional. Entre paréntesis se indica de qué n se trata. La misma secuencia para los niveles $v = 43, 44$ y 45 se muestra en las siguientes columnas.

Como se puede comprobar de la tabla (V.3), la resonancia I está dominada por el estado $(44, 3)$, mientras que la D presenta el mayor peso en el estado $(45, 0)$. Sin embargo, hay que

(a)		v_0-3		v_0-2		v_0-1		v_0	
$\alpha_m(m)$	E_m	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$
0.4040(73)	-12.92	0.083	0.040(45)	0.296	0.090(24)	0.302	0.085(3)	0.376	0.341(0)
0.4265(73)	-12.82	0.081	0.040(44)	0.310	0.143(22)	0.278	0.110(3)	0.324	0.295(0)
0.5525(70)	-12.93	0.037	0.017(42)	0.331	0.117(22)	0.166	0.100(3)	0.458	0.415(0)
0.7145(67)	-12.78	0.116	0.088(41)	0.272	0.158(20)	0.294	0.175(3)	0.312	0.285(0)
0.7325(67)	-12.74	0.163	0.138(41)	0.224	0.094(20)	0.290	0.172(3)	0.316	0.230(0)
0.7955(66)	-12.75	0.164	0.100(41)	0.239	0.128(20)	0.302	0.161(3)	0.164	0.267(0)

(b)		v_0-3		v_0-2		v_0-1		v_0	
$\alpha_m(m)$	E_m	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$	w_m^v	$w_m^{vn}(n)$
0.4715(67)	-14.28	0.033	0.017(43)	0.141	0.037(19)	0.717	0.542(3)	0.108	0.089(0)
0.6065(64)	-14.22	0.333	0.272(40)	0.156	0.056(19)	0.382	0.287(3)	0.127	0.107(0)
0.6605(63)	-14.20	0.033	0.013(42)	0.331	0.134(18)	0.527	0.381(3)	0.108	0.091(0)
0.7145(62)	-14.24	0.071	0.037(39)	0.280	0.208(18)	0.466	0.374(3)	0.180	0.151(0)
0.7505(61)	-14.19	0.077	0.044(39)	0.186	0.080(18)	0.518	0.409(3)	0.216	0.182(0)
0.7955(60)	-14.15	0.242	0.217(38)	0.128	0.042(16)	0.523	0.415(3)	0.106	0.090(0)

Tabla V.3: *Energías (en cm^{-1}) y pesos en niveles vibracionales y EOC para valores de α seleccionados del diagrama de estabilización del $v = 45$ para (a) la resonancia D y (b) la I.*

destacar que en general para $v < 45$, $w_m^{vn} << w_m^v$, es decir, no es un único EOC el que marca el peso sobre el nivel vibracional, sino que participan más (v, n) en la descomposición del estado resonante. Aunque sí estaba incluído en el cálculo, no se han mostrado los pesos correspondientes al $v + 1$ ($v = 46$), por ser, para todos los casos presentados en las tablas, menores que el 0.7 %. Por otro lado, en ambas resonancias, el peso en los estados del continuo de los niveles $v - 2, v - 3$ no es en absoluto despreciable. Este detalle podría en principio sorprender un poco, sobre todo teniendo en cuenta que los valores de α_m se eligieron de forma que se estudiasen zonas del diagrama de estabilización en las que la $E_m(\alpha)$ asociada a la resonancia estuviese alejada lo máximo posible de cruces con curvas de estados excitados del continuo de niveles inferiores. En lo que respecta a v y $v - 1$, se comprueba que para todos los α presentados en las tablas (V.3) los estados $(45, 0)$ y $(44, 3)$ son los más importantes de su correspondiente v en ambas resonancias. Los valores de $w_m^{45,0}$ y $w_m^{44,3}$ además, no difieren dramáticamente de un α al otro en ninguna de ellas. Para los niveles $v < 44$ se encuentra, sin embargo, que el EOC con mayor peso varía con el parámetro α, lo que nos lleva a considerar que la contribución de estos es de naturaleza más "espúrea" que la de los pertenecientes a $v = 45, 44$ (que parecen ser por tanto fundamentales a la hora de describir la zona estable de las resonancias encontradas en este nivel vibracional). Es inmediato por tanto pensar en describir estos dos estados en términos de estados *brillante* y *oscuro* como se hace en el marco de una RIV en régimen disperso. Por otro lado, observando las componentes de una y otra resonancia, cabría identificar a la D con el EOC $(45, 0)$ y a la I con el $(44, 3)$. Esta asignación está en consonancia con la estrategia adoptada en los cálculos 3D al estudiar los perfiles obtenidos donde asociábamos el pico más intenso al v_0 que se estaba estudiando.

Para terminar con esta presentación de los resultados obtenidos para $v = 45$ hay que hacer notar lo lejos que queda la energía de orden cero correspondiente al EOC $(45, 0)$ que se presentaba en la tabla (V.1), de unos -10.159 cm^{-1}, respecto de la posición de cualquiera de los dos picos resonantes encontrados para este nivel (-14.17 y -12.80 cm^{-1} para las resonancias I y D respectivamente, como se indica en la tabla (V.2)). Tal discrepancia no es de extrañar ya que $v = 45$ es un nivel en el que, aparte de interacciones discreto-continuo, existen, tal y como se acaba de comprobar en el análisis de las resonancias observadas, acoplamientos del estado

$(45,0)$ con EOC "cuasiligados" del $v = 44$, (en concreto el $(44,3)$) que sin duda dificultan la interpretación de la dinámica de dicho nivel. Por otro lado, según esta aproximación de orden cero, incluso el canal de disociación $\Delta v = -1$ debería estar abierto, (ya que el umbral del $v = 44$ está, medido desde $v = 45$, a unos -11.65 cm^{-1}) lo que entra en total contradicción con lo observado experimental y teóricamente. Una vez más, encontramos pruebas de que en este régimen la descripción en orden cero tiene una validez limitada y que la dinámica intramolecular es el resultado de una interacción compleja. Esto no impide, sin embargo, que pueda resultar útil para hacerse una composición de lugar al afrontar el problema. Así por ejemplo, los diagramas de estabilización de los cálculos totales pueden perfectamente interpretarse (siempre de forma aproximada) en términos de superposición de los correspondientes diagramas de orden cero de los niveles vibracionales participantes. Además los EOC $\psi_{vn}^{(0)}$, resultan ser de gran ayuda a la hora de estudiar las resonancias de cada v.

v_0	$\alpha_m^{(I)}$	$E_m^{(I)}$	$w_m^{v_0-3}$	$w_m^{v_0-2}$	$w_m^{v_0-1}$	$w_m^{v_0}$
42	0.9000	-13.54	0.0056	0.0632	0.5380	0.3903
43	0.8000	-14.35	0.0287	0.2025	0.6462	0.1214
44	0.7550	-13.68	0.0395	0.0559	0.5683	0.3329
45	0.4715	-14.28	0.0332	0.1406	0.7169	0.1076
v_0	$\alpha_m^{(D)}$	$E_m^{(D)}$	$w_m^{v_0-3}$	$w_m^{v_0-2}$	$w_m^{v_0-1}$	$w_m^{v_0}$
42	0.8325	-12.09	0.2037	0.3159	0.3463	0.1324
43	0.7010	-12.89	0.0805	0.2121	0.2178	0.4843
44	0.7550	-12.70	0.0635	0.0111	0.8701	0.0544
45	0.4265	-12.82	0.0808	0.3100	0.2782	0.3245

Tabla V.4: *Valores de $\alpha_m^{(I,D)}$ y energías $E_m^{(I,D)}$ en cm^{-1}, de la descomposición en EOC de la figura (V.7). Las componentes en cada v aparecen de la cuarta a la sexta columna.*

Con el resto de niveles estudiados se procedió exactamente igual a como se ha mostrado para el $v = 45$. El resultado de estos cálculos se muestra en la figura (V.7), donde los diferentes

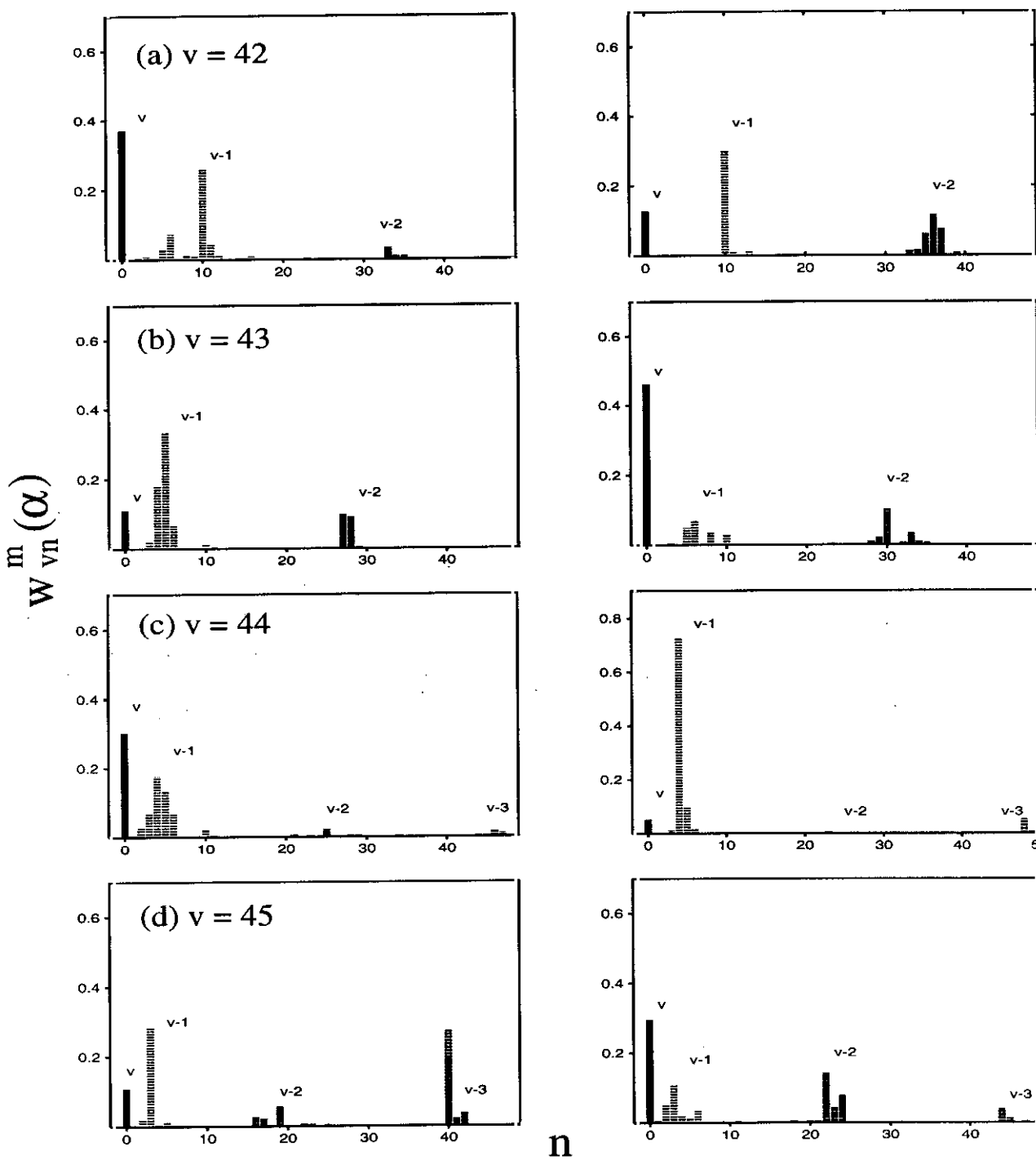


Figura V.7: *Pesos* $w_m^{v_0 n}$ *en función de* n*, de las* $\Phi_m^{(I,D)}$ *a izquierda y derecha respectivamente, con los EOC* $\psi^{(0)}_{v_0,n}$, $\psi^{(0)}_{v_0-1,n}$, $\psi^{(0)}_{v_0-2,n}$ *y* $\psi^{(0)}_{v_0-3,n}$*, para (a)* $v_0 = 42$*, (b)* $v_0 = 43$*, (c)* $v_0 = 44$ *y (d)* $v_0 = 45$*.*

niveles v_0 aparecen en tonos distintos. Los valores de $\alpha_m^{(I,D)}$ para cada v_0 a los que se realizó la descomposición en EOC y las correspondientes $E_m^{(I,D)}$ aparecen en la tabla (V.4).

Uno de los hechos que primero se constatan, a la vista de la figura (V.7), es que la resonancia correspondiente al pico de mayor intensidad, ya sea la I o la D, es siempre aquella para la que el estado $(v_0, 0)$ tiene un peso mayor. Para el máximo secundario sin embargo, es alguno de los EOC $(v_0 - 1, n)$ el que resulta ser más importante. Todas las resonancias asociadas al pico más intenso presentan una gran mezcla al menos entre los niveles v y $v - 1$. En particular, para $v = 42$ y 44 (para los que dicho pico corresponde a la resonancia I) se encuentra que aunque el EOC con mayor peso es el $(v_0, n = 0)$, la componente total sobre el nivel $v_0 - 1$, esto es $w_m^{v_0-1}$, es del orden de un 54-57 %, mientras que $w_m^{v_0}$ oscila entre el 39-33 %. Para $v = 43$ y 45, donde es la resonancia D la del pico más alto, la situación es un poco distinta, porque aunque en ambos niveles $w_m^{v_0}$ es mayor que el solapamiento en cualquier otro nivel ($\approx$ 48 % para $v_0 = 43$ y $\approx$ 32 % para $v_0 = 45$), $w_m^{v_0-2}$ es del mismo orden que $w_m^{v_0-1}$. Para el pico menos intenso, en cambio, se encuentra que el solapamiento con el nivel $v_0 - 1$ es el más importante en todos los casos, y que el EOC con el mayor peso siempre pertenece a dicho nivel. En lo que respecta al valor de la componente en el propio v_0 hay que indicar que $w_m^{v_0}$ toma siempre un valor cercano a un 10 %, y que el EOC que recoge dicho peso es $(v_0, n = 0)$.

Por otro lado se observa que cuanto más alto es el nivel v_0 estudiado, menor es el n de los EOC pertenecientes al nivel $v_0 - 1$ que más contribuyen en la descripción del correspondiente estado resonante. Es éste un resultado esperable, si se tiene en cuenta la anarmonicidad de la vibración Br_2 (ver a este respecto los valores de Δ_{v-1} de la tabla (V.1)). En otras palabras, el estado $(v_0, n = 0)$ se acopla con estados $(v_0 - 1, n)$ con n cada vez menores a medida que se incrementa el v_0 estudiado. Así por ejemplo mientras que el EOC más importante en la descomposición del pico más intenso es $n = 10$ para $v_0 = 42$, para $v_0 = 43$ es $n = 6$ y para $v_0 = 44$ es $n = 4$. El nivel $v_0 = 45$ es el primero para el que se encuentra un EOC con $n \leq 3$ (es decir de los que consideramos como "ligados") del correspondiente $v_0 - 1$ acoplándose con el estado $(v_0, n = 0)$. Además, como se ha podido comprobar antes, son estos mismos estados $(v_0 - 1, n)$ los responsables del pico menos intenso. En resumen y empleando una terminología propia de procesos de RIV, se tiene que a partir de $v_0 = 44$, momento en el que se cierra el canal

$\Delta v = -1$, la disociación del complejo $HeBr_2$ parece venir mediada por el acoplamiento de un estado *brillante* $(v_0, n = 0)$ con uno o más estados "cuasiligados" $(v_0 - 1, n \leq 3)$, que hacen las veces de estados intermedios, antes de acoplarse finalmente con el continuo disociativo de niveles v_0 inferiores. El cierre de canal coincidiría por consiguiente, con el comienzo de un régimen de acoplamiento de tipo discreto-discreto en el que intervendrían los mencionados estados de orden cero "cuasiligados".

A la vista de la figura (V.7) se puede concluir también, que el origen del resto de máximos asociados a $n = 0$ de intensidades mucho menores a las de los picos D o I (y que se pueden observar en la figura (V.3) y tabla (V.2)) puede ser el siguiente: por un lado su localización es próxima a la del correspondiente EOC $(v_0, n = 0)$, lo que permite que el solapamiento o peso $w_m^{v_0}$ (o el $w_m^{v_0,n=0}$) no sea despreciable, y por otro, a esas energías existen cruces con curvas de estados $(v_0 - 1, n)$, siendo n no demasiado grande. Este último detalle garantizaría un comportamiento no demasiado inestable frente a α, con lo que el valor de $\mid dE_m/d\alpha \mid^{-1}$ no sería extremadamente pequeño. Con todos estos ingredientes no es pues raro que se obtengan en los perfiles de las secciones eficaces de absorción, calculadas via estabilización, picos de intensidad apreciable. Esta interpretación permitiría además explicar la ausencia de semejantes picos secundarios o máximos residuales asociados al EOC $(v_0, n = 0)$ en niveles vibracionales inferiores: la mayor diferencia energética con el correspondiente $v_0 - 1$ hace que los continuos discretizados $(v_0 - 1, n)$ que se cruzan en la región de la resonancia $(v_0, n = 0)$ sean por lo general mucho más inestables (empleando un lenguaje de estabilización).

V.5.2 Funciones densidad de probabilidad

Para completar el análisis de las resonancias se calcularon una serie de funciones de densidad de probabilidad asociadas a éstas. El hecho de que el método de estabilización permita manejar la función de onda hace posible, entre otras cosas, el cálculo de las mencionadas densidades de probabilidad en cualquiera de las coordenadas de las que depende la función de onda total. Así se obtuvieron, por ejemplo, la función $\rho_m(r; \alpha)$, densidad de probabilidad en la coordenada de

r de elongación diatómica:

$$\rho_m(r;\alpha) = \int \mid \Phi_m(R,r,\theta;\alpha) \mid^2 sen\theta d\theta dR = \sum_{jk} \mid \sum_v b^m_{vkj}(\alpha)\chi_v(r) \mid^2, \tag{V.12}$$

y la asociada a las coordenadas R, θ, $\rho_m(R,\theta;\alpha)$,

$$\rho_m(R,\theta;\alpha) = sen\theta \int \mid \Phi_m(R,r,\theta;\alpha) \mid^2 dr = \sum_v \rho^v_m(R,\theta;\alpha), \tag{V.13}$$

donde se ha definido la componente v de dicha función densidad, ρ^v_m como sigue:

$$\rho^v_m(R,\theta;\alpha) = \mid \sum_{kj} b^m_{vkj}(\alpha)\varphi_k(R;\alpha)\Theta_j(\theta) \mid^2 sen\theta. \tag{V.14}$$

Como se aprecia según la expresión (V.14), el cálculo de esta densidad requiere la obtención numérica de las funciones $\varphi_k(R;\alpha)$. Para ello necesitamos los autoestados del OA (ver (V.4)), $\psi^{OA}_n(R;\alpha)$, definidos como [49]:

$$\psi^{OA}_n(x) = N_n H_n(\beta x) e^{-\beta^2 x^2/2}, \tag{V.15}$$

donde $H_n(\beta x)$ son los polinomios de Hermite, con $x = R - R_0$, y N_n son constantes de normalización que se escriben como sigue:

$$N_n = \sqrt{\frac{\beta}{\sqrt{\pi} 2^n n!}}. \tag{V.16}$$

Para obtener los ψ^{OA}_n se hizo uso de la fórmula de recurrencia de los polinomios de Hermite [49]:

$$H_n(\beta x) = 2x H_{n-1}(\beta x) - 2(n-1) H_{n-2}(\beta x); \tag{V.17}$$

recurrencia que se inició evaluando ψ^{OA}_0 y ψ^{OA}_1 en una malla de puntos que iba desde 1.0 hasta 14.5 $\AA$.

Precisamente las densidades $\rho_m(r;\alpha)$ y $\rho_m(R,\theta;\alpha)$ correspondientes a los niveles vibracionales se muestran en las figuras (V.8) y (V.9) respectivamente. En ambos casos (a) es para $v_0 = 42$, (b) para $v_0 = 43$, (c) para $v_0 = 44$ y (d) para $v_0 = 45$, distinguiéndose las resonancias I y D.

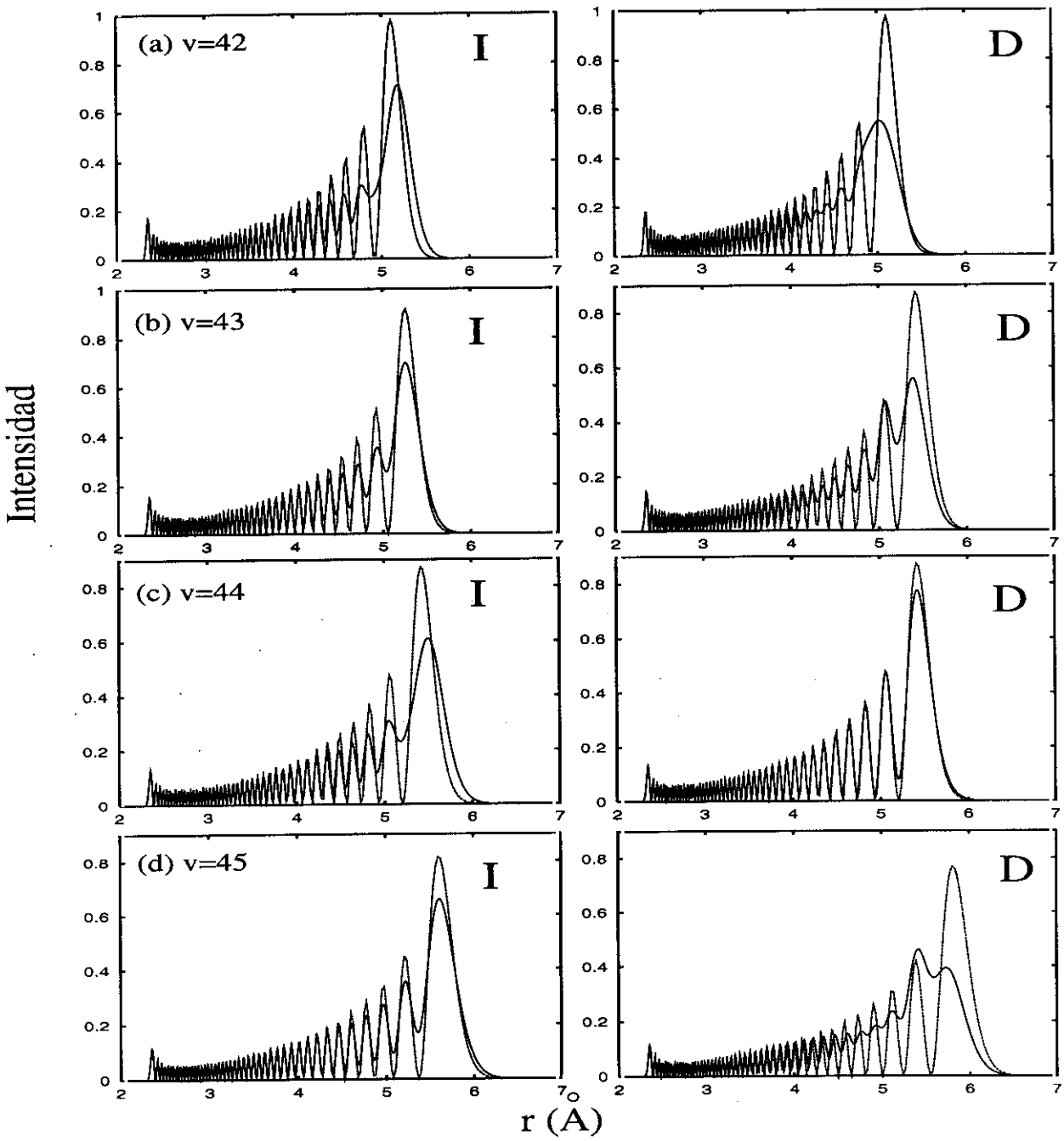


Figura V.8: *Distribuciones de probabilidad $\rho_m(r;\alpha)$ (en línea continua) asociadas a las funciones de onda de las resonancias I y D presentadas en la tabla (V.4). En trazo discontinuo se insertan las correspondientes al $v_0 - 1$ salvo en (b) D y (d) D, que es la de v_0.*

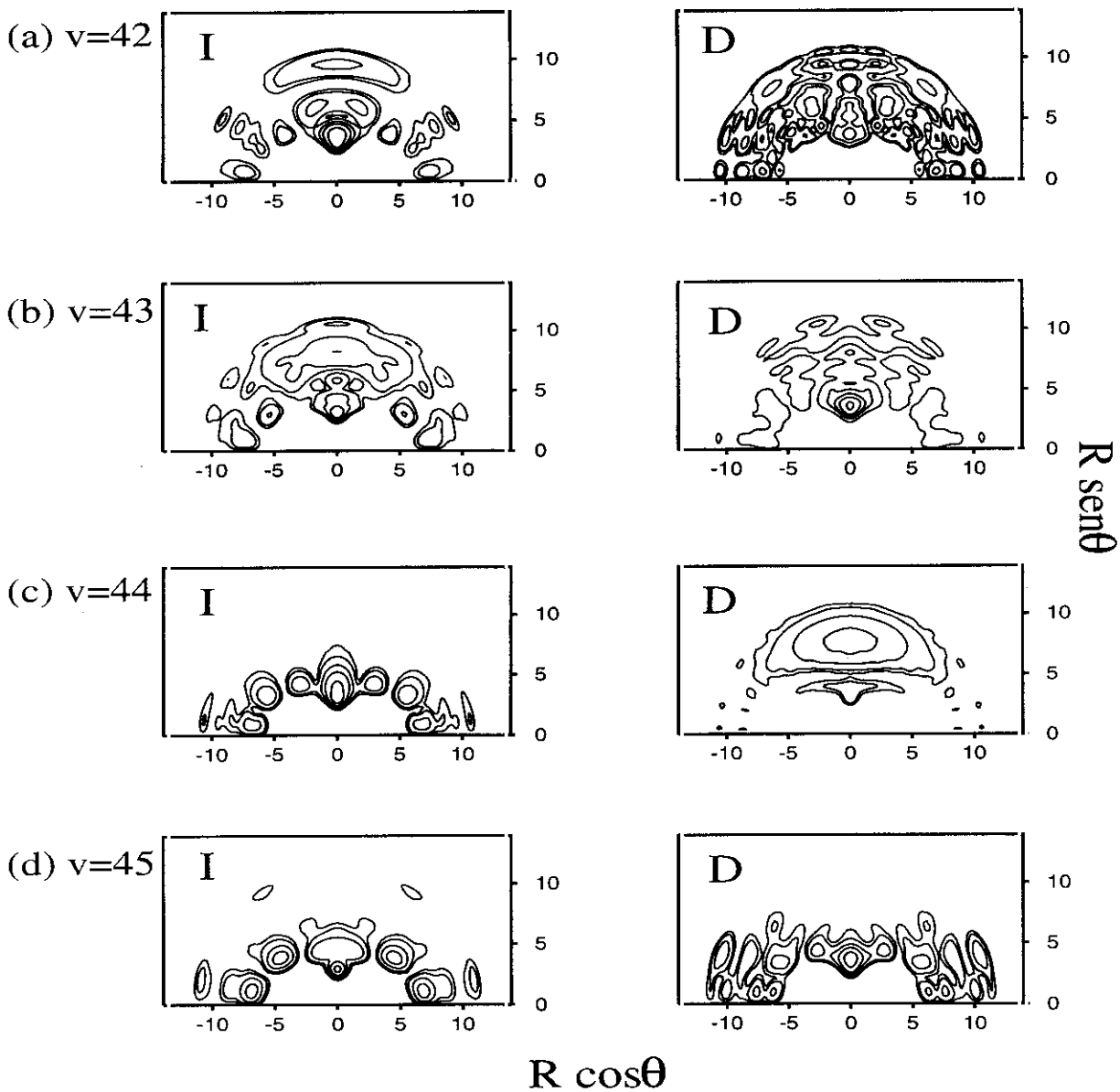


Figura V.9: *Igual que en la figura (V.8) para las distribuciones de probabilidad* $\rho_m(R, \theta; \alpha)$. *Los contornos utilizados han sido 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8.*

En el caso de la figura (V.8) se compara además con la densidad de probabilidad radial del nivel diatómico $v_0 - 1$, salvo para las resonancias D de los niveles $v_0 = 45$ y 43, donde se ha utilizado la del v_0. Se comprueba que las funciones $\rho_m(r;\alpha)$ correspondientes al pico resonante menos intenso se ajustan muy bien a las ρ^{v_0-1}; esta regularidad se rompe sin embargo en el caso del $v_0 = 42$, ya que como se aprecia en el panel (a)-D, el último máximo, centrado aproximadamente a unos 5 $\mathring{A}$, no encaja en la estructura de picos de la densidad de probabilidad del diátomo. La razón de este desajuste hay que buscarla en la aportación de los niveles $v_0 - 2$ y $v_0 - 3$ a esta función de onda. Adviértase que el pico resonante más intenso sólo retiene las trazas del nivel v_0 cuando se trata de la resonancia D (ver (b) D y (d) D). Para los otros casos (niveles v_0 =42 y 44, donde aunque $w_m^{v_0,0}$ es el peso más importante al descomponer en EOC, la componente total en $v_0 - 1$ es la mayor de todas) la comparación con ρ^{v_0-1} es muy buena.

A partir de las densidades $\rho_m(R,\theta;\alpha)$ (figura (V.9)) se puede estimar la contribución de los distintos EOC en cada resonancia. En dicha figura, las abcisas corresponden a $Rcos\theta$, mientras que las ordenadas son $Rsen\theta$. La presencia del EOC $(v_0, 0)$ (y del nivel v_0 en total) se traduce en una probabilidad alta localizada en regiones con $\theta = 90^o$ y R no muy grande.

En el caso del nivel $v_0 = 45$, la excitación vibracional más alta de las que se incluyen en el presente estudio, resulta interesante comprobar cómo los máximos de la densidad $\rho_m(R,\theta;\alpha)$ para ambas resonancias se encuentran en regiones donde R toma un valor aproximadamente constante entre 4 y 7 $\mathring{A}$. Parece observarse pues una mayor localización en lo que a dicha coordenada radial se refiere, frente a la mayor dispersión encontrada para el resto de niveles vibracionales. Conviene recordar a este respecto que es precisamente para el $v_0 = 45$ donde el EOC importante del $v_0 - 1$ es ya un estado discreto; bien pudiera interpretarse este detalle como una mayor localización frente a las densidades de los otros niveles v.

Como ya se comentó anteriormente, las resonancias I y D de los niveles vibracionales estudiados pueden explicarse, en una primera aproximación, como resultado de la interacción de dos EOC. Evidentemente esto no es del todo riguroso, porque no sería correcto despreciar la contribución observada de EOC pertenecientes, tanto al propio $v_0 - 1$ como a niveles inferiores. Sin embargo también es cierto que, tal y como quedó claro en el estudio pormenorizado del caso $v_0 = 45$, la mencionada participación de todos estos otros estados varía dependiendo del

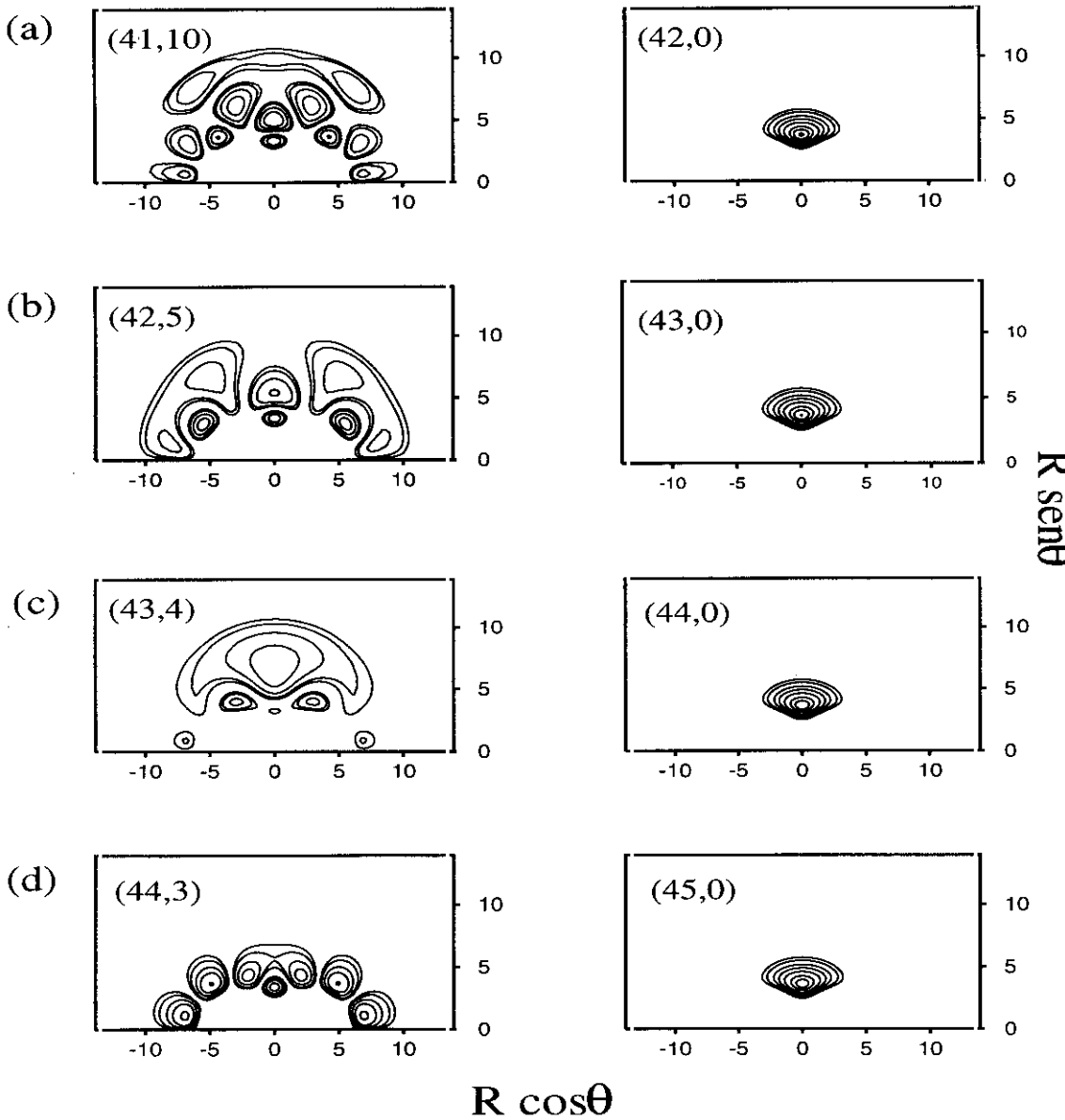


Figura V.10: *Densidades de probabilidad* $\rho_m(R,\theta;\alpha)$ *correspondientes a los EOC* $\psi^{(0)}_{v_0,n}$ *y* $\psi^{(0)}_{v_0-1,n}$ *más relevantes de ambas resonancias para (a)* $v_0 = 42$, *(b)* $v_0 = 43$, *(c)* $v_0 = 44$ *y (d)* $v_0 = 45$.

valor de α al que se haga la descomposición. Este detalle nos llevó entonces a considerarlas componentes "espúreas" o accidentales frente a la del $(v_0, 0)$ y la de un $(v_0 - 1, n)$ (donde n depende del v_0 del que se trate) que aparecían insistentemente para todos los valores de α. Las densidades de probabilidad $\rho_m^{(0)}(R, \theta; \alpha)$, correspondientes a estas parejas de EOC fundamentales para la descripción de cada resonancias de los niveles $v_0 = 42 - 45$, aparecen en las figuras (V.10)(a)-(d) respectivamente. Los valores de α escogidos para su obtención fueron los mismos que se utilizaron para las correspondientes densidades de las funciones de onda totales. Se consideró el desarrollo de las funciones de estos EOC $\psi_{vn}^{(0)}$, dado en (III.84), con lo que la expresión de dichas densidades de probabilidad es:

$$\rho_m^{(0)}(R, \theta; \alpha) = sen\theta \int \mid \psi_{vn}^{(0)}(R, r, \theta) \mid^2 dr = \mid \sum_{kj\Omega} c_{kj\Omega}^{(v)}(\alpha) \varphi_k(R; \alpha) \Theta_j(\theta) \mid^2 sen\theta. \qquad \text{(V.18)}$$

Comparando con las $\rho_m(R, \theta; \alpha)$ se comprueba la huella de los EOC, especialmente cuando su correspondiente $w_m^{v_0 n}$ es el más importante (como ocurre por ejemplo para la resonancia D del $v_0 = 44$). La mezcla con otros EOC es, de todos modos, inevitable y se aprecia en la mayoría de los casos.

También podemos extraer la densidad de probabilidad rotacional $\rho_j(\alpha)$ a partir de los coeficientes de la función de onda total en la base inicial (ver (III.74)) de la siguiente forma:

$$\rho_j^m(\alpha) = \sum_{vk\Omega} \mid b_{vkj\Omega}^m(\alpha) \mid^2 = \sum_v \rho_{jv}^m(\alpha), \qquad \text{(V.19)}$$

donde hemos definido la componente rotacional de cada nivel vibracional como sigue:

$$\rho_{jv}^m(\alpha) = \sum_{k\Omega} \mid b_{vkj\Omega}^m(\alpha) \mid^2 . \qquad \text{(V.20)}$$

De las expresiones anteriores es claro que simplemente se trata de calcular el peso sobre cada una de las funciones j de la base.

El resultado para cada una de las resonancias que ocupan nuestro estudio en este apartado se muestra en la figura (V.11). Nuevamente, el panel reservado para cada nivel vibracional se ha separado en I y D. Por otro lado, con el objeto de estudiar la contribución de los principales canales vibracionales, se distingue entre las aportaciones de $\rho_{jv_0}^m$ y las de $\rho_{jv_0-1}^m$. La participación de esta última se aprecia con suma claridad en las resonancias $v_0 = 42$ (D), $v_0 = 43$ (I),

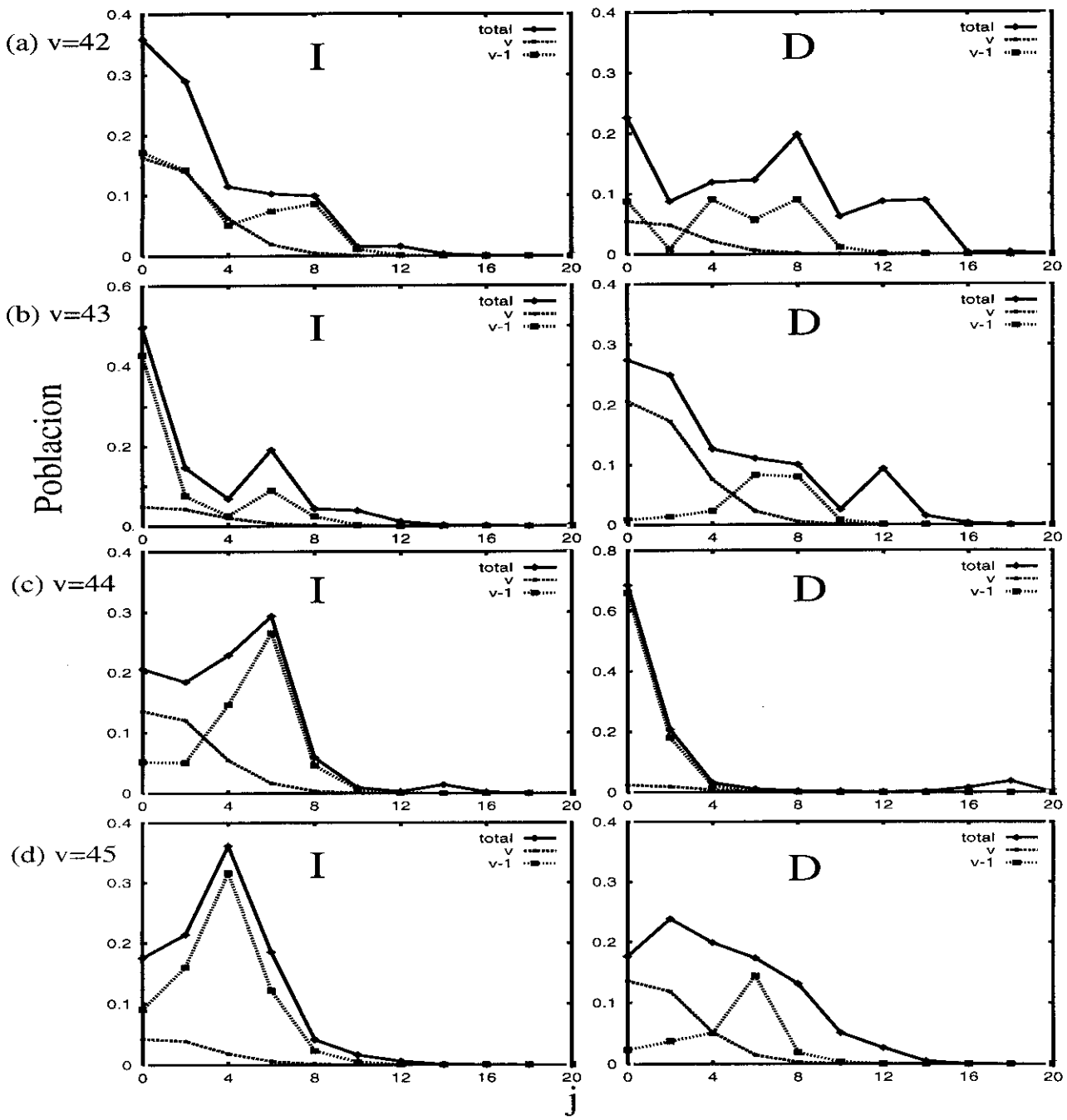


Figura V.11: *Densidades de probabilidad rotacional* $\rho_j^m(\alpha)$ *para las resonancias I y D de los niveles* $v_0 = 42-45$. *En trazo continuo y* $\diamond$ *aparece la densidad total, mientras que las aportaciones* $\rho_{jv_0}^m$ *y* $\rho_{jv_0-1}^m$ *se muestran en línea discontinua y punteada con* $\square$ *respectivamente.*

$v_0 = 44$ (D) y $v_0 = 45$ (I), que como se señaló anteriormente, corresponden a los picos de menor intensidad. De igual forma la distribución total de $v_0 = 42$ (I) y $v_0 = 44$ (I), que puede obtenerse como simple suma de $\rho^m_{jv_0}$ y $\rho^m_{jv_0-1}$, viene fuertemente condicionada por el canal $v_0 - 1$. Lo que se comprueba tras este análisis de la distribución rotacional, es que la casi práctica totalidad de los picos en un j concreto son debidos a la componente $v_0 - 1$, o al menos, ésta contribuye en gran medida a su aparición. La estructura de las distribuciones para los niveles j más altos (como el pico en $j = 12$ de $\rho^{(D)}_{j,43}(\alpha)$ o las amplias colas de $\rho^{(D)}_{j,45}(\alpha)$ y $\rho^{(D)}_{j,42}(\alpha)$) se debe con toda seguridad a la contribución de los otros canales vibracionales inferiores. Estos dos últimos puntos no resultan sorprendentes, ya que los estados que participan en la descripción de las resonancias son discretizaciones de continuos rotacionales (entre otros) de los v_0 inferiores, como gráficamente se comprueba en los diagramas de estabilización correspondientes.

Es interesante constatar que las distribuciones rotacionales claramente "picadas" en canales j concretos están en buen acuerdo con la estructura nodal en la coordenada angular θ observada en las distribuciones $\rho_m(R, \theta; \alpha)$ asociadas. Así por ejemplo, esta última densidad, para el caso de la resonancia $v_0 = 44$ (D), carece de nodos en la dirección angular como cabría esperar de la correspondiente ρ^m_j claramente picada en $j = 0$; de igual forma, la del $v_0 = 45$ (I) presenta los 4 nodos que uno encontraría a partir de una distribución rotacional con un claro máximo en $j = 4$. Un resultado similar aparece para $v_0 = 44$ (I) y los 6 nodos en la dirección θ. Incluso cuando no se trata de un único pico en la distribución rotacional, como es el caso de $v_0 = 43$ (I) (que presenta máximos en $j = 0$ y $j = 6$) se encuentra coexistencia de las estructuras esperables en la densidad $\rho_m(R, \theta; \alpha)$ correspondiente a ambas situaciones.

Existe a su vez, una correspondencia similar entre las funciones densidad de probabilidad mostradas en la figura (V.10) para los EOC principales de cada resonancia y las distribuciones rotacionales que finalmente se observan de la función de onda total. Uno de los ejemplos inmediatos de esta situación se tiene en los EOC $(v_0, 0)$ y los picos en $j = 0$ encontrados para todas las componentes $\rho^m_{jv_0}$. De igual forma, el máximo observado en $j = 0$ en la distribución rotacional del $v_0 = 42$ (I), podría muy bien ser debido a la estructura sin nodos en la banda $R \approx 10\mathring{A}$ de la densidad $\rho^{(0)}_m(R, \theta; \alpha)$ del EOC (41,10) mostrada en la figura (V.10(a)). Para el mismo ejemplo cabe relacionar además el pico en $j = 8$ con los 8 nodos encontrados recorriendo

la dirección de la coordenada θ en la región de $R \approx 8\mathring{A}$.

Así como la componente $\rho^m_{jv_0}$ es cualitativamente idéntica en todos los casos, $\rho^m_{jv_0-1}$ es distinta incluso para resonancias de un mismo nivel v_0, lo que parece sugerir la participación de más de un EOC del nivel $v_0 - 1$. Para clarificar esta cuestión se procedió a estimar, de forma similar a como se hizo con las correspondientes densidades en las coordenadas R y θ, las distribuciones rotacionales $\rho^{(0)}_j$ de cada uno de estos EOC independientemente. Para lo cual, se parte de la expresión de los EOC en la base original en la que se desarrollaron las funciones de onda total (III.84):

$$\rho^{(0)}_j(\alpha) = \sum_{k\Omega} \mid c^{(v)}_{kj\Omega}(\alpha) \mid^2 . \tag{V.21}$$

En la figura (V.12), se presentan estas distribuciones asociadas a los EOC de los canales v_0 y $v_0 - 1$ con un peso mayor. Adviértase que en esta ocasión se ha incluído el siguiente $(v_0 - 1, n)$ relevante.

En lo que se refiere a la distribución aportada por los correspondientes estados $(v_0, 0)$ se observa que, como era de esperar, son ellos los únicos responsables de las componentes ρ_{jv_0} de las distribuciones totales. Debe entenderse esto como signo inequívoco de su presencia en ambas resonancias. La situación encontrada para las distribuciones ρ_{jv_0-1} requiere un comentario más pormenorizado. Para el nivel $v_0 = 42$ el predominio de $(41, 10)$ encontrado en la descomposición de la resonancia I (ver figura (V.7)) puede explicar la aparición de picos en $j = 8$ y $j = 0$ en la distribución rotacional del canal $v_0 - 1$ (como también ocurre para la resonancia D). Sin embargo el mínimo de $j = 2$ parece ser un rasgo característico del segundo EOC en importancia: $(41, 6)$. En el nivel $v_0 = 43$ la estructura rotacional de la componente $v_0 - 1$ de la resonancia I viene determinada con claridad por el EOC $(42, 5)$, que es, por otro lado, aquel con mayor solapamiento con la función de onda total. En la resonancia D se tenía un mayor reparto entre estados $(v_0 - 1, n)$, por lo que era de esperar la participación de un número mayor de EOC. Aunque se ha presentado en la figura (V.12(b)) el siguiente EOC con mayor peso, $(42, 4)$, no parece ser uno de los más determinantes. En la resonancia I del $v_0 = 44$ también podría hablarse de que el EOC $(43, 4)$ no está completamente solo a la hora de determinar la correspondiente distribución rotacional, porque su peso no es claramente superior al de un conjunto de estados

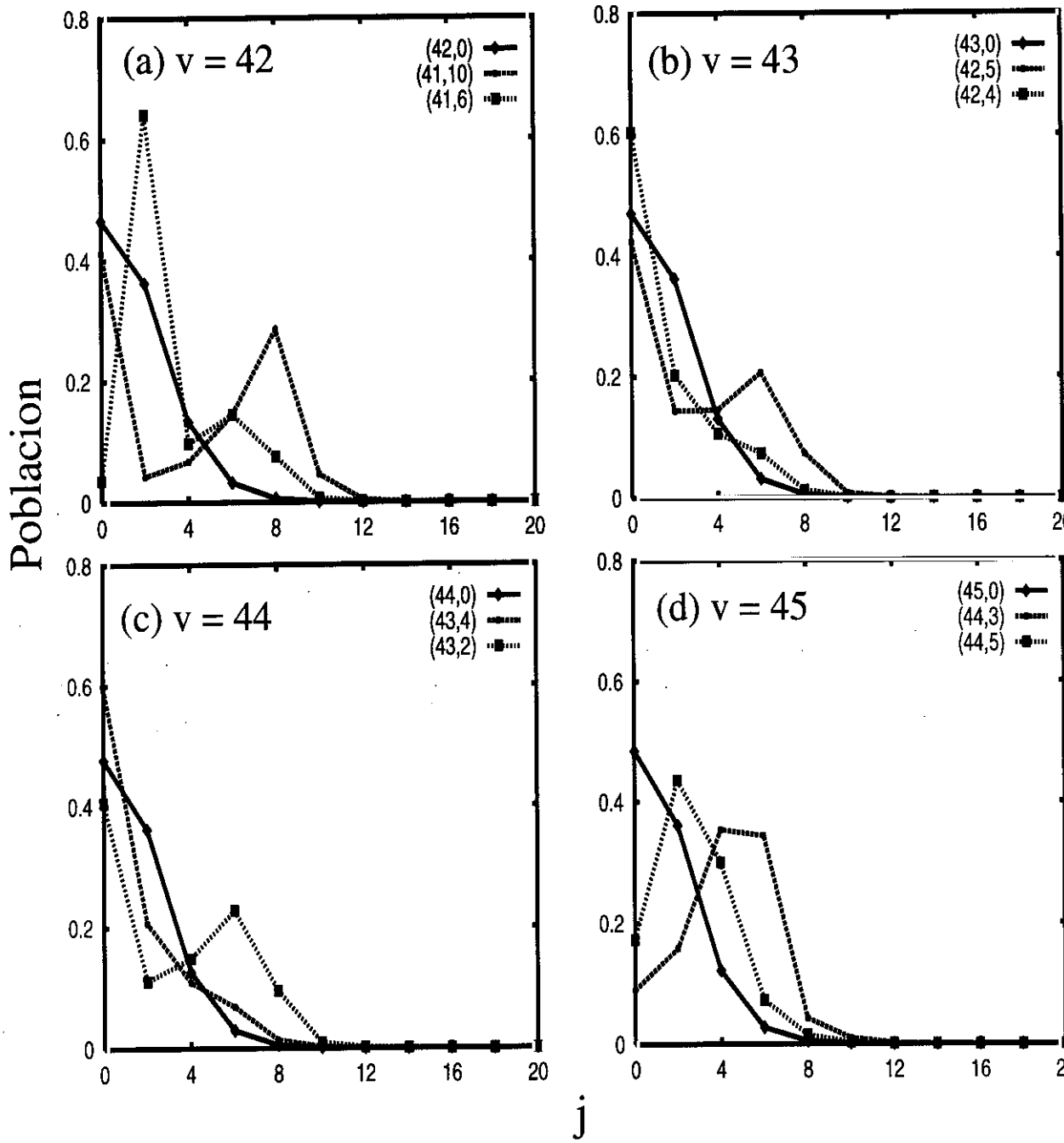


Figura V.12: *Densidades de probabilidad rotacional* $\rho_j^{(0)}(\alpha)$ *para los EOC de* v_0 *y* $v_0 - 1$ *para las resonancias I y D de los niveles* $v_0 = 42 - 45$.

próximos. Por eso parece necesaria, por ejemplo, la participación del $(43,5)$ para justificar el pico en el $j = 6$. La situación, sin embargo es mucho más clara para la resonancia D, donde hay un dominio del estado $(43,4)$, que además reproduce en su totalidad lo encontrado para $\rho^{(D)}_{jv_0-1}$. Más controvertida parece en cambio la interpretación de lo que ocurre en el nivel $v_0 = 45$, porque los picos en $j = 4$ y $j = 6$ de las distribuciones $\rho^{(I)}_{jv_0-1}$ y $\rho^{(D)}_{jv_0-1}$ respectivamente, sólo parecen estar justificados por tener $\rho^{(0)}_j(44,3)$ valores altos en dichos canales rotacionales. Ciertamente uno hubiese esperado, a tenor de lo que la descomposición en los distintos EOC muestra para la resonancia I, que el estado $(44,3)$ hubiese determinado de forma más inequívoca la distribución rotacional.

En resumen, se puede concluir diciendo que el estudio de las distribuciones rotacionales aportadas por los EOC es concluyente a la hora de reafirmar la presencia del estado $(v_0,0)$ en el nivel vibracional v_0 correspondiente, pero resulta más confuso en lo que se refiere a los estados asociados al nivel $v_0 - 1$. Mientras que para algunas resonancias bastaría considerar un único EOC de estos últimos, para otras en cambio, parece necesaria la participación de unos cuantos.

Para finalizar este estudio de resonancias a partir de los EOC, cabe destacar el análisis presentado en el Apéndice D acerca de la utilización de los mismos como base en la que expresar la función de onda total.

V.6 Cálculos para niveles v bajos

Antes de finalizar este capítulo conviene que comprobemos cuál es la situación en niveles inferiores en los que el régimen de disociación dominante es $\Delta v = -1$. Aquí se tratará, a modo de ejemplo, el nivel $v = 25$, del que ya se mostró en la figura (IV.2) el perfil de línea obtenido por medio de los cálculos completos 3D. Se indicó entonces que uno de los rasgos característicos de estos niveles bajos era la naturaleza lorentziana de los correspondientes perfiles de las resonancias.

A diferencia de lo encontrado para los niveles cercanos al cierre de canal $\Delta v = -1$ estudiados hasta ahora, se tiene para estos niveles vibracionales bajos un único pico, aislado y sin

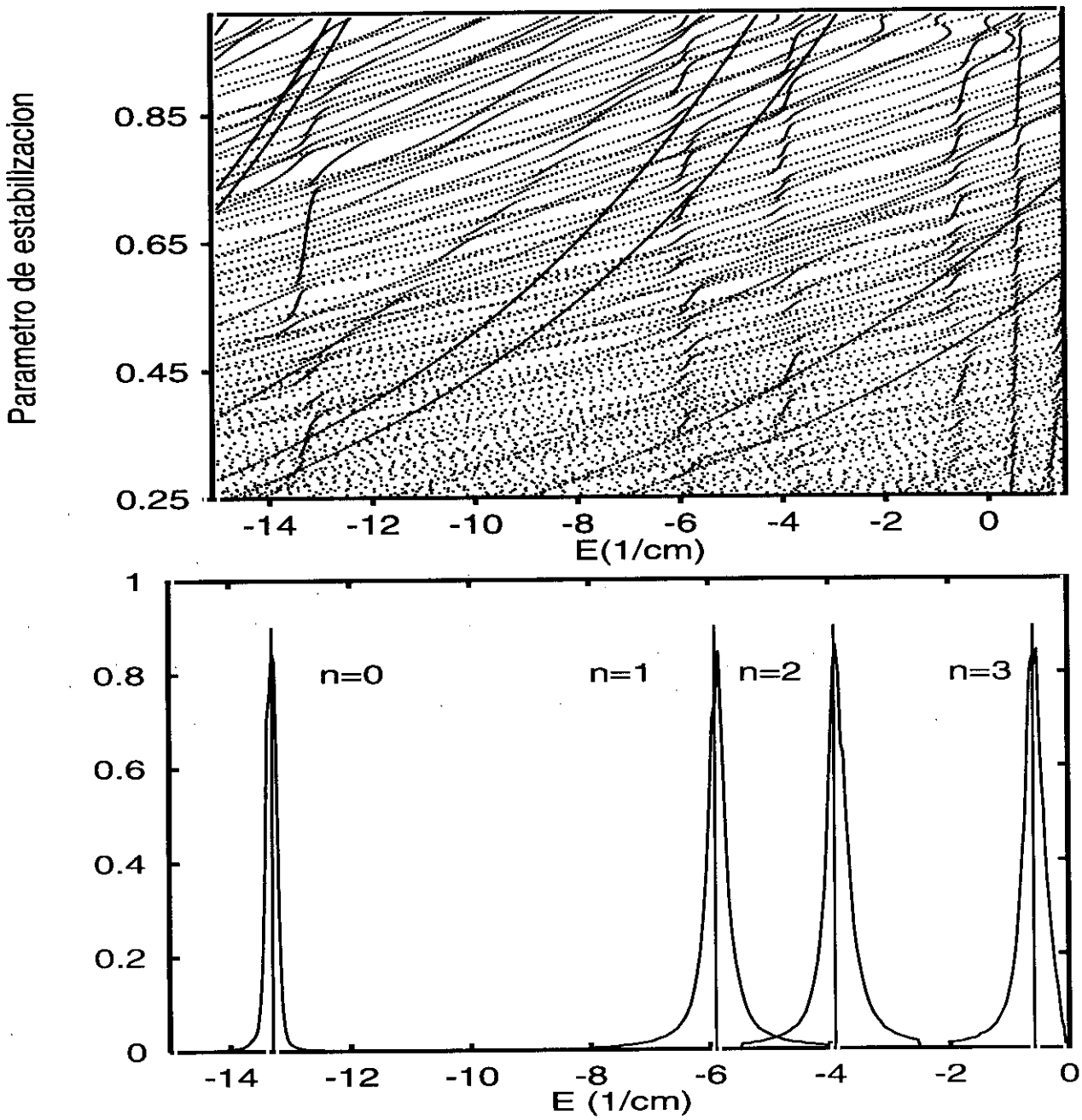


Figura V.13: *En la parte superior, diagrama de estabilización del nivel* $v = 25$*; en la inferior los perfiles obtenidos para cada EOC* $(25, n)$*. En líneas verticales se muestran las energías correspondientes a cada uno de ellos.*

interacción alguna con resonancias vecinas.

El diagrama de estabilización obtenido para $v = 25$, utilizando, como en los cálculos anteriores, los cinco niveles vibracionales $[v-3, v+1]$, se muestra en la figura (V.13). En dicho diagrama aparecen claramente localizadas las regiones de estabilidad asociadas a los niveles EOC $(25, 0-3)$ e incluso a $n = 4$ y 5, que quedan por encima del límite de disociación diatómico $E_{Br_2}(v = 25)$. Como se señalaba arriba, nada hace pensar en resonancias interaccionantes asociadas al EOC $(25, 0)$, ya que se aprecia una única estructura estable en la región de energía de dicho estado. Tan sólo se observan los consabidos cruces con continuos discretizados, más o menos difusos, de niveles inferiores. En la parte inferior de la misma figura se muestran los perfiles (reescalados para su comparación) obtenidos haciendo uso de la expresión (III.86) para cada uno de los EOC $n \leq 3$. También se indican las energías de orden cero correspondientes a dichos estados, calculadas a partir de la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano total para cada nivel vibracional independiente.

Como se puede comprobar a la vista de la figura, el desplazamiento de los picos de $\langle \sigma_n^v \rangle$ respecto a estos niveles $E_{nv}^{(0)}$ es casi inapreciable. De hecho se encuentra que el máximo valor de este Δ_0 (tal y como se denominó previamente) es de unos $-0.03 cm^{-1}$ y corresponde a $n = 2$. Es por tanto una situación distinta a la que se presentó para el $v = 43$ en la figura (V.4). En aquella ocasión, las energías de los EOC aparecían claramente desplazadas respecto de los picos de la sección eficaz de absorción, encontrándose en ocasiones valores de Δ_0 de varios cm^{-1} (ver tabla (V.2)). También se ha observado un perfecto acuerdo entre los picos de $\langle \sigma_v(E) \rangle$ y los obtenidos alternativamente con las correspondientes $\langle \sigma_n^v(E) \rangle$, tal y como se tenía con los niveles v altos.

De igual forma, los perfiles de estabilización están en perfecto acuerdo con los que se obtuvieron del cálculo 3D. Como ejemplo gráfico, en la figura (V.14) aparece la comparación entre los resultados a partir de ambos tipos de cálculo. En puntos pequeños se representa el perfil obtenido mediante el cálculo de estabilización, mientras que se han utilizado los cuadrados para mostrar los puntos resultantes del cálculo 3D.

El análisis de la resonancia asociada al pico $n = 0$ es revelador: en aquellas regiones del diagrama en las que la curva estable está razonablemente libre de cruces, se encuentra un

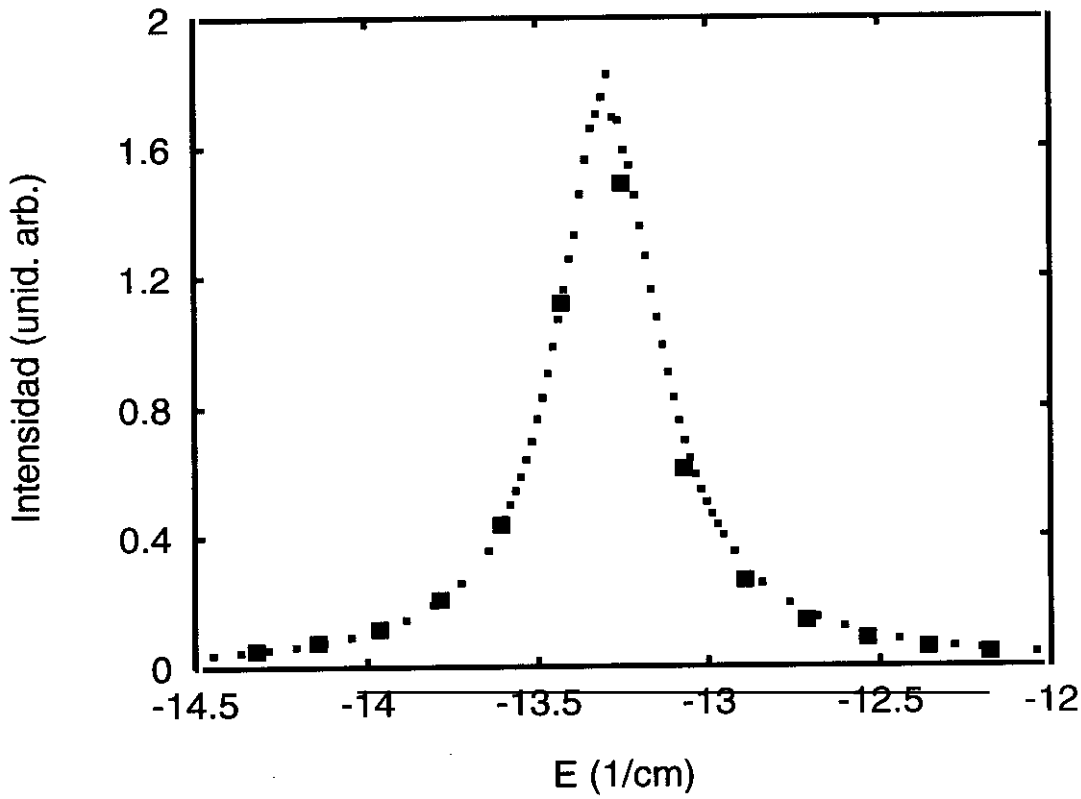


Figura V.14: *Perfiles de línea para el nivel $v = 25$ obtenidos mediante estabilización (en puntos pequeños) y cálculos 3D (en cuadrados negros).*

dominio claro de la componente en el nivel v_0 (entre un 80 y un 95 % dependiendo del α). Nada que ver por tanto con la mezcla entre niveles vibracionales encontrada en las resonancias en excitaciones v altas. Por otro lado, se observa también, al descomponer en los distintos EOC, que el estado $(25, 0)$ da cuenta de la práctica totalidad del peso en la componente v_0. Así por ejemplo, para $\alpha = 0.6900$ la función de onda asociada presenta un solapamiento del 91.36 % en el nivel v_0, del que el 91.35 % es debido al mencionado $(25, 0)$. Mientras, en lo que a la componente $v_0 - 1$ se refiere, el 7.88 % encontrado está repartido principalmente entre los EOC $(24, 68)$, $(24, 71)$, $(24, 75)$ y $(24, 83)$, que dan cuenta de un 0.010 %, 0.014 %, 0.028 % y 0.011 % respectivamente. Se trata, por tanto, de estados con valores de n muy altos, en claro contraste con lo que se encontró para los niveles estudiados antes. Un análisis de estos EOC muestra que son, en esencia, discretizaciones de estados del continuo rotacional del $v_0 = 24$, ya que

las correspondientes distribuciones rotacionales obtenidas a partir de ellas, están claramente picadas en canales j altos (18, 20 ..).

La densidad de probabilidad $\rho_m(R,\theta)$ de la función de onda resonante obtenida para el α indicado arriba se muestra en la figura (V.15). Es evidente la presencia determinante del estado $(25,0)$ en la función de onda total, aunque se advierte cierta excitación en la coordenada de vdW R a lo largo de la configuración en forma de T.

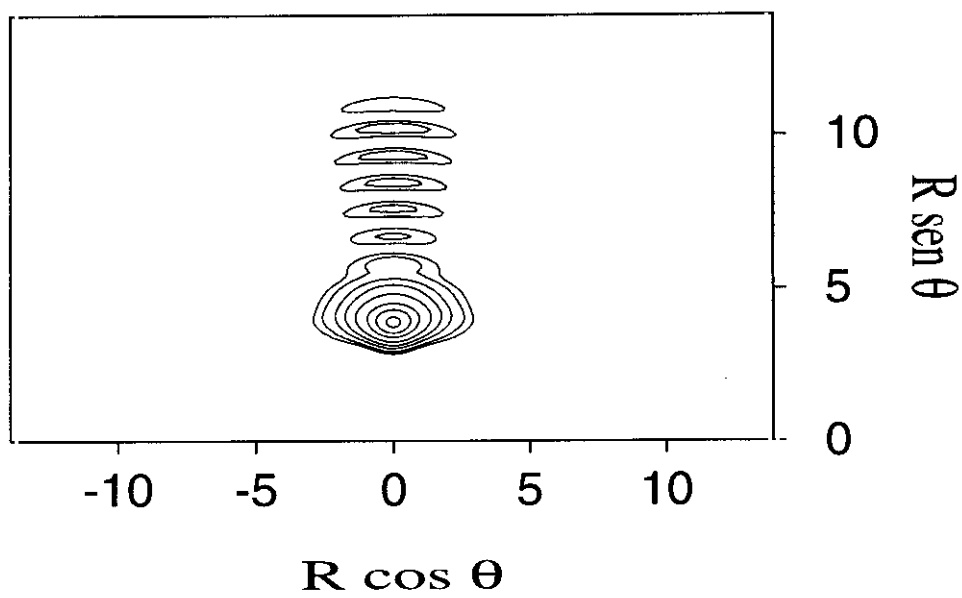


Figura V.15: *Densidad de probabilidad $\rho_m(R,\theta)$ del nivel $v = 25$ obtenida para $\alpha = 0.6900$. Los contornos son los mismos que en las figuras (V.9) y (V.10).*

Todo este análisis en orden cero invita a interpretar el proceso de disociación como un simple acoplamiento del EOC $(25,0)$ con el continuo del nivel inferior $v_0 = 24$, a diferencia del proceso mediado por estados intermedios que los resultados de nuestro estudio sugieren para los niveles vibracionales cercanos al cierre del canal $\Delta v = -1$.

V.7 Conclusiones

Los cálculos de estabilización realizados han revelado la idoneidad del método para estudiar la dinámica intrínseca de la PV de la molécula de $HeBr_2$ para excitaciones vibracionales muy altas ($42 \leq v \leq 45$). Se ha encontrado que para dichos niveles existe un fuerte acoplamiento entre ellos, dificultándose enormemente la asignación de simples números cuánticos según el modo de *elongación* o de *flexión*. Así, aunque en los complejos halógeno-gas noble la débil interacción de vdW, por lo general, apenas perturba al movimiento vibracional de *elongación* en la coordenada r, uno concluye de este trabajo que la situación cambia drásticamente a excitaciones vibracionales muy altas. A medida que las frecuencias vibracionales Br-Br y He-Br_2 se equiparan, el fragmento halógeno diatómico pierde en parte su identidad.

La descripción en orden cero facilita la comprensión de los perfiles de línea de las secciones eficaces de excitación obtenidas para cada nivel v, permitiendo conocer la participación de los distintos EOC (v, n) en los picos de las mismas. En concreto, la estructura de doble pico encontrada en la región de energías del estado $(v_0, 0)$ fue interpretada en términos del acoplamiento de éste (con la mayor intensidad de oscilador) y EOC estables de $v_0 - 1$. Por un lado el pico más intenso es el resultado, para todos los niveles vibracionales estudiados, de la interacción entre v_0 y $v_0 - 1$, mientras que el máximo secundario tiene su origen exclusivamente en $v_0 - 1$. A pesar de ello se hace necesario tener en consideración las contribuciones, no despreciables en algunos casos, de EOC de niveles v inferiores.

Por todo ello, la disociación de la molécula $HeBr_2$ desde niveles vibracionales muy altos del estado electrónico B puede verse como un proceso indirecto en el que las resonancias de $v_0 - 1$ juegan el papel de estados intermedios. El estudio de estabilización revela que para niveles bajos sin embargo, el compuesto triatómico parece romperse por acoplamiento directo del correspondiente EOC $(v_0, 0)$ con el continuo disociativo del nivel inmediatamente inferior. Por otro lado, la ausencia de dobles picos en las secciones eficaces de excitación para estos niveles bajos, es de esperar en función de la inestabilidad de las curvas $E_m(\alpha)$ de los estados $(v < v_0, n)$ con los que se cruza $(v_0, 0)$.

El cierre de canal $\Delta v = -1$ ha quedado perfectamente descrito a partir de los perfiles de las secciones eficaces obtenidas con el método de estabilización. Como resultado de dicho

fenómeno, $v = 45$ es el primer nivel para el que la interacción de EOC puede ser denominada propiamente de tipo discreto-discreto.

Por último, los resultados obtenidos para los desplazamientos espectrales coinciden perfectamente con lo que se tuvieron en los cálculos 3D, lo que confirma la precisión del método para determinar las posiciones de las resonancias.

Capítulo VI

Resultados del cálculo adiabático

VI.1 Introducción

Tal y como se comprobó en el capítulo IV la aproximación diabática (esquema RO) deja de ser válida para excitaciones vibracionales altas ($v \geq 20$). Tiene por tanto interés analizar la posible viabilidad de un tratamiento adiabático cuando se estudia el sistema en dichos estados vibracionales. La forma elegida para aplicar este otro esquema teórico consiste en tratar de forma separada (adiabática) la coordenada interhalógena r. Para ello, se diagonaliza la matriz del Hamiltoniano en las otras dos coordenadas, R y θ, utilizando una serie de valores de r paramétricamente. Los autovalores obtenidos en este proceso harán las veces de perturbaciones de la interacción Br-Br. Ya se escribió en su momento la expresión de la función de onda total en esta representación (III.65). Quedaba ésta factorizada en una componente $\varphi(R, \theta; r)$, función exclusiva de la coordenada según el modo de vdW y la angular, dependiente en r sólo de forma paramétrica, y la función $\chi_{nv}(r)$. Esto supone dividir el problema en dos partes distintas como se desarrollará en detalle a continuación.

En este capítulo se presentará un modelo sencillo para el cálculo de estados cualigados a excitaciones vibracionales altas ($v = 44$).

VI.2 Movimiento en las coordenadas R,θ

Como ya se expuso antes (III.66), las funciones $\varphi(R,\theta;r)$ son autoestados del Hamiltoniano escrito en (III.67). En dicho Hamiltoniano, para el potencial intermolecular $W(r,R,\theta)$, se utilizó la misma SEP que en los cálculos 3D y *RO*. Dichas funciones se expresan como:

$$\varphi_n(R,\theta;r) = \sum_{kj} c_{kj}^{(n)}(r)\phi_k(R;r)\mathcal{P}_j(\cos\theta), \tag{VI.1}$$

donde $\mathcal{P}_j(\cos\theta)$ son polinomios de Legendre normalizados y $\phi_k(R;r)$ son los autoestados fundamentales de la ecuación de Schrödinger para cada ángulo θ_k y un valor fijo de la coordenada r. La obtención numérica de las mismas se llevó a cabo por integración de Numerov de 4096 pasos entre 1.0 y 18.5 $\AA$ para un total de 8 ángulos tomados entre 90 y 0 grados. Posteriormente estas funciones radiales se ortonormalizaron mediante el método de Grahm-Schmidt. En lo que respecta a las funciones de base angulares se utilizaron un total de 16 polinomios con valores de j pares.

Empleando las funciones $\phi_k(R;r)$ evaluadas en esos 4096 puntos se calcularon los términos cinéticos del tipo $\partial^2/\partial R^2$ de la matriz del Hamiltoniano H_0 definido en (III.67) mediante la TFR. La misma representación numérica se utilizó para calcular los elementos de matriz correspondientes a $1/R^2$. Sin embargo, para los términos del potencial se pasó a describir a estas funciones en una red de 400 puntos de Gauss-Legendre definidas entre los mismos límites de la anterior.

La parte angular se pudo resolver analíticamente al ser los $\mathcal{P}_j$ autoestados del operador momento angular $\mathbf{j}^2$. Para el potencial se siguió el procedimiento de *colocación*, comentado con anterioridad en el apartado de cálculos *RO*, desarrollándose en una base con igual número de polinomios de Legendre y de ángulos que entonces.

El procedimiento seguido fue el de diagonalizar H_0 para un conjunto de 114 valores de r entre 1.7 y 30 $\AA$ distribuidos de forma más densa en la región del pozo para el estado electrónico B del Br_2. De este modo se obtuvieron los coeficientes $c_{kj}^{(n)}$ de (VI.1) y las energías $E_n(r)$. Precisamente las 6 primeras de estas curvas $E_n(r)$ aparecen en la figura (VI.1). Se ha tratado de resaltar en la misma el hecho de que cada diagonalización (para un valor concreto r_i) proporciona el valor de cada curva E_n en dicha coordenada.

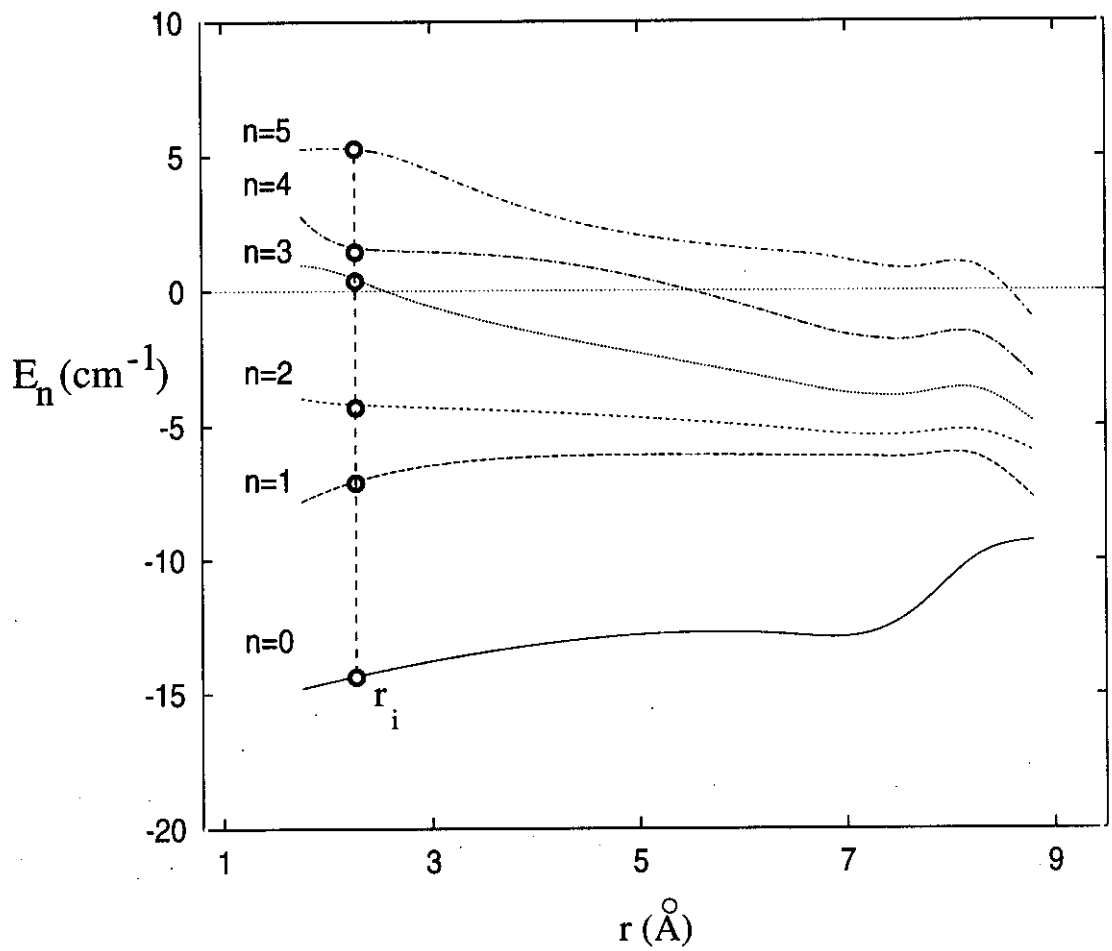


Figura VI.1: *Curvas* $E_n(r)$, *con* $n = 0 - 6$.

VI.3 Movimiento en la coordenada r

Una vez obtenidas las energías $E_n(r)$, paramétricamente dependientes de r, se procede a resolver el problema en lo que respecta a dicha coordenada. La ecuación de autovalores correspondiente es la que se escribió en (III.68); expresión en la que se comprueba la participación de los autovalores recién obtenidos al tratar el movimiento para las coordenadas R y θ en el potencial efectivo $V^{\epsilon}_{efec}(r) = V^{\epsilon}_{Br_2}(r) + E_n(r)$. Resolviendo la mencionada ecuación se obtienen las energías E_{nv} y las funciones $\chi_{nv}(r)$. Para su resolución se propagó mediante el método de Numerov en

4096 pasos equidistantes entre 2.0 y 8.5 $\AA$.

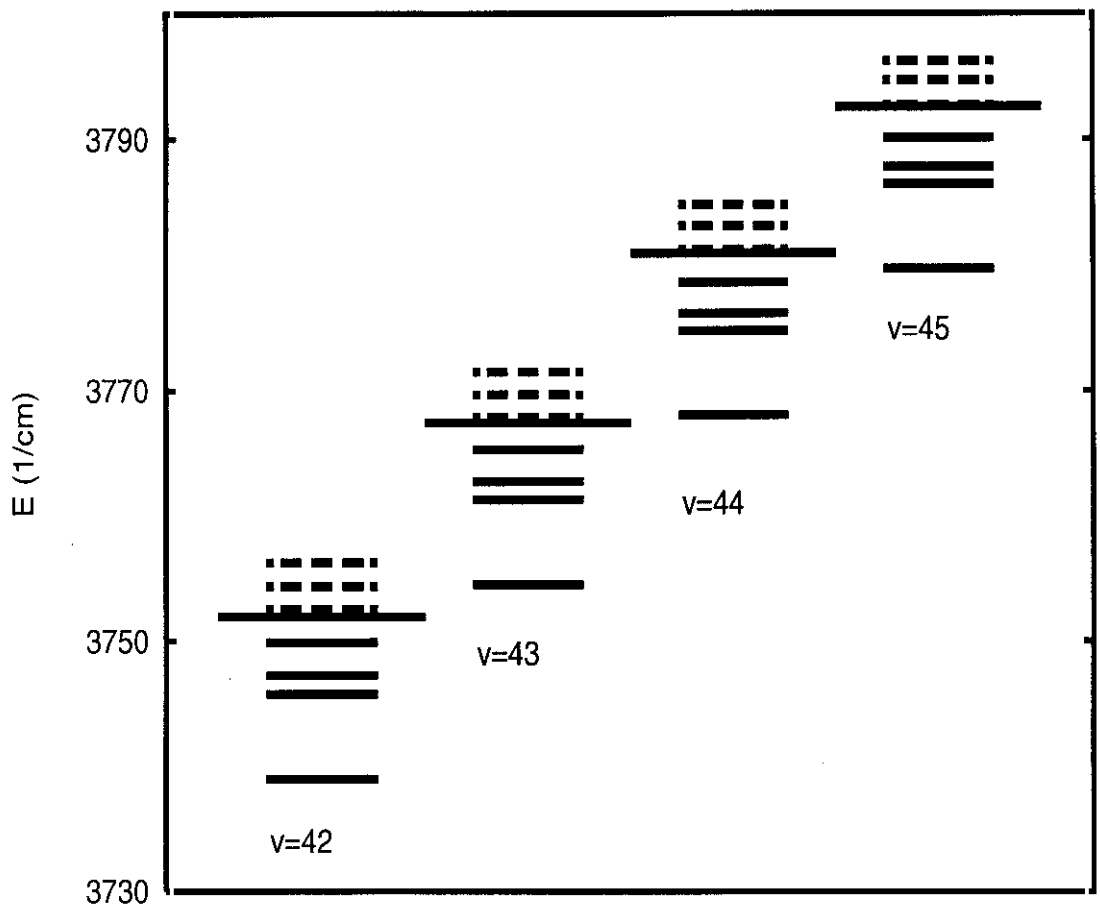


Figura VI.2: *Niveles de energía para* $42 < v < 45$. *En líneas cortas se representan los* E_{nv} *en régimen de BO, y las más largas corresponden a los niveles del puro diátomo.*

El resultado que se obtuvo para los niveles E_{nv} con v cercano al cierre de canal $\Delta v = -1$ se muestra en la figura (VI.2). Todas las energías que aparecen en la figura están referidas al fondo del pozo de la SEP del estado electrónico B. Como se menciona al pie de dicha figura, los niveles correspondientes a la molécula diatómica $E_{Br_2}(v)$ se presentan con líneas largas mientras que en trazo algo más corto están los mencionados E_{nv}. Aquellos de estos últimos tales que $E_{nv} > E_{Br_2}(v)$ aparecen en trazo discontinuo, mientras que para los que quedan por debajo del

nivel diatómico, se ha utilizado trazo continuo.

Una diferencia sustancial entre unos y otros es que sólo estando el sistema $HeBr_2$ en un nivel (v, n) por encima del correspondiente v diatómico, podría sufrir una fragmentación que le dejase en el mismo estado vibracional, esto es, un hipotético caso para el que $\Delta v = 0$. Aquellos otros niveles con energías tales que $E_{nv} < E_{Br_2}(v)$ sólo podrán experimentar procesos de fragmentación que impliquen necesariamente la pérdida de al menos un cuanto vibracional. A este respecto, conviene llamar la atención en el hecho de que la figura muestra que el canal $\Delta v = -1$ sólo está claramente abierto para los niveles $(v, n = 0)$ con $v \leq 43$. Nuevamente observamos, por tanto, (pero en esta ocasión en el marco de un tratamiento adiabático) el cierre de dicho canal vibracional de disociación para el nivel $v = 44$.

VI.4 Modelo para el cálculo de estados cuasiligados

Una de las cosas que llama la atención de la figura (VI.2) es la gran proximidad en energías entre los estados $(v = 44, n = 0)$ y $(v = 43, n = 4)$ (este último muy ligeramente por encima del nivel $E_{Br_2}(v = 43)$). Los valores exactos de $E_{4,43}$ y $E_{0,44}$ son 3768.059 y 3767.879 cm^{-1} respectivamente (medidas ambas desde el fondo del pozo del estado electrónico B). Este detalle invita a describir los dos picos principales de las resonancias encontradas en el cálculo 3D para este nivel, que aparecen en la figura (VI.3), como resultado de un efecto de acoplamiento de dos niveles.

En términos de un tratamiento perturbativo estos niveles podrían entenderse como los autoestados de orden cero de un Hamiltoniano no perturbado, H^0, que sería precisamente el de la ecuación (III.68). A la vista de (III.73) además, se podría argumentar que el consiguiente término de acoplamiento o interacción entre ambos estados, $\tilde{V}_{12}$, no es otro que el de los acoplamientos radiales con primeras y segundas derivadas de las funciones φ_n respecto de r. Así el Hamiltoniano total puede reescribirse en un estilo de tipo perturbativo como $H = H^0 + \tilde{V}$. Esto viene a significar que las energías de las resonancias son los autovalores de la siguiente

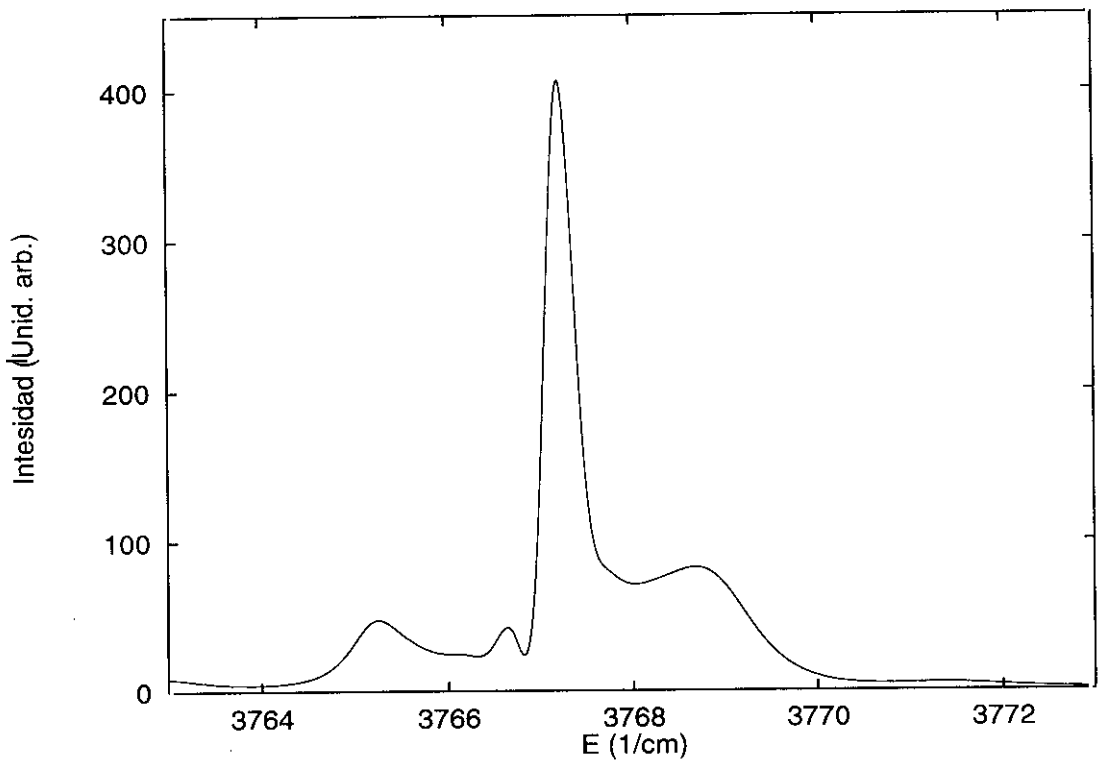


Figura VI.3: *Perfil obtenido mediante el cálculo 3D para las excitaciones a* $v = 44$.

matriz de pertubación:

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \langle \varphi_4\chi_{4,43} \mid H \mid \varphi_4\chi_{4,43}\rangle & \langle \varphi_4\chi_{4,43} \mid H \mid \varphi_0\chi_{0,44}\rangle \\ \langle \varphi_0\chi_{0,44} \mid H \mid \varphi_4\chi_{4,43}\rangle & \langle \varphi_0\chi_{0,44} \mid H \mid \varphi_0\chi_{0,44}\rangle \end{pmatrix} \tag{VI.2}$$

donde los elementos pueden desarrollarse de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_4\chi_{4,43} \mid H \mid \varphi_4\chi_{4,43}\rangle &= \langle \varphi_4\chi_{4,43} \mid \left(H^0 + \tilde{V}\right) \mid \varphi_4\chi_{4,43}\rangle \\ &= \langle \varphi_4\chi_{4,43} \mid H^0 \mid \varphi_4\chi_{4,43}\rangle = E_{4,43} \\ \langle \varphi_4\chi_{4,43} \mid H \mid \varphi_0\chi_{0,44}\rangle &= \langle \varphi_0\chi_{0,44} \mid H \mid \varphi_4\chi_{4,43}\rangle \\ &= \langle \varphi_4\chi_{4,43} \mid \tilde{V} \mid \varphi_0\chi_{0,44}\rangle = \tilde{V}_{12} \\ \langle \varphi_0\chi_{0,44} \mid H \mid \varphi_0\chi_{0,44}\rangle &= \langle \varphi_0\chi_{0,44} \mid H^0 \mid \varphi_0\chi_{0,44}\rangle = E_{0,44}. \end{aligned} \tag{VI.3}$$

Por otro lado, las funciones asociadas a cada una de las autoenergías E_1 y E_2 de la matriz (VI.2) pueden escribirse como

$$\begin{aligned}\Psi_1(R,r,\theta) &= \alpha\varphi_4(R,\theta;r)\chi_{4,43}(r) - \beta\varphi_0(R,\theta;r)\chi_{0,44}(r)\\ \Psi_2(R,r,\theta) &= \beta\varphi_4(R,\theta;r)\chi_{4,43}(r) + \alpha\varphi_0(R,\theta;r)\chi_{0,44}(r).\end{aligned} \tag{VI.4}$$

La resolución del problema requiere lógicamente del valor de $\tilde{V}_{12}$, para así diagonalizar (VI.2) y obtener las consiguientes autofunciones (VI.4) y sus energías correspondientes. Dicho valor puede obtenerse de forma exacta, tal y como se ha comentado antes, evaluando los elementos con derivadas respecto de r, pero aquí nos conformaremos con una estimación indirecta del mismo a partir de los valores de E_1 y E_2 previamente obtenidos con los cálculos 3D. Para ello debemos tener en cuenta que el polinomio característico de la matriz que nos ocupa es

$$\lambda^2 - (E_{4,43} + E_{0,44})\lambda + E_{4,43}E_{0,44} - \tilde{V}_{12}^2 = 0, \tag{VI.5}$$

cuyas soluciones son

$$\lambda = \frac{E_{4,43} + E_{0,44}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{4,43} - E_{0,44}}{2}\right)^2 + \tilde{V}_{12}^2}. \tag{VI.6}$$

Si ahora damos por bueno el valor de la energía de E_1 según el cálculo 3D, se puede despejar $\tilde{V}_{12}$, quedando para éste la siguiente expresión

$$\tilde{V}_{12} = \sqrt{E_{4,43}E_{0,44} + E_1^2 - E_1\,(E_{4,43} + E_{0,44})}. \tag{VI.7}$$

Si introducimos los valores de $E_{4,43}$, $E_{0,44}$ señalados arriba y el de E_1, correspondiente al pico más intenso en la figura (VI.3), de 3767.268 cm^{-1}, se obtiene que $\tilde{V}_{12} = 0.695$ cm^{-1}. Tras sustituir todos estos valores en (VI.2) y diagonalizar, los valores que se tienen para los coeficientes α y β de (VI.4) son 0.751 y 0.656 respectivamente. Este resultado da una idea de la gran mezcla existente entre ambos niveles de orden cero.

Por otro lado, es de destacar que con este $\tilde{V}_{12}$ así obtenido, el valor de la otra raiz del problema de autovalores (y que se calcula de (VI.6) tomando el signo positivo) es 3768.670 cm^{-1}, muy cercano al del correspondiente pico de la figura (VI.3), que es de 3768.679 cm^{-1}.

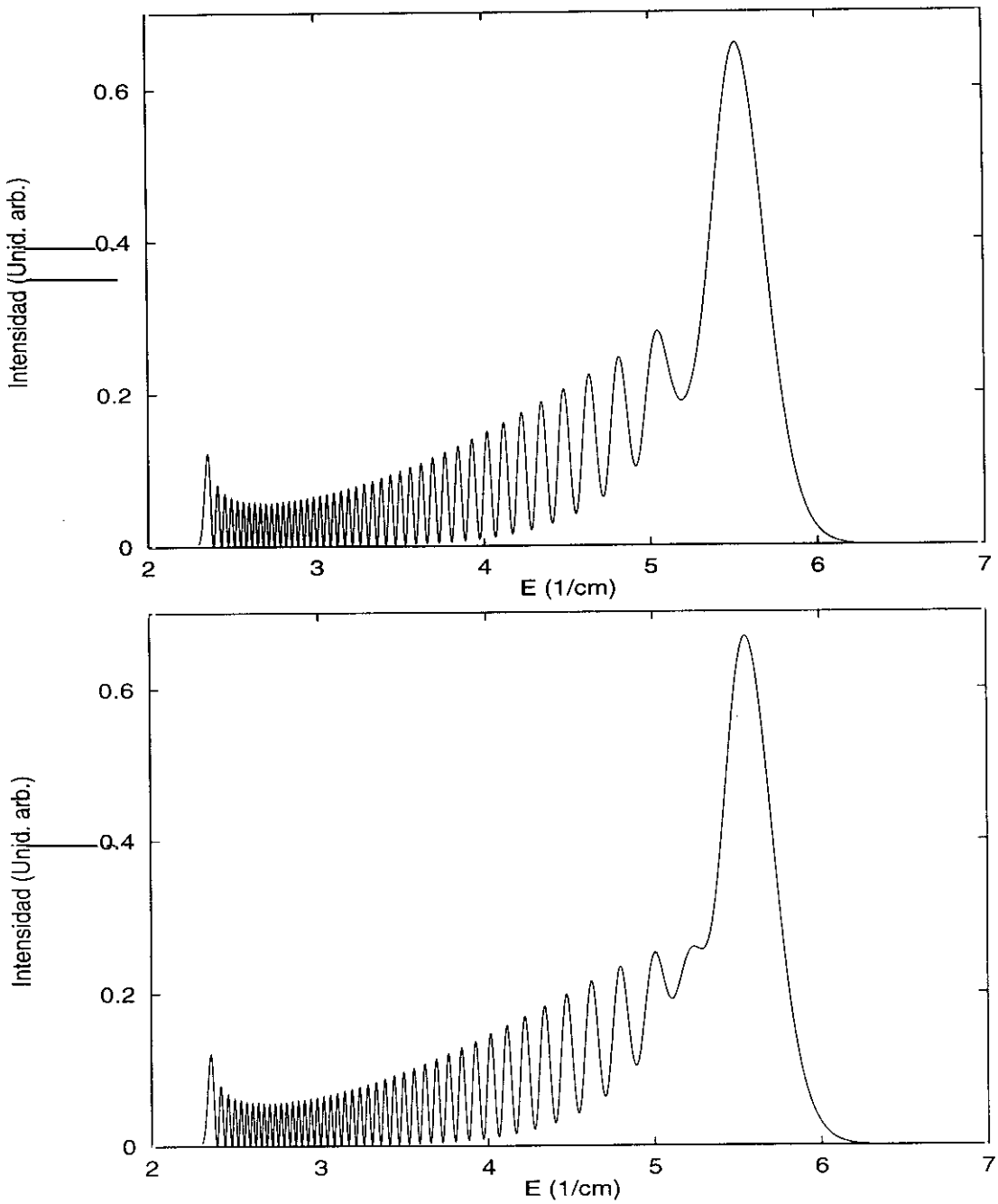


Figura VI.4: *Densidades de probabilidad* $\rho_1(r)$ *(arriba) y* $\rho_2(r)$ *(abajo).*

En las figuras (VI.4) se muestran las densidades de probabilidad en la coordenada r para las dos funciones Ψ_1 y Ψ_2, definidas como

$$\rho_i(r) = \int\int \mid \Psi_i(R,r,\theta) \mid^2 dR\, d\cos\theta \qquad \text{(VI.8)}$$

Expresión que en el caso de Ψ_1 es equivalente a escribir $\rho_1(r) = \alpha^2 \mid \chi_{4,43}(r) \mid^2 + \beta^2 \mid \chi_{0,44}(r) \mid^2$, y en el de Ψ_2, $\rho_2(r) = \beta^2 \mid \chi_{4,43}(r) \mid^2 + \alpha^2 \mid \chi_{0,44}(r) \mid^2$.

Como se deduce de los valores de α y β, el estado Ψ_1 posee una componente en el estado $(43,4)$ algo mayor que la correspondiente al $(44,0)$. Por ello, la densidad $\rho_1(r)$ posee una mayor similitud con la densidad del puro diátomo en el estado $v = 43$: tiene 43 nodos, o lo que es lo mismo, 44 picos. Como en Ψ_2 se da la situación inversa, no es de extrañar que aparezcan, al menos de forma sugerida, 45 picos en la densidad $\rho_2(r)$. A pesar de ello, ambas densidades están lejos de encajar a grandes distancias r con la $\rho(r)$ que uno obtendría de la molécula Br_2 aislada. En ambos casos además, el máximo de probabilidad se encuentra para valores altos de r (entre 5 y 6 $\mathring{A}$).

VI.5 Conclusiones

El modelo de dos niveles de orden cero utilizado, a pesar de su sencillez y de su carácter estimativo (recuérdese que un tratamiento exacto requeriría la evaluación detallada de $\tilde{V}_{12}$ a partir de los acoplamientos radiales en r) ha resultado ser de gran utilidad. Por un lado permite reproducir el desdoblamiento energético responsable de los dos picos en el perfil de la correspondiente sección eficaz de absorción para excitaciones al $v = 44$, y por otro muestra la fuerte mezcla existente en estos niveles cercanos al cierre del canal $\Delta v = -1$. Como ya se ha visto con otros esquemas teóricos, es precisamente éste, el de la mezcla de niveles, un rasgo característico de las resonancias de esta región de excitaciones vibracionales altas.

Hay que indicar también que el cálculo ha permitido constatar que el mencionado cierre de canal $\Delta v = -1$ para la disociación del sistema comienza en el nivel $v = 44$. El estado $\chi_{0,44}$ posee una energía muy próxima al umbral de fragmentación He + $Br_2(v = 43)$, mientras que para excitaciones del triátomo a $v = 45$ ya no es posible la disociación via $\Delta v = -1$, como lo demuestra el hecho de que $E_{0,45}$ esté claramente por debajo de $E_{Br_2}(v = 44)$.

Capítulo VII

Promedio térmico de transiciones rotacionales

VII.1 Introducción

Los resultados mostrados hasta ahora en este trabajo han sido obtenidos a partir de la transición

$$HeBr_2(X, v'' = 0, J''^{p''_i}_{p''_j} = 1^-_-) \rightarrow HeBr_2(B, v', J'^{p'_i}_{p'_j} = 0^+_+) \rightarrow He + Br_2(B, v''_f, j''_f), \quad \text{(VII.1)}$$

donde los signos como superíndices en los valores de J'' y J' corresponden a p_i y p_j, paridades con respecto a la inversión de coordenadas nucleares y bajo el cambio de núcleos de bromo respectivamente. Sin embargo, la PV del $HeBr_2$ desde el estado $(B, v' > 8)$ es lo suficientemente rápida como para que las anchuras de transiciones rotacionales adyacentes se solapen en el espectro de excitación. Esto implica que para llevar a cabo una comparación realista entre experimento y teoría sea necesario considerar un determinado número de las mismas y promediarlas térmicamente. Las secciones eficaces de absorción parciales asociadas a cada una de estas transiciones se escriben como:

$$\sigma^t_{v''_f j''_f}(\omega) \propto \left| \langle \Psi^{t_f}_E(B) \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi^{t_i}(X) \rangle \right|^2, \quad \text{(VII.2)}$$

donde se indica con el superíndice t la transición de la que se trate. Transiciones que por otra parte están sujetas a las reglas de selección $\Delta J = 0, \pm 1$ (con $J'' = 0 \rightarrow J' = 0$ prohibida),

$p_i'' \neq p_i'$ y $p_j'' \neq p_j'$. A partir de esta expresión se puede calcular el perfil de línea para producir fragmentos en el estado vibracional v_f'' como

$$\sigma_{v_f''}^t(\omega) = \sum_{j_f''} \sigma_{v_f'' j_f''}^t(\omega), \tag{VII.3}$$

mientras que las distribuciones rotacionales producto para un determinado nivel v_f'' se escriben como

$$\mathcal{P}_{j_f'' v_f''}^t(\omega) = \frac{\sigma_{v_f'' j_f''}^t(\omega)}{\sigma_{v_f''}^t(\omega)}. \tag{VII.4}$$

Todas estas expresiones permiten la comparación con experimentos en los que el láser y/o las anchuras de línea son más pequeñas que la separación entre picos de transición. Si esto no es así, un fotón de frecuencia dada ω puede provocar varias transiciones rotacionales distintas que produzcan estados excitados diferentes, por lo que se haría necesario el cálculo de una sección eficaz promediada en el estado inicial [20, 105]. Así, si consideramos que la población de los estados rotacionales del $HeBr_2(X, v'' = 0)$ está determinada por una distribución de Boltzmann, el perfil de línea promediado térmicamente se escribe como

$$\sigma_{v_f''}(\omega) = \sum_t \sigma_{v_f''}^t(\omega) g_t e^{-E_t/kT}, \tag{VII.5}$$

donde T es la temperatura rotacional del haz molecular, k es la constante de Boltzmann, E_t es la energía del nivel $HeBr_2(X, v'' = 0)$ referida al estado rotacional fundamental, (esto es $E_t = 0$ para $J'' = 0$) y g_t es un factor de peso estadístico relacionado con el espín nuclear del $^{79}Br(I = 3/2)$, valiendo 5/3 ó 3/8 según que p_j sea igual a -1 o +1 respectivamente [95]. Del mismo modo, la distribución rotacional producto promediada térmicamente viene dada por la expresión:

$$\mathcal{P}_{j_f'' v_f''}(\omega) = \frac{1}{\sigma_{v_f''}^t(\omega)} \sum_t \sigma_{v_f'' j_f''}^t(\omega) g_t e^{-E_t/kT}. \tag{VII.6}$$

En la figura (VII.1) se muestra un diagrama energético del proceso de excitación que lleva al compuesto triatómico de un estado rotacional $J_{p_j''}^{''p_i''}(X)$ a otro $J_{p_j'}^{'p_i'}(B)$ para luego disociarse por los canales rotacionales producto (B, v_f'', j_f''). La energía E_γ responsable de la transición desde

el nivel rotacional del estado electrónico X hasta el correspondiente nivel del estado B, puede escribirse como $E_\gamma = \Delta E_1 + E^X_{vdW} - E^B_{vdW}$, donde ΔE_1 es la diferencia en energías entre los umbrales de disociación del correspondiente nivel vibracional de los dos estados electrónicos.

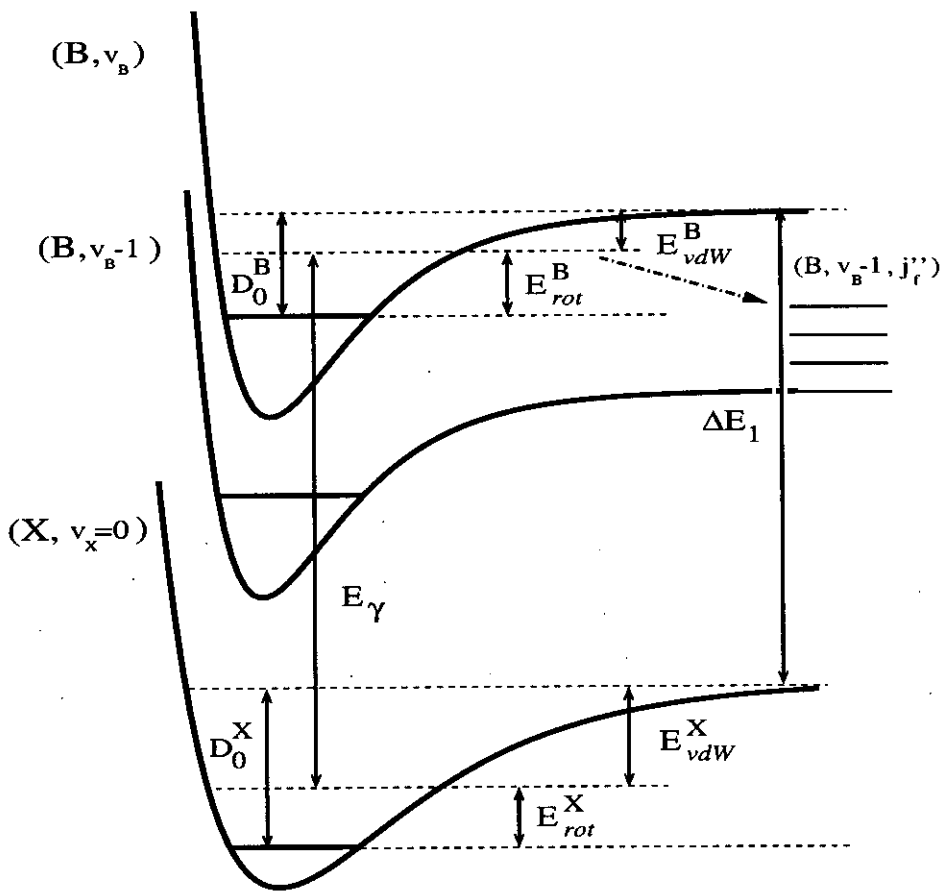


Figura VII.1: *Esquema energético de las transiciones rotacionales.*

Por otro lado, $E^B_{vdW} = D^B_0 - E^B_{rot}$ y $E^X_{vdW} = D^X_0 - E^X_{rot}$. Definiendo el corrimiento entre la pura transición diatómica $(X, v_X = 0) \rightarrow (B, v_B)$ y la que conecta los estados rotacionales del triátomo como $\hbar\omega = E_\gamma - \Delta E_1$, al introducir las anteriores expresiones tendremos:

$$\hbar\omega = E^X_{vdW} - E^B_{vdW} = (D^X_0 - D^B_0) + (E^B_{rot} - E^X_{rot}) = \Delta E + \hbar\omega'. \qquad \text{(VII.7)}$$

Hay que destacar que en la expresión (VII.7), $D_0^X - D_0^B$ es precisamente el desplazamiento espectral, ΔE, definido en el apartado (IV.5.1), mientras que $\hbar\omega'$ designa la cantidad $E_{rot}^X - E_{rot}^B$. Existe, por supuesto, la posibilidad de que una misma energía E_γ sea responsable de la excitación de más de una de estas transiciones entre estados rotacionales del triátomo.

El formalismo teórico desarrollado en este capítulo, permitirá, como se verá más adelante, reproducir las distribuciones rotacionales obtenidas experimentalmente por A. Rohrbacher *et al* [106].

VII.2 Selección de las transiciones rotacionales

A la hora de elegir las transiciones rotacionales $J_{p_j''}^{\prime\prime p_i''}(X) \rightarrow J_{p_j'}^{\prime p_i'}(B)$ más relevantes con las que realizar el promedio térmico, se consideró, de forma aproximada, al $HeBr_2$ como una molécula rígida en forma de T. Se estimaron así cuáles serían las frecuencias e intensidades de línea de las transiciones entre los estados rotacionales de X y B del complejo bajo dicha suposición. (En el apéndice E se detalla el proceso de obtención de ambas magnitudes). Las poblaciones de los estados iniciales, por otro lado, se calcularon a partir de distribuciones de Boltzmann a una temperatura rotacional concreta. El resultado obtenido con esta simulación para el nivel $v' = 10$ se muestra en las figuras (VII.2).

t	pares	impares
1	$3_-^- \rightarrow 4_+^+$	$2_+^+ \rightarrow 3_-^-$
2	$1_-^- \rightarrow 2_+^+$	$3_+^- \rightarrow 4_-^+$
3	$2_-^+ \rightarrow 3_+^-$	$2_+^- \rightarrow 3_-^+$
4	$3_-^- \rightarrow 2_+^+$	$2_+^+ \rightarrow 3_-^-$
5	$3_-^+ \rightarrow 4_+^-$	$1_+^- \rightarrow 2_-^+$

Tabla VII.1: *Transiciones rotacionales más intensas para* $v' = 10$.

En el panel (a) aparecen las líneas correspondientes a las transiciones $J_+^{\prime\prime p_i''}(X) \rightarrow J_-^{\prime p_i'}(B)$, esto es, aquellas transiciones en las que se llegan a estados de paridad p_j' negativa (o simplemente

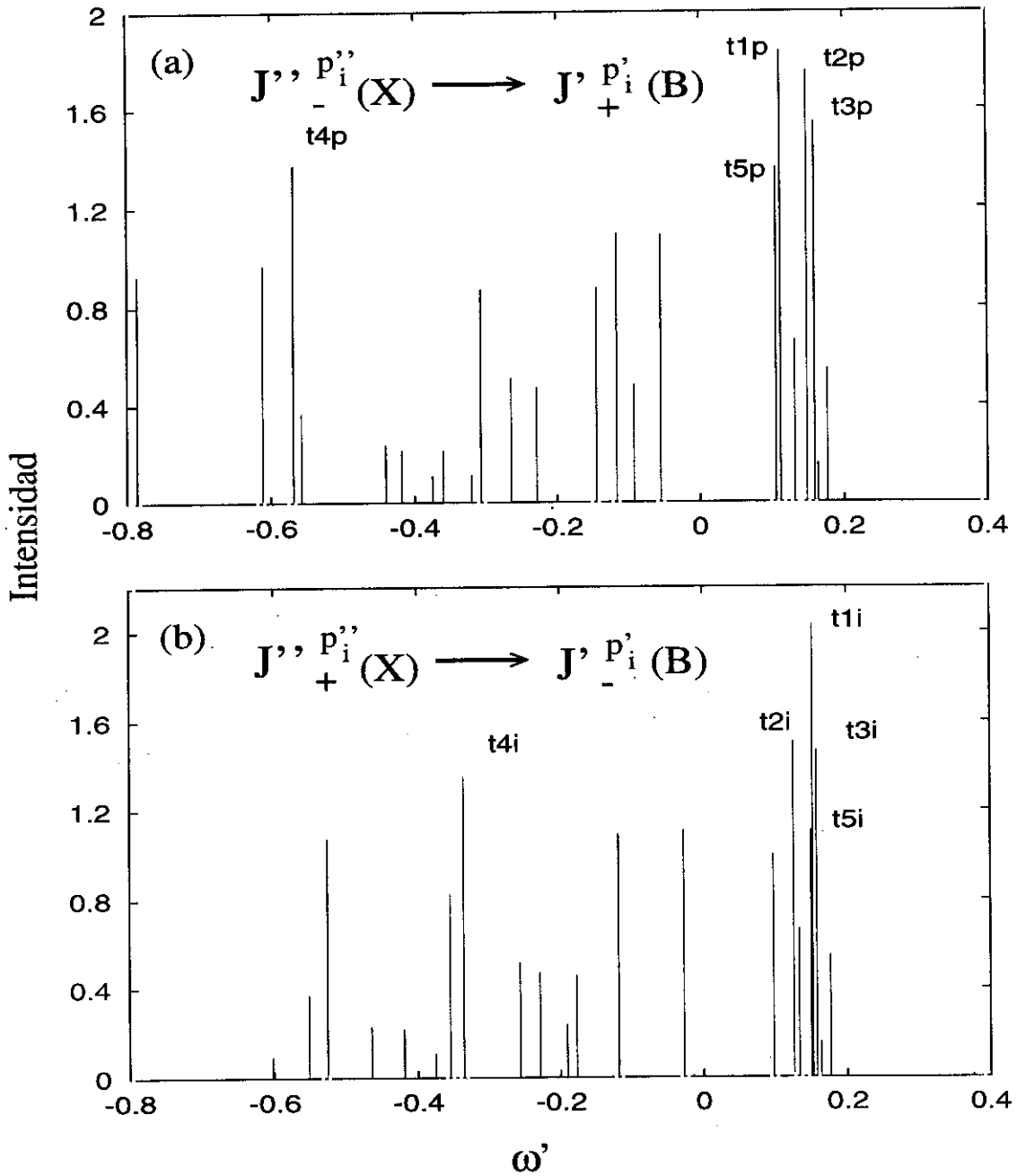


Figura VII.2: *Líneas e intensidades de las transiciones rotacionales para* $v' = 10$ *según la simulación del rotor rígido. En el panel (a) las transiciones pares y en (b) las impares. Las frecuencias están medidas en* cm^{-1}.

impares), mientras que en el panel (b) se han mostrado aquellas otras en las que los estados finales son de p'_j par. En lo que sigue denominaremos a las primeras impares y a las últimas pares. Como abcisas de ambos diagramas se utilizan las frecuencias (o energías en cm^{-1}) ω' de cada una de las transiciones. El valor de las intensidades está afectada convenientemente por el factor de Boltzmann del promedio térmico, considerando una temperatura rotacional de 1.6 K, de acuerdo con las condiciones esperimentales [106]. Se han destacado en la figura, para cada paridad, las cinco transiciones más intensas y en la tabla (VII.1) aparecen señalados los valores de los momentos angulares J involucrados en las transiciones. Por tanto, una vez identificadas las transiciones más relevantes a partir del modelo de rotor rígido, se realizaron los cálculos completos 3D correspondientes, de forma totalmente análoga a cómo se ha descrito en capítulos anteriores para la transición $1^-_- \rightarrow 0^+_+$. La validez de la aproximación de rotor rígido en el caso del $HeBr_2$, al menos para niveles vibracionales bajos, se pone de manifiesto en la figura (VII.3). En la misma, se comparan los perfiles de línea de las secciones eficaces de excitación para $v' = 10$ obtenidos mediante cálculos 3D y las líneas correspondientes predichas mediante la simulación.

Como se puede apreciar de la figura, tanto las intensidades relativas como las posiciones estimadas mediante ambos procedimientos se comparan extremadamente bien entre sí. De hecho, las diferencias encontradas en el caso de las energías (o frecuencias) de las transiciones consideradas son siempre inferiores a la centésima de cm^{-1}. Los valores de las frecuencias utilizadas como abcisas en la figura corresponden a las ω de la expresión (VII.7).

El buen acuerdo encontrado en el ejemplo del nivel $v' = 10$ con lo obtenido al considerar al $HeBr_2$ como un trompo asimétrico rígido, en lo que a su rotación se refiere, no debería resultar tan sorprendente: O. Roncero *et al* en su estudio del complejo ArI_2 [40], encontraron que los niveles de energía discretos para el nivel $v = 21$ coincidían casi exactamente con los niveles rotacionales que el compuesto tendría en el caso de ser un rotor rígido asimétrico.

A pesar de todo ello, es de esperar que la situación sea distinta para niveles vibracionales altos ($v' \geq 38$), para los que se encuentra, como se podrá comprobar más adelante, transiciones con perfiles de línea de formas enormemente complicadas. Es lógico pues, que en semejantes condiciones, el modelo de rotor rígido pueda fallar. Sin embargo, la descripción cualitativa de

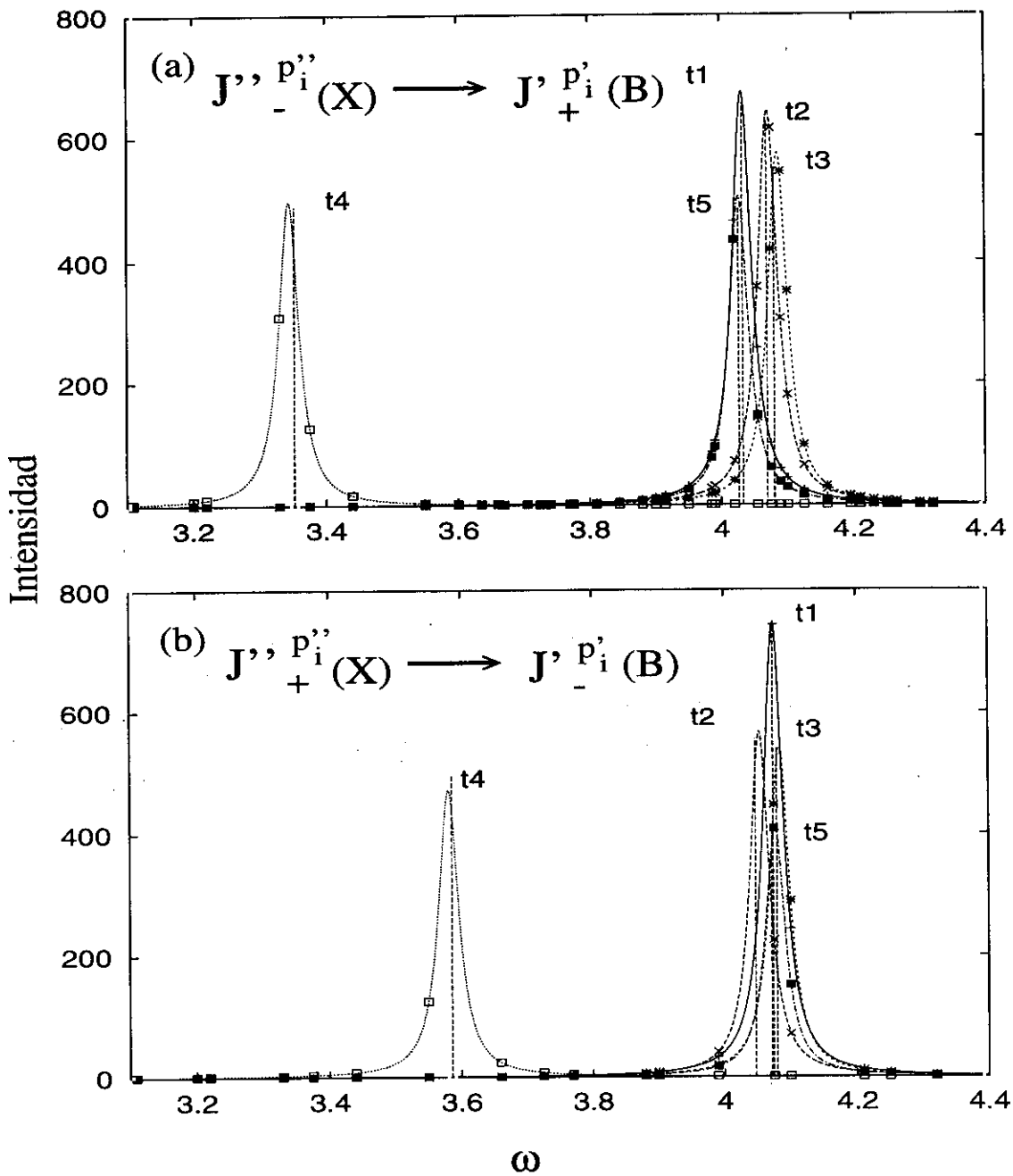


Figura VII.3: *Comparación entre las predicciones del modelo de rotor rígido para las cinco transiciones más intensas (a) pares e (b) impares del nivel* $v' = 10$ *con los resultados obtenidos mediante cálculos 3D (en líneas y puntos). Las abcisas son las frecuencias* ω *de la expresión (VII.7) en* cm^{-1}.

las intensidades relativas sigue siendo buena, por lo que se creyó conveniente seguir utilizándolo como herramienta para discriminar las transiciones más intensas, incluso en el caso de excitaciones vibracionales altos.

En la tabla (VII.2) se indican las transiciones escogidas para el cálculo correspondiente a los niveles que van desde el 39 hasta el 48.

t	$J''^{p''_i}_{p''_j}(X) \rightarrow J'^{p'_i}_{p'_j}(B)$	t	$J''^{p''_i}_{p''_j}(X) \rightarrow J'^{p'_i}_{p'_j}(B)$
1	$0^+_+ \rightarrow 1^-_-$	13	$2^-_+ \rightarrow 3^+_-$
2	$1^+_- \rightarrow 1^-_+$	14	$2^-_- \rightarrow 2^+_+$
3	$1^+_- \rightarrow 2^-_+$	15	$3^+_- \rightarrow 2^-_+$
4	$1^-_+ \rightarrow 1^+_-$	16	$3^+_- \rightarrow 4^-_+$
5	$1^-_+ \rightarrow 2^+_-$	17	$3^-_+ \rightarrow 2^+_-$
6	$1^-_- \rightarrow 0^+_+$	18	$3^-_+ \rightarrow 4^+_-$
7	$1^-_- \rightarrow 2^+_+$	19	$3^-_- \rightarrow 2^+_+$
8	$2^+_+ \rightarrow 1^-_-$	20	$3^-_- \rightarrow 4^+_+$
9	$2^+_+ \rightarrow 3^-_-$	21	$4^+_+ \rightarrow 5^-_-$
10	$2^+_- \rightarrow 2^-_+$	22	$4^+_- \rightarrow 3^-_+$
11	$2^+_- \rightarrow 3^-_+$	23	$4^+_- \rightarrow 5^-_+$
12	$2^+_- \rightarrow 1^-_+$	24	$4^-_+ \rightarrow 5^+_-$

Tabla VII.2: *Transiciones rotacionales utilizadas en los cálculos para* $v' \geq 38$.

VII.3 Perfiles de línea

Una vez seleccionadas las transiciones rotacionales más relevantes, y a partir de (VII.5), se puede obtener el perfil de línea de la sección eficaz de absorción promediada. En la figura (VII.4) se presentan las secciones correspondientes a los canales $\Delta v = -1$ y -2 en función de la energía de excitación para los niveles $v' = 41 - 46$. Como se aprecia en la misma, el cierre del canal $\Delta v = -1$ queda perfectamente reflejado en la secuencia de niveles mostrados.

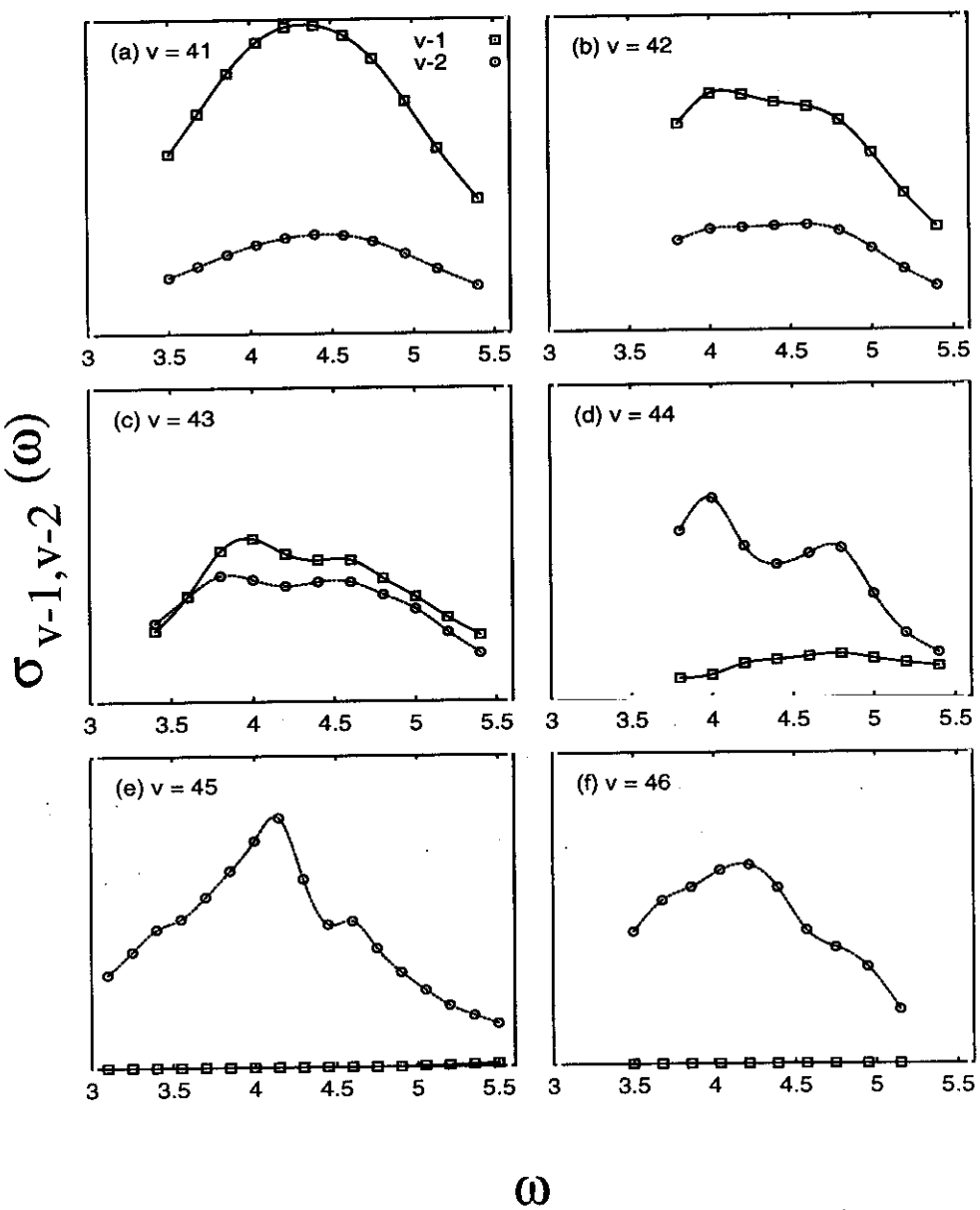


Figura VII.4: *Secciones eficaces promediadas térmicamente para excitaciones a niveles* $v' = 41 - 46$, *por los canales* $\Delta v = -1$ *y* $\Delta v = -2$ *con cuadrados unidos por línea sólida y círculos unidos por línea discontinua respectivamente. La frecuencia (o energía medida en* cm^{-1}*) de las abcisas está medida con respecto a la transición* $(X, v'' = 0) \rightarrow (B, v')$ *del* Br_2.

Mientras que para el nivel $v' = 41$ la intensidad del canal $\Delta v = -1$ es más del doble de la correspondiente a $\Delta v = -2$, en $v' = 43$ (en el panel (c)) ambos canales parecen tener ya una magnitud similar. En $v' = 44$, la sección eficaz del canal $\Delta v = -1$, $\sigma_{v-1}(\omega)$, ya por debajo de $\sigma_{v-2}(\omega)$, tiene valores prácticamente nulos en casi toda la región de frecuencias estudiado. Precisamente se tiene, en este nivel, un máximo de la sección eficaz de la disociación según el canal $\Delta v = -2$ allí donde $\Delta v = -1$ comienza a cerrarse, esto es a unos 4 cm^{-1}. Para $v' = 44$, por tanto, la fragmentación via el canal $\Delta v = -1$ puede ocurrir sólo en la región hacia el azul de la banda de excitación (ver el perfil de la $\sigma_{v-1}(\omega)$ correspondiente en la figura (VII.4(d))), en perfecto acuerdo con lo encontrado en el experimento [43]. También coinciden teoría y experimento a la hora de constatar que el canal $\Delta v = -1$ está completamente cerrado para el nivel $v' = 45$.

Por otro lado, en la tabla (VII.3) se resumen las posiciones, en frecuencias, de los máximos de los perfiles de las secciones eficaces $\sigma_{v-1,v-2}(\omega)$ de la figura (VII.4) y las correspondientes semianchuras $\Gamma/2$.

	ω_{max}		$\Gamma/2$	
v'	$\Delta v = -1$	$\Delta v = -2$	$\Delta v = -1$	$\Delta v = -2$
41	4.33	4.45	0.97	0.91
42	4.07	4.56	1.22	0.72
43	3.96	3.85	1.27	1.40
44		3.98		1.04
45		4.13		0.59
46		4.17		0.76

Tabla VII.3: *Frecuencias y semianchuras, en cm^{-1}, correspondientes a los máximos de los perfiles de la figura (VII.4) de las secciones eficaces de excitación $\Delta v = -1, -2$.*

Finalmente, en la figura (VII.5) se presenta el perfil de la sección eficaz $\sigma_{v-2}(\omega)$ para $v' = 45$ promediada térmicamente, en línea sólida, junto con los perfiles correspondientes a transiciones

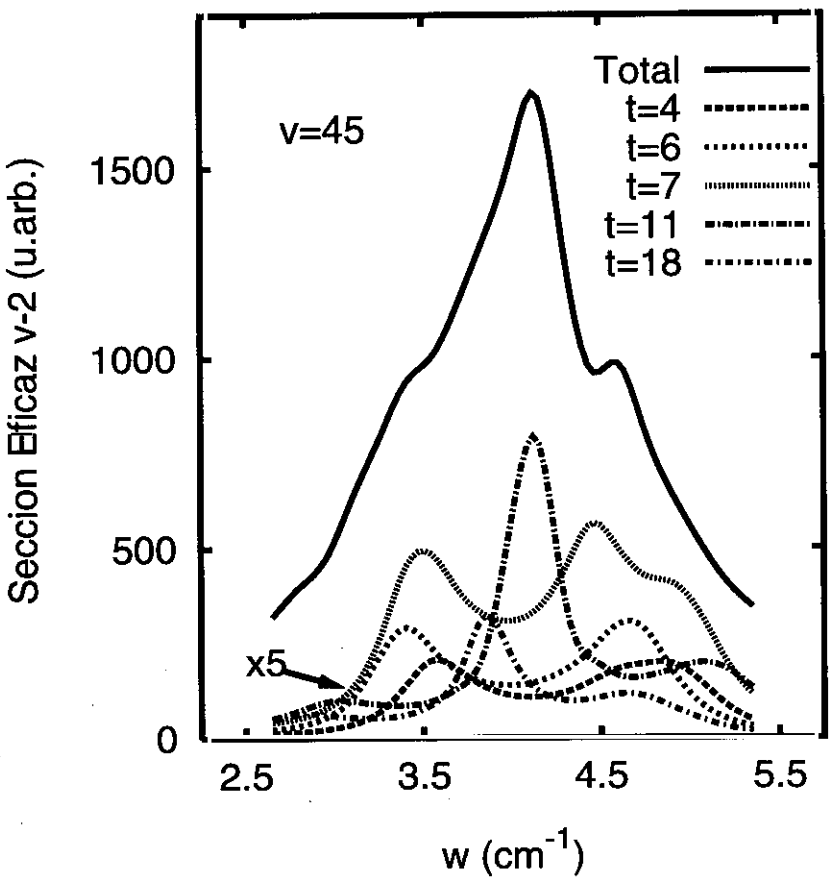


Figura VII.5: *Sección eficaz de excitación al nivel* $v' = 45$ *en el canal* $\Delta v = -2$ *(en línea sólida) junto con los perfiles correspondientes a algunas de las transiciones rotacionales más relevantes. Estas últimas afectadas por el factor térmico de Boltzmann y multiplicadas por 5.*

rotacionales particulares. Para facilitar su distinción se han seleccionado sólo alguna de estas transiciones relevantes y se las ha aumentado en un factor 5. La leyenda permite identificarlas de la tabla (VII.2). Como ya se adelantaba antes, los perfiles de alguna de ellas presentan dos (e incluso tres) picos de intensidades similares. Este tipo de estructuras de varios máximos en las secciones eficaces pueden ser el resultado de procesos de acoplamiento tipo RIV entre uno o más estados intermedios del continuo *umbral* $v - 1$ con el estado *brillante* del $v' = 45$. Como la

forma de los perfiles es diferente para cada transición, los detalles del mecanismo RIV dependen claramente del momento angular total y la paridad en el nivel v'. Todo ello es consistente con un formalismo de RIV en límite difuso. Sin embargo, al promediar para obtener las secciones eficaces se obtiene un espectro de excitación con mucha menos estructura, indicando que las señales de la RIV se han mitigado considerablemente.

VII.4 Distribuciones rotacionales

Una vez obtenidas las secciones eficaces de excitación, se calcularon, para cada nivel v', las distribuciones rotacionales producto, (ver expresión (VII.6)), a la frecuencia ω_{max} correspondiente al máximo de dichos espectros de excitación simulados. Para posibilitar su posterior comparación con las experimentales [106], las distribuciones teóricas con canales rotacionales j''_f pares se normalizaron por separado de las impares.

En la figura (VII.6) se muestran las distribuciones producto experimentales y calculadas de PV, para el canal $\Delta v = -1$, para los niveles excitados del $HeBr_2$ $v' = 10, 39 - 43$. Las barras de error de los resultados experimentales son las desviaciones estándar estimadas tras varias medidas (de 3 a 6 dependiendo de los niveles).

Cabe destacar el buen acuerdo encontrado entre las distribuciones del nivel $v' = 10$ (que aparece en el recuadro (a)). Por otro lado, la probabilidad tan baja encontrada para $j''_f \geq 10$ confirma la naturaleza $V \rightarrow T$ del proceso de fragmentación [42]. Es de esperar que las posibles colisiones del Br_2 con un átomo tan pequeño como el He no se traduzcan en grandes excitaciones rotacionales.

Las distribuciones experimentales $\Delta v = -1$ para los niveles $v' = 39 - 43$ (en los recuadros (b)-(f)) son similares a las de $v' = 10$: aparecen picadas en j''_f =2 y 3, para disminuir considerablemente alrededor de j''_f =11 y 12. Esta constancia de las distribuciones rotacionales a pesar del aumento de v' (y la consiguiente disminución de la energía cinética total producto) es un rasgo común en la dinámica de PV de los sistemas gas noble-dihalógeno [54, 105]. Coincide además, por lo general, con procesos de fragmentación consistentes en un acoplamiento directo entre un estado de vdW cuasiligado (que no depende demasiado de que v' se trate) y estados

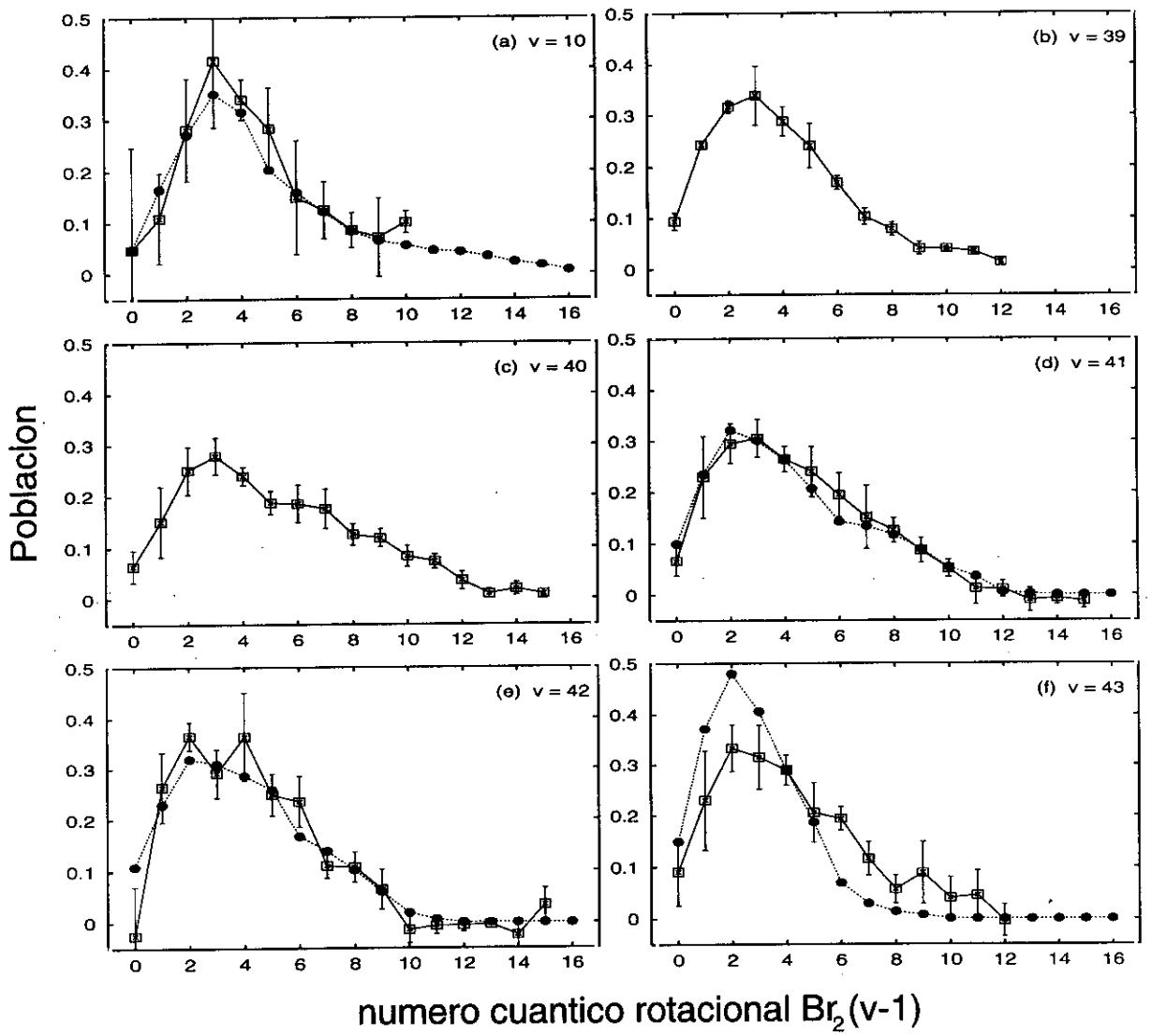


Figura VII.6: *Distribuciones rotacionales producto del Br_2 para PV del $HeBr_2$ por el canal $\Delta v = -1$ desde niveles $v' = 10, 39-43$. Distribuciones experimentales en cuadrados unidos por línea sólida y las calculadas en círculos unidos por línea de puntos.*

del continuo de $v'-1$. Por otro lado, en cálculos de trayectorias cuasiclásicas recientes para el $NeBr_2$ [107], se ha demostrado que, cuando la energía disponible no es demasiado grande ($< 100cm^{-1}$) el grado de excitación rotacional no depende de ésta, en consonancia con la independencia en la forma de las distribuciones rotacionales con el v' de la que hablamos. Aunque las anchuras de estas distribuciones apenas varía con la excitación v', sí se observa que las correspondientes a los niveles vibracionales más altos son algo más extensas que las del $v'=10$. El cálculo reproduce este efecto muy bien, lográndose también un muy buen acuerdo para $v'=41,42$. Debe entenderse por ello que la SEP empleada resulta válida para describir este régimen de fragmentación via acoplamiento directo que tiene lugar en el estado B. La comparación entre teoría y experimento deja de ser tan buena, sin embargo, para $v'=43$ (ver figura (VII.6(f)). Es precisamente éste el último nivel antes del cierre del canal de disociación $\Delta v=-1$ provocado por la anarmonicidad de la interacción Br-Br. La dinámica en esta región de energía es muy sensible a los detalles del potencial debido a que la energía exacta a la que se produce dicho cierre determinará qué estados producto son o no accesibles. De igual forma, la dinámica a la que están sujetos los estados próximos a este umbral vendrá fuertemente condicionada por la naturaleza del potencial.

Respecto a la cuestión de qué canales rotacionales $(B, v''_f=v'_f-1, j''_f)$ del diátomo Br_2 son o no accesibles a los estados finales $J^{\prime p'_i}_{p'_j}(B)$ de las transiciones de la tabla (VII.2) de acuerdo con la SEP utilizada, se muestra en la figura (VII.7) el estudio realizado para $v'=43$ con $\omega=3.96$ cm^{-1}. En dicha figura aparecen las secciones eficaces de excitación totales correspondientes a las transiciones pares (en (a)) e impares (en (b)), con los niveles rotacionales del diátomo a la derecha de cada diagrama. Las energías en las ordenadas están medidas en cm^{-1} respecto del nivel (B, v''_f). Se ha marcado además, con un cuadrado en cada perfil, la posición en la que se detecta cada estado rotacional para la frecuencia a la que se calculó la distribución rotacional. A dicha frecuencia se observa que para el $v'=43$, el canal $j''_f=8$ a través de $\Delta v=-1$, está abierto para todas las transiciones rotacionales consideradas (las de la tabla (VII.2)). Sin embargo, los canales que van desde j''_f =9 hasta 12, sólo lo están para algunas de ellas. Así por ejemplo, los estados finales $J^{\prime p'_i}_{p'_j}(B, v'=43)$ a los que se excita el complejo triatómico en las transiciones t_2, t_3, t_6, t_7, t_{10}, t_{11} y t_{12} ($1^-_+, 2^-_+, 0^+_+, 2^+_+, 2^-_+, 3^-_+$ y 1^-_+ respectivamente) tienen

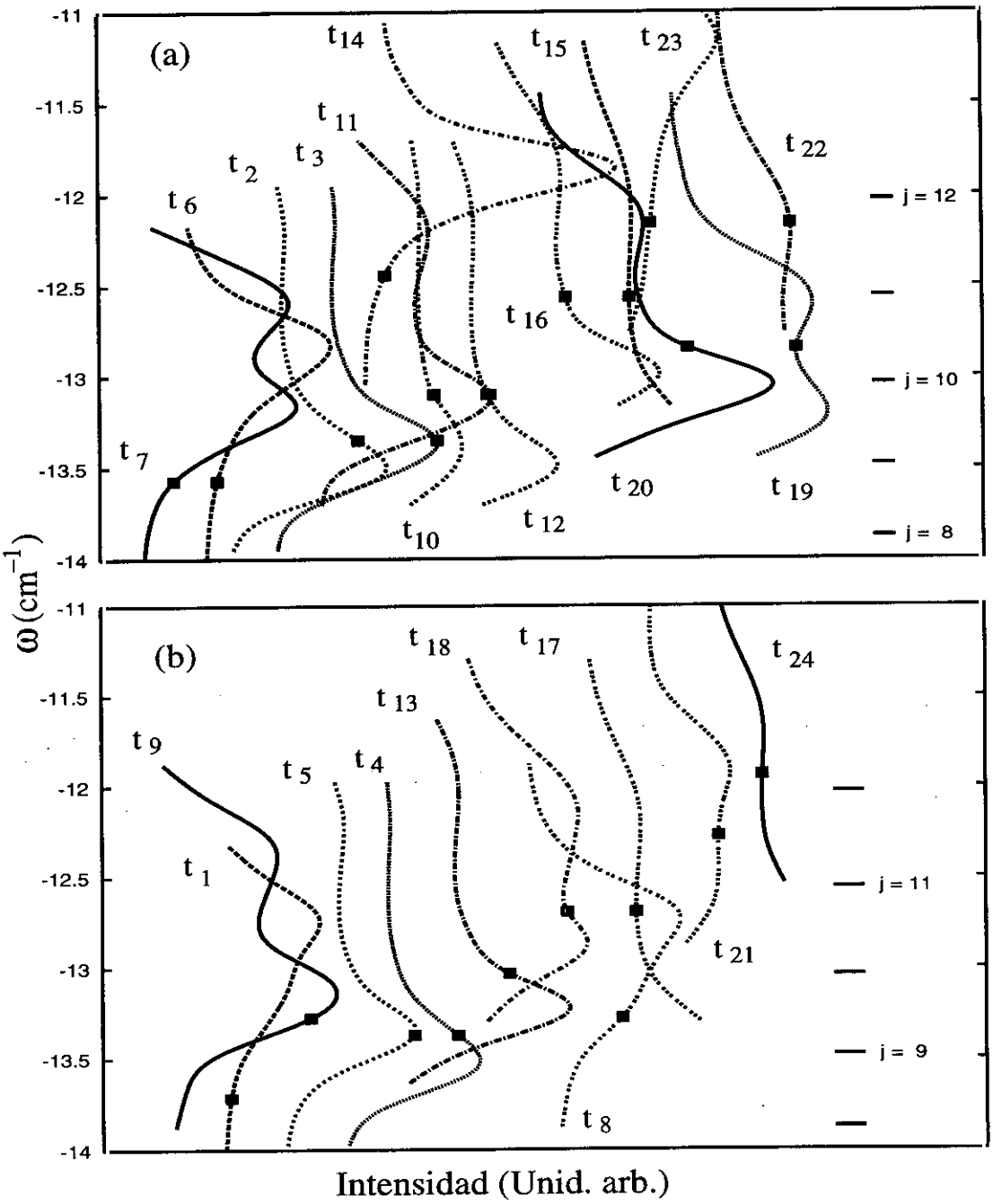


Figura VII.7: *Secciones eficaces de excitación individuales correspondientes a las transiciones t_i de la tabla(VII.2) pares, en recuadro (a), e impares en (b) del nivel $v' = 43$. Con un cuadrado se indica la posición que se detecta en cada perfil a la frecuencia con la que se calcula la distribución rotacional. A la derecha, los niveles rotacionales del $Br_2(v = 42)$.*

cerrada la salida por el canal $Br_2(B, v''_f = 42, j''_f = 10)$, que pierde por tanto la posibilidad de recibir parte del 36.6 % con el que contribuyen las anteriores transiciones a la distribución total $\mathcal{P}^t_{j''_f v''_f}$ de la expresión (VII.6)). Por su parte, $j''_f = 12$ es ya inaccesible para todas las transiciones pares. En lo que respecta a la otra paridad, el primer canal que está completamente cerrado para las transiciones consideradas es $j''_f = 13$, aunque el inmediatamente inferior, $j''_f = 11$, sólo sería accesible para los estados alcanzados en $t_{21}(5^-)$ y $t_{24}(5^\pm)$, con una contribución conjunta de un 2.2 % a la distribución total. Por el contrario, $j''_f = 9$ sólo permanece cerrado para la transición t_1.

Continuando con la comparación de distribuciones para el nivel $v' = 43$, hay que señalar que la distribución teórica alcanza valores despreciables para niveles j''_f menores que la experimental, indicando que algunos de los niveles rotacionales que deberían estar abiertos están sin embargo cerrados en el cálculo teórico. Esto podría ser debido a que el verdadero potencial tiene una atracción He-Br_2 de vdW ligeramente menos profunda en este nivel vibracional, pero se entraría entonces en contradicción con el hecho de que el corrimiento espectral encontrado experimentalmente sea menor en esta región de niveles que el calculado de forma teórica. En cualquier caso, lo que sí es cierto es que el hecho de que un canal j''_f esté energéticamente abierto para un determinado estado del triátomo no implica que la fragmentación tenga lugar necesariamente a través de dicha via, como comprobaremos a continuación. Se observa a su vez en la mencionada distribución rotacional, una disminución, aunque no violenta, de la población en la región j''_f =5 y 6. Por encima de j''_f =7, las poblaciones calculadas son muy pequeñas a pesar de que, como ya se ha indicado antes, algunos canales rotacionales productos permanecen abiertos (al menos para ciertas transiciones) hasta j''_f =12. A este respecto, es interesante comprobar cuáles son los canales rotacionales más comúnmente 'utilizados' por el complejo triatómico al fragmentarse. Para ello es necesario observar las distintas distribuciones rotacionales producto resultantes de cada transición. Los resultados de dicho estudio se muestran en la tabla (VII.4), donde se indica cuál es el canal rotacional producto más poblado, $j''_{f,max}$, para cada transición t_i. En aquellos casos en los que existe máximo secundario o algún tipo de competencia con otro j''_f en la distribución producto, se ha especificado éste entre paréntesis. Se indica además, en la cuarta columna, el canal j''_f que está cerrado para dicha transición.

t	$J'^{p'_i}_{p'_j}(B)$	$j''_{f,max}$	$j''_{f,cierre}$	t	$J'^{p'_i}_{p'_j}(B)$	$j''_{f,max}$	$j''_{f,cierre}$
1	1^-_-	1,(3)	9	12	1^-_+	0,2	10
4	1^+_-	1	11	7	2^-_+	2	10
8	1^-_-	1,(3)	11	3	2^-_+	2	10
5	2^+_-	1,3,(7)	11	14	2^+_+	(6,4,2)	12
17	2^+_-	1,3	11	10	2^-_+	2,(4)	10
9	3^-_-	3	11	15	2^-_+	2	12
13	3^+_-	3	11	19	2^+_+	2	12
18	4^+_-	3,(1,5)	11	11	3^-_+	2,4,(8)	10
21	5^-_-	5	13	22	3^-_+	2,4,(0)	12
24	5^+_-	5	13	16	4^-_+	4	12
6	0^+_+	0,2	10	20	4^+_+	4,(2,6)	12
2	1^-_+	0,2	10	23	5^-_+	4	12

Tabla VII.4: *Transiciones rotacionales de la tabla (VII.2) con el estado* $J'^{p'_i}_{p'_j}(B)$ *correspondiente.* $j''_{f,max}$ *es el valor del canal rotacional producto con mayor población. Entre paréntesis el valor de algún* j''_f *de población comparable o máximo secundario.* $j''_{f,cierre}$ *es el primer canal cerrado para la fragmentación.*

A la vista de los resultados mostrados en la tabla, se observa que la fragmentación parece producirse preferentemente de forma que, o bien el j''_f producto coincide con el $J'^{p'_i}_{p'_j}(B)$ de partida del $HeBr_2$, o es muy próximo. Se podría decir que el proceso tiene lugar de modo que el momento angular orbital **l** siempre adopta los valores más pequeños posibles (0 ó 1), verificándose una especie de (cuasi)conservación del momento angular rotacional. Por otro lado se encuentra, en todos los casos, que nunca el canal rotacional j''_f más cercano en energías al correspondiente $J'^{p'_i}_{p'_j}(B)$, resulta ser el más poblado. Prueba de esto es que el primer canal rotacional abierto disponible (que sería el inmediatamente inferior, en cada paridad, al que en la tabla se ha denominado $j''_{f,cierre}$) es muy diferente de áquel que resulta con una población mayor. El resultado de la ruptura del complejo no parece producir por tanto fragmentos diatómicos con gran excitación rotacional. Únicamente en casos con valores altos de J' (transiciones 21 y 24 en

el caso impar con J'=5 y 15,16 y 20 en el par, donde J'=4) proporcionan distribuciones picadas en canales j''_f elevados (5 para las primeras y 4 para las últimas respectivamente). Esto vendría a confirmar, una vez más, el carácter $V \rightarrow T$ de la PV encontrado para niveles vibracionales bajos. Así, la excitación rotacional a los canales abiertos más altos no es un proceso probable. La existencia de una barrera centrífuga mayor que la energía cinética relativa de los fragmentos He y $Br_2(j''_f)$ (que de hecho es bastante pequeña para estos canales) podría ser la causa de tan baja probabilidad de disociación via estos canales. Por su parte la distribución experimental se extiende hasta j''_f =11, con probabilidades no despreciables y presentando un aspecto muy similar al de los niveles v' =41 y 42. Muy probablemente la distribución teórica hubiese sido más parecida a la experimental de haber sido calculada a frecuencias de excitación más altas, para las que más canales rotacionales producto hubiesen estado abiertos.

Las distribuciones rotacionales producto para el canal de fragmentación $\Delta v = -2$ y para excitaciones a los niveles $v' = 40-48$ se muestran en la figura (VII.8). Adviértase que no se han incluído las distribuciones experimentales ni del v' =46 ni v' =47, ya que los espectros producto del Br_2 se encontraban solapados con transiciones sin asignar (probablemente debidos a otros isótopos del bromo) que imposibilitaron la obtención de las correspondientes distribuciones [106]. Los resultados del experimento para el resto de niveles muestran que las distribuciones rotacionales cambian cuando se cierra el canal $\Delta v = -1$. Hasta $v' < 44$, con dicho canal todavía abierto, todas las distribuciones $\Delta v = -2$ son muy similares entre sí e incluso a las de $\Delta v = -1$. Están picadas alrededor de $j''_f = 2$ y se extienden hasta $j''_f = 12$. Esta similitud, independientemente del v', y tal como se comentó en el caso de las distribuciones $\Delta v = -1$, es propia de un régimen de disociación en el que hay acoplamiento directo entre el estado cuasiligado de vdW del nivel v' con los continuos disociativos de $v'-1$ y $v'-2$. Sin embargo, cuando se trata de $v' \geq 44$, donde el canal $\Delta v = -1$ ya se ha cerrado, las distribuciones se hacen más anchas con máximos en estados rotacionales mayores ($j''_f = 4, 5$). Estos cambios en las distribuciones $\Delta v' = -2$ indican que el esquema de acoplamiento puede estar cambiando con el cierre de canal de fragmentación $\Delta v = -1$. Las distribuciones calculadas teóricamente se comparan muy bien a las medidas en el experimento para los niveles $v' = 41, 42$ y 45, esto es, antes y (justo) después del mencionado cierre. La comparación no es tan buena para v' =43

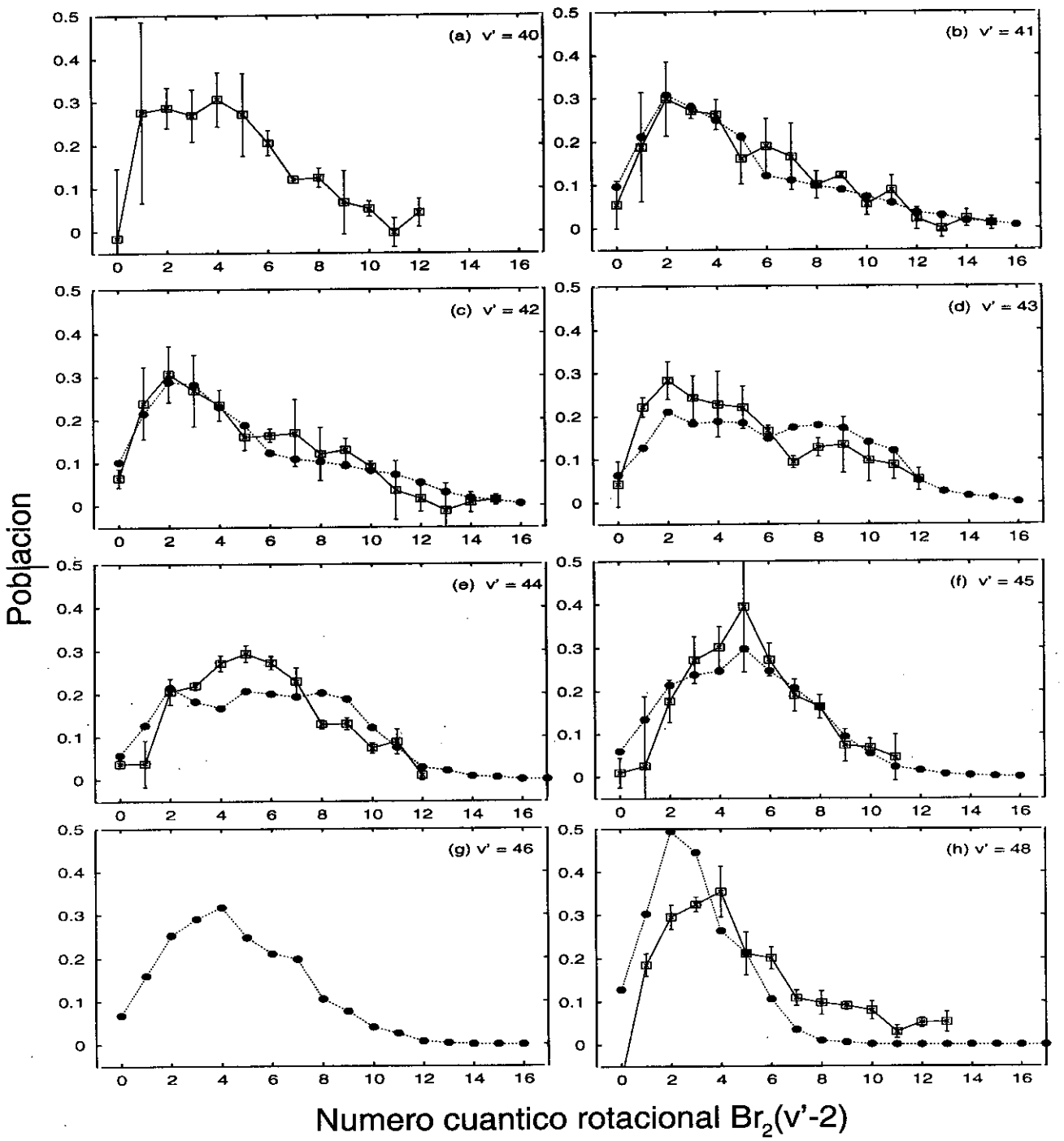


Figura VII.8: *Igual que en la figura (VII.6) para los niveles* $v' = 40 - 46, 48$ *y canal* $\Delta v = -2$.

y 44, empeorando para el nivel $v' = 48$. Así como en el posible origen de las discrepancias entre teoría y experimento encontradas en las distribuciones $\Delta v = -1$, cabe hablar de la necesidad de una determinación precisa de la energía del umbral que supone el cierre de dicho canal, éste no es el caso para las distribuciones $\Delta v = -2$; habría que hablar ahora mas bien de una extremada complejidad en la dinámica de la región en las que aparecen los desacuerdos. Lo que desde luego resulta revelador es que sea precisamente en $v' = 43$ (para las distribuciones $\mathcal{P}_{j''_f,v''_f-1}$) y $v' = 48$ (para las $\mathcal{P}_{j''_f,v''_f-2}$) donde peor sea la comparación teoría-experimento, tratándose de los niveles vibracionales previos al cierre de los canales de disociación $\Delta v = -1$ y $\Delta v = -2$ respectivamente. Así como para la SEP aquí empleada el primero se cierra, como muy bien sabemos, para $v' = 44$, para $v' = 49$ el canal $\Delta v = -2$ está cerrado, siendo necesaria la pérdida de tres cuantos vibracionales para que el compuesto se fragmente (salvo en la región hacia el azul de la banda de excitación).

Para $v' = 48$ además, $j''_f = 10$ es el canal rotacional más alto al que tienen energéticamente acceso los estados rotacionales del triátomo en el estado electrónico B; de todas formas, al igual que como ocurre para $v' = 43$, la poca energía cinética producto de los canales rotacionales más altos convierte a la fragmentación a través de dichas vias en un proceso poco probable. La distribución rotacional experimental se extiende a canales j''_f mayores de lo que indica el cálculo, pudiéndose deber esto a que el nivel de vdW del $v' = 48$ no fuese tan profundo como se obtiene en la teoría, con lo que la energía disponible sería mayor. Es de destacar, por otro lado, la gran similitud que existe entre la distribución experimental del $v' = 48$ y la calculada para el $v' = 46$ (en el recuadro (g)). A la vista de la primera, y teniendo presente que los cálculos para el segundo de estos niveles así lo sugieren, pudiera ser que un posible proceso de RIV estuviese regulando la fragmentación desde una excitación inicial a $v' = 48$.

Como se comentaba a la hora de describir la distribución calculada para $v' = 43$ por el canal $\Delta v = -1$, en el caso de haber elegido una frecuencia mayor para obtener las distribuciones rotacionales, el acuerdo con el experimento en este nivel hubiese sido mejor. De hecho, se comprobó que para la frecuencia del máximo secundario de la sección eficaz de excitación total $\sigma_{v'=43}(\omega)$ (ver figura (VII.4(c)), de unos 4.5 cm^{-1}, teoría y experimento proporcionan distribuciones que comparaban mucho mejor entre sí. Sin embargo, se decidió mantener el

mismo criterio de elección del máximo de frecuencias en todos los niveles. Cabe tan sólo indicar la posibilidad de que experimentalmente hubiese sido este segundo máximo el que se detectó.

A pesar de que las distribuciones rotacionales se extienden hasta casi los mismos j''_f que en el caso del $HeCl_2$ [54], no se encuentran, sin embargo los mismos rasgos de bimodalidad que aparecen para dicho complejo, o en el $NeCl_2$ [105]. Dicha estructura bimodal fue atribuída a un efecto de interferencia cuántica [98] que presumiblemente disminuye cuando la fracción diatómica es más pesada. Para el $NeBr_2$ [107], por ejemplo, tampoco se detectó bimodalidad alguna. Hay que señalar que para el caso que nos ocupa, el del $HeBr_2$, y tal como aparece reflejado en la figura (VII.9), muchas de las distribuciones rotacionales individuales correspondientes a las diferentes transiciones t_i, sí poseen ciertas trazas de bimodalidad, (ver el caso del nivel $v' = 41$ en el panel (a)), y estructuras complicadas (ver (b) y (c) para el caso de los niveles v' =44 y 45 respectivamente). Sin embargo, al efectuar el promedio térmico desaparece toda traza de estructura de las distribuciones rotacionales, lo que por otro lado permitió la buena comparación con el experimento.

Observando la figura (VII.9) además, se comprueba que la presencia de un posible fenómeno de RIV depende considerablemente de a qué nivel vibracional v' tiene lugar la excitación. Así por ejemplo, mientras que en el nivel $v' = 41$ las distribuciones son bastante suaves y están centradas en $j''_f = 2$ ó 4 (atribuyéndose dicha apariencia a un régimen de acoplamiento directo), la situación encontrada en los niveles $v' = 44, 45$ es radicalmente distinta: las distribuciones individuales se extienden a valores de j''_f mayores y presentan mucha más estructura. Este otro comportamiento se atribuye a una dinámica tipo RIV mediada por (al menos) un estado intermedio. Parece constatarse por consiguiente a partir de las distribuciones rotacionales, el paso gradual de un tipo de dinámica a otro, a medida que el v' se acerca al cierre de canal. Al respecto del régimen de RIV en el $HeBr_2$, llama la atención el enorme parecido que poseen las distribuciones rotacionales individuales $\Delta v = -2$ para estos dos últimos niveles vibracionales (en las figuras (VII.9(b-c))), con las que se obtuvieron (por el mismo canal de disociación) para sistemas como el $ArCl_2$ [35 – 38] o el ArI_2 [39, 40]. En ambos casos, la forma altamente estructurada de estas distribuciones y su fuerte dependencia con el nivel vibracional resultaron

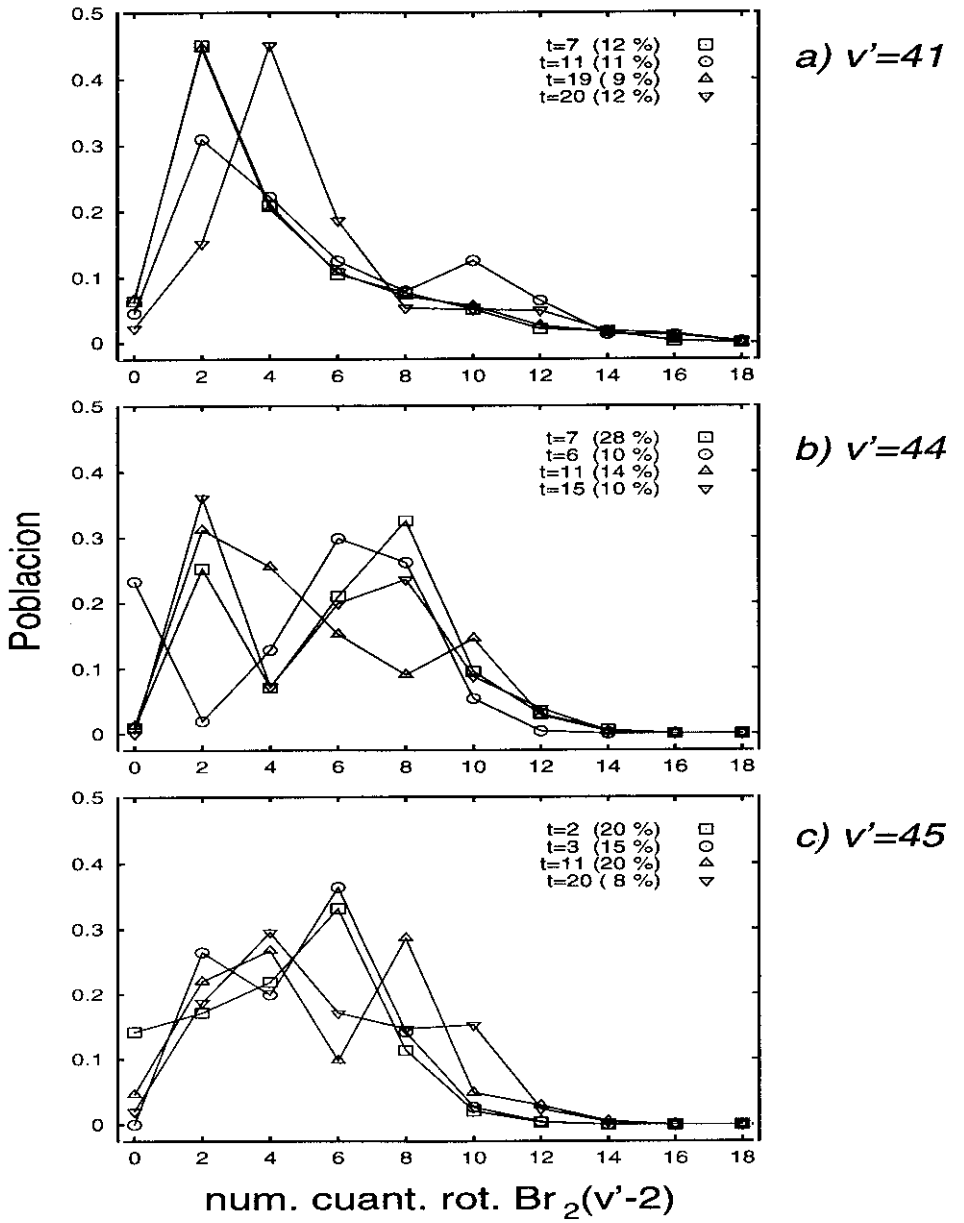


Figura VII.9: *Distribuciones rotacionales producto para la disociación via* $\Delta v = -2$ *correspondientes a algunas de las transiciones* t_i *pares de la tabla (VII.2). En la leyenda se ha incluído la contribución relativa a la distribución total de cada una de ellas.*

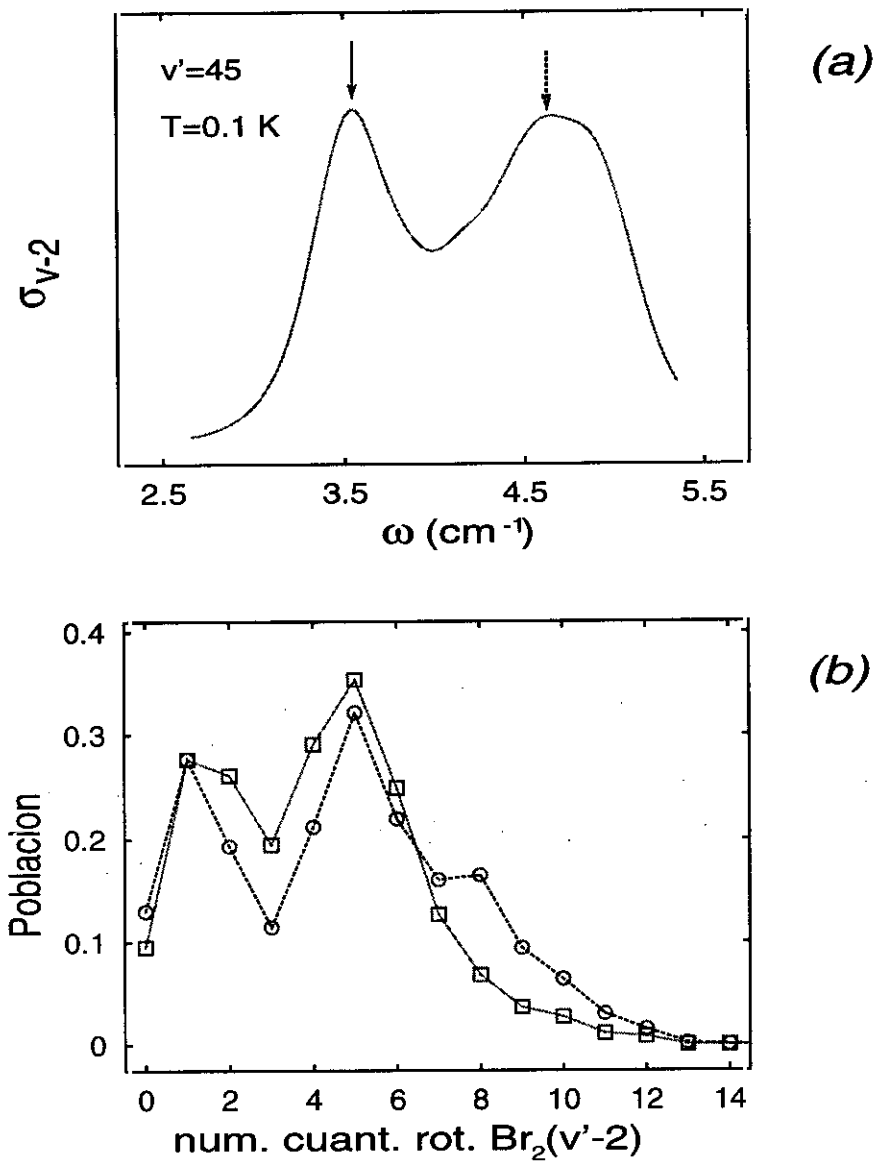


Figura VII.10: *(a) Espectro teórico de excitación* $\Delta v = -2$ *para* $v' = 45$ *asumiendo* $T = 0.1$ *K. Las frecuencias están medidas en* cm^{-1}. *(b) Distribuciones rotacionales producto* $(v' = 45, \Delta v = -2)$ *a las* ω *indicadas con flechas en (a); con cuadrados y línea continua la correspondiente a 3.5* cm^{-1} *y con círculos y línea discontinua la distribución del pico 4.7* cm^{-1}.

corresponder a una dinámica de fragmentación determinada por resonancias intermedias. Probablemente el grado de complejidad (con distintos picos) es mayor en el caso de estos otros compuestos, debido quizás a que los estados intermedios en el $HeBr_2$ impliquen menos excitación de *flexión*. Por otro lado, la expulsión del átomo de He, más ligero que el Ar, genera una excitación rotacional menor.

Una posible forma de observar el papel desempeñado por el mecanismo de RIV en la disociación del $HeBr_2$ podría ser la de tratar de conseguir una mejor selección de estado inicial, bien mediante técnicas ópticas, bien disminuyendo la temperatura rotacional inicial. Experimentalmente esto parece poder lograrse mediante mezclas de distintos isótopos de He en la expansión del haz molecular. En el plano teórico, es posible disminuir la temperatura a la que realizamos el promedio térmico de nuestros cálculos. Así por ejemplo, para $T = 0.1$ K, el perfil de línea de las sección eficaz de disociación según el canal $\Delta v = -2$ para excitaciones al nivel $v' = 45$ es el que se muestra en la parte superior de la figura (VII.10). Comparado con el perfil que se obtuvo a la temperatura $T = 1.6$ K (ver figura (VII.4) resalta lo claramente diferenciado de los dos picos existentes en el espectro. Las distribuciones rotacionales producto $\Delta v = -2$ correspondientes a cada una de las frecuencias de dichos máximos son las que se muestran en la parte inferior (VII.4b). Se puede apreciar claramente que a esta temperatura, las distribuciones presentan una estructura de la que carecía la incluída en la figura (VII.8).

VII.5 Desplazamientos espectrales y semianchuras

A partir del espectro obtenido mediante el promedio térmico es posible calcular los valores de desplazamiento espectral y las semianchuras, $\Gamma/2$, para cada excitación vibracional v'. Las frecuencias ω_{max} incluídas en la tabla (VII.3), son precisamente los desplazamientos espectrales ΔE_{azul} (entendidos estos como energías medidas en cm^{-1}) resultantes de dicho promedio térmico. En la misma tabla se indicaron cuáles eran las semianchuras de los perfiles de la figura (VII.4). Encontrar un criterio exacto para estimar estas últimas no es nada sencillo dada la asimetría de los perfiles de línea. El que finalmente se escogió consiste en medir la semianchura en el máximo de intensidad por la derecha, esto es, hacia las frecuencias/enegías

mayores. Para casos como el del $v' = 41$, la cuestión no parece tener mayor importancia, dada la forma del perfil, pero cuando éste adopta apariencias complicadas como ocurre para $v' \geq 43$, la situación cambia completamente. Es muy probable que dicha estimación no sea rigurosamente posible, salvo que tratásemos de ajustar cada pico por separado a alguna función matemática conocida. Por todo ello conviene pues advertir del carácter meramente estimativo que tienen las semianchuras que aparecen en la tabla (VII.3). Lo que sí puede decirse es que los resultados de la presente sección tienden a reducir las variaciones que encontramos al estudiar sólo la transición $1^-_- \rightarrow 0^+_+$ (ver figuras (IV.7) y (IV.9)). Recordaremos que en aquel caso encontramos una importante variación con la excitación vibracional v' (sobre todo en lo que respecta a los desplazamientos espectrales). Los resultados experimentales [43, 44] por su parte, mostraban desplazamientos que aumentaban gradualmente con el nivel vibracional hasta alcanzarse el $v' = 40$, momento en el cuál comenzaban a disminuir. La discrepancia con las mediciones del experimento, ΔE_{exp}, con los obtenidos tras promediar térmicamente las transiciones rotacionales t_i de la tabla (VII.2) sigue, sin embargo, manteniéndose. Por otro lado, las semianchuras, (con todas las precauciones necesarias tras lo que se ha comentado previamente) son mucho más grandes que las que se obtuvieron con aquella sola transición rotacional. Caen dentro del margen de los valores experimentales, pero salvo para el caso de los niveles v' =45 y 46, no existe acuerdo entre unos y otros.

Uno de los rasgos más llamativos de los resultados experimentales, en lo que a los desplazamientos espectrales se refiere, es lo elevado del valor obtenido para el nivel $v' = 44$. Como se aprecia en la figura (IV.7), es éste el máximo de todos los niveles considerados. Sin duda, el cierre de canal $\Delta v = -1$ puede tener su importancia en lo dispar del resultado. Aprovechando precisamente un posible cierre de canal rotacional producto tal y como se hizo en el caso del $NeCl_2$ [105], es posible realizar una estimación de la energía de enlace D_0^B para dicho nivel. En la figura (VII.11) se representa el esquema energético explicatorio del procedimiento seguido. Hay que advertir antes de nada, que dicha gráfica no representa de forma exacta la situación del nivel vibracional al que nos referimos (el $v' = 44$, para el que sabemos tiene lugar el cierre del canal de disociación $\Delta v = -1$) porque se ha dibujado el correspondiente estado de vdW del v' sobre el nivel $v' - 1$ del diátomo. Sin embargo, la intención es mostrar con claridad la disposición

de dicho estado respecto de los niveles rotacionales del nivel vibracional inferior. Aclarado este

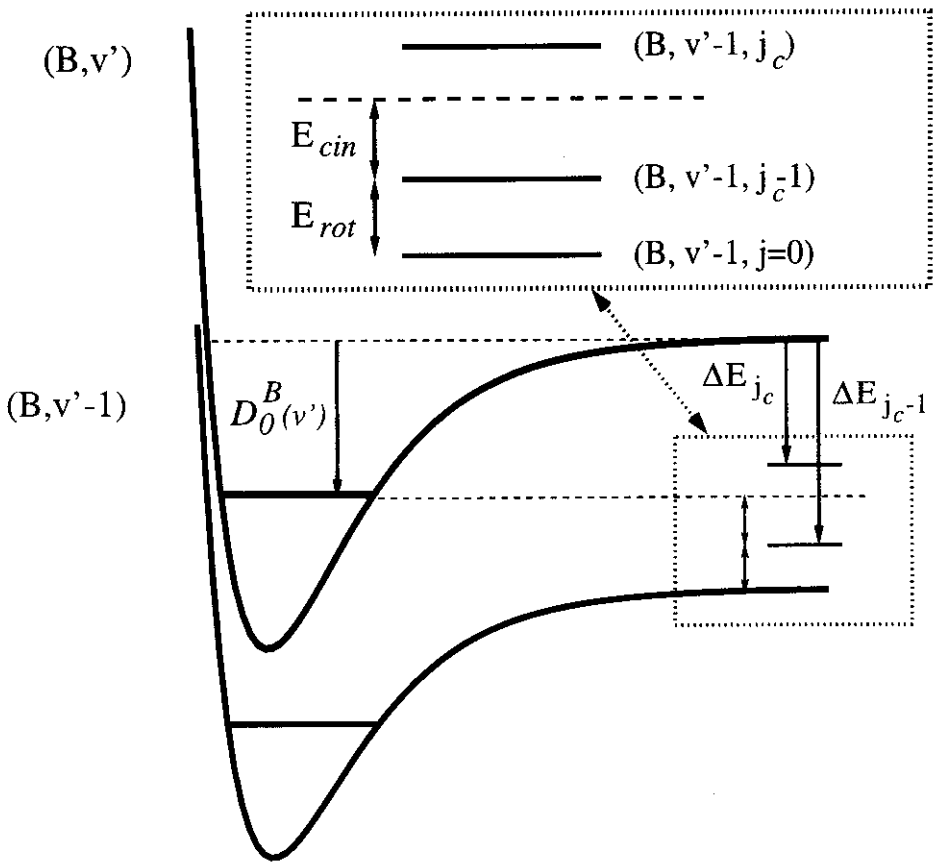


Figura VII.11: *Diagrama de energías correspondiente al cierre de un canal rotacional. Ampliada en la parte superior se muestra la disposición de los distintos niveles.*

punto, nótese cómo la fragmentación del complejo triatómico no es energéticamente posible por el canal producto $(B, v' - 1, j_c)$, al quedar éste por encima de la posición del estado de partida. Por ello el estado rotacional del diátomo más alto posible resultado de dicha disociación sólo podrá ser $(B, v' - 1, j_c - 1)$. Si el estado final del fragmento diatómico producto fuese precisamente éste, tendríamos (tal y como aparece en la ampliación de la parte superior de la figura) que el contenido energético del sistema se repartiría en una componente rotacional, E_{rot},

correspondiente al mencionado nivel $(B, v'-1, j_c-1)$, y la cinética de traslación relativa de los productos, E_{cin}, hasta completar la energía inicial de la que disponía el triátomo al comienzo del proceso. Se observa claramente entonces que la energía $D_0^B(v')$ a determinar queda 'acotada' entre las de los niveles rotacionales señalados antes, esto es, $\Delta E_{j_c} \geq D_0^B(v') \geq \Delta E_{j_c-1}$. Por otro lado, el valor de las energías rotacionales de estos niveles, que en la gráfica aparecen medidas respecto del propio nivel v', pueden determinarse como $\Delta E_j = \Delta E_{v'-1,v'} + B_{v'-1} j(j+1)$, donde $\Delta E_{v'-1,v'} = E_{Br_2}(v'-1) - E_{Br_2}(v')$ es la diferencia entre los niveles vibracionales consecutivos con signo negativo, y $B_{v'-1} j''_f(j''_f+1)$ es la energía rotacional respecto del nivel $v'-1$ diatómico, siendo $B_{v'-1}$ la constante rotacional definida en (III.32). En este último término no se han incluído contribuciones del tipo $-D_{v'}^{rot} j^2(j+1)^2$, por comprobarse que para estos niveles vibracionales, son despreciables.

j''_f	$\mathcal{P}_{j''_f}$	$\Delta E_{j''_f}$
0	0.13	-13.54
1	0.31	-13.50
2	0.49	-13.41
3	0.31	-13.29
4	0.37	-13.12
5	0.37	-12.92
6	0.01	-12.67
7	0.00	-12.34

Tabla VII.5: *Distribución rotacional* $\Delta v = -1$ *para excitaciones a* $v' = 44$ *a una frecuencia de 4.0* cm^{-1}. *Se indica también la energía* $\Delta E_{j''_f}$ *de cada canal rotacional* $(43, j''_f)$, *en* cm^{-1}, *medidas desde el nivel* $v' = 43$ *del* Br_2.

Una vez que se tienen pues las expresiones para acotar el posible valor de $D_0^B(v')$, resta comprobar que dicho cierre del canal rotacional tiene efectivamente lugar. Ninguna de las distribuciones rotacionales $\Delta v = -1$ presentadas antes en la figura (VII.6) parecen mostrar comportamiento típico de una situción tal. Únicamente se constató el cambio cualitativo en la

forma de la distribución teórica al alcanzarse $v' = 43$ respecto a las obtenidas para los anteriores niveles vibracionales. Pero en cualquier caso, nada hay en la distribución de dicho v' que nos lleve a pensar en que algún nivel rotacional $(v' - 1, j''_f)$ se esté cerrando. Muy distinta es en cambio, la situación para el $v' = 44$. En la tabla (VII.5) se muestra la distribución rotacional producto $\Delta v = -1$ precedida por una excitación del complejo triatómico al mencionado nivel vibracional para una frecuencia $\omega = 4.0\, cm^{-1}$. Hay que recordar que, como se aprecia en el espectro correspondiente (figura (VII.4(d))), es ésta la frecuencia a la que comienza a abrirse el canal $\Delta v = -1$ y para la que se encuentra un máximo en el perfil de $\sigma_{v-2}(\omega)$. En este caso, es significativa la brutal disminución de población registrada entre los canales j''_f=5 y j''_f=6, hasta valores prácticamente nulos para este último, como cabría esperar de un cierre efectivo. Considerando por tanto las correspondientes energías de uno y otro nivel rotacional, mostradas en la tercera columna de la tabla, se llega a la conclusión de que $-12.67\, cm^{-1} \geq D_0^B(44) \geq -12.92\, cm^{-1}$. Si ahora tenemos en cuenta el valor de $D_0^X(v = 0)$ que manejábamos para calcular los desplazamientos espectrales en los cálculos 3D de hace algunos capítulos (ver apartado (V.5.1)) se obtiene la siguiente cota para el $\Delta E_{azul}(v' = 44)$:

$$4.66\, cm^{-1} \geq \Delta E_{azul}(v' = 44) \geq 4.90\, cm^{-1}. \qquad \text{(VII.8)}$$

El resultado experimental, discordante con la secuencia encontrada para el resto de niveles, encaja sin embargo perfectamente entre las cotas obtenidas de esta forma.

VII.6 Conclusiones

Se ha encontrado que teoría y experimento están en perfecto acuerdo en lo que a las distribuciones rotacionales producto via los canales $\Delta v = -1, -2$ se refiere, salvo en las regiones en las que estos se cierran. Esto permite confiar moderadamente en la SEP empleada, teniendo en cuenta su simplicidad. El desacuerdo del que hablamos para la región del cierre del canal $\Delta v = -1$ puede tener su origen muy posiblemente en la extrema sensibilidad a los detalles del potencial de la dinámica de fragmentación cuando se está pasando de un régimen de acoplamiento directo a otro caracterizado por una RIV. A este respecto, el $HeBr_2$ se convierte

en uno de los primeros compuestos en los que se ha registrado semejante transición de un tipo de dinámica de disociación a otro al ir aumentando el grado de excitación vibracional v'.

Una de las claves de tan buen acuerdo entre las distribuciones rotacionales producto calculadas y las obtenidas experimentalmente ha sido el mecanismo de promediado térmico. De esta forma se ha pretendido tener en cuenta en los cálculos, todas aquellas transiciones consideradas como relevantes a la hora de excitar el compuesto hasta la superficie electrónica B. Las trazas de RIV que parecen observarse tanto en las distribuciones como en los espectros simulados de algunas de las transiciones rotacionales que intervienen en el cálculo, desaparecen sin embargo, una vez realizado el promedio.

Quizás fuese necesario un refinamiento en la SEP a utilizar dada la extrema sensibilidad manifestada a la hora de encontrar los detalles precisos de los cierres de canal $\Delta v = -1, -2$. El buen acuerdo con los datos experimentales es reflejo de que tanto la anisotropía como la dependencia en R de la misma están razonablemente próximos a las de la verdadera superficie. La principal deficiencia de la utilizada en este trabajo puede estar en la variación de la profundidad del pozo de potencial con la longitud del enlace Br-Br.

Por último es de destacar que el estudio rotacional realizado en esta sección nos ha permitido realizar una estimación del desplazamiento espectral ΔE_{azul} para el nivel $v' = 44$, aquel para el que tiene lugar el cierre del canal de disociación $\Delta v = -1$, que coincide con el valor aportado por el experimento.

Capítulo VIII

El efecto Efimov

VIII.1 Núcleos halo

En el ámbito de la Física Nuclear, el concepto del núcleo como agrupación de protones y neutrones definida y de estructura más o menos confinada, deja de ser válido en el caso de los denominados núcleos **halo** [108 – 111]. Para este tipo de sistemas, algunos de los nucleones constituyentes resultan tener energías de enlace muy débiles y pueden llegar a alejarse considerablemente de la estructura central formada por el resto. Como resultado de dicho alejamiento, la densidad de probabilidad que informa de la posición del nucleón viene a ser una especie de nube o de halo alrededor del resto del núcleo, semejante a la que conforman en el átomo los electrones alrededor de los núcleos. No es de extrañar por tanto, que estos sistemas presenten comportamientos algo diferentes al del resto de los núcleos. Así por ejemplo, mientras que los núcleos normales son difíciles de romper, los núcleos *halo* son realmente frágiles [110]. De igual forma, tal y como se señaló al principio, las densidades de probabilidad de estos últimos se extienden a muy grandes distancias, en clara contraposición con el tamaño bien definido y mucho más reducido de los núcleos normales [108].

Los ejemplos más conocidos de núcleos *halo* son el ^{11}Li y el ^{11}Be [108, 110, 111]. Este último posee un único neutrón con comportamiento tipo *halo*. En el caso del ^{11}Li, formado por 3 protones y 8 neutrones, los trabajos experimentales realizados para determinar su tamaño [112] concluyeron que los dos últimos neutrones se hallan ligados al núcleo muy débilmente,

pudiéndose encontrar a distancias realmente grandes respecto del mismo (unos 5 femtometros, esto es, más de dos veces la distancia usual en núcleos de su masa) [110].

Pero el núcleo del ^{11}Li resulta ser un sistema peculiar en otros aspectos. El isótopo ^{10}Li, que contendría un neutrón menos, no existe como sistema estable; no está ligado, significando con esto que el conjunto de 3 protones y 7 neutrones no forma un núcleo. Si consiguiésemos extraer un neutrón del ^{11}Li, el sistema se encargaría de expulsar otro más, resultando estable sólo la configuración ^{9}Li. Un comportamiento similar se encuentra para los núcleos de He [111]. El núcleo ^{4}He o partícula α, que contiene 2 neutrones y 2 protones, es el complejo nuclear más fuertemente ligado que existe, necesitándose unos 20 MeV para poder extraer un nucleón. Estas características le convierten en un candidato ideal para constituirse en un auténtico *ladrillo nuclear* con el que construir núcleos más pesados. Si a este sistema se le añade un neutrón más no conseguiremos crear una estructura estable; no existen estados ligados para el sistema ^{4}He + n. Sin embargo, si son dos los neutrones que tratamos de añadir se comprueba que el núcleo ^{6}He es una configuración estable (al menos durante un cierto tiempo de vida finito). Se forma así un sistema que puede ser entendido como un núcleo central, ^{4}He, rodeado de dos neutrones *halo*. En el plano teórico se ha comprobado que el modelo que mejor reproduce las peculiares características de estos núcleos es aquél que los considera sistemas de tres cuerpos (3C) del tipo $A + n + n$, donde A es el grupo central de nucleones o *centro* (el ^{9}Li y el ^{4}He en los ejemplos comentados antes) y n es cada uno de los dos neutrones *halo* [108 – 111]. Quedan descartados pues aquellas otras aproximaciones en las que, o bien se distingue, de una forma u otra, la individualidad de cada uno de los nucleones de A, o se considera que el sistema es el resultado de la interacción del *centro* con la unidad nn (o *dineutrón*) [109, 111]. Ahora bien, tal y como se indica en las referencias [108, 113] de la bibliografía, esto requiere que el subsistema compuesto A sea una estructura en la que los componentes estén fuertemente ligados en comparación con las energías de enlace de los nucleones *halo*. Bajo estas condiciones es posible asumir que los grados de libertad (intrínsecos y *halos*) estén desacoplados y el tratamiento 3C sugerido arriba sea válido. Con estas consideraciones, los núcleos de ^{11}Li y ^{6}He constituyen ejemplos de sistemas 3C que poseen estados ligados mientras que los correspondientes sistemas de dos cuerpos (2C) (^{9}Li + n y ^{4}He + n respectivamente) no. Cuando esto ocurre se habla de sistemas **Borromeos**

[110, 111, 114−116]. En situaciones tan drásticas, con ausencia de sistema 2C frente a existencia del 3C, es lógico plantearse cuál es la correlación entre los nucleones (neutrones en los casos anteriores) *halo*. Como se indica en la referencia [108] de la bibliografía es ésta una de las cuestiones más conflictivas de los estados nucleares de *halo*. Por un lado, la interacción entre ellos parece ser esencial para la estabilidad del sistema total 3C, aunque sea insuficiente para ligarlos entre sí (téngase en cuenta en este punto, que si se tratase de un protón, p, y un neutrón, n, no tendríamos sistema *Borromeo*, porque al menos uno de los dos subsistemas posibles, el $p-n$, sí constituye un sistema ligado (el deuterón)) [111]. Sin embargo, por otro, también es verdad que en los balances energéticos del sistema 2C y el 3C deben de desempeñar un papel importante las diferentes energías cinéticas de los mismos, como consecuencia de las distintas masas reducidas de uno y otro caso [108].

En cualquier caso, el tipo de sistema nuclear presentado en esta sección se caracteriza por mostrar amplitudes de probabilidad extendidas a regiones alejadas del intervalo de acción esperable del potencial interno. Diríase que mientras que el principal papel del *centro* o estructura central es proporcionar dicho potencial de enlace para 'sostener' a todo el sistema, las colas de las funciones de onda de las partículas *halo*, con cierta independencia respecto a los detalles de esa interacción, son las que determinan las propiedades del sistema en conjunto [108].

VIII.2 Estados Efimov

En sistemas de tres partículas interactuando mediante potenciales de tipo 2C, puede aparecer el denominado efecto **Efimov** [117 − 121]. Este fenómeno tiene lugar siempre que ninguno de los tres subsistemas 2C posibles sustente estados ligados sino *resonancias de energía cero* (REC); esto es, con energías iguales a cero (respecto a la disociación (1C + 1C)). Si esto ocurre, el sistema 3C puede llegar a tener infinitos estados ligados que se acumulan en el umbral de disociación [117, 118]. El resultado es el mismo si se verifica alguna de las siguientes condiciones [122]:

- ninguno de los tres pares tiene estados ligados (en cuyo caso se tendría un sistema *Borromeo*),

- sólo dos de los pares tienen REC, o
- se satisfacen ciertas desigualdades entre las masas de los componentes.

Considerado el potencial 3C como suma de las interacciones 2C afectadas por un parámetro de intensidad λ, tal y como se escribe a continuación:

$$V^{3C}(R_1, R_2, R_3) = \lambda \sum_{i=1}^{3} V_0^{2C}(R_i), \tag{VIII.1}$$

con R_i las distancias entre pares de partículas, se comprueba además que el número de estados ligados del sistema 3C aumenta al ir incrementando λ (y con él la intensidad de la interacción 2C efectiva) hasta un cierto valor λ_{2C}, alcanzado el cual, se pueden llegar a encontrar infinitos. Si se continúa aumentando λ se observa cómo estos estados *Efimov* (EEf) van desapareciendo gradualmente [117, 118].

En su estudio teórico sobre las fuerzas existentes en un problema 3C, Efimov hizo especial hincapié en considerar las interacciones de gran alcance producidas por los sistemas 2C resonantes, indicados antes. Estas REC vienen caracterizadas por una extensión espacial o *longitud de dispersión* a, mucho mayor que el alcance r_0 de la fuerza 2C que las liga (como se recordará, este aspecto de deslocalización e independencia respecto de la interacción existente ya se encontró en aquellos sistemas nucleares con neutrones *halo*). Considerado el sistema como el resultado de una colisión a baja energía entre el par resonante y una tercera partícula, se tendrá que ésta comenzará a sentir los efectos de la interacción con el primero cuando se encuentre a distancias cercanas a a del mismo. Evidentemente es posible considerar cualquiera de los tres subsistemas 2C como el par interactuante con el que colisiona la tercera partícula, por lo que el proceso de intercambio que ello conlleva termina generando la interacción atractiva de 3C [121]. Atracción que, siempre según el propio Efimov, tiene un comportamiento tipo $1/R^2$, con $R = R_1^2 + R_2^2 + R_3^2$, capaz de sustentar una serie de niveles ligados del sistema 3C que se van acumulando en el umbral de disociación. El número de estos niveles viene dado, de forma estimativa, por la expresión

$$N \approx \frac{1}{\pi} ln \frac{|a|}{r_0}, \tag{VIII.2}$$

que como se puede comprobar depende de las propiedades intrínsecas del potencial 2C. Esta expresión fue inicialmente propuesta por Efimov [117] en 1970 y posteriormente corroborada por Amado *et al* en su trabajo de 1971 [123].

Semejante efecto, tal y como se ha enunciado al principio, parece violar toda la experiencia que uno tiene del caso 2C, en el que, supuesta una interacción concreta entre dos partículas, progresivos incrementos de la intensidad se traducirán necesariamente en un aumento del número de estados ligados. Además es de esperar que sus correspondientes energías fuesen cada vez más profundas; que se tratase de niveles más ligados a medida que intensificamos la interacción. Se hace difícil de creer, sin embargo, que éste pudiera llegar a ser realmente infinito. No sorprende pues encontrar autores que califiquen de 'peculiar' o 'patológico' a este efecto [113, 123 – 125]. Conviene puntualizar al respecto, que sin lugar a dudas, éste es el modo más 'impactante' de presentar el fenómeno. Por eso es interesante comentar más detalladamente alguno de los aspectos del enunciado efecto *Efimov* indicado aquí. En lo referente al posible número infinito de estados ligados del problema 3C, conviene señalar que sólo sistemas con valores de a y r_0 muy concretos presentarían de verdad dicho comportamiento. De hecho, de toda la amplísima bibliografía referente al estudio de EEf a la que se ha tenido acceso, no se ha encontrado ningún ejemplo real de sistema en el que efectivamente puedan llegar a existir infinitos niveles ligados. Hay en cambio, varios trabajos en los que se proponen pruebas matemáticas de los postulados de Efimov [123, 125, 126] o modelos teóricos de posibles sistemas con las propiedades predichas en los mismos, como el propuesto por Fonseca *et al* [127]. Se planteaba en éste, el problema de dos partículas pesadas interaccionando, de forma resonante, con una ligera.

Está por otro lado la cuestión de la desaparición de los estados ligados 3C al ir intensificando la interacción 2C de los pares. Lo que ocurre de hecho es que este proceso provoca la aparición de un nuevo umbral de disociación (2C + 1C), por debajo del correspondiente a la disociación total (1C + 1C + 1C), y que además va desplazándose a energías más profundas a medida que aumentamos λ. Los EEf van pasando al espectro continuo sobrepasados por este nuevo umbral (2C + 1C), con lo que dejan de ser verdaderos estados ligados; a partir de ese momento pasan a denominarse estados **fantasmas**, recalcando su naturaleza, digamoslo así, no real. Esto explica la ausencia de contradicción, como se constata por ejemplo en [126], en que un incremento de

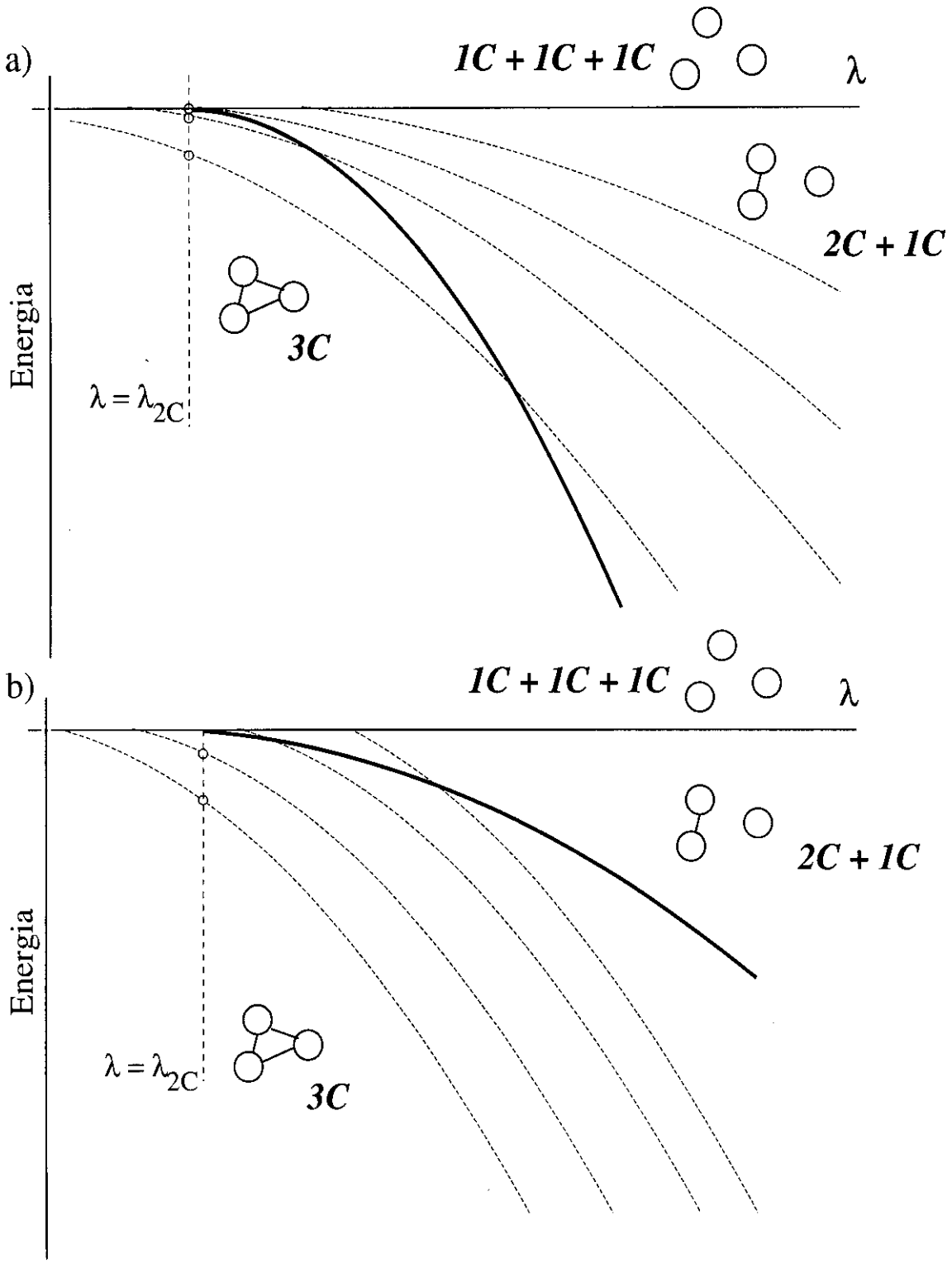


Figura VIII.1: *Esquema del comportamiento de las energías E^{3C} y E^{2C} cuando se varía el parámetro λ que multiplica la interacción 2C en un sistema Efimov (a) y otro normal (b).*

la intensidad de los potenciales pudiera no traducirse en un aumento del número de estados ligados del sistema 3C. A este respecto, en la figura (VIII.1) se compara cuál es la situación en los sistemas que presentan comportamiento *Efimov* (en la parte superior) y los sistemas usuales (en la inferior). En dicho gráfico, se representan las energías de los niveles de los sistemas 3C (en trazo fino y discontinuo) y del umbral de disociación (2C + 1C) (en trazo grueso y continuo), cuando varía el valor del parámetro de intensidad λ. El eje $E = 0$ corresponde al umbral (1C + 1C + 1C) de ruptura total del sistema en sus tres componentes individuales. Para que aparezca el estado ligado 2C (en este caso, por simplicidad se ha supuesto que sólo aparecerá uno) hace falta que λ alcance el valor λ_{2C}. De igual forma se comprueba que en ambos casos los estados ligados del sistema 3C van surgiendo del umbral (1C + 1C + 1C) a medida que se aumenta λ. Sin embargo, las energías $E^{3C}(\lambda)$ de estos últimos terminan por 'cruzarse' con la del nivel 2C, quedándose finalmente por encima de ella. Cuando ocurre esto, se considera que el estado ligado 3C pasa a convertirse en estado *fantasma*, dejando de tener existencia real. El sistema entonces se encuentra en un estado 2C + 1C. Por ello, la curva $E^{2C}(\lambda)$ es un umbral de disociación para el complejo triatómico que separa el espacio (E, λ) de los diagramas como los de la figura (VIII.1) en una región en la que el sistema se encontrará como 2C + 1C (por encima suya) y otra en la que estará como sistema 3C (por debajo). La principal diferencia entre un tipo de comportamiento y otro es, como se puede comprobar de la figura, que mientras que en el caso de sistemas *normales*, al aumentar el valor de λ los estados 3C surgen a través de este umbral (2C + 1C), en los sistemas *Efimov* tienen una existencia limitada, terminando por 'sumergirse' en el continuo (2C + 1C). Por eso, empezando por el valor λ_{2C} en el que aparece el estado ligado 2C, aunque el número de estados discretos del sistema 3C (marcados en la figura con pequeños círculos) puede ir aumentando al incrementar λ, en los sistemas *Efimov* terminarán desapareciendo a través del umbral (2C + 1C).

La posibilidad de encontrar EEf en los núcleos *halo* de los que se habló en la sección anterior ha sido objeto de numerosos estudios [124, 128 – 131]. Debido a sus características (gran extensión espacial, energías de enlace de los últimos neutrones pequeñas), este tipo de sistemas se convierten en posibles candidatos para presentar el efecto *Efimov*. Además, tal y como se señaló antes, se pueden tratar teóricamente como resultado de la interacción *centro* + nucleones

halo. En su estudio, Fedorov *et al* [124], concluyeron que la aparición del fenómeno era más probable en aquellos núcleos en los que existiesen dos neutrones con momento angular nulo alrededor del grupo central formado por el resto de nucleones. Además, apuntaron que interacciones repulsivas a grandes distancias, como por ejemplo el potencial Coulombiano del núcleo, podrían impedir que tenga lugar semejante fenómeno. Utilizando potenciales tipo gaussiano para simular las interacciones $n-n$, entre los dos neutrones *halo*, por un lado y la de cada uno de ellos con el *centro* por otro, declararon haber obtenido un número infinito de estados ligados 3C al acercarse al umbral (2C + 1C). Sin embargo las gráficas presentadas parecen reflejar la existencia sólo de un EEf, el primer excitado 3C, que es además el único que desaparece a través del mencionado umbral. A la hora de hacer un repaso por los posibles candidatos dentro del grupo de núcleos *halo* ligeros, Amorin *et al* [128] señalan que el sistema con una mayor probabilidad de mostrar comportamiento *Efimov* es el ^{20}C, para el que, en una visión sin duda mucho más realista, predicen un único estado excitado de este tipo.

VIII.3 Los compuestos del ^{4}He

Pasando revista dentro del campo de la Física Molecular, los átomos de ^{4}He son los sistemas con mayor probabilidad de tener EEf. El dímero, $^4He_2$, posee el enlace más débil jamás observado, con un único estado ligado que es prácticamente una REC. Esto lo sitúa en una posición inmejorable para que el correspondiente trímero posea estados con semejante comportamiento.

VIII.3.1 Detección experimental

Debido precisamente a esta peculiaridad, el $^4He_2$ fue realmente difícil de detectar de forma experimental. En 1975 van Deursen *et al* [132] y más tarde Stephens *et al* [133] en 1983, al estudiar compuestos pequeños de helio mediante expansiones criogénicas observaron señales del ión del dímero. Sin embargo, no fueron capaces de determinar si éstas eran el resultado de ionizaciones del compuesto neutro, o si por el contrario, procedían de iones de sistemas mayores que posteriormente se rompían. A la proclamación de ser los primeros en detectar experimentalmente el $^4He_2$, realizada por Luo *et al* [134], siguió una viva polémica plagada de réplicas y

contrarréplicas [135, 136] cuestionándose la validez de los resultados que se presentaban. En sus trabajos originales [134], en los que se ionizaban compuestos de He por impacto electrónico, los primeros razonaban que de las posibles causas de la presencia de una señal $q/m = 8$, siendo q la carga del compuesto y m la masa, la única realmente plausible era la de la ionización del dímero neutro. Además encontraban los resultados consistentes con una energía para éste de aproximadamente 1 mK, o lo que es igual, unos $6.95 \times 10^{-4}\, cm^{-1}$. Pero Meyer *et al* [135] reaccionaron a dicho anuncio, cuestionando estas conclusiones y sosteniendo en contra la teoría de que la mencionada señal era fruto de la fragmentación de trímeros ionizados y no de dímeros neutros. A pesar de que dicha objeción fue respondida [136], el debate terminó cuando Toennies y colaboradores presentaron en 1994 los resultados de sus medidas para detectar mediante selección de masa no destructiva compuestos ^4He_n, con $n = 2 - 14$ [137, 138]. Las condiciones en las que se realizaban los experimentos de detección (con una misma velocidad para los compuestos del haz molecular) garantizaban que la longitud de onda de *de Broglie* $\lambda = h/Nmv$ era inversamente proporcional al tamaño del agregado N. La condición de Fraunhofer permite, por otro lado, aproximar los ángulos de difracción pequeños como

$$\theta \simeq \operatorname{sen}\theta = \pm\frac{nh}{Nmvd}, \tag{VIII.3}$$

donde d es el período de la red, n es el orden de difracción, m es la masa del átomo de He y v la velocidad del haz molecular. El tamaño de los distintos compuestos se determina a partir de los ángulos de difracción para los que se encuentran picos asociados al orden $n = 1$ [138].

VIII.3.2 Estudios teóricos

Existen en la bibliografía una gran cantidad de trabajos teóricos dedicados al estudio del dímero y trímero del ^{4}He, y a la posibilidad de encontrar EEf en el mismo [113, 139 – 146]. Los resultados obtenidos permiten barajar un amplio espectro de conclusiones distintas acerca del número total de estados ligados y de sus rasgos principales. Huber *et al* [140], usando ecuaciones de Fadeev, predijeron la existencia de uno o dos EEf dependiendo de cuál fuera el potencial utilizado para describir la interacción 2C. El comportamiento *Efimov* se estimó al comprobarse que los estados en cuestión desaparecían al aumentar la intensidad del potencial. En un trabajo posterior [143] se comparó el número de estados obtenidos en el estudio anterior con las

estimaciones, para los potenciales utilizados, que resultan de la ecuación (VIII.2). Aunque la comparación no fue mala, se estimó que los resultados presentados en la referencia [140] no podían ser tomados como concluyentes. Lim *et al* [139] encontraron un EEf para el $^4He_3$ mediante cálculos similares realizados con uno de los potenciales empleados por Huber *et al* [140]. Más exactamente, se habla de dos estados excitados, aparte del fundamental, de los cuáles el de energía menor desaparecía con tan sólo incrementar en un 1 % la intensidad del potencial. Cornelius *et al* [144] usaron una versión antigua del potencial de Aziz [147] también en un esquema Fadeev. Como conclusión final a su estudio conjeturaron la existencia de un EEf. A resultados similares llegaron Green *et al* [145] que, empleando una aproximación adiabática en coordenadas hiperesféricas, propusieron límites inferiores y superiores para las energías de los estados fundamental y excitado del $^4He_3$.

A pesar de todos estos resultados también se encuentran ejemplos de estudios en los que no se obtiene ningún EEf [141, 142]. Las razones esgrimidas en el primer caso son que el estado 3C en concreto, desaparece al disminuir la intensidad del potencial hasta un 0.99, mientras que el sistema $^4He_2$ sigue siendo ligado. En el caso del trabajo de la referencia [141] se desestimó la posibilidad de comportamiento *Efimov* en los estados del trímero por obtener un valor de 0.89 para N en la expresión (VIII.2). Huber [143] cuestionó semejante conclusión, sugiriendo un 'redondeo' hacia el entero más próximo, con lo que el resultado resultaba más generoso en lo referente a la posibilidad de observar comportamiento *Efimov*. En el mismo estudio se reconocía sin embargo la gran sensibilidad de las energías de enlace con la interacción considerada, por lo que particularizaban su resultado negativo a la SEP empleada. Finalmente, Nielsen *et al* [113] atribuyeron la gran extensión espacial del estado excitado del $^4He_3$, a su condición de EEf.

A excepción de este último ([113]), y del método de diagonalización-truncación sucesivas (DTS) llevado a cabo por Leitner *et al* [148], la mayoría de los trabajos dedicados al estudio configuracional de los compuestos de He han sido hasta la fecha, de tipo Monte Carlo (MC) [149 – 152]. Es de destacar la casi total unanimidad de las conclusiones extraídas de los mismos en lo que se refiere al tipo de estructura geométrica que posee el estado fundamental del $^4He_3$: la de triángulo equilátero. En los cálculos de Rama Krishna *et al* [150] por ejemplo, se encontraron ángulos promedios cercanos a 60 grados, lo que hizo pensar a los autores que la

configuración principal del trímero de ^{4}He era aquella en la que los tres átomos se encontraban equidistantes unos de otros. Únicamente en los cálculos realizados por Lewerenz [152] se sugirió la participación de las configuraciones cuasilineales en la forma del trímero. Uno de los resultados más usuales obtenidos a la hora de estudiar las propiedades generales de compuestos de distintos gases nobles [148, 149, 153, 154] es la enorme flexibilidad de los formados con átomos de He cuando se comparan por ejemplo con los de Ar y Ne.

Todo este recuento revela que mucha de la controversia suscitada por la existencia o no de EEf está motivada principalmente por lo incierto de nuestro conocimiento sobre la SEP 2C y en cierta medida, por el tipo de método teórico empleado para el estudio del sistema. Ninguno de los trabajos realizados hasta la fecha para el $^4He_3$, ha conseguido obtener las funciones de onda de los estados ligados que posee el sistema. Carencia ésta de la que adolecen también otros métodos propuestos para el estudio de moléculas extremadamente flexibles [155]. El cálculo completo que se propone en la presente tesis constituye pues, una auténtica novedad, que posibilita, además, extraer funciones de densidad de probabilidad inéditas hasta el momento.

Capítulo IX

Estudio variacional del $^4He_3$

IX.1 Introducción

En este capítulo se presenta el estudio de los compuestos bosónicos de He realizado utilizando un tratamiento variacional alternativo que no había sido empleado antes en este sistema. El procedimiento emplea coordenadas átomo-átomo, lo que permite, como se comprobará posteriormente, afrontar el estudio configuracional del sistema tratado. Este mismo tipo de coordenadas ya fue previamente utilizado para calcular variacionalmente las energías de rotación-vibración de los compuestos H_3^+ y D_3^+ [156 – 158]. Como funciones de base se pueden emplear funciones gaussianas distribuídas (FGD) [159] o funciones ortonormales usuales, dependiendo de cuál sea el sistema estudiado. El problema con estas últimas es que no son convenientes a la hora de describir configuraciones cuasilineales. Sin embargo, las FGD permiten una representación analítica parcial del Hamiltoniano y facilitan la descripción de todas las estructuras participantes en la forma del compuesto.

Con el objeto de comparar entre sistemas diferentes se aborda el estudio detallado de los trímeros de Ar, Ne y He, presentándose las distribuciones bidimensionales y angulares de cada caso. Para los complejos de Ar y Ne se llevó a cabo, a su vez, un cálculo comparativo en coordenadas de Jacobi. La naturaleza extremadamente difusa del He impidió realizar una comprobación similar.

IX.2 Método

IX.2.1 Coordenadas

En la figura (IX.1(a)) se muestran las coordenadas de par (R_1, R_2, R_3) utilizadas para estudiar los trímeros de He. Como se aprecia en la figura se consideran en este sistema de coordenadas

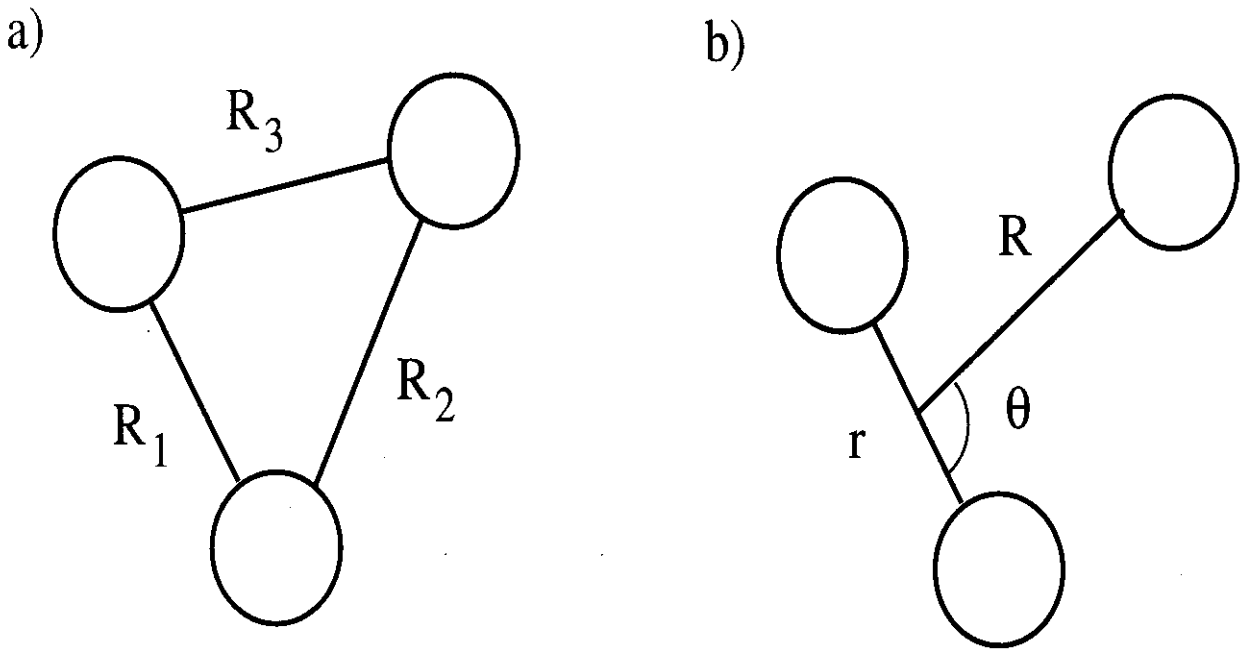


Figura IX.1: *Coordenadas de par átomo-átomo (a) y de Jacobi (b) en sistemas triatómicos.*

las distancias entre cada par de átomos. Parece pues un método adecuado para sistemas constituídos por partículas idénticas, (como ocurre en el caso del $^4He_3$) sujeto por tanto a condiciones de simetría en lo referente al intercambio entre ellas. Como se verá más adelante, son además de gran utilidad a la hora de abordar el estudio de la estructura geométrica del compuesto.

Se muestran también en la figura (IX.1) las coordenadas de Jacobi, que ya empleamos en el estudio del complejo de vdW $HeBr_2$, y con las que realizaremos cálculos comparativos para los compuestos triatómicos del Ar y Ne.

IX.2.2 Hamiltoniano

El Hamiltoniano del sistema para momento angular cero con estas coordenadas de pares átomo-átomo puede escribirse como

$$H=\sum_{i=1}^{3}\left\{\frac{-\hbar^2}{m}\left[\frac{1}{R_i^2}\frac{\partial}{\partial R_i}R_i^2\frac{\partial}{\partial R_i}+\frac{R_j^2+R_k^2-R_i^2}{2R_jR_k}\frac{\partial^2}{\partial R_j\partial R_k}\right]+V(R_i)\right\};\quad i\neq j\neq k. \tag{IX.1}$$

Coordenadas en las que el elemento de volumen viene dado por

$$d\tau = R_1R_2R_3\ \ dR_1dR_2dR_3. \tag{IX.2}$$

Sea Ψ un autoestado del Hamiltoniano total escrito en (IX.1), entonces el siguiente cambio

$$\Phi = \sqrt{R_1R_2R_3}\,\Psi \tag{IX.3}$$

lleva a la condición de normalización usual,

$$\int\int\int dR_1dR_2dR_3 \mid \Phi \mid^2 = 1. \tag{IX.4}$$

El cambio introducido en (IX.3) nos obliga a considerar las funciones Φ, autoestados ahora del Hamiltoniano efectivo

$$H=\sum_{i=1}^{3}\left\{\frac{-\hbar^2}{m}\left[\frac{\partial^2}{\partial R_i^2}+t_i\right]+V(R_i)\right\} \tag{IX.5}$$

donde $V(R_i)$ es el potencial de la interacción 2C del que hablaremos en la sección siguiente, y los operadores t_i vienen dados por

$$t_i=\frac{1}{R_i}\frac{\partial}{\partial R_i}-\frac{1}{4R_i^2}+\frac{R_j^2+R_k^2-R_i^2}{2R_jR_k}\left(\frac{\partial^2}{\partial R_j\partial R_k}-\frac{1}{2R_j}\frac{\partial}{\partial R_k}-\frac{1}{2R_k}\frac{\partial}{\partial R_j}+\frac{1}{4R_jR_k}\right) \tag{IX.6}$$

con $i\neq j$, $j\neq k$, and $i\neq k$.

Hay que advertir que el Hamiltoniano de la ecuación (IX.5) es totalmente simétrico bajo el intercambio entre uno cualquiera de los pares de partículas y que, excluyendo el término de los operadores t_i, sería el resultado de sumar los tres Hamiltonianos 2C correspondientes.

IX.2.3 Superficie de energía potencial

Como suele ser habitual en este tipo de trabajos, la SEP utilizada para este sistema viene descrita por la simple adición de interacciones átomo-átomo. Para el trímero del ^{4}He, esta interacción de pares se tomó de la referencia [160]. Existe en la literatura una comparación entre un determinado número de potenciales He-He [161]. En el caso del Ar y del Ne se utilizaron funciones de Morse

$$V(R_i) = D\left[e^{-2\alpha(R_i-R_e)} - 2e^{-\alpha(R_i-R_e)}\right]. \tag{IX.7}$$

Los valores de los parámetros para ambos compuestos aparecen en la tabla (IX.1). Proceden de ajustes numéricos, en la región del pozo, de los potenciales dados por Aziz *et al* para el Ne-Ne [162] y el Ar-Ar [163], y se obtuvieron de los trabajos de García-Vela *et al* de las referencias [164, 165].

	$D(cm^{-1})$	$\alpha(\mathring{A}^{-1})$	$R_e(\mathring{A})$
$Ar-Ar$	99.00	3.091	3.757
$Ne-Ne$	29.36	2.088	1.717

Tabla IX.1: *Parámetros de los Morse utilizados para el Ar_3 y el Ne_3.*

El potencial de Lennard-Jones (LJ) ha sido también frecuentemente utilizado para describir la interacción átomo-átomo en los compuestos de Ne y Ar [148, 149, 153, 154]. Para el Ar_3 también se ha utilizado en trabajos precedentes [153] un potencial sugerido por Aziz [163]. Sin embargo, en nuestro estudio de compuestos de estos dos gases nobles no se pretende lograr resultados que dependan enormemente de la precisión de la SEP utilizada. Nuestra intención, por el contrario, es comparar los rasgos más relevantes de los niveles de energías más bajas con los que se obtengan para el $^4He_3$. Como de este último sólo se prevee la existencia de dos estados ligados, todo lo que se requiere es una descripción correcta de los primeros niveles de los trímeros Ne_3 y Ar_3. Además, una comparación entre los resultados obtenidos mediante un potencial de LJ [154] y el sugerido por Aziz que se indicó antes [163], no proporcionó un resultado especialmente bueno [153].

La ausencia de contribuciones de muchos cuerpos al potencial para los compuestos de He (señalado en estudios previos [113, 145]) está justificado en vista de los resultados obtenidos en los cálculos *ab initio* y de MC realizados por Parish *et al* [166] y Bhattacharya *et al* [167] respectivamente. También se han realizado cálculos similares para estudiar el papel desempeñado por las fuerzas 3C en el caso del Ar_3 [153]. La conclusión final a la que se llegó en los mismos es que las interacciones 3C de largo alcance afectan al espectro vibracional de este compuesto. Por ello se sugería la inclusión de términos tipo Axilrod-Teller y de doble dipolo-cuadrupolo. Sin embargo, como no se persigue una precisión especialmente buena en los cálculos para el Ne y el Ar, dichos términos no fueron introducidos.

IX.2.4 Funciones de base

En la mayoría de los trabajos previos, las bases utilizadas estaban constituídas por funciones ortonormales. Sin embargo, tal y como se indicó en la introducción, la descripción de configuraciones lineales con este tipo de bases puede resultar bastante complicada. Como el trímero de He parece explorar este tipo de estructuras, se decidió utilizar funciones de base no-ortogonales para poder afrontar este tipo de situaciones. Por ello, los autoestados del Hamiltoniano total se desarrollan en términos de las funciones de base como sigue:

$$\Phi_k(R_1, R_2, R_3) = \sum_j a_j^{(k)} \phi_j(R_1, R_2, R_3) \tag{IX.8}$$

donde k indica el número de ordenación de los estados ligados y j denota un índice colectivo, $j = (l \leq m \leq n)$. Las funciones ϕ_j se construyen como productos simetrizados de las funciones de pares como sigue

$$\phi_j(R_1, R_2, R_3) = N_{lmn}^{-1/2} \sum_{P \in S_3} P[\varphi_l(R_1)\, \varphi_m(R_2)\, \varphi_n(R_3)] \tag{IX.9}$$

donde los coeficientes

$$N_{lmn} = 6(s_{ll}s_{mm}s_{nn} + s_{ll}s_{mn}^2 + s_{mm}s_{ln}^2 + s_{nn}s_{lm}^2 + 2s_{lm}s_{ln}s_{mn}) \tag{IX.10}$$

definen los factores de normalización expresados en términos de los solapamientos escritos como

$$s_{pq} = \langle \varphi_p \mid \varphi_q \rangle. \tag{IX.11}$$

Básicamente cada función $\phi_j(R_1, R_2, R_3)$ describe una configuración triangular en la que están incluídas las seis posibilidades que resultan al permutar las distancias R_l, R_m y R_n (correspondientes a los centros de las funciones φ_l, φ_m y φ_n respectivamente) como los tres lados R_1, R_2 y R_3 del triángulo. Tal y como sugirieron Hamilton *et al* [159] para las funciones unidimensionales φ_p se eligieron FGD centradas en la posición R_p

$$\varphi_p(R_i) = \sqrt[4]{\frac{2A_p}{\pi}} e^{-A_p(R_i - R_p)^2}. \tag{IX.12}$$

Los coeficientes A_p se definieron en términos de la distancia entre centros de gaussianas consecutivas de la siguiente forma

$$A_p = \frac{4\beta}{(R_{p+1} - R_{p-1})^2}, \tag{IX.13}$$

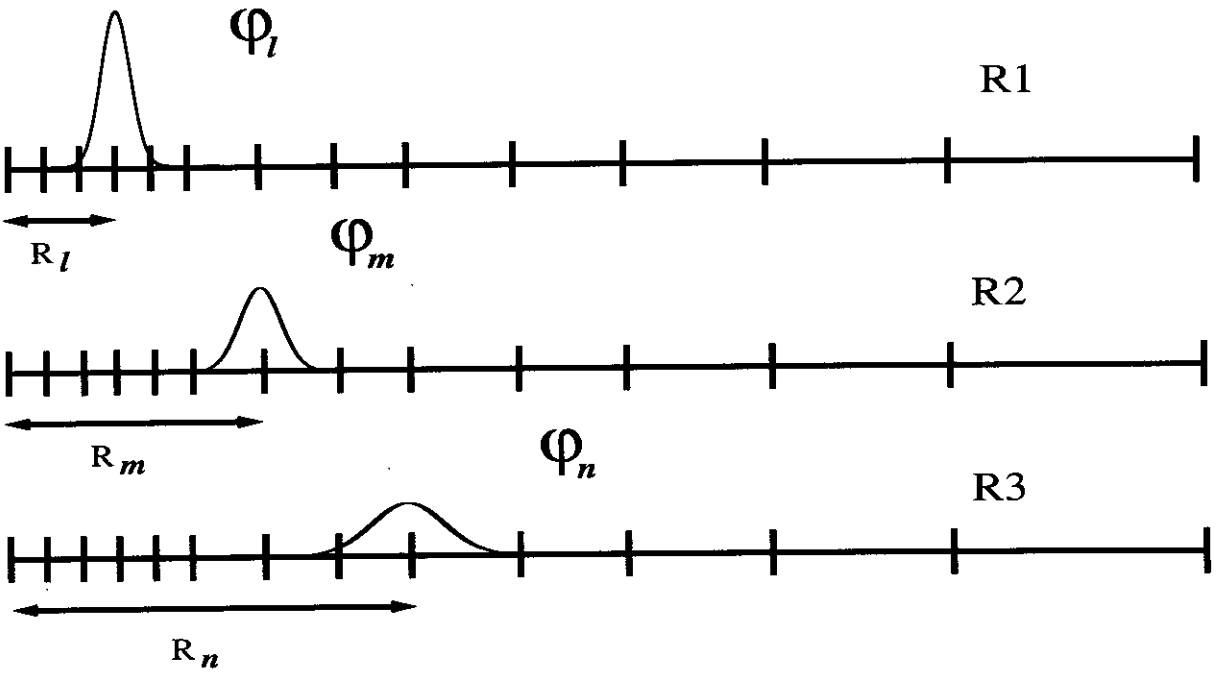
donde β es un parámetro adimensional próximo a uno. Para satisfacer la condición triangular

$$| R_1 - R_2 | \leq R_3 \leq R_1 + R_2, \tag{IX.14}$$

los productos $\varphi_l \varphi_m \varphi_n$ admitidos en la base corresponderán a gaussianas cuyos centros verifiquen que

$$R_n \leq R_l + R_m. \tag{IX.15}$$

La construcción de las funciones de base $\phi_j(R_1, R_2, R_3)$ se lleva a cabo mediante las siguientes etapas. Se empieza escogiendo las tres funciones gaussianas que tienen como centros el primer valor de la malla R para cada coordenada R_i. Se tiene así la que sería la función ϕ_1 de la base. A continuación ϕ_2 se construye tomando los mismos valores de antes para R_1 y R_2, y el segundo de la red R para la coordenada R_3. Este procedimiento se repite sucesivamente hasta que se da con un valor no aceptable según la condición (IX.15) para R_3; momento en el que R_2 cambia al segundo valor de la malla y R_3 comienza a recorrer de nuevo todos los valores de ésta hasta volver a encontrarse otro valor no válido. Finalmente, cuando R_2 alcanza el último punto posible, la que salta al siguiente es R_1. Se procede de esta forma hasta que R_1 haya recorrido toda la red.



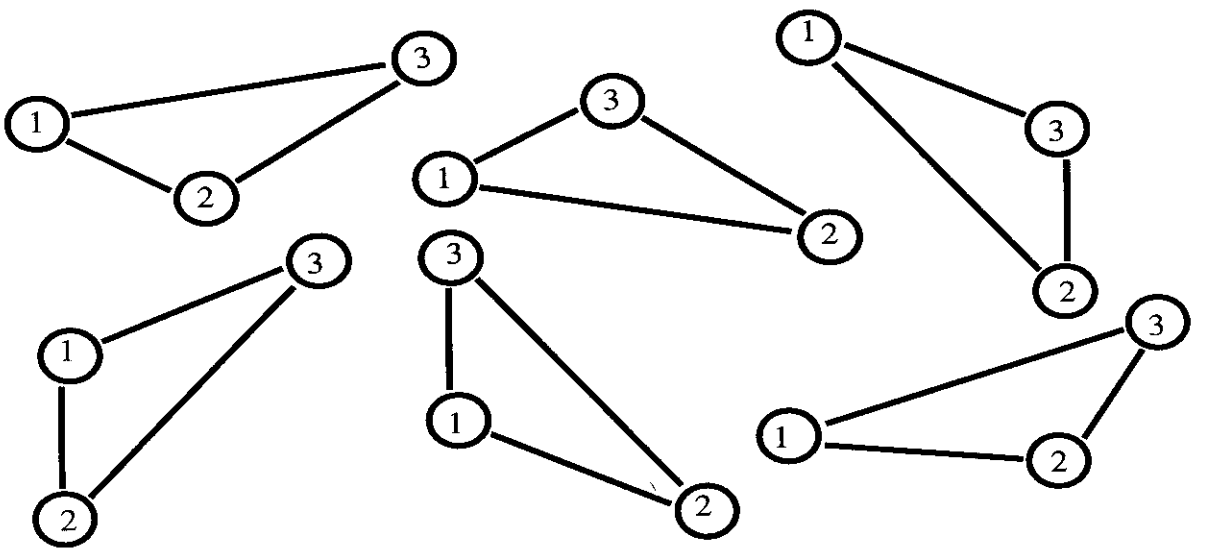


Figura IX.2: *Esquema gráfico de construcción de las funciones de base* ϕ_j.

Una representación gráfica de este mecanismo de construcción de la base se muestra en la figura (IX.2). En la misma aparece un ejemplo de elección para el producto $\varphi_l\varphi_m\varphi_n$; se han escogido tres gaussianas centradas, cada una de ellas, en un punto concreto de la malla que utilizamos para cada una de las coordenadas R_1, R_2 y R_3 respectivamente. Dichos centros marcan por otro lado el valor de cada uno de los lados del triángulo tipo determinado en la ϕ_j que se está construyendo y que obligatoriamente cumplen la restricción triangular impuesta por (IX.15). Ahora bien, el valor R_l que inicialmente se da a R_1 se utiliza posteriormente para R_2 y R_3, teniéndose una permutación idéntica para los otros dos valores R_m y R_n. El resultado de este proceso es, como se indica en la parte inferior de la figura, un total de seis triángulos contenidos en esa función de base. En el gráfico queda reflejado también el hecho de que la elección de una red de puntos no equidistantes provoca que las gaussianas tengan distinta anchura y altura, tal como se desprende de la definición de los coeficientes A_p dadas en (IX.13) en términos de la distancia entre centros consecutivos.

Como consecuencia de emplear una base que no es ortogonal, la ecuación de Schrödinger conduce a un problema de pseudoautovalores del tipo

$$\mathcal{H}\mathcal{A} = \mathcal{S}\mathcal{A}\mathcal{E}, \tag{IX.16}$$

donde $\mathcal{H}$ es la matriz Hamiltoniana entre funciones de base, $\mathcal{A}$ es la que nos lleva de la base original a la de autofunciones (en la que la matriz del Hamiltoniano es diagonal), $\mathcal{S}$ es la matriz de los solapamientos, $\mathcal{S}_{jj'} = \langle \phi_j \mid \phi_{j'} \rangle$, entre las funciones de la base, y $\mathcal{E}$ es la matriz diagonal $\mathcal{E}_{jj'} = E_j\delta_{jj'}$ de los autovalores. Sin embargo, mediante el método de Löwdin [168], se puede transformar en un problema de autovalores corriente, de la forma

$$\mathcal{H}'\mathcal{W} = \mathcal{W}\mathcal{E} \tag{IX.17}$$

donde se tiene que $\mathcal{H}' = \mathcal{S}^{-1/2}\mathcal{H}\mathcal{S}^{-1/2}$, y $\mathcal{W} = \mathcal{S}^{1/2}\mathcal{A}$. En este proceso, al necesitarse el valor de $\mathcal{S}^{1/2}$, se tiene que diagonalizar la matriz del solapamiento:

$$\mathcal{S}_d = \mathcal{T}^\dagger\mathcal{S}\mathcal{T}; \tag{IX.18}$$

expresión de la que es posible obtener que

$$\mathcal{S}^{\pm 1/2} = \mathcal{T}\mathcal{S}_d^{\pm 1/2}\mathcal{T}^\dagger \tag{IX.19}$$

El método debería proporcionar resultados exactos en el caso límite en el que se utilizasen funciones δ como base de partida [159]. Sin embargo, en la práctica, en los cálculos se tiene un número finito de FGD con una anchura que no es cero. Esto obliga a considerar una serie de pruebas que garanticen la calidad del cálculo variacional. Como éste permite obtener la función de onda, dichas comprobaciones se basan en la evaluación de cantidades estadísticas y son:

- Los valores de las cantidades $\langle \cos\theta \rangle_k$ y $\langle \cos^2\theta \rangle_k$ deben estar dentro de los límites $[1/3, 1/2]$ y $[1/4, 1]$ respectivamente. El ángulo θ es uno cualquiera de los tres del triángulo.

- Los valores de $\langle S \rangle_k$ y $\langle S^2 \rangle_k$, donde con S nos referimos al área del triángulo deben ser siempre positivas y satisfacer que $\langle S^2 \rangle_k \geq \langle S \rangle_k^2$.

- Las desviaciones de la condición triangular (DCT), que pueden cuantificarse mediante el coeficiente

$$DCT^{(k)} = 1 - \int_0^\infty dR_1 \int_0^\infty dR_2 \int_{|R_1-R_2|}^{R_1+R_2} \mid \Phi_k(R_1, R_2, R_3) \mid^2 dR_3. \tag{IX.20}$$

Mientras que las dos primeras pruebas proporcionan los criterios necesarios para desechar las bases no aceptables, la última en cambio permite elegir, de entre las que sí lo son, las que minimizan dicho DCT.

Una vez que se ha elegido la base más conveniente, se pueden obtener varias funciones distribución de las que inferir detalles sobre la disposición geométrica de los estados ligados. Así por ejemplo, es posible calcular la función de distribución de pares, $D^{(k)}(R_1)$, para cada estado k, definida como

$$D^{(k)}(R_1) = \int \int \mid \Phi_k(R_1, R_2, R_3) \mid^2 dR_2 dR_3, \tag{IX.21}$$

o análogamente, la función de densidad de probabilidad bidimensional, $\mathcal{D}^{(k)}(R_1, R_2)$,

$$\mathcal{D}^{(k)}(R_1, R_2) = \int \mid \Phi_k(R_1, R_2, R_3) \mid^2 dR_3. \tag{IX.22}$$

IX.2.5 Cantidades estadísticas y distribuciones angulares

Una ventaja adicional de utilizar este tipo de coordenadas de pares radica en el hecho de que se pueden calcular fácilmente promedios y fluctuaciones (momentos de orden mayor) de cualquier cantidad asociada a las configuraciones triangulares de los compuestos analizados. Como ya se indicó antes, cada función de base ϕ_j está relacionada con un tipo de triángulo, por lo que es posible obtener magnitudes como:

- el área, a partir de la *fórmula de Herón* $S^2 = p(p-R_1)(p-R_2)(p-R_3)$, siendo p el semiperímetro del triángulo. Unas simples manipulaciones en esta expresión permiten escribirla en términos de los lados como $S^2 = \frac{1}{8}(R_1^2R_2^2+R_1^2R_3^2+R_2^2R_3^2) - \frac{1}{16}(R_1^4+R_2^4+R_3^4)$,
- los valores de los cosenos de uno cualquiera de los ángulos, a partir del *teorema del coseno*,
- el diámetro de la circunferencia circunscrita, a partir del *teorema del seno*.

Todo esto posibilita estimar las distribuciones angulares y las geometrías más probables correspondientes a cada estado ligado de los trímeros estudiados. (Para el cálculo de todo ello a partir de la función de onda total ver el apéndice G).

Ahora bien, como se observa de la expresión de Herón, la magnitud que es directamente calculable es el cuadrado del área, no así S, que involucra una raíz cuadrada. El cálculo de la integral que supone el promedio a partir de la función de onda total de dicha magnitud, puede ser tremendamente costoso. Un procedimiento alternativo de fácil puesta en práctica es el que se desarrolla a continuación. A partir de la condición de normalización de la función de onda total y de la definición de ésta en (IX.8), se pueden extraer una serie de pesos, $P_j^{(k)}$, de cada una de las j configuraciones presentes en la base como sigue

$$1 = \langle \Phi_k \mid \Phi_k \rangle = \sum_j a_j^{(k)} \langle \Phi_k \mid \phi_j \rangle = \sum_j P_j^{(k)}. \tag{IX.23}$$

Aunque la suma de todas las cantidades $P_j^{(k)}$ en la expresión anterior es efectivamente igual a la unidad, el hecho de que estos no sean definidos positivos necesariamente, impide que se les considere verdaderos pesos estadísticos. A pesar de este inconveniente, como se verá más adelante, permiten estimar el número y tipo (lineales, isósceles, equiláteros o escalenos) de

estructuras triangulares presentes en el sistema triatómico. Para la clasificación en los distintos tipos de triángulos de las funciones de la base, se acepta una cierta variación mínima en las distancias de cada lado. Una elección obvia para este tipo de margen es el del paso mínimo empleado en la red R para cada una de las coordenadas.

La forma de utilizar este tipo de pseudo-pesos para calcular los distintos momentos para una magnitud dada x es similar a la propuesta en el *teorema del valor medio*:

$$\langle x^n \rangle_k = \sum_j a_j^{(k)} \langle \Phi_k \mid x^n \mid \phi_j \rangle \approx \sum_j P_j^{(k)} x_j^n, \tag{IX.24}$$

que básicamente supone calcular los promedios de la magnitud x a partir de los valores que ésta posee en cada una de las configuraciones ϕ_j de las funciones de la base. De esta forma es posible estimar algunas magnitudes derivadas como la raíz cuadrada del valor medio $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ y la desviación o dispersión cuadrática media $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$.

IX.3 Detalles numéricos

Los cálculos para el He_3 se realizaron empleando 39 FGD; 17 de ellas equiespaciadas a intervalos de 0.5 $\mathring{A}$ en la región del potencial 2C (esto es 3 - 11 $\mathring{A}$) mientras que el resto cubre una región que llega hasta los 139 $\mathring{A}$ con un espaciado progresivamente mayor. Al construir la base con ellas, tal y como se ha descrito en secciones anteriores, resultaron un total de 2944 funciones ϕ_j. Sin embargo es preciso aclarar una serie de cuestiones al respecto. La convergencia numérica es bastante crítica para este sistema y se tuvieron que utilizar como criterios a la hora de elegir la mejor base posible las magnitudes estadísticas definidas antes. Como prueba de estos problemas se tiene, por ejemplo, que si se añade una gaussiana adicional en la posición 11.5 $\mathring{A}$, aunque el estado fundamental resulta estar razonablemente bien descrito, el valor de $\langle S \rangle_0$ asociado es negativo, por lo que la función gaussiana centrada en ese punto particular debe ser descartada. Un parámetro a ajustar también es β, que controla la extensión de las funciones φ tal y como se deduce de las expresiones (IX.12) y (IX.13). Evidentemente con ciertos valores de este parámetro, la gaussiana descartada antes podría ser en cambio válida. Usando $\beta = 1.10$ con esa posible base ampliada, se obtienen valores similares de las magnitudes estadísticas

para el nivel fundamental $He_3(0)$, aunque el nivel excitado resulta estar ligeramente desligado. Finalmente con $\beta = 1.05$ y la colección de puntos descrita al principio se tuvo una base con la que los valores de DCT definido en (IX.20) para ambos estados eran menores que el 2 %.

Para el Ne_3 se tomaron 15 FGD equiespaciadas desde 2.6 $\AA$ hasta 5.4 $\AA$ con pasos de 0.2 $\AA$, que generaron una base de 678 funciones ϕ_j simetrizadas. Análogamente se escogieron 11 FGD para el estudio del Ar_3 con centros separados por el mismo intervalo que en el caso del Ne, entre 3.0 $\AA$ y 5.0 $\AA$; dicha elección proporcionó unas 286 funciones ϕ_j simetrizadas. A diferencia del caso del He, con bases tan simples se consiguió sin grandes dificultades para ambos sistemas la convergencia numérica, satisfaciéndose todos los requerimientos explicados antes.

Para el cálculo de los términos con derivadas se empleó el procedimiento descrito en el apéndice F a partir de polinomios de Legendre.

IX.4 Estados ligados del $^4He_3$

De acuerdo con la SEP utilizada en este trabajo [160] y empleando el método de FGD comentado en las secciones anteriores, el dímero $^4He_2$ presenta un único estado ligado con una energía de -0.8 $\times$ $10^{-3}cm^{-1}$. El resultado se compara muy bien con el de -0.91 $\times$ $10^{-3}cm^{-1}$ que se tiene al integrar numéricamente de forma directa la ecuación de Schrödinger. En cualquier caso, a partir de lo pequeño de la energía obtenida queda clara la extrema debilidad del enlace He-He existente en el seno del dímero.

Por otro lado, en el caso del trímero se obtienen dos únicos estados ligados con energías -0.15 cm^{-1} para el estado fundamental, $He_3(0)$, y -1.24 $\times$ $10^{-3}cm^{-1}$ para el excitado, $He_3(1)$. Como se comprueba de la tabla (IX.2), donde se muestran comparativamente (en la última fila) junto con los resultados de distintos trabajos, los valores obtenidos están bien próximos a los encontrados en la literatura sobre el tema. Aunque la energía E_0^{3C} del estado fundamental es una de las más profundas, está claramente dentro de los límites aportados por Greene *et al* [145] en su estudio adiabático en hiperesféricas y posteriormente corroborados por Nielsen *et al* [113]. El valor correspondiente al excitado E_1^{3C} está en consonancia con los trabajos más recientes [113, 142, 144 – 146].

Ref.	$E_0^{3C}(cm^{-1})$	$E_1^{3C}(cm^{-1})$	$E_0^{2C}(cm^{-1})$
[139]	-0.0598	-0.0066*	(a)
[140]	-0.1043	-0.0047	-3.8 (-3) (b)
	-0.0605	-0.0008	-0.3 (-3) (a)
	-0.0487	-0.0002**	-7.3 (-6) (c)
	-0.0459	-0.0002**	-3.7 (-6) (d)
	-0.0466	-0.0001**	-9.0 (-8) (e)
[142]	-0.0639	-0.0007	-0.58 (-3) (f)
[144]	-0.0764	-0.0011	-0.58 (-3) (f)
[150]	-0.0799		(g)
[145]	-0.0737 (-0.2041)	-0.0015 (-0.0024)	-0.91 (-3) (h)
	-0.0692 (-0.1925)	-0.0011 (-0.0019)	-0.58 (-3)(f)
[113]	-0.0736 (-0.2040)	-0.0015 (-0.0024)	(h)
[152]	-0.0829		-0.76 (-3)(i)
[146]	-0.0584	-0.0010	-0.58 (-3) (f)
	-0.0667	-0.0017	-1.17 (-3) (g)
	-0.1523	-0.0012	-0.91 (-3) (h)

Tabla IX.2: *Energías para el estado fundamental del trímero del He, E_0^{3C}, primer excitado, E_1^{3C} y del dímero, E_0^{2C}, encontrados en la bibliografía. En la cuarta columna entre paréntesis se da la correspondiente potencia de 10.* (*) *significa que se encontró otro estado excitado, aunque no se dijo nada acerca de su posible comportamiento Efimov, y* (**) *significa que se encontraron dos EEf. Las letras minúsculas entre paréntesis indican el potencial utilizado:* (a) *ver [169],* (b) *ver [170],* (c) *ver [171, 172],* (d) *1.00098 veces el potencial de [173, 174],* (e) *1.001 veces el potencial de [175],* (f) *es la versión de 1979 de Aziz [147],* (g) *la de 1987 [176],* (h) *la del 1991 [160] y* (i) *de [177]. Los resultados entre paréntesis de la referencia [145] son los límites inferiores de E_0^{3C} y E_1^{3C}.*

En la figura (IX.3) se muestran los valores de las energías E_0^{2C} y $E_{0,1}^{3C}$ correspondientes al único estado ligado del dímero, y al fundamental y excitado del trímero respectivamente cuando se varía el parámetro λ. Se incluye en la misma una ampliación de la zona de mayor interés.

Al hacer esto se observan distintas regiones de interés:

- entre $\lambda_{halo} = 0.8942$ y $\lambda_{2C} = 0.9755$ sólo existe un estado ligado del trímero mientras que el dímero no posee ninguno. Se dice en este caso que el $He_3(0)$ es un estado *Borromeo* o *halo*.

- entre $\lambda_{2C} = 0.9755$ y $\lambda_{Efim} = 0.9849$; intervalo en cuyo comienzo aparece el estado $He_2(0)$ y en cuyo final lo hace $He_3(1)$ a través del umbral (2C + 1C) creado por E_0^{2C}. Se comporta además como un estado *virtual* cuya energía va disminuyendo a medida que aumenta λ.

- entre $\lambda_{Efim} = 0.9849$ y $\lambda_{fant} = 1.0256$, donde el $He_3(1)$, en claro comportamiento tipo *Efimov*, está inicialmente por debajo de E_0^{2C} para ser finalmente sobrepasado por este umbral, y

- $\lambda > 1.0256$ donde $He_3(1)$ está claramente por encima del umbral (2C + 1C) y pasa a ser un estado *fantasma*.

En la tabla (IX.3) se completa la información de la figura (IX.3) con los valores concretos de λ en cada región y de las correspondientes energías del estado del dímero y de los dos del trímero.

El doble cruce entre E_0^{2C} y E_1^{3C} ya ha sido observado previamente para el mismo potencial [145]. Sin embargo en dicha ocasión la aparición del estado excitado a través del continuo 2C se detectó para valores más débiles de la interacción, $\lambda_{Efim} = 0.9741$. El valor obtenido en este trabajo está próximo al encontrado por Nakaichi-Maeda *et al* [142]. Los valores límites del parámetro λ son ligeramente diferentes de los que se sugirieron en la referencia [145], aunque la relación $\lambda_{halo}/\lambda_{2C} = 0.92$ es muy similar. Por lo general, el valor de ésta en el ámbito de la Física Nuclear es de 0.8. La discrepancia puede ser debida al diferente comportamiento asintótico a grandes distancias del potencial 2C molecular y de las interacciones nucleares.

Lo que resulta evidente, a tenor de lo obtenido al variar el parámetro λ, es que la energía correspondiente al estado excitado es la que menos sensibilidad muestra con respecto a la

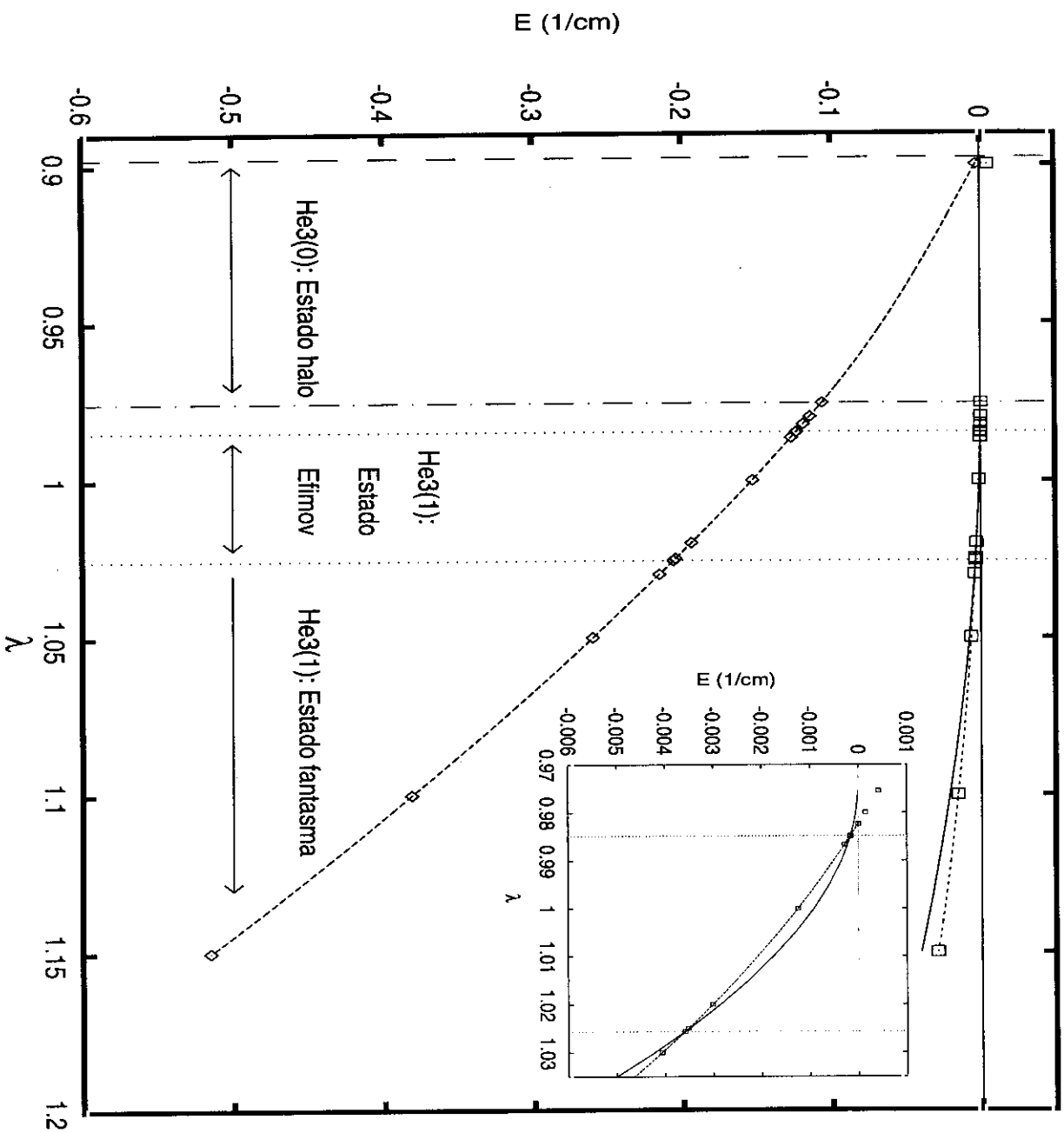


Figura IX.3: *Evolución de los estados ligados del He_3 (líneas discontinuas) y He_2 (línea continua) en cm^{-1} al variar el parámetro λ. Se indica en cada región de λ el carácter de los estados ligados del trímero.*

	λ	He_2	$He_3(0)$	$He_3(1)$
λ_{halo}	0.8942400		-0.0000325	
	0.8950000		-0.0002938	
	0.8977250		-0.0014253	
	0.9000000		-0.0026185	
λ_{2C}	0.9755370	-0.0000026	-0.1058006	
	0.9800000	-0.0000466	-0.1139384	
	0.9824000	-0.0000927	-0.1183802	
λ_{Efimov}	0.9848550	-0.0001560	-0.1229702	-0.0001561
	0.9850000	-0.0001603	-0.1232427	-0.0001655
	1.0000000	-0.0009078	-0.1522827	-0.0012383
	1.0200000	-0.0028462	-0.1934419	-0.0030059
	1.0250000	-0.0034978	-0.2041387	-0.0035181
λ_{fant}	1.0256405	-0.0035860	-0.2055202	-0.0035859
	1.0300000	-0.0042156	-0.2149907	-0.0040614
	1.0500000	-0.0077462	-0.2598880	-0.0065736
	1.1000000	-0.0211108	-0.3816036	-0.0156531
	1.1500000	-0.0407639	-0.5151119	-0.0294598
	1.2500000	-0.0979990	-0.8111944	-0.0734043

Tabla IX.3: *Valores de E_0^{2C} (segunda columna) y $E_{0,1}^{3C}$ (tercera y cuarta columna) cuando se varía λ (primera columna). Se resaltan los valores relevantes de λ: Aparición de $He_3(0)$ sin estado ligado 2C (λ_{halo}); aparición de éste (λ_{2C}); primer cruce entre E_0^{2C} y E_1^{3C} (λ_{Efim}) y segundo cruce de en el que el primero sobrepasa al segundo, convirtiéndolo en un estado ligado ficticio (λ_{fant}).*

interacción 2C. De las tres energías representadas en la figura (IX.3) es la que menos parece disminuir cuando aumentamos λ. De hecho, por esa razón termina siendo superada por E_0^{2C}.

Como se desprende de nuestros resultados, el compuesto $^4He_3$ sólo presenta un EEf, o que al menos se comporta en algunos aspectos como tal, y nada hace pensar en la existencia de un número infinito de ellos. De hecho, para el potencial utilizado aquí, con un radio o alcance efectivo $r_0 = 7.35\mathring{A}$ y una *longitud de dispersión* $a = 100.13\mathring{A}$, el número de EEf predichos según la expresión (VIII.2) es aproximadamente 0.8. Un detalle harto interesante es que la región en la que dicho EEf existe, incluye a $\lambda = 1$, esto es, el valor en el que se considera que la SEP 2C describe la verdadera interacción física. Luego es lógico concluir que los EEF resultan ser ciertamente escurridizos, ya que muy pequeñas fluctuaciones o incertidumbres en la interacción 2C nos llevarían a defender posiciones muy diferentes acerca de su existencia. Esta dependencia del número de posibles EEf también fue observada en trabajos previos [143].

IX.5 Funciones $D^{(k)}(R_1)$ del He

Como se señaló anteriormente, el método variacional utilizado aquí permite la obtención de las funciones de distribución de par $D^{(k)}(R_1)$ definidas en la expresión (IX.21). En la figura (IX.4) se muestran las correspondientes al estado fundamental ($k = 0$) y al excitado ($k = 1$) del $^4He_3$ (en línea sólida) junto con el módulo cuadrado de la función total del dímero (en trazo discontinuo y puntos). Se aprecia en la misma cómo el estado $He_2(0)$ presenta una enorme extensión espacial, en perfecto acuerdo con lo débil de su enlace. No sorprende por tanto que se tenga para el mismo un valor $\langle R \rangle$ de unos 52 ± 48 $\mathring{A}$.

En el caso del $He_3(0)$, la función de distribución de par está localizada principalmente en la región del pozo de potencial 2C, que aparece representado (en cm^{-1} y multiplicada por un factor 0.01) con línea discontinua en la figura (IX.4). Se estima que un 52 % de la distribución $D^{(0)}(R)$ cae dentro de la región $R < r_0$. Pero a pesar de esa posible restricción alrededor del pozo, el valor de $\langle R \rangle_0$ es de unos 7.88 $\mathring{A}$ con una desviación estándar de 3.72 $\mathring{A}$. La dispersión de la distribución alrededor del valor principal es de un 47 %, por lo que la fluctuación es bastante grande. Presenta además una estructura con dos máximos, que como se verá más adelante

refleja la presencia de configuraciones cuasilineales en la geometría promedio del estado.

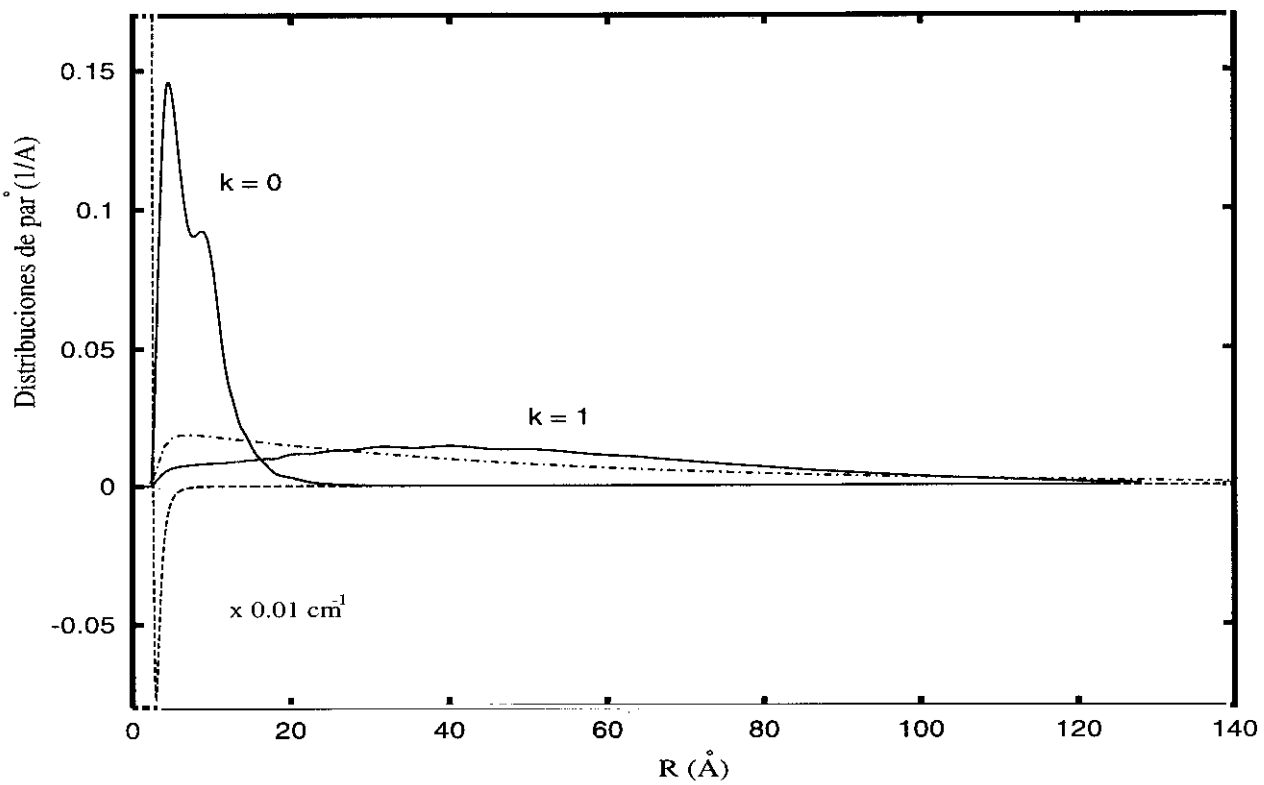


Figura IX.4: *Distribuciones de par $D^{(k)}(R_1)$ para los estados del He_3 (línea sólida) junto con la densidad de probabilidad del dímero (línea a trazos y puntos) y el potencial He-He utilizado (línea discontinua) con un factor 0.01 cm^{-1}.*

La distribución correspondiente al estado excitado es de una gran amplitud espacial, con una distancia promediada $\langle R \rangle_1$ de unos 50.03 $\AA$ y una desviación estándar de 27.9 $\AA$. Estos valores indican que la fluctuación en este caso, un 55.8 %, es aún mayor que para el $He_3(0)$. La apariencia es muy similar a la de la distribución 2C, con probabilidades altas lejos de la región del pozo 2C, aunque quizás parezca aún más separada que la propia $D_{2C}(R)$ (de hecho el porcentaje de distribución por debajo del alcance r_0 de la interacción 2C es de tan sólo un 3 %). Lo que explica sin duda el hecho de que la energía correspondiente E_1^{3C} se muestre

mucho más sensible a los aumentos del valor de λ que las del estado fundamental y E_0^{2C}. Esto supone que el estado $He_3(1)$ posee los rasgos de independencia respecto de la interacción 2C de la que hablábamos al presentar el efecto *Efimov*, lo que le convierte en un candidato ideal a comportarse según el mismo.

IX.6 Estudio configuracional comparativo

En esta sección se pretende estudiar la estructura geométrica de los estados ligados del He_3. Para lo cual se obtendrán las funciones densidad de probabilidad bidimensionales, se determinarán las configuraciones triangulares que participan en la geometría del compuesto en cada estado de una forma más relevante y se calcularán las distribuciones angulares correspondientes. Tal y como se adelantó en apartados anteriores, con el objeto de resaltar la especial naturaleza de los compuestos de ^{4}He comenzaremos el estudio a modo de comparación con los casos del Ne_3 y el Ar_3.

IX.6.1 Ar_3

Comenzamos este apartado dedicado al trímero del Ar presentando en la tabla (IX.4) los primeros niveles del Ar_3 obtenidos con diferentes coordenadas y funciones de base. Las energías de los mismos están referidas respecto al fondo del pozo de potencial ($3 \times 99.0\ cm^{-1}$). En la primera columna aparecen los niveles obtenidos en la referencia [153] mediante un tratamiento de interacción de configuraciones de campo autoconsistente (ICCA) en coordenadas hiperesféricas. Se indica además los diferentes modos vibracionales asociados a cada uno de ellos. La segunda columna muestra los niveles variacionales obtenidos en este trabajo usando coordenadas de Jacobi. Con los signos $\pm$ se indica si la base incluye estados rotacionales diatómicos pares o impares respectivamente. Y por último, en la tercera y cuarta columna aparecen los resultados con las coordenadas de par con funciones de base ortogonales (FBO) o las FGD respectivamente. En estas tres últimas columnas los niveles se presentan siguiendo un criterio de proximidad energética con respecto a los valores de la primera. Los cálculos de [153] se realizaron empleando el potencial de Aziz de la referencia [163] e incluían interacciones 3C.

	[153]	Jacobi	OBF	DGF
(000)	43.72	44.55 (+)	44.56	44.57
(001)	66.49	67.62 (−)		
(010)	66.76	67.88 (+)		
(100)	76.64	75.95 (+)	76.08	76.09
(002)	82.21	82.02 (+)		
(020)	87.76	88.80 (+)	88.81	88.83
(011)	88.90	89.20 (−)		
		90.23 (+)		
(110)	97.61	95.59 (−)		
(101)	97.66	96.41 (+)		
(200)	106.49	103.59 (+)	103.50	103.55
(003)	106.56	106.51 (−)		
(030)	107.33	107.76 (+)	108.11	108.20
(012)	108.56	111.59 (−)		
(021)	109.19	112.17 (+)		
(120)	116.71	114.73 (−)		
(111)	117.18	115.11 (+)		
(102)	117.90	117.89 (+)	116.19	116.88
		119.52 (−)		

Tabla IX.4: *Primeros niveles de energía para el Ar_3 expresados con respecto al fondo del pozo de potencial (297 cm^{-1}). Ver detalles en el texto.*

Como se puede apreciar de la tabla, el acuerdo para los primeros niveles del espectro es bueno. Debido a la construcción de las funciones de la base, los resultados de este trabajo en las últimas columnas corresponden sólo a los movimientos vibracionales totalmente simétricos. Por otro lado se aprecia que los niveles de energía 90.23 y 119.52 cm^{-1} del cálculo variacional no tienen su análogo en el tratamiento ICCA.

El Ar_3 también ha sido estudiado utilizando cálculos MC (tipo difuso (MCD) y variacional (MCV) [149]) y el método TDS [148] en un esquema RVD. Como ya se sabe, los cálculos MC sólo proporcionan el primer estado vibracional. El resultado obtenido con el esquema MCD fue de 36.94 cm^{-1}, mientras que con el MCV resultó ser de 38.40 cm^{-1}. Se trata en ambos casos de valores menos profundos que los obtenidos aquí. El cálculo TDS por su parte proporcionó un valor de 37.09 cm^{-1}. La profundidad del pozo de potencial LJ utilizado en los mismos fue de 82.99 cm^{-1}.

Con el objeto de comparar entre los tres compuestos, se presentan en la tabla (IX.5) las energías para los estados vibracionales fundamental ($k = 0$) y primer excitado ($k = 1$) así como los lados de triángulo promediados, áreas y $\cos\theta$ para el Ar_3, Ne_3 y el He_3. Entre paréntesis se incluyen los valores $\sqrt{\langle x^2\rangle_k}$ para las tres últimas magnitudes.

	Ar_3		Ne_3		He_3	
	k = 0	k = 1	k = 0	k = 1	k = 0	k = 1
$E(cm^{-1})$	-252.43	-220.91	-50.23	-33.81	-0.1523	-0.0012
$\langle R\rangle(\AA)$	3.83(3.83)	3.90(3.91)	3.31(3.32)	3.61(3.66)	7.88(8.71)	50.03(57.28)
$\langle S\rangle(\AA^2)$	6.33(6.34)	6.56(6.59)	4.68(4.71)	5.26(5.32)	15.03(26.23)	684.31(994.01)
$\langle\cos\theta\rangle$	0.50(0.50)	0.50(0.50)	0.50(0.51)	0.48(0.55)	0.40(0.82)	0.40(0.74)

Tabla IX.5: *Energías, valores* $\langle x\rangle_k$ *y* $\sqrt{\langle x^2\rangle_k}$ *de la distancia, el coseno y el área para los estados fundamental* ($k = 0$) *y excitado* ($k = 1$) *del* Ar_3, Ne_3 *y* He_3.

Continuando con el estudio del Ar_3, hay que indicar que el resultado obtenido para $\langle R\rangle_0$, donde R es uno cualquiera de los tres lados del triángulo, compara bien con el valor de 3.91 $\pm$

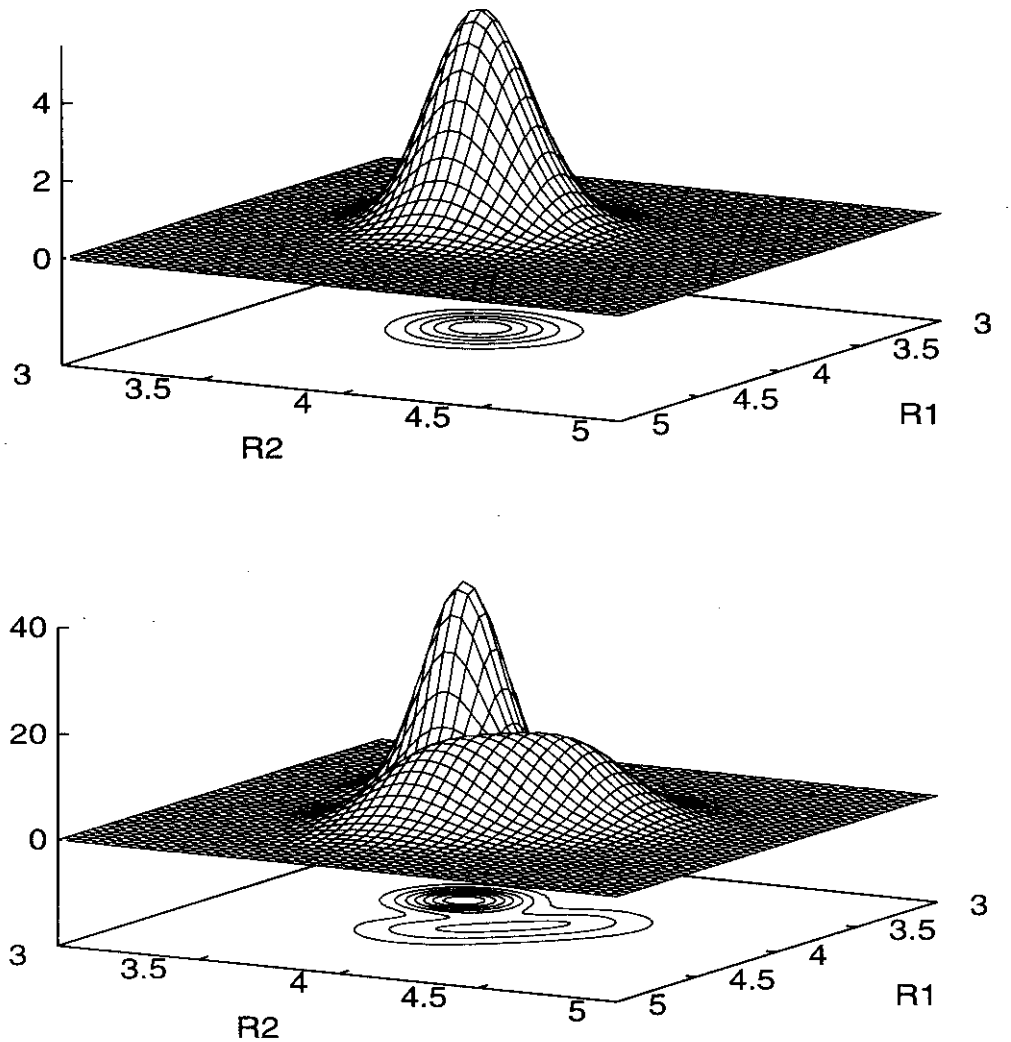


Figura IX.5: *Superficies tridimensionales* $\mathcal{D}^{(k)}(R_1, R_2)$ *para el estado fundamental,* $k = 0$*, (arriba) y el primer excitado,* $k = 1$*, (abajo) del* Ar_3*.* R_1 *y* R_2 *vienen dadas en Å. Para el estado* $Ar_3(1)$ *se ha multiplicado la función por 10.*

0.20 $\AA$ dado por Rick *et al* [149]. Además, el valor del área del triángulo equilátero que tuviese este lado, 6.35 $\AA^2$, está realmente próximo al $\langle S \rangle_0$ obtenido aquí. El mismo cálculo de los autores antes citados da un valor de 6.59 $\AA^2$ para el área del primer excitado, que como se puede comprobar de la tabla (IX.5), es sólo un poco mayor al de este trabajo. Por otro lado los valores de los cosenos promedio también sugieren el predominio de la disposición equilátera.

En las figuras (IX.5) se muestran las superficies de las distribuciones bidimensionales definidas en (IX.22) para $Ar_3(0)$ (en la parte superior) y para $Ar_3(1)$ (en la inferior). $\mathcal{D}^{(0)}(R_1, R_2)$ está claramente centrada en la posición $R_1 = R_2 = 3.80\AA$, mientras que $\mathcal{D}^{(1)}(R_1, R_2)$ presenta un pico en 3.73 $\AA$ con una especie de máximo secundario sugerido de gran extensión alrededor de 4.10 $\AA$. La distribución de par mostrada por Horn *et al* [153] para el estado fundamental estaba picada en 3.76 $\AA$, en muy buen buen acuerdo con lo obtenido aquí. Es destacable que ambas distribuciones parecen estar confinadas en una pequeña región del espacio (R_1,R_2).

Los pseudo-pesos $P_j^{(k)}$ obtenidos para los tres trímeros se comparan en la tabla (IX.6).

	Ar_3		Ne_3		He_3	
	k = 0	k = 1	k = 0	k = 1	k = 0	k = 1
Cuasilineal	0.0	0.0	0.0	0.0	27.1	3.7
Escaleno	16.2	14.6	23.4	38.8	48.3	74.3
Isósceles	12.7	32.9	45.0	51.7	23.6	21.7
Equiláteralo	71.1	52.5	31.6	9.5	1.0	0.3

Tabla IX.6: *Porcentajes o pseudo-pesos,* $P_j^{(k)}$*, sobre los diferentes tipos de triángulos para los tres trímeros.*

Los resultados mostrados en la primera columna son los que corresponden al Ar_3. De acuerdo a dicha tabla, se observa un claro dominio de la estructura equilátera, un 71.1 %, para el estado fundamental, mientras que para el primer excitado se tiene un 52.5 % para este tipo de triángulo y un 32.9 % para la isósceles. Rick *et al* [149] también comunicaron haber obtenido un ángulo de enlace promedio de unos 60 grados para el $Ar_3(0)$. Análogamente, se sugirió un predominio por parte de la configuración equilátera en la referencia [153], en donde

se encontró una gran similitud entre los modos hiperesféricos de dicho trabajo y los modos normales degenerados de un sistema X_3 equilátero.

IX.6.2 Ne_3

En lo que respecta al Ne_3, se empieza presentando los primeros niveles del espectro vibracional según varios métodos y coordenadas, tal y como se hizo en el caso anterior del trímero del Ar. En la tabla (IX.7) se muestra el resultado de dicha comparación.

k	[148]	MCD [149]	MCV [149]	E_k^{Jacobi}	E_k^{FGD}
0	-42.51	-42.58	-42.18	-49.88	-50.23
1	-30.19			-33.75	-33.81
2	-28.16			-29.56	-27.53

Tabla IX.7: *Primeros estados ligados vibracionales (en cm^{-1}) del Ne_3. Ver detalles en el texto.*

Las energías obtenidas via la RVD y coordenadas hiperesféricas del trabajo de Leitner *et al* [148] son las de la primera columna, mientras que en la segunda y tercera aparecen los resultados de los cálculos MCD y MCV respectivamente, de la referencia [149]. En las dos últimas columnas se muestran los resultados obtenidos en el presente trabajo utilizando coordenadas de Jacobi (en la cuarta columna) y la base de FGD (en la quinta). Los valores obtenidos con este último procedimiento corresponden a estados totalmente simétricos más profundos que los obtenidos por los cálculos MC [149] y TDS [148]. Este hecho puede venir provocado por la SEP utilizada aquí para la interacción Ne-Ne, que es de una profundidad menor, unos 24.74 cm^{-1}, a la de los trabajos mencionados. La comparación entre los resultados de los cálculos con coordenadas (R_1, R_2, R_3) y de Jacobi es, sin embargo, bastante satisfactorio.

Los valores de las magnitudes triangulares resultantes para el Ne_3 son los que se muestran en la cuarta y quinta columna de la tabla (IX.5), mientras que las distribuciones bidimensionales $\mathcal{D}^{(k)}(R_1, R_2)$ para el estado fundamental, $k = 0$, y primer excitado $k = 1$, son los de la figura (IX.6). La densidad de probabilidad para el $Ne_3(0)$, $\mathcal{D}^{(0)}(R_1, R_2)$, está claramente centrada en

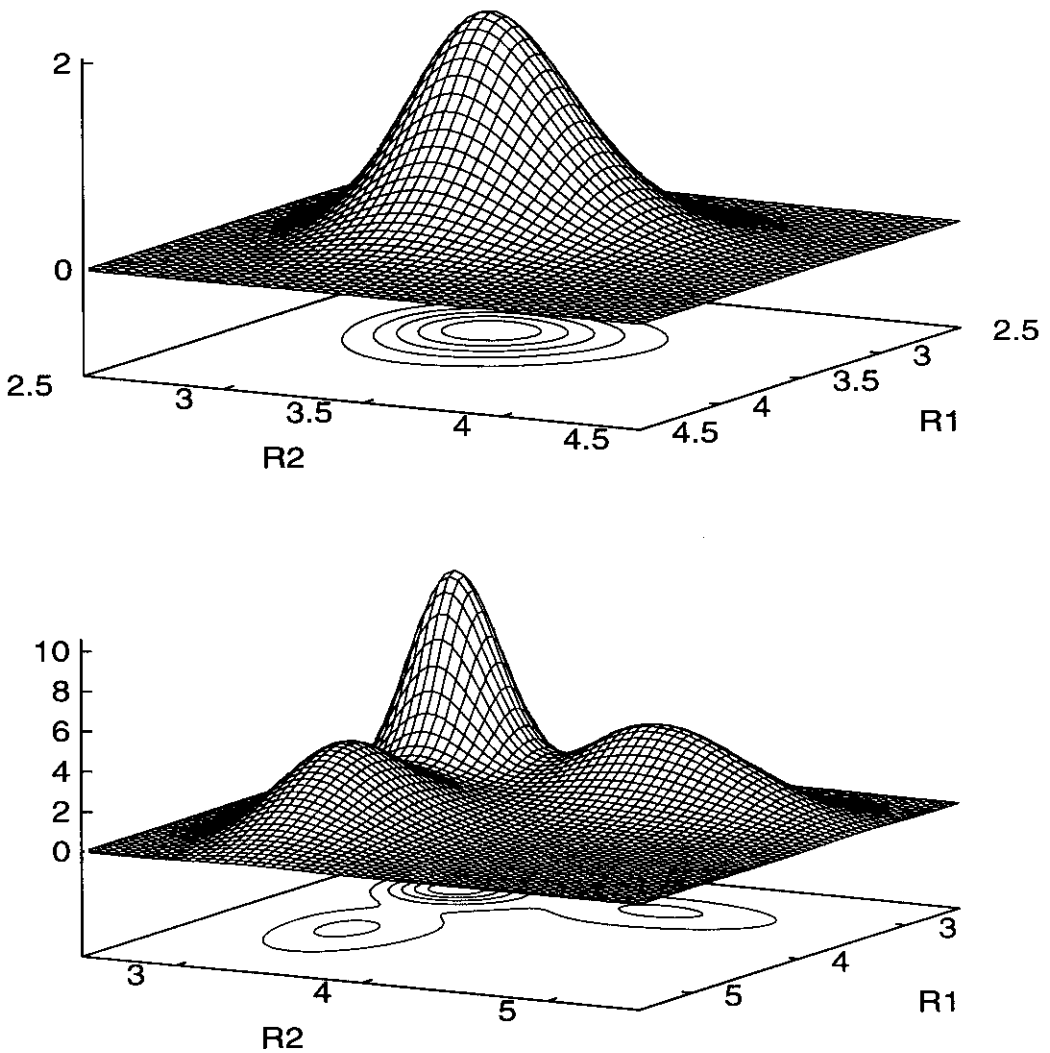


Figura IX.6: *Igual que en la figura (IX.5), pero ahora para el* Ne_3. *También se han multiplicado las correspondientes funciones por 10.*

$R_1 = R_2 = 3.23\mathring{A}$, siendo $\langle R\rangle_0 = 3.31\mathring{A}$ (que se compara muy bien con el resultado de Rick *et al* [149] de unos 3.37 ± 0.34 $\mathring{A}$). El primer excitado, $Ne_3(1)$, por su parte, presenta un comportamiento bimodal con máximos en 3.20 y 4.24 $\mathring{A}$ con $\langle R\rangle_1$ igual a 3.61 $\mathring{A}$. Como era de esperar, dada su menor masa, los dos estados ligados presentan una distribución menos comprimida espacialmente con respecto a la línea $R_1 = R_2$ que las obtenidas para el caso del Ar_3, sugiriendo con ello una geometría menos rígida.

De la tabla (IX.6), se observa que el analísis de las distintas estructuras triangulares participando en la geometría del $Ne_3(0)$, revela un claro dominio de las configuraciones isósceles con una disminución de la contribución de las equiláteras. A pesar de ello, el área de un triángulo equilátero que tuviese como lado el valor obtenido para $\langle R\rangle_0$ sería de unos 4.68 $\mathring{A}^2$, que coincide con el que se da en la tabla (IX.5) para $\langle S\rangle_0$. Además los valores obtenidos para $\langle\cos\theta\rangle_0$ también sugieren una alta participación de los triángulos equiláteros. La bibliografía encontrada al respecto [148, 149] apunta en la misma dirección. En el trabajo de Rick *et al* [149] se llega a semejante conclusión a partir del valor de 60 grados encontrado para el ángulo promedio de enlace y de que el pico de la función de onda se encontraba localizado en esta configuración. El primer excitado, $Ne_3(1)$, presenta una contribución considerablemente menor de este tipo de estructuras, aunque el área calculada a partir del lado $\langle R\rangle_1 = 3.61$ $\mathring{A}$ y el valor de $\langle\cos\theta\rangle_1$ (muy próximo a 0.5) sugieren una geometría no muy alejada de la equilátera. Esta aparente contradicción puede atribuirse a que muchas de las estructuras catalogadas como isósceles no están lejos, sin embargo, de la disposición equilátera.

IX.6.3 He_3

Los valores de las magnitudes triangulares estudiadas para el caso del He_3 son las que aparecen en las dos últimas columnas de la tabla (IX.5). De la misma se comprueba por ejemplo, que los valores de $\langle R\rangle_0$ para el estado fundamental son ligeramente más pequeños que los obtenidos en trabajos previos: 9.22 ± 4.73 $\mathring{A}$ [149] y 9.9 ± 5.3 $\mathring{A}$ [150].

Las figuras (IX.7) para las distribuciones de probabilidad bidimensional $\mathcal{D}^{(k)}(R_1, R_2)$ para el $He_3(0)$ ($k = 0$), en la parte superior, y el $He_3(1)$ ($k = 1$), en la inferior, confirman la gran diferencia entre la extensión espacial de cada uno de los estados. Obviamente este hecho ya se

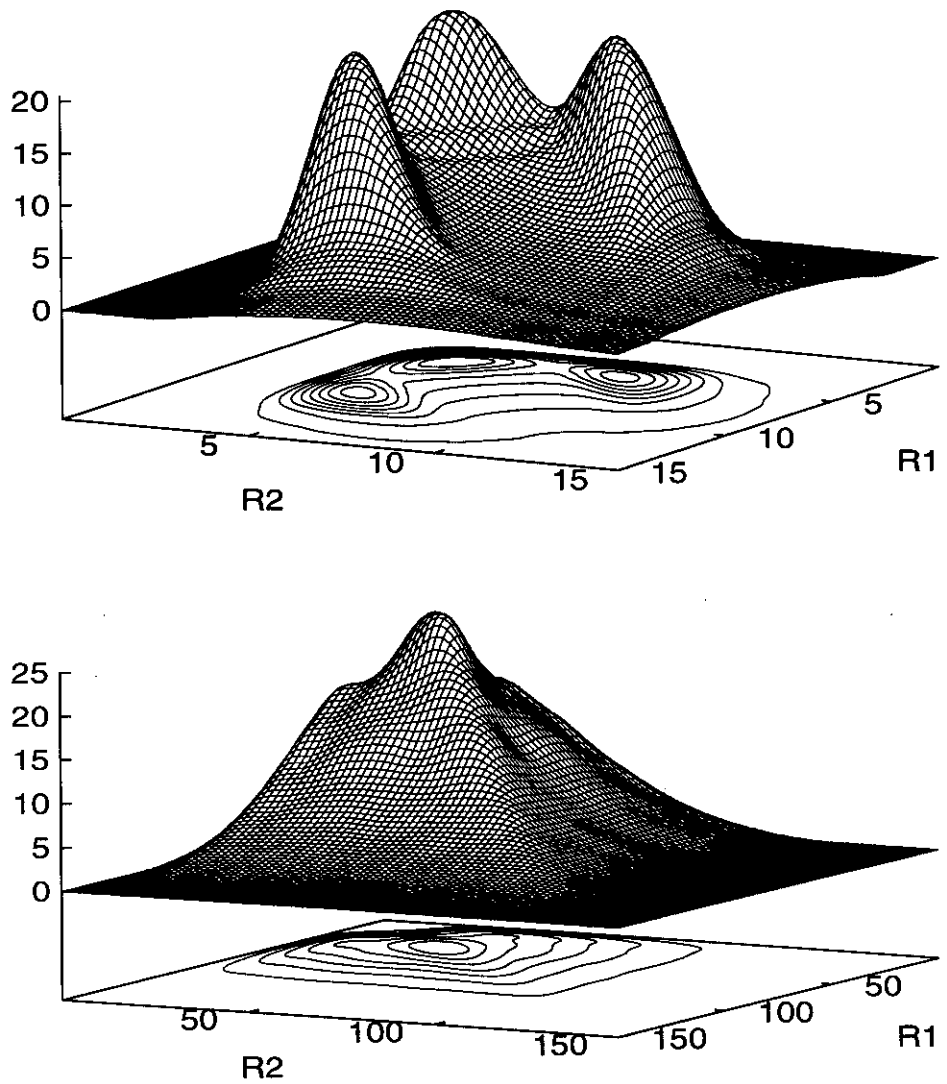


Figura IX.7: *Igual que en el caso de las figuras (IX.5) y (IX.6) pero para el* He_3. $\mathcal{D}^{(0)}(R_1, R_2)$, *arriba, ha sido multiplicada por* 10^3 *y* $\mathcal{D}^{(1)}(R_1, R_2)$, *abajo, por* 10^5.

sugería en la figura (IX.4) cuando se representaron las funciones $D^{(k)}(R_1)$. Además comparado con el caso de los otros trímeros estudiados, el He_3 posee una naturaleza mucho más dispersa, presentando valores mayores de las desviaciones estándar de prácticamente todas las magnitudes calculadas (ver tabla (IX.5)). La extensión espacial es aún más notable en el caso del $He_3(1)$, como cabe esperar de su energía de enlace tan pequeña. Así por ejemplo, la gran distancia promedio 50.03 $\mathring{A}$ y su correspondiente valor para $\sqrt{\langle x^2 \rangle_k}$ de 57.28 $\mathring{A}$ no hacen sino resaltar este hecho. Como ya se mencionó antes en este trabajo y en los trabajos originales de Efimov [117, 118, 120, 121], este rasgo es típico de los EEf. La distribución $\mathcal{D}^{(0)}(R_1, R_2)$, correspondiente al estado fundamental, muestra una estructura bimodal con máximos localizados en 4.53 $\mathring{A}$ y 8.81 $\mathring{A}$. Pronto veremos que esta bimodalidad es compatible con la presencia de configuraciones

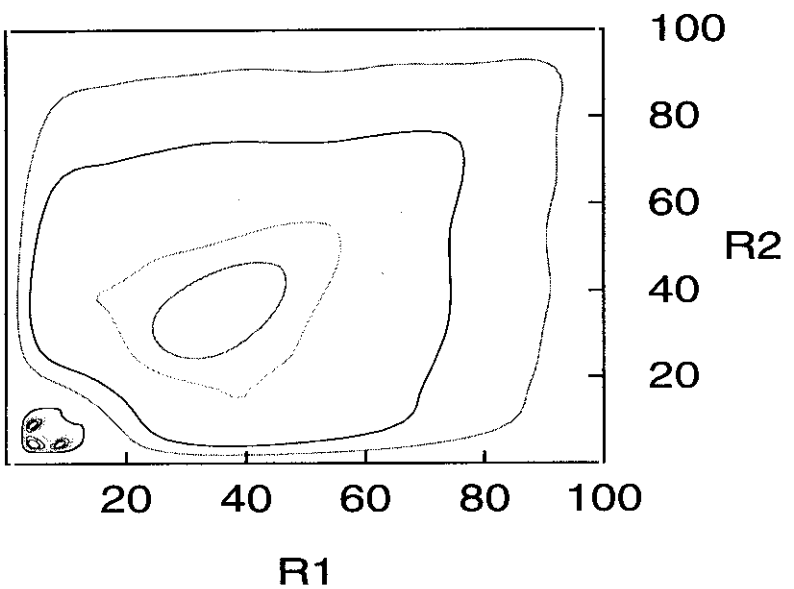


Figura IX.8: *Distribuciones $\mathcal{D}^{(k)}(R_1, R_2)$ con $k = 0$ en la esquina inferior izquierda y $k = 1$, de mayor extensión espacial en el resto, para el He_3.*

cuasilineales. Como se aprecia perfectamente de la figura (IX.8), las dos distribuciones son

ortogonales espacialmente en el sentido de que $\mathcal{D}^{(1)}(R_1, R_2)$ tiene valores despreciables allí donde está definida $\mathcal{D}^{(0)}(R_1, R_2)$. Esta naturaleza extremadamente difusa y deslocalizada del He_3 ya fue observada en cálculos MC previos [149, 150].

El análisis de las configuraciones triangulares que contribuyen a la geometría de los dos estados ligados del He_3 (ver tabla (IX.6)) revela un claro predominio de las configuraciones escalenas en ambos casos (un 48.3 % para el $He_3(0)$ y un 74.3 % para el $He_3(1)$). Sin embargo, para el estado fundamental, el porcentaje total correspondiente a dicha configuración proviene de contribuciones pequeñas de un enorme número de funciones de base ϕ_j con esa estructura triangular. La segunda configuración en importancia es la cuasilineal, con un peso total de

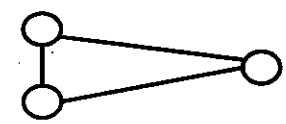
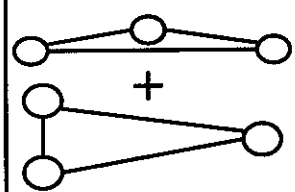
Eliminadas	$E_0^{3C}(cm^{-1})$	$E_1^{3C}(cm^{-1})$	f.b.
	- 0.1523	- 0.0012	2944
	- 0.1523	0.0052	2889
	0.0071	0.0157	2713

Figura IX.9: *Esquema con el resultado de eliminar distintas configuraciones triangulares posibles de la base. En la última columna se indica el número total de funciones de base ϕ_j utilizadas en cada caso.*

27.1 %. Existen dos razones de peso para pensar que ésta juega un papel fundamental en la

geometría del estado $He_3(0)$. Por un lado, dicho nivel desaparece si este tipo de funciones son elimininadas de la base utilizada en el cálculo, como se indica gráficamente en la figura (IX.9). En la misma se muestran en la primera línea las energías E_0^{3C} y E_1^{3C} correspondientes al estado fundamental y excitado respectivamente del He_3 obtenidas con la base descrita en secciones anteriores y que incluye 2944 funciones. En la segunda línea aparece el resultado de eliminar de dicha base aquellas configuraciones que siendo isósceles, presentan el lado desigual mucho más pequeño que los dos idénticos. Como se puede apreciar de la gráfica, mientras que el estado fundamental no sufre variación alguna en su energía, el sistema deja de tener un estado excitado ligado. Fruto de dicha eliminación, el cálculo se realiza, como se indica en la tabla, con una base de 2889 funciones. El punto interesante se tiene cuando de esta base se eliminan además las configuraciones cuasilineales hasta reducir el número total de funciones ϕ_j hasta 2713. Se comprueba entonces que E_0^{3C} pasa a ser positiva y por consiguiente deja de poder considerarse un estado ligado. La segunda de las razones para tener en cuenta las configuraciones cuasilineales está directamente relacionada con la estructura bimodal encontrada tanto en la función de par $D^{(0)}(R_1)$ (ver figura (IX.4)) como en la distribución bidimensional de probabilidad $\mathcal{D}^{(0)}(R_1, R_2)$ (ver figura (IX.7)) para el estado fundamental del He_3. La localización de los dos máximos de ambas distribuciones y la proporción en la que están las correspondientes intensidades (cercana a 2) sugiere la participación de triángulos cuasilineales de lados R_1, R_2 alrededor de 4.5 $\mathring{A}$ y R_3 próximo a 8.8 $\mathring{A}$. De hecho se ha comprobado que los triángulos de la base con semejantes características son los que corresponden a máximos locales de los pseudo-pesos $P_j^{(0)}$.

Como se adelantó antes, esta preferencia por las disposiciones cuasilineales ya ha sido sugerida en los cálculos MCD de la referencia [152]. La necesidad de incluir disposiciones de este tipo a la hora de describir la flexible geometría del $He_3(0)$ puede tener su origen en el hecho de que juegan un papel muy importante como estadios intermedios entre todas las posibles estructuras triangulares. Así, la estructura cuasilineal puede perfectamente ser 'paso' obligado del sistema en sus continuas flexiones y vibraciones que su débil enlace le permite realizar. En cualquier caso, lo que sí se desprende de los resultados obtenidos es la contribución casi despreciable de las estructuras equiláteras, en claro desacuerdo con lo que sugieren los cálculos antes citados sobre este compuesto.

Los valores de $\langle \cos\theta \rangle_0$ (ver tabla (IX.5)) no permiten considerar a las geometrías equiláteras como fundamentales para el estado fundamental del He_3. En este sentido, tal y como se ha comentado arriba, los resultados del presente trabajo chocan con las conclusiones de cálculos MC previos [149, 150]. En estos trabajos el ángulo promedio de enlace era de unos 60 grados.

En la figura (IX.10) se muestran las distribuciones angulares para ambos estados ($k = 0$ y $k = 1$). Para comparar con los casos de los trímeros estudiados antes, se añade en la ampliación, las distribuciones correspondientes a los estados fundamentales del Ar_3 y el Ne_3.

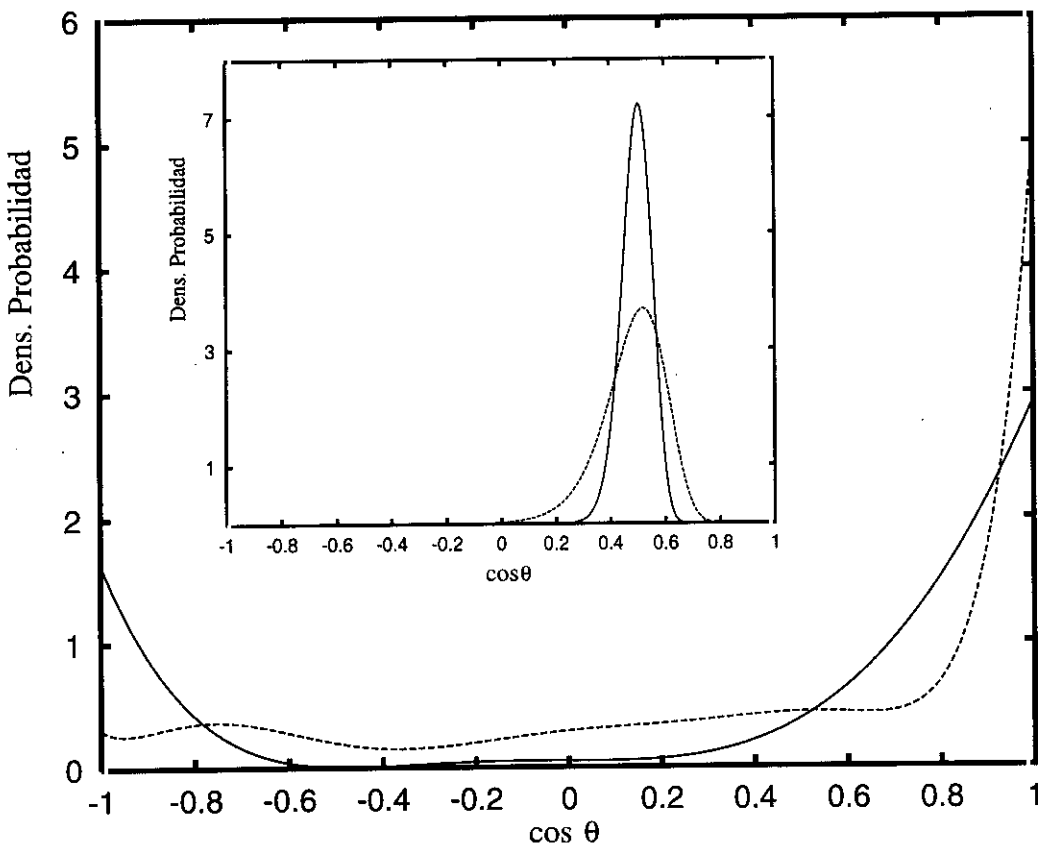


Figura IX.10: *Distribuciones angulares para el $He_3(0)$ (línea sólida) y el $He_3(1)$ (línea discontinua). En la ampliación se muestran los estados fundamentales del Ar_3 (línea sólida) y del Ne_3 (línea discontinua).*

En el apéndice G se detalla cómo se calcularon estas distribuciones. Mientras que para el caso

del $Ar_3(0)$ y del $Ne_3(0)$ las distribuciones del coseno están claramente picadas cerca de 0.5 (corroborando los resultados anteriores que sugerían geometrías equiláteras para los mismos) un comportamiento totalmente diferente se detecta para el caso de los estados del He_3. Se tiene para ellos dos picos (en proporción de 2 a 1) en los valores $\cos\theta = -1$ y $+1$ respectivamente, con una probabilidad no despreciable de encontrar al sistema en otro tipo de disposiciones angulares. La distribución del EEf (o tipo *Efimov*) está fuertemente centrada en $+1$ pero de nuevo, todos los otros valores son más o menos equiprobables. Esto debiera interpretarse sin lugar a dudas como el resultado de la participación de una gran variedad de geometrías triangulares, como por otro lado parece indicar la tabla (IX.6).

Otra de las diferencias fundamentales entre los compuestos que se han estudiado en esta sección se percibe al observar las correspondientes energías de dímeros y trímeros. En la tabla (IX.8) se muestran dichas energías para el Ar (primera columna), Ne (segunda columna) y el He (tercera columna). Las energías E_0^{2C} y E_1^{2C} correspondientes al estado fundamental y excitado

	Ar	*Ne*	*He*
$E(X_2^{(0)})$	-83.93	-16.56	-0.0009
$E(X_2^{(1)})$	-57.52	-1.88	
$E(X_3^{(0)})$	-252.43	-50.23	-0.1523
$E(X_3^{(1)})$	-220.91	-33.81	-0.0012
$3 \times E(X_2^{(0)})$	-251.79	-49.68	-0.0027
$2 \times E(X_2^{(0)}) + E(X_2^{(1)})$	-225.38	-35.00	
$E(X_2^{(0)}) + 2 \times E(X_2^{(1)})$	-198.97	-20.32	

Tabla IX.8: *Energías (en cm^{-1}), $E(X_n^{(k)})$ de los estados fundamentales ($k = 0$) y de primeros excitados ($k = 1$) para los dímeros ($n = 2$) y trímeros ($n = 3$) del Ar (primera columna), Ne (segunda columna) y He (tercera columna). En la últimas líneas se muestran diferentes combinaciones de los niveles del dímero.*

respectivamente de los distintos sistemas 2C aparecen en las dos primeras líneas, mientras que en la tercera y la cuarta están los correspondientes al caso 3C, las $E_{0,1}^{3C}$. Adviértase la obligada

ausencia de una posible $E(He_2^{(1)})$, ya que no existe estado excitado para el caso del He_2. Aunque ya fueron mostradas en la tabla (IX.5), las energías de los estados ligados de los trímeros se han incluído aquí de nuevo con el objeto de facilitar las comparaciones de la presente tabla. Las últimas líneas corresponden a ciertas combinaciones de las $E_{0,1}^{2C}$. En concreto, la quinta fila muestra el valor de 3 veces E_0^{2C}, mientras que dos veces E_0^{2C} más la del primer excitado E_1^{2C} y viceversa corresponden a la sexta y a la última respectivamente. El análisis de la tabla (IX.8) nos permite extraer las siguientes relaciones para las energías de los estados fundamentales de los trímeros:

$$\begin{aligned} E(Ar_3^{(0)}) &\sim 3 \times E(Ar_2^{(0)}) \\ E(Ne_3^{(0)}) &\sim 3 \times E(Ne_2^{(0)}) \\ E(He_3^{(0)}) &\ll 3 \times E(He_2^{(0)}), \end{aligned} \tag{IX.25}$$

mientras que para los primeros estados excitados se tiene que:

$$\begin{aligned} 2 \times E(Ar_2^{(0)}) + E(Ar_2^{(1)}) < \; & E(Ar_3^{(1)}) \; < E(Ar_2^{(0)}) + 2 \times E(Ar_2^{(1)}) \\ 2 \times E(Ne_2^{(0)}) + E(Ne_2^{(1)}) < \; & E(Ne_3^{(1)}) \; < E(Ne_2^{(0)}) + 2 \times E(Ne_2^{(1)}) \\ 2 \times E(He_2^{(0)}) < \; & E(He_3^{(1)}) \; < E(He_2^{(0)}). \end{aligned} \tag{IX.26}$$

Así como la energía de los estados $Ar_3(0)$ y $Ne_3(0)$ corresponde aproximadamente a 3 veces la de los estados fundamentales respectivos, no es posible hacer una descripción similar para el caso del He: $E(He_3^{(0)})$ es unas 50 veces más profunda que el valor obtenido al sumar tres veces $E(He_2^{(0)})$.

IX.7 Posible detección experimental de $He_3(0,1)$

Uno de los puntos a añadir a nuestro estudio de los estados ligados del He_3 es analizar la posibilidad de su detección experimental selectiva, de forma que se pudiese observar el estado tipo *Efimov*. Como ya se comentó en la introducción, recientemente se han detectado compuestos

de He_2 y He_3 mediante una técnica no destructiva de selección de masa empleando una red de difracción [137, 138]. El problema es que en dichas experiencias la señal debida al trímero no ha podido ser resuelta en términos de los dos estados ligados del sistema. La red de difracción utilizada tenía un período de 200 nm con barras y aberturas de igual tamaño. Es lógico pensar que el trímero atraviesa la rejilla independientemente de cuál sea su estado en el momento de la medida. La cuestión por tanto es cómo diseñar el experimento para poder seleccionar o discriminar uno de esos estados ligados. Es conveniente por ello hacer una estimación de un tamaño típico, característico de cada uno de los dos estados del sistema, que permitiese distinguir entre ambos. Una medida de dicha extensión espacial podría muy bien ser el diámetro de la circunferencia circunscrita al triángulo que conforman los tres átomos de ^4He. Los cálculos de dicha magnitud proporcionaron los siguientes valores para cada caso: 10.87 ± 3.55 $\mathring{A}$ para el $He_3(0)$ y 69.11 ± 25.95 $\mathring{A}$. Para llevar a cabo esta estimación se hizo uso de la expresión (IX.24), asumiendo que en el caso de las estructuras cuasilineales (presentes sobre todo, como ya hemos podido comprobar, en el caso del estado fundamental) el diámetro vendría a ser el lado más largo de los tres. Como se puede comprobar a tenor de lo obtenido y de la diferencia entre los valores correspondientes a cada estado, si la rejilla fuese colocada en orientaciones concretas a diferentes ángulos incidentes del haz de He, la ranura efectiva llegaría a ser del orden de $\langle d \rangle_1$, esto es, el diámetro del estado tipo *Efimov*. De esta forma podría ser posible llegar a filtrar dicho estado y lograr, si la resolución experimental en intensidad así lo permitiera, detectar el mismo de forma indirecta.

Otras alternativas podrían ser la detección indirecta de estos estados a partir de la cinética de formación de los dímeros y trímeros en los haces de He, la recombinación 3C de átomos ultra-fríos [178] o de las propiedades del helio líquido. En este último caso, podría desarrollarse una dinámica completamente diferente considerando el potencial de interacción afectado por el entorno de muchas formas distintas similares a las que se han simulado en este trabajo variando el parámetro λ. Es por ello por lo que tanto el He_2 como el He_3 juegan un papel destacado cuando se analizan las propiedades del helio líquido.

Capítulo X

Conclusiones finales

X.1 Conclusiones para el estudio del $HeBr_2$

- La aproximación de la RO *diabática* ha resultado ser válida para describir la PV del $HeBr_2$ cuando el componente diatómico se excita vibracionalmente a niveles $v < 20$. En estos casos, los perfiles encontrados para la sección eficaz de absorción es de tipo lorentziano.

- La SEP utilizada para describir los estados electrónicos X y B, consistente en simples potenciales de Morse aditivos, reproduce satisfactoriamente la energía de enlace de vdW $(X, v_X = 0)$, las estructuras promedio para $(X, v_X = 0)$ y $(B, v = 8)$, las energías producto promedio de $(B, v = 10)$ y el cierre del canal de disociación $\Delta v = -1$ en el nivel $v = 44$.

- Las semianchuras y desplazamientos espectrales obtenidas en los presentes cálculos están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales hasta el nivel $v \approx 38$. Para excitaciones mayores las primeras permanecen por debajo de las medidas experimentalmente, mientras que los corrimientos espectrales teóricos (de los cálculos 3D y de estabilización) resultan ser mayores que los experimentales.

- El cierre de canal de disociación $\Delta v = -1$ en el nivel vibracional $v = 44$ ha sido reproducido por los cálculos 3D, un modelo adiabático de dos niveles de orden cero y el método de estabilización.

- La utilización del método de estabilización para el estudio de la fragmentación del sistema desde niveles vibracionales cercanos al cierre del canal $\Delta v = -1$ ha permitido la caracterización de las resonancias encontradas en cada nivel. La descripción de la dinámica de fragmentación en términos de EOC dentro de este esquema invita a pensar en un proceso secuencial de RVI en los que participarían los mismos. El mismo método muestra que para niveles v más bajos el mecanismo principal de fragmentación del compuesto es aquél en el que el sistema, en el correspondiente EOC fundamental, se acopla de forma directa con el continuo disociativo del nivel vibracional inmediatamente inferior.

- El acuerdo encontrado entre las distribuciones rotacionales producto experimentales y las obtenidas a partir del promedio de transiciones rotacionales es muy bueno, a excepción de aquellos niveles cercanos al cierre de los canales de disociación $\Delta v = -1, -2$. Precisamente para estos, la dinámica de fragmentación es extremadamente sensible a los detalles de la SEP utilizada.

- A partir del estudio de dichas distribuciones se concluye que para $v \geq 41$, la fotodisociación viene determinada por un régimen de RVI. Esto convierte al $HeBr_2$ en el segundo compuesto de vdW triatómico tipo X-BC, siendo X un átomo de gas noble y BC un diátomo halógeno, en el que dicho mecanismo se ha revelado como importante (el primero es el $ArCl_2$), y quizás el primero en el que se ha registrado en detalle la transición desde un régimen de disociación directa hasta uno de RVI.

X.2 Conclusiones para el estudio del $^4He_3$

- Como resultado del estudio variacional en términos de las coordenadas de par (R_1, R_2, R_3) se han encontrado dos estados ligados para el trímero He_3.

- De ellos, el excitado, $He_3(1)$, posee rasgos típicos de un comportamiento *Efimov* ya que:

  1. es sobrepasado por la correspondiente E_0^{2C} (que hace las veces de umbral (2C + 1C)) cuando se aumenta el parámetro λ que afecta al potencial de pares

2. las funciones distribución $D^{(1)}(R_1)$ y $\mathcal{D}^{(1)}(R_1, R_2)$ poseen una enorme extensión espacial.
3. presenta cierta independencia con respecto a los detalles del potencial 2C.

- La presencia no despreciable, sin embargo, de componente de la función de probabilidad de par en la región del pozo y las dificultades encontradas para encontrar un estado con semejante comportamiento (independientemente de la SEP y método empleado para ello) no permiten concluir de forma definitiva la existencia de EEf para el He_3.

- En las coordenadas utilizadas aquí, el Hamiltoniano total no presenta el carácter tipo $1/R^2$ de las interacciones efectivas de largo alcance atractivas sugeridas por el propio Efimov en sus trabajos. Uno concluiría más bien, que es el balance de todos los términos incluídos en el operador de energía cinética (ver (IX.6)) el responsable de la interacción a grandes distancias, al menos para distancias mayores que r_0, el alcance efectivo del potencial 2C.

- El análisis cuantitativo de las diferentes configuraciones geométricas que contribuyen a cada estado ligado del triátomo permite concluir los siguientes puntos:

1. El estado fundamental, $He_3(0)$, resulta estar formado por una componente considerable de estructuras cuasilineales, mientras que para describir la geometría del estado excitado es necesario tener en cuenta un gran número de configuraciones distintas.
2. Las disposiciones cuasilineales deben ser consideradas por tanto, en el caso del $He_3(0)$, como configuraciones intermedias de paso entre otras estructuras triangulares.
3. La importancia de las configuraciones equiláteras aumenta cuando se estudian los sistemas Ne_3 y Ar_3.
4. Se encuentra una marcada diferencia respecto a la rigidez de los trímeros cuando se compara el He_3 con los dos sistemas anteriores: mientras que las dispersiones o fluctuaciones características de las magnitudes triangulares del He_3 denotan una gran extensión espacial, los resultados obtenidos para el Ne_3 y Ar_3 sugieren la presencia de

estructuras más compactas y rígidas para estos sistemas. A este respecto se observa una clara conexión entre la condición de equilateridad y rigidez, mientras que la participación de disposiciones cuasilineales en la geometría del $He_3(0)$ parece estar relacionada con su gran flexibilidad.

5. El uso de las coordenadas de par ha posibilitado estimar el peso de las diferentes configuraciones geométricas y por tanto conocer sus contribuciones a cada estado.

Apéndice A

Cálculo de los elementos de matriz del momento dipolar

El cálculo de los elementos de matriz de $\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}$ entre las funciones $\Psi_i^{(X)}$ y $\Psi_{fE}^{(B)}$ requiere la expresión de éstas en un mismo sistema de referencia. Teniendo en cuenta el desarrollo de ambas funciones de onda tal y como se expuso en (III.22) y en (III.46) respectivamente, podemos ir escribiendo

$$\begin{aligned}&\langle\Psi_{fE}^{(B)}(\mathbf{r},\mathbf{R},\theta)\mid\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}\mid\Psi_i^{(X)}(\mathbf{r},\mathbf{R},\theta)\rangle=\\&\quad=\sum_{vj\Omega}\sum_{v'j'\Omega'}\sum_n a_{vnj\Omega}^{(i)}\langle\phi_{v'j'\Omega'}^{(fE)}\mid\phi_n^{(i)}\rangle\langle\chi_{v'}^{(fE)}\Theta_{j'\Omega'}^{(J'M'p')}\mid\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}\mid\Theta_{j\Omega}^{(JMp)}\chi_v^{(i)}\rangle.\end{aligned}\tag{A.1}$$

El producto escalar entre los vectores $\boldsymbol{\mu}$ y $\mathbf{e}$ puede expresarse de la siguiente forma:

$$\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}=\sum_s\mu_s e_s^*=\mu_{-1}e_{-1}^*+\mu_0 e_0^*+\mu_1 e_1^*\tag{A.2}$$

donde se han considerado componentes esféricas referidas al sistema FE de la forma:

$$\begin{aligned}\mu_{-1}&=-\frac{\mu_x+i\mu_y}{\sqrt{2}}\\\mu_0&=\mu_z\\\mu_{-1}&=\frac{\mu_x-i\mu_y}{\sqrt{2}},\end{aligned}\tag{A.3}$$

con un desarrollo $\mathbf{e}_{0,\pm}$ totalmente análogo para el campo eléctrico $\mathbf{e}$. Como las funciones angulares están, sin embargo, referidas al sistema FC, si queremos resolver las integrales es conveniente cambiar a este sistema las componentes del momento dipolar. Para ello utilizamos:

$$\mu_s = \sum_q D^{1*}_{sq}(\phi_r, \theta_r, 0)\mu_q, \tag{A.4}$$

donde los ángulos (θ_r, ϕ_r) corresponden al sistema FE. Generalmente se puede suponer el momento dipolar orientado según el eje z del diátomo, lo que significa que las componentes en los otros dos ejes son nulas. Por lo tanto

$$\mu_s = D^{1*}_{s0}(\phi_r, \theta_r, 0)\mu_0 \tag{A.5}$$

Por otro lado, podemos expresar la matriz de rotación D^{1*}_{s0} en función de armónicos esféricos como sigue

$$D^{1*}_{s0}(\phi_r, \theta_r, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1s}(\theta_r, \phi_r) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_t D^{1*}_{st}(\phi_R, \theta_R, 0) Y_{1t}(\theta, \phi), \tag{A.6}$$

donde también hemos aplicado la matriz de rotación correspondiente al armónico esférico para lograr que esté referido al sistema FC. Ahora se introduce (A.6) en (A.5) y todo ello en la expresión (A.2), y se tiene entonces que el producto escalar entre el momento dipolar y el vector director del campo eléctrico se expresa de la siguiente forma:

$$\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \mu_0 \sum_s e^*_s \sum_t D^{1*}_{st}(\phi_R, \theta_R, 0) Y_{1t}(\theta, \phi), \tag{A.7}$$

donde el vector $\mathbf{e}$ no ha sido expresado respecto al sistema de referencia FC. Llegados a este punto podemos desarrollar algo más el segundo término de la expresión (A.1),

$$\begin{aligned} &\langle \chi^{(fE)}_{v'} \Theta^{(J'M'p')}_{j'\Omega'} \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Theta^{(JMp)}_{j\Omega} \chi^{(i)}_v \rangle = \\ &\quad \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sum_s \langle \chi^{(fE)}_{v'} \mid \mu_0 e^*_s \mid \chi^{(i)}_v \rangle \sum_t \langle \Theta^{(J'M'p')}_{j'\Omega'} \mid D^{1*}_{st} Y_{1t} \mid \Theta^{(JMp)}_{j\Omega} \rangle. \end{aligned} \tag{A.8}$$

Pasemos a calcular el último sumatorio, el que incluye los elementos de matriz entre las funciones $\Theta^{(JMp)}_{j\Omega}$ de nuestra base. Como ya sabemos de (III.24), éstas son en definitiva combinaciones de funciones $\Theta^{(JM)}_{j\Omega}$ tal y como se expresa a continuación:

$$\sum_t \langle \Theta^{(J'M'p')}_{j'\Omega'} \mid D^{1*}_{st} Y_{1t} \mid \Theta^{(JMp)}_{j\Omega} \rangle =$$
$$\sum_t C_{\Omega\Omega'} \left[\langle \Phi^{(J'M')}_{j'\Omega'} \mid D^{1*}_{st} Y_{1t} \mid \Phi^{(JM)}_{j\Omega} \rangle + p(-1)^J \langle \Phi^{(J'M')}_{j'\Omega'} \mid D^{1*}_{st} Y_{1t} \mid \Phi^{(JM)}_{j-\Omega} \rangle \right.$$
$$\left. + p'(-1)^{J'} \langle \Phi^{(J'M')}_{j'-\Omega'} \mid D^{1*}_{st} Y_{1t} \mid \Phi^{(JM)}_{j\Omega} \rangle + pp'(-1)^{J+J'} \langle \Phi^{(J'M')}_{j'-\Omega'} \mid D^{1*}_{st} Y_{1t} \mid \Phi^{(JM)}_{j-\Omega} \rangle \right] \quad \text{(A.9)}$$

donde se ha definido $C_{\Omega\Omega'} = [4(1+\delta_{\Omega 0})(1+\delta_{\Omega' 0})]^{-1/2}$, para designar el producto de coeficientes de las mencionadas funciones de base. Teniendo en cuenta que cada una de las funciones $\Phi^{(JM)}_{j\Omega}$ son, como se observa en su definición en (III.25), productos de matrices de rotación y de armónicos esféricos, las integrales a resolver son del tipo

$$\langle \Phi^{(J'M')}_{j'\Omega'}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) \mid D^{1*}_{st}(\phi_R, \theta_R, 0) Y_{1t}(\theta, \phi) \mid \Phi^{(JM)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) \rangle =$$
$$= \sqrt{\frac{2J'+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \int dV_R D^{J'}_{M'\Omega'}(\phi_R, \theta_R, 0) D^{1*}_{st}(\phi_R, \theta_R, 0) D^{J*}_{M\Omega}(\phi_R, \theta_R, 0) \cdot$$
$$\cdot \int dV Y^*_{j'\Omega'}(\theta, \phi) Y_{1t}(\theta, \phi) Y_{j\Omega}(\theta, \phi), \quad \text{(A.10)}$$

donde los elementos de volumen dV_R y dV corresponden respectivamente a $sen\theta_R d\theta_R d\phi_R$ y $sen\theta d\theta d\phi$. Desarrollemos por separado las integrales en las que aparecen las $D^J_{M\Omega}$ por un lado y aquellas otras con $Y_{j\Omega}$ por otro. Para ello simplificaremos la escritura obviando el explicitar la dependencia de las funciones en los ángulos correspondientes. Empezamos pues con las primeras de las integrales de la expresión (A.10).

$$\begin{aligned} \int dV_R\, D^{J'}_{M'\Omega'} D^{1*}_{st} D^{J*}_{M\Omega} &= \int dV_R\, D^{J'}_{M'\Omega'} (-1)^{s-t} D^1_{-s-t} (-1)^{M-\Omega} D^J_{-M-\Omega} \\ &= (-1)^{s-t+M-\Omega} \int dV_R\, D^{J'}_{M'\Omega'} D^1_{-s-t} D^J_{-M-\Omega} \\ &= (-1)^{s-t+M-\Omega} 8\pi^2 \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M' & -s & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & -t & -\Omega \end{pmatrix} \quad \text{(A.11)} \end{aligned}$$

donde primero se ha hecho uso de la relación $D^{J*}_{MK} = (-1)^{M-K} D^J_{-M-K}$ para eliminar los conjugados de las matrices de rotación [50], y después se ha sustituido la expresión de la

integral de tres matrices $D^J_{M\Omega}$ en función de los símbolos $3-j$ [50]:

$$\int dV D^{J_3}_{M_3'M_3} D^{J_2}_{M_2'M_2} D^{J_1}_{M_1'M_1} = 8\pi^2 \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1' & M_2' & M_3' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \tag{A.12}$$

De forma análoga se aborda el cálculo de las integrales con los armónicos esféricos. Así

$$\begin{aligned} \int dV\, Y^*_{j'\Omega'} Y_{j\Omega} Y_{1t} &= \int dV\, (-1)^{\Omega'} Y_{j'-\Omega'} Y_{j\Omega} Y_{1t} \\ &= (-1)^{\Omega'} \int dV\, Y_{j'-\Omega'} i Y_{j\Omega} Y_{1t} \\ &= (-1)^{\Omega'} \sqrt{\frac{3(2j+1)(2j'+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{A.13}$$

donde también se ha sustituido el conjugado del armónico esférico según $Y^*_{JM} = (-1)^M Y_{J-M}$ y se ha hecho uso de una expresión similar para la integral de tres armónicos esféricos

$$\begin{aligned} \int dV\, Y_{J_3M_3} Y_{J_2M_2} Y_{J_1M_1} &= \sqrt{\frac{(2J_3+1)(2J_2+1)(2J_1+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \\ &\quad \cdot \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{A.14}$$

Llevando las expresiones (A.13) y (A.11) a (A.10) obtenemos que:

$$\begin{aligned} &\langle \Phi^{(J'M')}_{j'\Omega'}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) \mid D^{1*}_{st}(\phi_R, \theta_R, 0) Y_{1t}(\theta, \phi) \mid \Phi^{(JM)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}) \rangle = \\ &= (-1)^{\Omega'+s-t+M-\Omega} \sqrt{3\pi} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)(2j+1)(2j'+1)} \\ &\cdot \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M' & -s & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & -t & -\Omega \end{pmatrix} = \\ &= (-1)^{M'} \sqrt{3\pi} \sqrt{(2J'+1)(2J+1)(2j+1)(2j'+1)} \\ &\cdot \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & s & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{A.15}$$

donde se ha hecho uso de las igualdades $t+\Omega=\Omega'$ y $s+M=M'$, necesarias para que los tres últimos símbolos $3-j$ no se anulen y se han cambiado los signos de la línea inferior de los dos últimos haciendo uso de la relación

$$\begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ -M_1 & -M_2 & -M_3 \end{pmatrix} = (-1)^{J_1+J_2+J_3} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix}. \tag{A.16}$$

Con lo que ya se está en condiciones para sustituir los elementos calculados en (A.15), en la expresión (A.9) y obtener por tanto

$$\begin{aligned} \sum_t \langle \Theta^{(J'M'p')}_{j'\Omega'} \mid D^{1*}_{st} Y_{1t} \mid \Theta^{(JMp)}_{j\Omega} \rangle &= \sum_t C_{\Omega\Omega'} \sqrt{3\pi(2J'+1)(2J+1)(2j+1)(2j'+1)} \\ &\cdot \ (-1)^{M'+J'+J+1} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & s & M \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \right. \\ &+ \ (-1)^J p \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix} + (-1)^{J'} p' \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \\ &+ \ \left. (-1)^{J+J'} pp' \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix} \right]. \end{aligned} \tag{A.17}$$

La presencia del símbolo $3-j$ con toda la línea inferior igual a cero ($M_1=M_2=M_3=0$) impone la restricción $(-1)^{j+j'+1}=1$, (o lo que es lo mismo $(-1)^{j+j'}=-1$) para los valores de j y j', ya que según la relación (A.16), en este caso se tiene que:

$$\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j+j'+1} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{A.18}$$

Para simplificar la expresión (A.17), trabajemos el término entre corchetes junto con el sumatorio en el subíndice t:

$$\sum_t C_{\Omega\Omega'} \left[\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} + (-1)^J p \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix} \right.$$

$$
\begin{aligned}
&+(-1)^{J'}p'\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} + (-1)^{J+J'}pp'\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & -\Omega \end{pmatrix}\Bigg] \\
&= \sum_t C_{\Omega\Omega'}\Bigg[\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} - (-1)^{J'}p\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & -t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & -t & \Omega \end{pmatrix} \\
&\quad +(-1)^{J'}p'\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} - pp'\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & -t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & -t & \Omega \end{pmatrix}\Bigg] \\
&= \sum_t C_{\Omega\Omega'}\Bigg[(1-pp')\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} + (-1)^{J'}(p'-p)\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\Bigg] \\
&= \sum_t C_{\Omega\Omega'}\Bigg[(1-pp')\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} + \\
&\qquad\qquad +(-1)^{J'}p'(1-pp')\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\Bigg] \\
&= (1-pp')\Bigg[\sum_t C_{\Omega\Omega'}\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} + \\
&\qquad\qquad +(-1)^{J'}p'\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & t & \Omega \end{pmatrix}\Bigg], \qquad \text{(A.19)}
\end{aligned}
$$

donde se ha utilizado que $p'p' = 1$ en la sexta línea cuando se sacó factor común la p', y la restricción respecto de los valores de j y j' cuando se cambian los signos de los símbolos $3-j$.

Es conveniente que nos fijemos ahora cuáles son aquellos valores para los que los símbolos $3-j$ involucrados en la expresión anterior no se anulan. La condición para que esto ocurra en el caso del primer sumando es que $t = \Omega' - \Omega$, mientras que para los $3-j$ del segundo sumando se tiene que se debe cumplir que $t = -\Omega - \Omega'$. Con el fin de facilitar su posterior simplificación sustituyamos, de forma provisional estas dos relaciones en la expresión entre corchetes,

$$
C_{\Omega\Omega'}\Bigg[\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & \Omega'-\Omega & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Omega'-\Omega & \Omega \end{pmatrix} + p'(-1)^{J'}\begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ \Omega' & -\Omega-\Omega' & \Omega \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ \Omega' & -\Omega-\Omega' & \Omega \end{pmatrix}\Bigg] \qquad \text{(A.20)}
$$

Existe además otra restricción para los valores de Ω y Ω' dada por el hecho de que las cantidades que aparecen en la fila inferior de los $3-j$ hacen las veces de terceras componentes de los

momentos angulares de la fila superior, y por consiguiente no pueden ser nunca mayor que estos. Así, en concreto, en los $3-j$ del primer sumando, se tendrá que $\mid \Omega' - \Omega \mid \leq 1$, mientras que para el segundo se tiene que $\mid -\Omega' - \Omega \mid \leq 1$ (o lo que es lo mismo $\Omega' + \Omega \leq 1$). Aparece así una nueva **regla de selección** condicionando los posibles valores de Ω y Ω':

- $\Delta\Omega = 0, \pm 1$.

Si a esto le añadimos el hecho de que tanto Ω como Ω' sólo toman valores o positivos o nulos, por la definición que hicimos de la base angular en (III.24), se tiene que las posibilidades de que el segundo sumando no sea idénticamente nulo se reducen a $\Omega = \Omega' = 0$, $\Omega = 0, \Omega' = 1$ y $\Omega = 1, \Omega' = 0$. No es demasiado complicado comprobar que la expresión de (A.20) en cada caso resulta ser la siguiente

- $\Omega = 0$, $\Omega' = 0$

$$C_{0,0}\left[1 + p'(-1)^{J'}\right] \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{A.21}$$

- $\Omega = 1$, $\Omega' = 0$

$$C_{1,0}\left[1 + p'(-1)^{J'}\right] \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & -\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & -\Omega & \Omega \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & -\Omega & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ 0 & -\Omega & \Omega \end{pmatrix} \tag{A.22}$$

- $\Omega = 0$, $\Omega' = 1$

$$C_{0,1}\left[1 - p'(-1)^{J}\right] \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & \Omega' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Omega' & 0 \end{pmatrix} = \frac{(1 - p'p)}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & \Omega' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & \Omega' & 0 \end{pmatrix} \tag{A.23}$$

donde se ha utilizado que, por la definición de la base angular (ver (III.26)), cuando $\Omega = 0$, se sigue que $p(-1)^J = 1$. Se han incluído también los valores del factor $C_{\Omega\Omega'}$ paar cada caso ($1/4$, $1/2\sqrt{2}$ y $1/2\sqrt{2}$ respectivamente). Por otro lado, el factor $(1 - pp')$ que precede a la expresión final de (A.20) y que aparece en (A.23) nos genera la siguiente **regla de selección**:

- $p \neq p'$.

Dado que los valores de cada uno de ellos puede ser $+1$ ó -1, la anterior regla viene a suponer que los signos de las paridades p y p' deben ser distintos para evitar que dicho factor, y por ende todo el término, se anule. Cuando esto no ocurra, es decir que $p = +1$ y $p' = -1$ o viceversa, se tendrá que $(1 - pp') = 2$. Por ello, todos los casos considerados antes, de no ser nulos, vendrán multiplicados por un 2. Tras sustituir también dicho factor en el caso de $\Omega = 0$ y $\Omega' = 1$, todo el término (A.20) se reduce a:

$$N_{\Omega\Omega'} \sum_t \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \tag{A.24}$$

donde $N_{\Omega\Omega'} = \sqrt{1 + \mid \delta_{\Omega' 0} - \delta_{\Omega 0} \mid}$, refleja los distintos factores que afectan a cada caso, quedando incluído en él aquellas situaciones en las que siendo nulo el segundo término de (A.20), no lo es, sin embargo el primero.

Por ello al meter el valor final obtenido para el término entre corchetes de (A.17) se tiene que:

$$\begin{aligned} &\sum_t \langle \Theta_{j'\Omega'}^{(J'M'p')} \mid D_{st}^{1*} Y_{1t} \mid \Theta_{j\Omega}^{(JMp)} \rangle = \\ &= \sqrt{3\pi}\, g_{JJ'} g_{jj'} N_{\Omega\Omega'} (-1)^{M'} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M' & -s & -M \end{pmatrix} \sum_t \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{A.25}$$

donde $g_{jj'} = \sqrt{(2j'+1)(2j+1)}$ y $g_{JJ'} = \sqrt{(2J'+1)(2J+1)}$, y se ha cambiado de signo la pare inferior del segundo símbolo $3 - j$. Esta última expresión constituye, por consiguiente, el término del sumatorio en t de (A.8). Si se sustituye en la misma, y se incluye ésta en (A.1) considerando el módulo al cuadrado de toda la expresión se obtiene la siguiente relación:

$$\begin{aligned} &\left| \langle \Psi_{fE}^{(B)} \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi_i^{(X)} \rangle \right|^2 = \\ &= 4\pi^2 \left| \sum_{vj\Omega} \sum_{v'j'\Omega'} \langle \phi_{v'j'\Omega'}^{(fE)} \mid a_{vnj\Omega}^{(i)} \phi_n^{(i)} \rangle \, \langle \chi_{v'}^{(fE)} \mid \mu_0(r) \mid \chi_v^{(i)} \rangle (-1)^{M'} \, g_{JJ'} g_{jj'} \, N_{\Omega\Omega'} \cdot \right. \end{aligned}$$

$$\cdot \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_{ts} e_s^* \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M' & -s & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \Bigg|^2 . \quad \text{(A.26)}$$

Consideremos ahora que el campo eléctrico es paralelo al eje Z del sistema ligado al espacio, es decir que $e_s^* = e_0^* \delta_{s0}$. Si sumamos todas estas secciones eficaces para los valores posibles de M y M' obtenemos:

$$\begin{aligned} &\sum_{MM'} \left| \langle \Psi_{fE}^{(B)} \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi_i^{(X)} \rangle \right|^2 = \\ &= 4\pi^2 e_0^2 \sum_{MM'} \Bigg| (-1)^{M'} g_{JJ'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \sum_{vj\Omega} \sum_{v'j'\Omega'} \langle \phi_{v'j'\Omega'}^{(fE)} \mid \varphi_{vnj\Omega}^{(i)} \rangle \langle \chi_{v'}^{(fE)} \mid \mu_0(r) \mid \chi_v^{(i)} \rangle \\ &\cdot N_{\Omega\Omega'} g_{jj'} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_t \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \Bigg|^2 \end{aligned} \quad \text{(A.27)}$$

donde se ha sustituido $\mid \varphi_{vnj\Omega}^{(i)} \rangle = \mid a_{vnj\Omega}^{(i)} \phi_n^{(i)} \rangle$. También se puede simplificar el sumando en M y M' utilizando que

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3' \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix} = (2j_3+1)^{-1} \delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'} \quad \text{(A.28)}$$

cambiando convenientemente las columnas del símbolo $3-j$ para lograr que $m_1 = -M'$, $m_2 = M$ y $m_3 = 1$, y finalmente obtener que

$$\sum_{MM'} (-1)^{2M'} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3} \quad \text{(A.29)}$$

Con ello la expresión final para (A.27) queda como sigue

$$\begin{aligned} &\sum_{MM'} \left| \langle \Psi_{fE}^{(B)} \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi_i^{(X)} \rangle \right|^2 = \\ &= \frac{4\pi^2 e_0^2}{3} (2J'+1)(2J+1) \Bigg| \sum_{nvj\Omega} \sum_{v'j'\Omega'} \langle \phi_{v'j'\Omega'}^{(fE)} \mid \varphi_{vnj\Omega}^{(i)} \rangle \langle \chi_{v'}^{(fE)} \mid \mu_0(r) \mid \chi_v^{(i)} \rangle \\ &\cdot \sqrt{(2j+1)(2j'+1)}\, N_{\Omega\Omega'} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sum_t \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\Omega' & t & \Omega \end{pmatrix} \Bigg|^2 \end{aligned} \quad \text{(A.30)}$$

Para concluir, hay que señalar que en la anterior expresión (A.30) la única posibilidad de que los símbolos $3-j$ presentes sean distintos de cero es que sus valores estén sujetos a las **reglas de selección**:

- $\Delta J = 0, \pm 1$, *con la excepción de que* $J = J' = 0$.
- $\Delta j = 0, \pm 1$. *con la excepción de que* $j = j' = 0$.

Apéndice B

Cálculo de funciones de onda y resolución de ecuaciones acopladas

B.1 Algoritmo de Thrular-Numerov

El método de Numerov se emplea para la resolución de ecuaciones diferenciales de segundo orden del tipo:

$$\Phi''(x) = f(x)\Phi(x), \tag{B.1}$$

donde con $\Phi''(x)$ se quiere indicar la derivada segunda de Φ respecto de x, y $f(x)$ es una función cualquiera de esa misma coordenada. En particular, la ecuación de Schrödinger unidimensional se ajusta a la expresión (B.1) con $f(x) = -\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V(x))$. Consideremos una red de N puntos entre x_1 y x_N separados por un intervalo constante $\Delta x = x_i - x_{i-1}$. Es posible considerar el valor de la función en un punto x_{i+1}, Φ_{i+1} a partir del desarrollo de Taylor de ésta en el punto anterior x_i. Así escribiremos

$$\Phi_{i+1} = \Phi_i + \Phi_i'\Delta x + \frac{1}{2}\Phi_i''(\Delta x)^2 + \frac{1}{3!}\Phi_i'''(\Delta x)^3 + \frac{1}{4!}\Phi_i^{IV}(\Delta x)^4 + \frac{1}{5!}\Phi_i^{V}(\Delta x)^5 + O((\Delta x)^6). \tag{B.2}$$

De forma totalmente análoga se puede obtener el valor de la función en x_{i-1}, esto es Φ_{i-1}.

$$\Phi_{i-1} = \Phi_i - \Phi_i'\Delta x + \frac{1}{2}\Phi_i''(\Delta x)^2 - \frac{1}{3!}\Phi_i'''(\Delta x)^3 + \frac{1}{4!}\Phi_i^{IV}(\Delta x)^4 - \frac{1}{5!}\Phi_i^{V}(\Delta x)^5 + O((\Delta x)^6), \tag{B.3}$$

donde con $O((\Delta x)^6)$ se ha querido indicar que los términos que irían a continuación, y que se han despreciado en el desarrollo son de orden $(\Delta x)^6$ o mayores. Si uno suma ambas expresiones, (B.2) y (B.3), se consigue una expresión que liga el valor de la función en x_{i-1} y x_{i+1} en la que han desaparecido las derivadas impares,

$$\Phi_{i+1} + \Phi_{i-1} = 2\Phi_i + \Phi_i''(\Delta x)^2 + \frac{1}{12}\Phi_i^{IV}(\Delta x)^4 + O((\Delta x)^6). \tag{B.4}$$

La misma ecuación diferencial (B.1) nos proporciona la relación entre la derivada segunda Φ_i'' y la propia función, mientras que para Φ_i^{IV} es necesario recurrir a estimar las derivadas segundas en x_{i-1} y en x_{i+1} a partir de un nuevo desarrollo de Taylor, tal y como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \Phi_{i+1}'' &= \Phi_i'' + \Phi_i'''\Delta x + \frac{1}{2}\Phi_i^{IV}(\Delta x)^2 + O((\Delta x)^3) \\ \Phi_{i-1}'' &= \Phi_i'' - \Phi_i'''\Delta x + \frac{1}{2}\Phi_i^{IV}(\Delta x)^2 + O((\Delta x)^3) \end{aligned} \tag{B.5}$$

y si ahora sumamos de nuevo, se obtiene

$$\Phi_{i+1}'' + \Phi_{i-1}'' = 2\Phi_i'' + \Phi_i^{IV}(\Delta x)^2 + O((\Delta x)^3). \tag{B.6}$$

Expresión en la que podemos incluir los valores de las derivadas segundas que nos proporciona la ecuación diferencial (B.1), para obtener, una vez despejada, la derivada cuarta que buscábamos:

$$\Phi_i^{IV} = \frac{1}{(\Delta x)^2}\left[f_{i+1}\Phi_{i+1} + f_{i-1}\Phi_{i-1} - 2f_i\Phi_i\right]. \tag{B.7}$$

Sustituyendo esto en (B.4) y tras haber incluído también el valor de Φ_i'' que allí aparece, se tiene, tras agrupar convenientemente los términos la siguiente expresión:

$$\left[1 - \frac{1}{12}(\Delta x)^2 f_{i+1}\right]\Phi_{i+1} + \left[1 - \frac{1}{12}(\Delta x)^2 f_{i-1}\right]\Phi_{i-1} + \left[-2 - \frac{10}{12}(\Delta x)^2 f_i\right]\Phi_i = 0 \tag{B.8}$$

que constituye la expresión general del algoritmo de Numerov, y cuya escritura puede simplificarse introduciendo

$$\begin{aligned} \alpha_{i-1} &= 1 - \frac{1}{12}(\Delta x)^2 f_{i-1} \\ \beta_i &= -2 - \frac{10}{12}(\Delta x)^2 f_i \\ \gamma_{i+1} &= 1 - \frac{1}{12}(\Delta x)^2 f_{i+1} \end{aligned} \tag{B.9}$$

para resultar en la siguiente relación final:

$$\alpha_{i-1}\Phi_{i-1} + \beta_i\Phi_i + \gamma_{i+1}\Phi_{i+1} = 0. \tag{B.10}$$

Ésta nos permite, conociendo una estimación previa de la energía del estado ligado E (que aparece en la función $f(x)$) obtener las funciones de onda autoestados del problema (B.1).

B.2 Algoritmo de Fox

El algoritmo de Fox consiste en introducir una función incógnita $\mathcal{R}$, que verifique

$$\Phi_i = \mathcal{R}_i\Phi_{i+1}. \tag{B.11}$$

Si uno multiplica la expresión (B.10) por la derecha por Φ_i^{-1} obtiene

$$\alpha_{i-1}\Phi_{i-1}\Phi_i^{-1} + \beta_i\Phi_i\Phi_i^{-1} + \gamma_{i+1}\Phi_{i+1}\Phi_i^{-1} = 0 \tag{B.12}$$

Como a partir de (B.11) es inmediato obtener que $\Phi_{i+1}\Phi_i^{-1} = \mathcal{R}_i^{-1}$ y $\Phi_{i-1}\Phi_i^{-1} = \mathcal{R}_{i-1}$, al sustituir en (B.12) se obtendrá

$$\alpha_{i-1}\mathcal{R}_{i-1} + \beta_i + \gamma_{i+1}\mathcal{R}_i^{-1} = 0 \tag{B.13}$$

y tras despejar convenientemente obtenemos

$$\mathcal{R}_i = \left[-\alpha_{i-1}\mathcal{R}_{i-1} - \beta_i\right]^{-1}\gamma_{i+1}. \tag{B.14}$$

La expresión anterior es la que permite calcular iterativamente la función propagadora $\mathcal{R}$ a partir de las condiciones de contorno correspondientes. En nuestro caso, el algoritmo es utilizado

para resolver las ecuaciones acopladas en el tratamiento tridimensional completo (ver la expresión (III.50)) y el diabático. Las soluciones de las mismas, las funciones $\phi^{(\pm)}(R)$, participan en la definición de las funciones del continuo disociativo en ambos esquemas teóricos. Las funciones $f(x_i)$ de la expresión (B.1) del caso general, son por tanto de la forma $2m\,(W_{vv'jj'}(R_i) - E)$, siendo W el potencial intermolecular y E la energía a la que se está realizando el cálculo.

Para la resolución de las mismas, se considera la matriz solución de dichas funciones $\boldsymbol{\phi}$, de dimensiones $nc \times nop$, donde nc es el número total de canales $\mid v, j, \Omega\rangle$ y nop es el de canales abiertos (esto es aquellos con $E - E_v - B_v j(j+1) > 0$ que, como se dijo anteriormente, constituyen las únicas soluciones físicas de (III.50)). El valor de dicha matriz en un punto R_i está relacionado con el correspondiente al punto R_{i+1} a través de la matriz $nc \times nc$ de propagación $\mathcal{R}$ de la siguiente forma:

$$\boldsymbol{\phi}(R_i) = \mathcal{R}(R_i)\boldsymbol{\phi}(R_{i+1}). \tag{B.15}$$

Partiendo de su valor nulo en el origen $R = 0$ es posible obtener el valor de $\mathcal{R}$ en toda la malla de puntos utilizada en la integración. Logrado esto se puede tener también el de la matriz $\boldsymbol{\phi}$ mediante la expresión (B.15) tal y como se indica a continuación:

$$\boldsymbol{\phi}(R_i) = \prod_{k=i}^{N-1} \mathcal{R}(R_k)\boldsymbol{\phi}(R_N), \tag{B.16}$$

donde N es el total de puntos. Las condiciones de contorno que debe satisfacer $\boldsymbol{\phi}$ cuando $R \to \infty$ son

$$\boldsymbol{\phi}(R) = \begin{pmatrix} \phi_1^1(R) & .. & \phi_1^{nop}(R) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{nc}^1(R) & \cdots & \phi_{nc}^{nop}(R) \end{pmatrix}_{nc\times nop} \underset{\sim}{R\to\infty} \begin{pmatrix} A_1 sen k_1 R & & \\ & \ddots & \\ & & A_{nop} sen k_{nop} R \\ 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}_{nc\times nop} +$$

$$\begin{pmatrix} A_1 cosk_1 R & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & A_{nop} cosk_{nop} R & & & \\ & & & e^{-|k_{nop+1}|R} & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & e^{-|k_{nc}|R} \end{pmatrix}_{nc \times nc} \times \begin{pmatrix} \mathbf{K} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}_{nc \times nop} \tag{B.17}$$

donde por comodidad se han definido las constantes $A_i = \sqrt{2m/\pi k_i}$ y $\mathbf{K}$ es la matriz de reacción de orden $nop \times nop$ definida a partir de la matriz de dispersión $\mathbf{S}$ como sigue:

$$\mathbf{S} = (\mathbf{I} + i\mathbf{K})(\mathbf{I} - i\mathbf{K})^{-1}. \tag{B.18}$$

La expresión matricial (B.17) puede escribirse como ecuación del siguiente modo:

$$\boldsymbol{\phi}(R) = \mathbf{Sen}(kR) + \mathbf{Cos}(kR) \times \tilde{\mathbf{K}}. \tag{B.19}$$

Como se observa de (B.16), para ir obteniendo iterativamente los valores de las funciones $\boldsymbol{\phi}$ en todos y cada uno de los puntos de la malla, es necesario conocer de antemano el valor en R_N. Es precisamente en este punto final donde se suponen aplicables las condiciones asintóticas escritas antes, en las que participa la matriz $\tilde{\mathbf{K}}$, y que habrá pues que calcular. La forma de lograrlo pasa por introducir el valor de $\boldsymbol{\phi}$ dado en (B.19) en la expresión (B.15). De esta forma se tiene que

$$\mathbf{Sen}(kR_{N-1}) + \mathbf{Cos}(kR_{N-1}) \times \tilde{\mathbf{K}} = \mathcal{R}(R_{N-1}) \left[\mathbf{Sen}(kR_N) + \mathbf{Cos}(kR_N) \times \tilde{\mathbf{K}}\right], \tag{B.20}$$

donde tras despejar, se obtiene que

$$\tilde{\mathbf{K}} = [\mathcal{R}(R_{N-1})\mathbf{Sen}(kR_N) - \mathbf{Sen}(kR_{N-1})] \times [\mathcal{R}(R_{N-1})\mathbf{Cos}(kR_N) - \mathbf{Cos}(kR_{N-1})]^{-1}. \tag{B.21}$$

La matriz $\mathbf{K}$ sirve además para calcular la transformación de dichas funciones a las $\boldsymbol{\phi}^{\pm}(R)$ asociadas

$$\boldsymbol{\phi}^{\pm}(R) = \boldsymbol{\phi}(R)(\mathbf{I} \mp i\mathbf{K})^{-1}. \tag{B.22}$$

Ahora bien, el almacenamiento de la función de onda total y posterior utilización en el cálculo de la integral que nos da el valor, bien del perfil de la sección eficaz de absorción en el caso de los cáculos 3D (III.53) o de la anchura Γ en el de los cálculos RO (III.62), puede ser realmente costoso. Para evitar esta inconveniencia se sigue un procedimiento idéntico al propuesto en [179], en el que la propagación no se realiza exclusivamente para $\phi(R)$, sino que se hace extensiva al producto de todas las funciones de R presentes en la cuadratura correspondiente. Pasemos a explicar en detalle este punto. Para empezar es conveniente advertir que, teniendo en cuenta la expresión de las funciones de onda involucradas, la integral $\mathcal{I}$ a resolver siempre tiene la forma:

$$\mathcal{I} = \left| \int dR \mathcal{F}(R) \phi^{(\pm)}(R) \right|^2 , \tag{B.23}$$

donde $\mathcal{F}(R)$ denota ese producto de funciones en la coordenada R al que nos referíamos, y cuya expresión dependerá del caso que se esté considerando, y $\phi^{(\pm)}(R)$ son las funciones que uno obtendría de las mencionadas ecuaciones acopladas. Al resolver la integral de (B.23), por ejemplo, como una cuadratura de Arquímedes de paso Δ:

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \left| \Delta \sum_{k=1}^{N} \mathcal{F}(R_k) \phi^{(\pm)}(R_k) \right|^2 \\ &= \left| \Delta \sum_{k=1}^{N} \mathcal{F}(R_k) \prod_{i=k}^{N-1} \mathcal{R}(R_i) \phi^{(\pm)}(R_N) \right|^2 \\ &= \left| \Delta \sum_{k=1}^{N} \mathcal{F}(R_k) \prod_{i=k}^{N-1} \mathcal{R}(R_i) \phi(R_N) (\mathbf{I} \mp i\mathbf{K})^{-1} \right|^2 , \end{aligned} \tag{B.24}$$

donde primero se ha utilizado la expresión (B.22) para pasar de la función 'viajera' a las ϕ y posteriormente (B.23) para expresar el valor de dicha función en términos de su valor en el último punto. Se puede comprobar que el sumatorio en k de la expresión precedente es el resultado de la propagación en paralelo a la efectuada para $\mathcal{R}$ de un cierto vector $\mathcal{M}$, que definiremos a continuación. Las componentes de este $\mathcal{M}$ serían:

$$\mathcal{M}(R_1) = \mathcal{F}(R_1)\mathcal{R}(R_1)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}(R_2) &= \mathcal{F}(R_1)\mathcal{R}(R_1)\mathcal{R}(R_2) + \mathcal{F}(R_2)\mathcal{R}(R_2) = [\mathcal{M}(R_1) + \mathcal{F}(R_2)]\,\mathcal{R}(R_2) \\
.. \quad .. \quad & ..... \\
\mathcal{M}(R_j) &= [\mathcal{M}(R_{j-1}) + \mathcal{F}(R_j)]\,\mathcal{R}(R_j) \\
.. \quad .. \quad & ..... \\
\mathcal{M}(R_N) &= \Delta\,[\mathcal{M}(R_{N-1}) + \mathcal{F}(R_N)]\,\phi(R_N)(\mathbf{I} \mp i\mathbf{K})^{-1},
\end{aligned} \tag{B.25}$$

con lo que se tiene que cada una de ellas corresponde a la evaluación de $\mathcal{M}$ en cada uno de los puntos de la malla, y que la última, $\mathcal{M}(R_N)$, es precisamente el resultado de la integral en la expresión (B.23). Por lo que en este esquema, lo que uno propaga en realidad, no es la función del continuo sino la propia cuadratura que se desea calcular.

De las dos posibilidades que se nos ofrecen en $(\mathbf{I} \mp i\mathbf{K})^{-1}$, nos centraremos, en la práctica, en el cálculo de la rama de signo positivo, es decir aquella referida a la solución 'saliente'. Para ello, aprovecharemos que $(\mathbf{I} + i\mathbf{K})(\mathbf{I} - i\mathbf{K}) = \mathbf{I} + \mathbf{K}^2$ y por consiguiente:

$$(\mathbf{I} + i\mathbf{K})^{-1} = (\mathbf{I} - i\mathbf{K})(\mathbf{I} + \mathbf{K}^2)^{-1} = (\mathbf{I} + \mathbf{K}^2)^{-1} - i\mathbf{K}(\mathbf{I} + \mathbf{K}^2)^{-1}. \tag{B.26}$$

Las condiciones de contorno a utilizar en nuestro cálculo obligan a que la función ϕ sea nula en el origen $R = 0$, y que en $R \to \infty$ se verifique, tal y como se expuso en (B.19), que $\phi(R) = \mathbf{Sen}(kR) + \mathbf{Cos}(kR) \times \tilde{\mathbf{K}}$. Esto se traduce en que la función $\mathcal{R}$ también satisface estas restricciones. Por lo que $\mathcal{R}_1 = 0$, $\mathcal{R}_2 = -\beta_2^{-1}\gamma_3$ y así hasta tener los valores de $\mathcal{R}$ en el total de N puntos de nuestra red.

Apéndice C

Evaluación de términos adiabáticos tipo $\partial/\partial r$ y $\partial^2/\partial r^2$

En el presente apéndice se obtendrá la expresión de los elementos de matriz entre las funciones $\varphi_n(R,\theta;r)$ en los que intervienen derivadas respecto de la coordenada r. Son precisamente estos términos los que se desprecian, bajo la aproximación de BO para obtener la ecuación (III.68). La evaluación de las mencionadas derivadas requiere un poco de cálculo, por depender éstas sólo paramétricamente de r.

C.1 Término $\langle\varphi_n \mid \partial\varphi_{n'}/\partial r\rangle$

Comenzamos a partir de la expresión (III.67), $H_0 \mid \varphi_{n'}\rangle = E_n(r) \mid \varphi_{n'}\rangle$. Si derivamos respecto de r ambos miembros de esta igualdad se tendrá

$$\frac{\partial H_0}{\partial r} \mid \varphi_{n'}\rangle + H_0 \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle = \frac{\partial E_{n'}}{\partial r} \mid \varphi_{n'}\rangle + E_{n'} \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle, \tag{C.1}$$

donde es fácil obtener que

$$\frac{\partial H_0}{\partial r} = -\frac{\mathbf{j}^2}{mr^3} + \frac{\partial W_{He-Br_2}}{\partial r}. \tag{C.2}$$

Si ahora multiplicamos por $\langle\varphi_n \mid$ la expresión (C.1), se llega a

$$\langle\varphi_n \mid \frac{\partial H_0}{\partial r} \mid \varphi_{n'}\rangle + E_n\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle = \frac{\partial E_{n'}}{\partial r}\delta_n^{n'} + E_{n'}\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle, \tag{C.3}$$

donde utilizamos que $\langle\varphi_n \mid H_0 = E_n\langle\varphi_n \mid$ y que $\langle\varphi_n \mid \varphi_{n'}\rangle = \delta_n^{n'}$. Si $n \neq n'$ entonces se puede reagrupar y obtener:

$$\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle_{R,\theta} = \frac{\langle\varphi_n \mid \partial H_0/\partial r \mid \varphi_{n'}\rangle_{R,\theta}}{E_{n'}(r) - E_n(r)}, \tag{C.4}$$

donde con los subíndices R y θ se ha querido recalcar que dichos términos implican integrales en esas coordenadas. De hecho hay que recordar que al igual que la propia función, el elemento con la derivada correspondiente, $\langle\varphi_n \mid \partial\varphi_{n'}/\partial r\rangle$, depende paramétricamente de r.

La demostración de que en el caso de que $n = n'$, el término es idénticamente nulo no es demasiado complicada. Para ello empezamos derivando respecto de r la condición de ortonormalización de las funciones φ_n, de forma que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r}\langle\varphi_n \mid \varphi_n\rangle &= 0 \\ \langle\frac{\partial\varphi_n}{\partial r} \mid \varphi_n\rangle + \langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_n}{\partial r}\rangle &= 0 \\ 2\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_n}{\partial r}\rangle &= 0, \end{aligned} \tag{C.5}$$

con lo que finalmente se obtiene que dicho término es efectivamente nulo.

C.2 Término $\langle\varphi_n \mid \partial^2\varphi_{n'}/\partial r^2\rangle$

Para el cálculo de los términos con derivadas segundas partimos de la derivada del anterior, esto es

$$\frac{\partial}{\partial r}\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle = \langle\frac{\partial\varphi_n}{\partial r} \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle + \langle\varphi_n \mid \frac{\partial^2\varphi_n}{\partial r^2}\rangle, \tag{C.6}$$

con lo que si ahora despejamos el término que buscamos,

$$\begin{aligned} \langle\varphi_n \mid \frac{\partial^2\varphi_n}{\partial r^2}\rangle &= \frac{\partial}{\partial r}\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle - \langle\frac{\partial\varphi_n}{\partial r} \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle \\ &= \frac{\partial}{\partial r}\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle - \sum_k \langle\frac{\partial\varphi_n}{\partial r} \mid \varphi_k\rangle\langle\varphi_k \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle \\ &= \frac{\partial}{\partial r}\langle\varphi_n \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle - \sum_{k\neq m,n} \langle\frac{\partial\varphi_n}{\partial r} \mid \varphi_k\rangle\langle\varphi_k \mid \frac{\partial\varphi_{n'}}{\partial r}\rangle \end{aligned} \tag{C.7}$$

expresión para la que se ha incluído la relación de cierre $\sum_k \mid \varphi_k \rangle\langle \varphi_k \mid = 1$. Los subíndices del sumatorio se especifican, porque sabemos del apartado anterior que si $n = n'$ el término de derivada primera es nulo. Término que, por otro lado, es necesario haber obtenido previamente para poder calcular este otro, ya que como se aprecia de (C.7), se requiere su valor y el de su derivada.

Apéndice D

Utilización de estados de orden cero como funciones de base

A la hora de estudiar las resonancias de los distintos niveles vibracionales en el marco del método de estabilización, hemos venido haciendo uso de los estados de orden cero (EOC) para describir la composición de las mismas. Tal y como se señaló en (III.89) uno tiene además la posibilidad de desarrollar la función de onda total en términos de estos. El objeto de este apartado es el de estudiar brevemente de forma numérica esta cuestión. Para ello se han calculado las componentes vibracionales de $\Phi_m^{(I)}(v = 42; \alpha = 0.9000)$, función de onda total correspondiente a la resonancia I del nivel vibracional $v = 42$, a partir del desarrollo de ésta en la base de EOC (conviene indicar que es éste el mismo α que se eligió para la tabla (V.4)). Una vez hecho esto se compararon con las componentes de Φ_m cuando se expresa en términos de la base original (III.74). A continuación se llevó a cabo una comparación similar entre las distribuciones rotacionales y con las densidades de probabilidad $\rho_m(R)$ obtenidas mediante ambos esquemas.

D.1 Solapamientos vibracionales

Uno de los primeros puntos a comprobar es que, como se indicó (y demostró formalmente) en (III.91), el solapamiento de la función de onda total en un nivel vibracional concreto puede

obtenerse a partir de las proyecciones de ésta sobre los EOC correspondientes a dicho v. En la tabla (D.1) se muestran los solapamientos de la función de onda total $\Phi_m(\alpha)$ en los niveles vibracionales v_0-3, v_0-2, v_0-1, v_0, y v_0+1 y la norma de ésta. En la primera línea, los

$\#n$	w^{v_0-3}	w^{v_0-2}	w^{v_0-1}	w^{v_0}	w^{v_0+1}	$\mid \Phi_m \mid^2$
	0.0056	0.0632	0.5380	0.3903	0.0030	1.0000
50	0.0003	0.0609	0.5261	0.3843	0.0020	0.9736
70	0.0046	0.0617	0.5304	0.3861	0.0024	0.9852
300	0.0056	0.0632	0.5380	0.3903	0.0030	1.0000

Tabla D.1: *Solapamientos vibracionales $w_m^{v_0}$ de $\Phi_m^{(I)}(42, 0.900)$ y su norma. En la parte superior aparecen los pesos obtenidos según (III.83), mientras que en la segunda, tercera y cuarta línea los obtenidos a partir de $\sum_n^N w_m^{v_0 n}$ con $N = 50$, 70 y 300 respectivamente.*

solapamientos que aparecen son los obtenidos tal y como se indica en la expresión (III.83), es decir a partir de los coeficientes $b_{vkj\Omega}^m(\alpha)$ del desarrollo de Φ_m en la base original (ver (III.74)). En la última columna se incluye el valor de la norma de la función de onda, obtenida como suma de las distintas componentes en los niveles vibracionales empleados en el cálculo. En las siguientes filas, los solapamientos mostrados fueron calculados sumando los distintos $w_m^{v_0 n}$, es decir las componentes en los distintos EOC, cuando se utilizan 50, 70 ó 300 de los mismos. Como se aprecia de la tabla, de las tres series de resultados presentados, únicamente cuando utilizamos 300 EOC se consigue una norma estrictamente igual a la unidad, teniendo un error del 2.37 % si se emplean 50 y del 1.48 % con 70. Hay que señalar que los desacuerdos cuando se utiliza una base de sólo 50 estados son sólo importantes en el canal v_0-3 (con un error del 94.64 %) y el v_0+1 (con un 33.33 %), mientras que los correspondientes errores para los otros canales no supera en ningún caso el 4 %. Al aumentar a 70 EOC se llega a reducir el error para v_0-3 a 17.86 % y a 20 % para el v_0-3. Para los otros tres niveles ya se consigue que ninguno de los errores supere el 2.5 %.

j	ρ^j_{tot}	$\rho^j_{v_0-1}$	$\rho^j_{v_0}$	ρ^j_{tot}	$\rho^j_{v_0-1}$	$\rho^j_{v_0}$
0	0.3578(0)	0.1720(0)	0.1637(0)	0.3473(0)	0.1673(0)	0.1600(0)
2	0.2897(0)	0.1426(0)	0.1399(0)	0.2814(0)	0.1408(0)	0.1374(0)
4	0.1149(0)	0.5134(-1)	0.6173(-1)	0.1112(0)	0.4859(-1)	0.6162(-1)
6	0.1026(0)	0.7352(-1)	0.1939(-1)	0.9974(-1)	0.7072(-1)	0.1945(-1)
8	0.9917(-1)	0.8576(-1)	0.4490(-2)	0.9848(-1)	0.8557(-1)	0.4721(-2)
10	0.1573(-1)	0.1107(-1)	0.8253(-2)	0.1619(-1)	0.1144(-1)	0.8842(-3)
12	0.1622(-1)	0.1373(-2)	0.1344(-3)	0.1598(-1)	0.1408(-2)	0.1294(-3)
14	0.3592(-2)	0.2190(-3)	0.2372(-4)	0.3121(-2)	0.2132(-3)	0.2105(-4)
.	...	...	...	...	...	...

Tabla D.2: *Distribuciones rotacionales para la resonancia I del* $v_0 = 43$. *En el primer bloque de tres columnas la total, la del canal* $v_0 - 1$ *y* v_0 *respectivamente, obtenidas a partir de la base inicial, y en el segundo la misma secuencia para las que se calcularon según (D.2). Entre paréntesis el exponente de la potencia de 10 que afecta al valor presentado.*

D.2 Distribuciones rotacionales

De igual forma podemos plantearnos comparar las distribuciones obtenidas a partir de la función de onda total, comprobando que aquellas para las que utilizamos el desarrollo (III.89) coinciden con las que se obtienen a partir de (III.74) (base original). Si por ejemplo, nos fijamos en las distribuciones rotacionales, (que se calcularon antes según la expresión (V.19)), se proyecta inicialmente en un j_0 concreto la función de onda en la base de EOC como se muestra a continuación:

$$\mathcal{P}_{j_0} \mid \Phi_m\rangle = \mid \Phi^{j_0}_m\rangle = \sum_{vn}\sum_{k\Omega} d^m_{vn} c^{n(v)}_{kj_0\Omega} \chi_v(r)\varphi_k(R;\alpha)\Theta^{(JMp)}_{j_0\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{D.1}$$

para luego escribir el peso sobre ese determinado j_0 como:

$$\rho^{j_0}_m = \langle \Phi_m \mid \Phi^{j_0}_m\rangle = \sum_{v}\sum_{k\Omega} \mid d^m_{vn} c^{n(v)}_{kj_0\Omega} \mid^2 . \tag{D.2}$$

A partir de esta expresión por tanto, calculamos la distribución rotacional correspondiente a la resonancia I del nivel $v_0 = 43$ (la misma para la que hicimos la comprobación con las componentes vibracionales).

En la tabla (D.2) se presentan los resultados de dicho cálculo para la que venimos denominando base original, y la constituída por 50 EOC. Como se puede comprobar de la tabla, la comparación no es mala, y la experiencia con los solapamientos en los niveles vibracionales nos permite adivinar que un aumento de los EOC que intervienen en la base, permitiría llegar sin lugar a dudas a un mejor acuerdo (de hecho la comprobación se realizó con otros estados confirmando nuestra suposición inicial).

D.3 Distribuciones de probabilidad en R

Finalmente incluímos en este apartado la comparación que se llevó a cabo con las distribuciones de probabilidad en la coordenada R, $\rho_m(R)$, para el mismo estado resonante de antes. Cuando hicimos el estudio de las resonancias de los niveles $v = 42 - 45$, no se incluyó ninguna de estas densidades, por considerar que proporcionan una información ya recogida en las densidades $\rho_m(R, \theta)$. Sin embargo ahora nos resultan muy útiles para la comparación que se pretende. De forma análoga a como se calculan el resto de densidades, estas $\rho_m(R)$ se obtienen integrando en el resto de coordenadas el cuadrado del módulo de la función de onda Φ_m. Ahora bien, si estamos considerando el desarrollo de la misma en la denominada base original, el resultado de dicha integración es:

$$\rho_m(R;\alpha) = \int \mid \Phi_m(R, r, \theta; \alpha) \mid^2 sen\theta d\theta dR = \sum_{vj\Omega} \mid \sum_k b_{vjk\Omega}(\alpha)\varphi_k(R;\alpha) \mid^2, \tag{D.3}$$

mientras que si hacemos uso de la expresión a partir de los EOC, tendremos

$$\rho_m(R;\alpha) = \int \mid \Phi_m(R, r, \theta; \alpha) \mid^2 sen\theta d\theta dR = \sum_{vj\Omega} \mid \sum_k \sum_{n(v)} d^m_{vn} c^{(n(v)}_{kj\Omega} \varphi_k(R;\alpha) \mid^2 . \tag{D.4}$$

Son precisamente estas dos expresiones distintas de la densidad de probabilidad en R las que se comparan en la figura (D.1), utilizando 50 EOC (con $\diamond$) y 150 (con $\square$). Observando la mencionada figura se comprueba una vez más como la densidad de probabilidad obtenida a

partir de 50 EOC en la base no ajusta nada bien con aquella que se tiene a partir de los coeficientes del desarrollo en la base original. Ni en el caso del máximo principal localizado cerca de 3.8 $\AA$, por quedar un poco desplazado y con mayor intensidad, ni en el de los otros dos secundarios a valores de R mayores, puede hablarse de una buena descripción. Sin embargo, cuando aumentamos a 150 los EOC de la base, el acuerdo es perfecto.

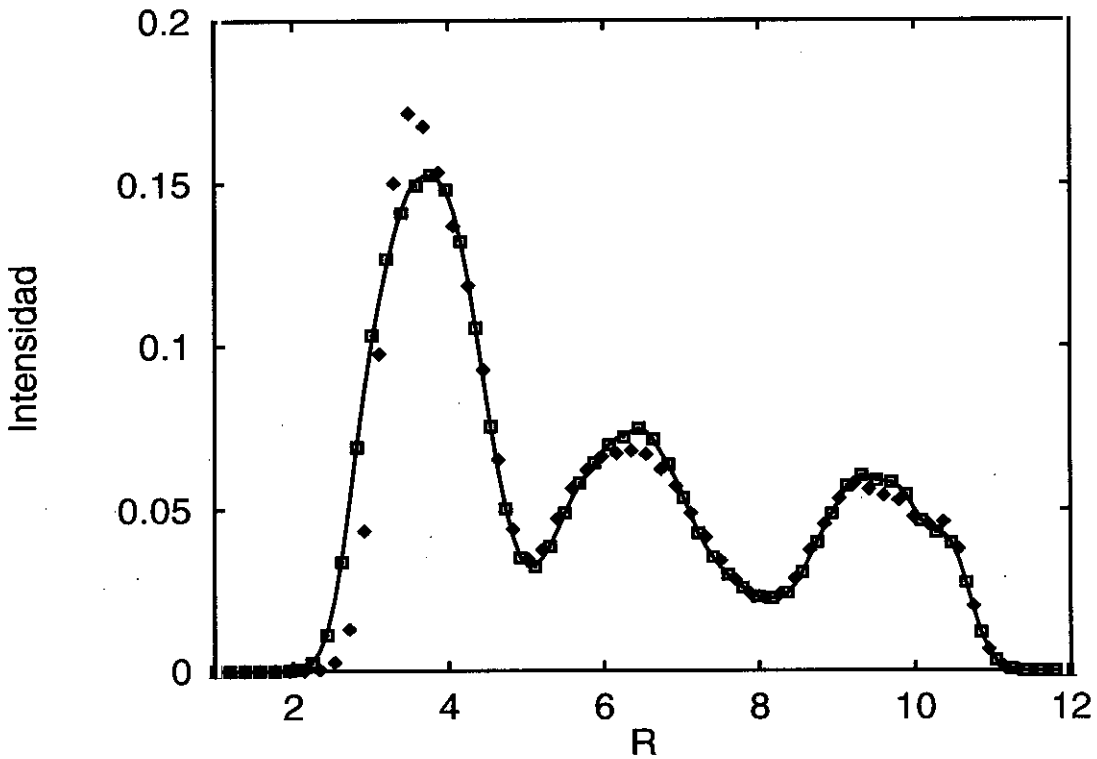


Figura D.1: *Densidad de probabilidad $\rho_m(R)$ de la resonancia I del nivel $v = 43$ obtenida para $\alpha = 0.9000$. En línea sólida se representa el cálculo a partir de la base original; en $\diamond$ áquel realizado con 50 EOC y en $\square$ el de 150. Las unidades de R en las abcisas son $\AA$.*

Estos resultados permiten por tanto concluir que los EOC obtenidos diagonalizando cajas del Hamiltoniano correspondientes a niveles vibracionales concretos, tienen todo el derecho a constituirse como base válida en la que desarrollar la función de onda total. Únicamente se requiere, en el caso de querer reproducir con ellos magnitudes tales como las diferentes

densidades de probabilidad presentadas en esta sección, un número de estos EOC que garantice la adecuada completitud de la base. Hay que destacar que estos aumentos de la base no afectan significativamente al peso de la función de onda total en los que se denominan EOC principales a la hora de la descripción de las resonancias.

Apéndice E

Modelo de rotor rígido

E.1 Introducción

Como se menciona en el texto de la tesis, el modelo de rotor rígido se ha utilizado como referencia a la hora de elegir aquellas transiciones rotacionales más intensas para promediar térmicamente. En este apéndice se comenta con cierto detalle la manera de obtener los niveles de energía en esta aproximación, así como los factores de intensidad de línea correspondientes a las transiciones entre ellos. Un estudio más profundo de la cuestión puede encontrarse, por ejemplo, en la referencia [50] de la bibliografía.

E.2 Hamiltoniano

El Hamiltoniano de rotación de un cuerpo puede escribirse como

$$H_r = AJ_A^2 + BJ_B^2 + CJ_C^2 \tag{E.1}$$

donde $A = \hbar^2/2I_A$,$B = \hbar^2/2I_B$ y $C = \hbar^2/2I_C$ son las denominadas *constantes rotacionales principales* que verifican la relación $A \geq B \geq C$. I_A, I_B y I_C son los *momentos principales de inercia* definidos respecto de un sistema de ejes en los que el tensor de inercia del sistema es diagonal. Si estas magnitudes rotacionales permanecen constantes se dice que el cuerpo se comporta como un rotor rígido.

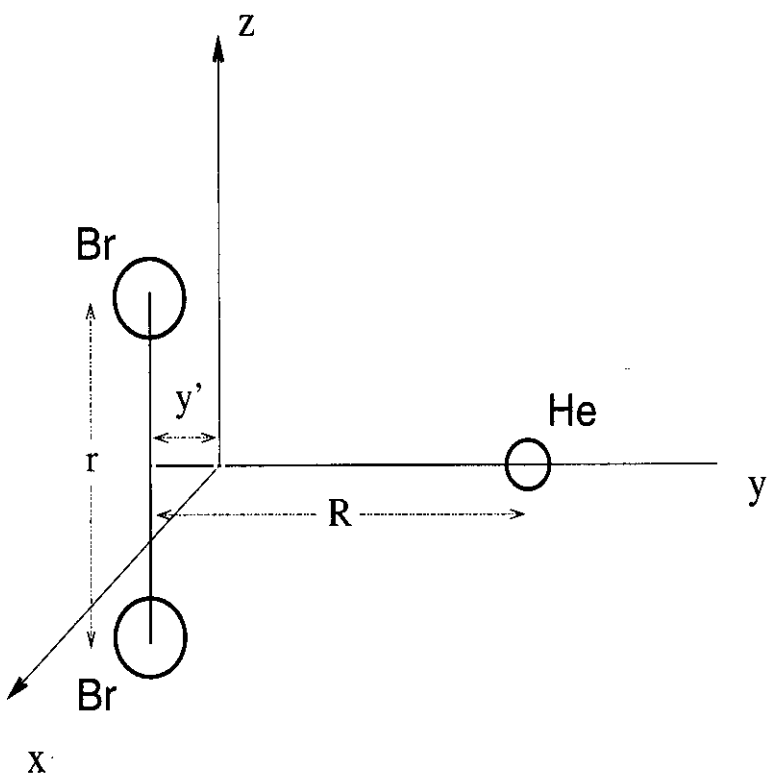


Figura E.1: *Esquema de la geometría del $HeBr_2$.*

Supuesto un sistema de ejes con origen en el centro de masas del $HeBr_2$ como el de la figura (E.1), los vectores de posición de cada uno de los átomos del compuesto son:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{Br}^{(1)} &= (0, -y', r/2) \\ \mathbf{r}_{Br}^{(2)} &= (0, -y', -r/2) \\ \mathbf{r}_{He} &= (0, R - y', 0). \end{aligned} \tag{E.2}$$

Por otro lado, en dicho sistema se cumple que:

$$(0,0,0) = \mathbf{r}_{CM} = \frac{m_{He}\mathbf{r}_{He} + m_{Br}\mathbf{r}_{Br}^{(1)} + m_{Br}\mathbf{r}_{Br}^{(2)}}{m_{He} + 2m_{Br}}. \tag{E.3}$$

Para la coordenada y la relación anterior lleva a que $m_{He}(R-y') - 2m_{Br}y' = 0$, o lo que es lo mismo:

$$y' = \frac{m_{He}}{m_{He}+2m_{Br}}R. \tag{E.4}$$

Los momentos de inercia se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$I_{aa} = \sum_i m_i(r_{ib}^2 + r_{ic}^2) \tag{E.5}$$

$$I_{ab} = -\sum_i m_i r_{ia} r_{ib}, \tag{E.6}$$

donde a, b, c se refieren a las tres componentes cartesianas y el índice i corresponde a cada uno de los átomos que componen el sistema. En el caso del sistema de la figura (E.1) las expresiones anteriores se traducen en:

$$\begin{aligned}
I_{yy} &= m_{Br}(r/2)^2 + m_{Br}(r/2)^2 = m_{Br}/2r^2 = \mu_{Br_2}r^2 \\
I_{zz} &= 2m_{Br}(y')^2 + m_{He}(R-y')^2 = (2m_{Br}+m_{He})(y')^2 + m_{He}R^2 - 2m_{He}Ry' \\
&= m_{He}R^2 - m_{He}Ry' = m_{He}(1 - m_{He}/(2m_{Br}+m_{He}))R^2 = \mu_{He-Br_2}R^2 \\
I_{xx} &= \mu_{Br_2}r^2 + \mu_{He-Br_2}R^2 \\
I_{xy} &= I_{yx} = I_{xz} = I_{zx} = I_{yz} = I_{zy} = 0
\end{aligned} \tag{E.7}$$

donde hemos utilizado la relación (E.4) para sustituir y' en el caso de I_{zz} y el momento I_{xx} se ha obtenido a partir de los momentos respecto de los ejes y y z, como $I_{xx} = I_{yy} + I_{zz}$. μ_{Br_2} y μ_{He-Br_2} son las masas reducidas de los sistemas Br-Br y He-Br_2 respectivamente. Tal y como se puede comprobar de (E.7), los tres momentos de inercia (que son *principales*)) difieren entre sí, por lo que la molécula se comporta como un trompo asimétrico.

E.3 Niveles de energía

Los niveles de energía de un rotor rígido se obtienen resolviendo la ecuación:

$$H_r\Psi_{JM}(\phi,\theta,\chi) = E\Psi_{JM}(\phi,\theta,\chi) \tag{E.8}$$

donde ϕ, θ, χ son los ángulos de Euler y M es la proyección del operador momento angular $\mathbf{J}$ en el eje Z del sistema fijo al espacio. Expresando las funciones Ψ_{JM} en términos de las funciones de onda de un trompo simétrico,

$$\Psi_{JM}(\phi, \theta, \chi) = \sum_K a_K \mid JKM\rangle \tag{E.9}$$

uno termina encontrando ([50]) que las energías buscadas son las raíces del determinante secular de orden $(2J+1)^2$:

$$\mid H_{KK'} - E\delta_{KK'} \mid = 0 \tag{E.10}$$

donde se ha definido $H_{KK'} = \langle JKM \mid H_r \mid JK'M\rangle$. El número K es la proyección del operador $\mathbf{J}$ sobre el eje z del sistema fijo al cuerpo. Ahora bien, a la hora de resolver (E.10), conviene tener en cuenta la actuación de los operadores de simetría $C_2(x)$, $C_2(y)$ y $C_2(z)$ sobre las funciones de base $\mid JKM\rangle$:

$$\begin{aligned} C_2(x) \mid JKM\rangle &= (-1)^J \mid J-KM\rangle \\ C_2(y) \mid JKM\rangle &= (-1)^{J-K} \mid J-KM\rangle \\ C_2(z) \mid JKM\rangle &= (-1)^K \mid JKM\rangle \end{aligned} \tag{E.11}$$

concluyéndose por tanto que nuestra base no es invariante bajo este grupo de transformaciones. A modo de recordatorio se incluye en la tabla (E.1) las transformaciones que originan los operadores C_2 tanto sobre las coordenadas cartesianas como sobre los ángulos de Euler [50].

El resultado anterior nos lleva pues a pensar en la conveniencia de introducir la siguiente base adaptada a la simetría:

$$\mid JKMs\rangle = \begin{cases} \mid JKMs\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\mid JKM\rangle + (-1)^s \mid J-KM\rangle] & K \neq 0, s = 0,1 \\ \mid J0M\rangle & K = 0, s = 0 \end{cases} \tag{E.12}$$

Con esta nueva definición en nuestras funciones de base, se tiene que:

	Transformaciones	
Operador	C. Cartesianas	A. Euler
$C_2(z)$	$x \to -x$	$\phi \to \phi$
	$y \to -y$	$\theta \to \theta$
	$z \to z$	$\chi \to \pi + \chi$
$C_2(y)$	$x \to -x$	$\phi \to \pi + \phi$
	$y \to y$	$\theta \to \pi - \theta$
	$z \to -z$	$\chi \to \pi - \chi$
$C_2(x)$	$x \to x$	$\phi \to \pi + \phi$
	$y \to -y$	$\theta \to \pi - \theta$
	$z \to -z$	$\chi \to -\chi$

Tabla E.1: *Actuación de los operadores de simetría C_2 sobre las coordenadas cartesianas y ángulos de Euler.*

$$\begin{aligned} C_2(x) \mid JKMs\rangle &= (-1)^{s-J} \mid JKMs\rangle \\ C_2(y) \mid JKMs\rangle &= (-1)^{J-K+s} \mid JKMs\rangle \\ C_2(z) \mid JKMs\rangle &= (-1)^{K} \mid JKMs\rangle \end{aligned} \tag{E.13}$$

A partir de la definición (E.12) de una base respecto de la otra se tiene además que:

$$\begin{aligned} \langle Ks \mid H_r \mid K's'\rangle &= \frac{1}{2}[\langle K \mid H_r \mid K'\rangle + (-1)^s\langle -K \mid H_r \mid K'\rangle \\ &+ (-1)^{s'}\langle K \mid H_r \mid -K'\rangle + (-1)^{s+s'}\langle -K \mid H_r \mid -K'\rangle] \end{aligned} \tag{E.14}$$

donde hemos abreviado la notación de las bases, omitiendo los índices J y M. Resta por consiguiente obtener la expresión de los elementos en la base $\mid K\rangle$. Para ello, basta con recordar la actuación del cuadrado de cada componente del operador $\mathbf{J}^2$:

$$\begin{aligned}
\langle K \mid J_x^2 \mid K' \rangle &= \frac{1}{2}\left[J(J+1) - K^2\right]\delta_{KK'} + \frac{1}{4}\Delta\delta_{KK'\pm 2} \\
\langle K \mid J_y^2 \mid K' \rangle &= \frac{1}{2}\left[J(J+1) - K^2\right]\delta_{KK'} - \frac{1}{4}\Delta\delta_{KK'\pm 2} \\
\langle K \mid J_z^2 \mid K' \rangle &= K^2\delta_{KK'}
\end{aligned} \tag{E.15}$$

donde $\Delta = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}\sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}$. Introduciendo esto en la expresón del hamiltoniano (E.1) es inmediato obtener:

$$\langle K \mid H_r \mid K' \rangle = \left[\frac{X \pm Y}{2}\{J(J+1) - K^2\} + ZK^2\right]\delta_{KK'} + \frac{X - Y}{4}\Delta\delta_{KK'\pm 2}. \tag{E.16}$$

Una vez obtenido lo cual, ya estamos en condiciones de resolver cada uno de los elementos de matriz de (E.14). Su posterior diagonalización es la que finalmente nos proporciona los niveles de energía que andábamos buscando.

E.4 Intensidades de línea

Los factores de intensidad de línea $S(J'; J'')$ de las transiciones moleculares permitidas entre un estado caracterizado por el momento angular total J' a otro inferior con J'' pueden escribirse como [50]:

$$S(J'; J'') = 3 \sum_{M'M''} \mid \langle J'M' \mid \mu_Z \mid J''M'' \rangle \mid^2 . \tag{E.17}$$

En lo que sigue particularizaremos para nuestro problema, en el que se estudia la transición entre estados rotacionales de las superficies electrónicas B y X. Además, μ_Z se referirá al sistema fijo al espacio

$$\mu_Z = \sum_q D_{0q}^{1*}\mu(1,q) = D_{00}^{1*}\mu(1,0), \tag{E.18}$$

teniendo en cuenta la orientación paralela del momento dipolar respecto al eje z del diátomo, tal y como se describe en el apéndice A. Resolviendo integrales de tres matrices de Wigner, D_{MK}^J similares a las que teníamos en el mencionado apéndice, se puede llegar a obtener que la

expresión del elemento de D^{1*}_{00} entre funciones de trompo simétrico correspondientes al estado B y X es (ver ([50])):

$$\langle J_X M_X K_X \mid D^{1*}_{00} \mid J_B M_B K_B \rangle = (-1)^{M_B - K_B} \sqrt{(2J_X+1)(2J_B+1)} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ M_X & 0 & -M_B \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ K_X & 0 & -K_B \end{pmatrix}. \tag{E.19}$$

Expresión que nos permite obtener la análoga en la base adaptada a la simetría con tal de considerar (E.12).

$$\begin{aligned} \langle J_X M_X K_X s_X \mid D^{1*}_{00} \mid J_B M_B K_B s_B \rangle &= \frac{1}{2}(-1)^{M_B} \sqrt{(2J_X+1)(2J_B+1)} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ M_X & 0 & -M_B \end{pmatrix} \\ &\cdot \left[(-1)^{-K_B} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ K_X & 0 & -K_B \end{pmatrix} + (-1)^{S_X - K_B} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ -K_X & 0 & -K_B \end{pmatrix} \right. \\ &+ \left. (-1)^{S_B + K_B} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ K_X & 0 & K_B \end{pmatrix} + (-1)^{S_B + S_X + K_B} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ -K_X & 0 & K_B \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{2}(-1)^{M_B - K_B} \sqrt{(2J_X+1)(2J_B+1)} (1 + (-1)^{s_X + s_B + J_X + J_B + 1}) \\ &\cdot \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ M_X & 0 & -M_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ K_X & 0 & -K_B \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{E.20}$$

Donde el segundo y tercer término dentro del corchete se anulan ya que, dado el carácter positivo de K_X y K_B no se cumple que la suma de las componentes inferiores de los símbolos $3-j$ que contienen sea cero. Si como se indicaba en (E.9), la función de onda del trompo asimétrico se desarrolla en términos de funciones del caso simétrico, la expresión para dicho elemento de matriz es la siguiente:

$$\langle J_X M_X K_X s_X \mid D^{1*}_{00} \mid J_B M_B K_B s_B \rangle = \frac{1}{2}(-1)^{M_B} \sqrt{(2J_X+1)(2J_B+1)} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ M_X & 0 & -M_B \end{pmatrix}$$

$$\cdot \sum_{K_X K_B} (-1)^{-K_B} a_{K_X} a_{K_B} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ K_X & 0 & -K_B \end{pmatrix}, \tag{E.21}$$

con lo que la expresión final para la intensidad de línea queda:

$$S(J_B; J_X) = (2J_X + 1)(2J_B + 1) \left[\sum_{K_X K_B} a_{K_X} a_{K_B} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ K_X & 0 & -K_B \end{pmatrix} \right]^2 . \tag{E.22}$$

La expresión se simplifica mucho teniendo en cuenta que

$$\sum_{M_X M_B} \begin{pmatrix} J_X & 1 & J_B \\ M_X & 0 & -M_B \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3}. \tag{E.23}$$

En vista de la diferencia entre las expresiones (E.19) y (E.20), queda claro que el factor $S(J_B; J_X)$ calculado a partir de una base de simetría adaptada tan sólo difiere de (E.22) en un factor constante $1/4$.

Apéndice F

Derivadas a partir de polinomios de Legendre

El procedimiento de cálculo de derivadas a partir del método de *Transformada Rápida de Fourier*, empleado en esta memoria al estudiar el $HeBr_2$, puede presentar problemas si las funciones a las que se aplica no decaen convenientemente a cero en los extremos de su intervalo de definición. Dada la enorme extensión espacial característica de las funciones de onda de los estados ligados del He_3, se creyó conveniente aplicar un esquema alternativo para este sistema. En este apéndice se describe un método consistente en calcular las derivadas utilizando polinomios de Legendre e interpolando en el intervalo $[-1,1]$, en el que se definen de los mismos.

Entre un intervalo cualquiera $[a,b]$ y el $[-1,1]$, ambos en el conjunto de números reales, $\Re$, se pueden suponer definidas las siguientes aplicaciones

$$\begin{aligned} R \in [a,b] \subset \Re &\xrightarrow{\varphi} \Re, \\ R \in [a,b] \subset \Re &\xrightarrow{g} x \in [-1,1] \subset \Re, \\ x \in [-1,1] \subset \Re &\xrightarrow{\psi} \Re, \end{aligned}$$

de las que se desprende que $\varphi = \psi \cdot g$ o equivalentemente $\psi = \varphi \cdot g^{-1}$. La aplicación g^{-1}, que nos lleva por tanto, de cada x_j definida en $[-1,1]$ a una R_j de $[a,b]$ es

$$x_j \xrightarrow{g^{-1}} R_j = \frac{b-a}{2} x_j + \frac{b+a}{2}. \tag{F.1}$$

Por todo ello es posible escribir las funciones φ, originalmente definidas en el intervalo $[a,b]$, en términos de polinomios de Legendre, por ejemplo, definidos en el $[-1,1]$, tal y como sigue

$$\varphi(R_j) = \sum_n c_n \mathcal{P}_n(x_j). \tag{F.2}$$

Los coeficientes c_n del desarrollo anterior se pueden obtener mediante el *método de colocación* (ver (IV.4) y (IV.5)) expresándose como:

$$c_k = \sum_l \mathcal{P}_l^{-1}(x_k)\varphi(R_l), \tag{F.3}$$

donde con $\mathcal{P}_l^{-1}(x_k)$ se quiere indicar el elemento de la inversa de la matriz con polinomios de Legendre de orden l evaluados en los puntos x_k del intervalo $[-1,1]$. Una vez que se conoce la expresión de estos coeficientes, se pueden incluir en la expresión (F.2):

$$\varphi(R_j) = \sum_n \left(\sum_l \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\varphi(R_l) \right) \mathcal{P}_n(x_j) = \sum_l \mathcal{Q}_l^{(0)}(x_j)\varphi(R_l), \tag{F.4}$$

donde se ha definido

$$\mathcal{Q}_l^{(0)}(x_j) = \sum_n \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\mathcal{P}_n(x_j). \tag{F.5}$$

Ahora se pasa a calcular las derivadas respecto de R de las funciones expresadas en (F.4). Para lo cual, es necesario hacer uso de la *regla de la cadena*

$$\frac{d}{dR}f(x) = \frac{df}{dx}\frac{dx}{dR} = f'(x)\frac{2}{b-a} \tag{F.6}$$

$$\frac{d^2}{dR^2}f(x) = \frac{d}{dR}\left(f'(x)\frac{2}{b-a} \right) = f''(x)\frac{4}{(b-a)^2}. \tag{F.7}$$

De esta forma, las derivadas primera y segunda se pueden escribir como

$$\begin{aligned} \varphi'(R_j) &= \frac{d}{dR}\varphi(R_j) = \frac{d}{dR}\sum_n \left(\sum_l \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\varphi(R_l) \right) \mathcal{P}_n(x_j) \\ &= \sum_n \left(\sum_l \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\varphi(R_l) \right) \mathcal{P}_n'(x_j)\frac{2}{b-a} = \sum_l \mathcal{Q}_l^{(1)}(x_j)\varphi(R_l) \end{aligned} \tag{F.8}$$

$$\begin{aligned} \varphi''(R_j) &= \frac{d^2}{dR^2}\varphi(R_j) = \frac{d^2}{dR^2}\sum_n \left(\sum_l \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\varphi(R_l) \right) \mathcal{P}_n(x_j) \\ &= \sum_n \left(\sum_l \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\varphi(R_l) \right) \mathcal{P}_n''(x_j)\frac{4}{(b-a)^2} = \sum_l \mathcal{Q}_l^{(2)}(x_j)\varphi(R_l), \end{aligned} \tag{F.9}$$

donde, de forma análoga a (F.5), se han definido las cantidades

$$\mathcal{Q}_l^{(1)}(x_j) = \sum_n \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\mathcal{P}_n'(x_j) \tag{F.10}$$

$$\mathcal{Q}_l^{(2)}(x_j) = \sum_n \mathcal{P}_l^{-1}(x_n)\mathcal{P}_n''(x_j). \tag{F.11}$$

Por otro lado, para el cálculo de las derivadas primera y segunda de los polinomios de Legendre, se utilizan las relaciones:

$$(1-x^2)\mathcal{P}_n'(x) = -nx\mathcal{P}_n(x) + n\mathcal{P}_{n-1}(x) \tag{F.12}$$

$$(1-x^2)\mathcal{P}_n''(x) = 2x\mathcal{P}_n'(x) - n(n+1)\mathcal{P}_n(x). \tag{F.13}$$

Se trata por tanto de calcular inicialmente las funciones $\mathcal{Q}_l^{(k)}$ (con $k = 0, 1, 2$), utilizando para ello en la expresión (F.4), el menor número posible de valores para l. En concreto, en el presente cálculo se utilizaron 11 polinomios de Legendre, evaluados en 11 posiciones R_l distintas dentro del intervalo $[-1, 1]$. Una vez hecho lo cual, se divide $[a, b]$ en pequeñas subunidades en las que se va aplicando, de forma efectiva, la traslación desde $[-1, 1]$. La gran ventaja del método, por tanto, estriba en la posibilidad de calcular con precisión derivadas de funciones, utilizando un número reducido de puntos.

Apéndice G

Obtención de términos con FGD

Dada la definición de las funciones de base $\phi_j(R_1, R_2, R_3)$ (ver expresión (IX.9)), cuando se quiera calcular cualquier elemento $\langle \phi_{j'} \mid \mathcal{F}(R_1, R_2, R_3) \mid \phi_j \rangle$, siendo $\mathcal{F}$ una función que depende de las coordenadas R_i, habrá que tener en cuenta que existe una colección de 6 productos de FGD en cada una de ellas. Desarrollando la permutación de (IX.9), se tiene que:

$$\begin{aligned} \phi_j(R_1, R_2, R_3) &= N_{lmn}^{1/2} \left[\varphi_l^{(1)} \varphi_m^{(2)} \varphi_n^{(3)} + \varphi_l^{(1)} \varphi_n^{(2)} \varphi_m^{(3)} + \varphi_m^{(1)} \varphi_l^{(2)} \varphi_n^{(3)} + \varphi_m^{(1)} \varphi_n^{(2)} \varphi_l^{(3)} \right. \\ &+ \left. \varphi_n^{(1)} \varphi_l^{(2)} \varphi_m^{(3)} + \varphi_n^{(1)} \varphi_m^{(2)} \varphi_l^{(3)} \right], \end{aligned} \tag{G.1}$$

donde para aligerar notación se ha tomado $\varphi_l^{(i)} \equiv \varphi_l(R_i)$. Como se verá en este apéndice, tanto el Hamiltoniano como muchas de las magnitudes calculadas en el estudio del trímero $^4He_3$, son funciones factorizables de la forma

$$\mathcal{F}(R_1, R_2, R_3) = f(R_1) g(R_2) h(R_3), \tag{G.2}$$

lo que facilita enormemente el cálculo. En el presente apéndice se muestra precisamente la forma de calcular los elementos de la matriz Hamiltoniana, las magnitudes triangulares estudiadas para caracterizar la estructura geométrica de los estados de los trímeros estudiados y las distribuciones angulares.

G.1 Cálculo de la matriz Hamiltoniana

El primer tipo de elementos entre las funciones de base que se tienen que obtener en el cálculo, son los de la matriz del Hamiltoniano dado en (IX.5). Para su posterior actuación sobre las FGD en cada coordenada R_i, conviene factorizar completamente los términos del operador cinético dado en (IX.6). Así éste se puede escribir como

$$\begin{aligned} t_i &= \frac{1}{R_i}\frac{\partial}{\partial R_i} - \frac{1}{4R_i^2} + \frac{R_j}{2R_k}\frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_k} - \frac{1}{4R_k}\frac{\partial}{\partial R_k} - \frac{R_j}{4R_k^2}\frac{\partial}{\partial R_j} + \frac{1}{8R_k^2} \\ &+ \frac{1}{4R_j}\frac{\partial}{\partial R_j} + \frac{1}{8R_j^2} - \frac{R_i^2}{2R_j R_k}\frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_k} + \frac{R_k}{2\partial R_j}\frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_k} - \frac{R_k}{4\partial R_j^2}\frac{\partial}{\partial R_k} \\ &+ \frac{R_i^2}{4R_j^2 R_k}\frac{\partial}{\partial R_k} + \frac{R_i^2}{4R_j R_k^2}\frac{\partial}{\partial R_j} - \frac{R_i^2}{8R_j^2 R_k^2}. \end{aligned} \tag{G.3}$$

Cuando se quieren calcular elementos de matriz de operadores que sólo actúan sobre una única coordenada R_i, esto es, $\mathcal{F}(R_i) = f(R_i)$, se procede como sigue:

$$\begin{aligned} \langle \phi_b \mid f(R_i) \mid \phi_{b'} \rangle &= 2N_{lmn}^{-1/2} N_{l'm'n'}^{-1/2} \left[f_{l'l}^{(i)} (s_{m'm}s_{n'n} + s_{m'n}s_{n'm}) \right. \\ &+ f_{l'm}^{(i)} (s_{m'l}s_{n'n} + s_{m'n}s_{n'l}) + f_{l'n}^{(i)} (s_{n'l}s_{m'm} + s_{n'm}s_{m'l}) \\ &+ f_{m'l}^{(i)} (s_{n'm}s_{l'n} + s_{n'n}s_{l'm}) + f_{m'm}^{(i)} (s_{n'l}s_{l'n} + s_{n'n}s_{l'l}) \\ &+ f_{m'n}^{(i)} (s_{n'l}s_{l'm} + s_{n'm}s_{l'l}) + f_{n'l}^{(i)} (s_{m'n}s_{l'm} + s_{m'm}s_{l'n}) \\ &+ \left. f_{n'm}^{(i)} (s_{m'n}s_{l'l} + s_{m'l}s_{l'n}) + f_{n'n}^{(i)} (s_{m'l}s_{l'm} + s_{m'm}s_{l'l}) \right], \end{aligned} \tag{G.4}$$

donde $f_{\alpha\beta}^{(i)} \equiv \langle \varphi_\alpha^{(i)} \mid f(R_i) \mid \varphi_\beta^{(i)} \rangle$, y los $s_{\alpha\beta}$ son los solapamientos entre las FGD, tal y como se definió en (IX.11). El desarrollo mostrado en la expresión (G.4) corresponde a elementos de matriz del Hamiltoniano total de términos como $1/4R_k\partial/\partial R_k$, $\partial^2/\partial R_i^2$, $1/R_i\partial/\partial R_i$, $1/4R_k^2$ y $1/8R_k^2$. Para el primero de ellos, por ejemplo, el elemento $f_{\alpha\beta}^{(i)}$ tiene el siguiente aspecto:

$$f_{\alpha\beta}^{(i)} = \langle \varphi_\alpha^{(i)} \mid \frac{1}{4R_i} \mid \frac{\partial \varphi_\beta^{(i)}}{\partial R_i} \rangle = \int dR_i \varphi_\alpha^{(i)} \frac{1}{4R_i}\frac{\partial \varphi_\beta^{(i)}}{\partial R_i}. \tag{G.5}$$

Para aquellos otros términos con operadores que actúan sobre dos coordenadas diferentes, $\mathcal{F}(R_i, R_j) = f(R_i)g(R_j)$, la expresión del correspondiente elemento de matriz, sin embargo será:

$$\begin{aligned}\langle\phi_b \mid f(R_i)g(R_j) \mid \phi_{b'}\rangle &= 2N_{lmn}^{-1/2}N_{l'm'n'}^{-1/2}\left[f_{l'l}^{(i)}(g_{m'm}^{(j)}s_{n'n}+g_{m'n}^{(j)}s_{n'm})\right.\\ &+ f_{l'm}^{(i)}(g_{m'l}^{(j)}s_{n'n}+g_{m'n}^{(j)}s_{n'l})+f_{l'n}^{(i)}(g_{n'l}^{(j)}s_{m'm}+g_{n'm}^{(j)}s_{m'l})\\ &+ f_{m'l}^{(i)}(g_{n'm}^{(j)}s_{l'n}+g_{n'n}^{(j)}s_{l'm})+f_{m'm}^{(i)}(g_{n'l}^{(j)}s_{l'n}+g_{n'n}^{(j)}s_{l'l})\\ &+ f_{m'n}^{(i)}(g_{n'l}^{(j)}s_{l'm}+g_{n'm}^{(j)}s_{l'l})+f_{n'l}^{(i)}(g_{m'n}^{(j)}s_{l'm}+g_{m'm}^{(j)}s_{l'n})\\ &+ \left.f_{n'm}^{(i)}(g_{m'n}^{(j)}s_{l'l}+g_{m'l}^{(j)}s_{l'n})+f_{n'n}^{(i)}(g_{m'l}^{(j)}s_{l'm}+g_{m'm}^{(j)}s_{l'l})\right], \qquad \text{(G.6)}\end{aligned}$$

Es éste el caso de términos de (G.3) como $R_j/2R_k\partial^2/\partial R_j\partial R_k$, $-R_j/4R_k^2\partial/\partial R_j$. Los elementos de matriz incluyen, por consiguiente, integrales en dos de las coordenadas, como se aprecia, por ejemplo, en el caso del primero:

$$f_{\alpha\beta}^{(i)}g_{\gamma\lambda}^{(j)} = \langle\varphi_\alpha^{(i)} \mid R_i \mid \frac{\partial\varphi_\beta^{(i)}}{\partial R_i}\rangle\langle\varphi_\gamma^{(j)} \mid \frac{1}{2R_j} \mid \frac{\partial\varphi_\lambda^{(j)}}{\partial R_j}\rangle = \int dR_i R_i\varphi_\alpha^{(i)}\frac{\partial\varphi_\beta^{(i)}}{\partial R_i}\int dR_j\frac{\varphi_\gamma^{(j)}}{2R_j}\frac{\partial\varphi_\lambda^{(j)}}{\partial R_j}. \qquad \text{(G.7)}$$

Por último, quedan aquellos otros elementos en los que existen operadores en cada una de las tres coordenadas, $\mathcal{F} = f(R_i)g(R_j)h(R_k) \equiv f_ig_jh_k$, y cuyo cálculo se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}\langle\phi_b \mid f_i\, g_j\, h_k \mid \phi_{b'}\rangle &= 2N_{lmn}^{-1/2}N_{l'm'n'}^{-1/2}\left[f_{l'l}^{(i)}g_{m'm}^{(j)}h_{n'n}^{(k)}+f_{l'l}^{(i)}g_{m'n}^{(j)}h_{n'm}^{(k)}+f_{l'm}^{(i)}g_{m'l}^{(j)}h_{n'n}^{(k)}\right.\\ &+ f_{l'm}^{(i)}g_{m'n}^{(j)}h_{n'l}^{(k)}+f_{l'n}^{(i)}g_{n'l}^{(j)}h_{m'm}^{(k)}+f_{l'n}^{(i)}g_{n'm}^{(j)}h_{m'l}^{(k)}+f_{m'l}^{(i)}g_{n'm}^{(j)}h_{l'n}^{(k)}\\ &+ f_{m'l}^{(i)}g_{n'n}^{(j)}h_{l'm}^{(k)}+f_{m'm}^{(i)}g_{n'l}^{(j)}h_{l'n}^{(k)}+f_{m'm}^{(i)}g_{n'n}^{(j)}h_{l'l}^{(k)}+f_{m'n}^{(i)}g_{n'l}^{(j)}h_{l'm}^{(k)}\\ &+ f_{m'n}^{(i)}g_{n'm}^{(j)}h_{l'l}^{(k)}+f_{n'l}^{(i)}g_{m'n}^{(j)}h_{l'm}^{(k)}+f_{n'l}^{(i)}g_{m'n}^{(j)}h_{l'n}^{(k)}+f_{n'm}^{(i)}g_{m'n}^{(j)}h_{l'l}^{(k)}\\ &+ \left.f_{n'm}^{(i)}g_{m'l}^{(j)}h_{l'n}^{(k)}+f_{n'n}^{(i)}g_{m'l}^{(j)}h_{l'm}^{(k)}+f_{n'n}^{(i)}g_{m'm}^{(j)}h_{l'l}^{(k)})\right]. \qquad \text{(G.8)}\end{aligned}$$

Lo términos del Hamiltoniano que se calculan de esta forma son los cuatro restantes, es decir, $-R_i^2/2R_jR_k\partial^2/\partial R_j\partial R_k$, $R_i^2/4R_j^2R_k\partial/\partial R_k$ y $-R_i^2/8R_j^2R_k^2$. Un ejemplo de las integrales en las tres coordenadas que resultan en estos casos, son las correspondientes al primero de ellos:

$$\begin{aligned}f_{\alpha\beta}^{(i)}g_{\gamma\lambda}^{(j)}h_{\mu\rho}^{(k)} &= \langle\varphi_\alpha^{(i)} \mid -R_i^2 \mid \varphi_\beta^{(i)}\rangle\langle\varphi_\gamma^{(j)} \mid \frac{1}{2R_j} \mid \frac{\partial\varphi_\lambda^{(j)}}{\partial R_j}\rangle\langle\varphi_\mu^{(k)} \mid \frac{1}{R_k} \mid \frac{\partial\varphi_\rho^{(k)}}{\partial R_k}\rangle\\ &= -\int dR_iR_i^2\varphi_\alpha^{(i)}\varphi_\beta^{(i)}\int dR_j\frac{\varphi_\gamma^{(j)}}{4R_j}\frac{\partial\varphi_\lambda^{(j)}}{\partial R_j}\int dR_k\frac{\varphi_\mu^{(k)}}{R_k}\frac{\partial\varphi_\rho^{(k)}}{\partial R_k}. \qquad \text{(G.9)}\end{aligned}$$

G.2 Cálculo de magnitudes triangulares

El cálculo de las magnitudes triangulares promedio con la función de onda total requiere de un procedimiento totalmente análogo al explicado arriba para los elementos de matriz Hamiltoniana. En concreto, el cálculo de S^2, realizado a partir de la expresión (que ya se escribió previamente):

$$S^2 = \frac{1}{8}(R_1^2R_2^2 + R_1^2R_3^2 + R_2^2R_3^2) - \frac{1}{16}(R_1^4 + R_2^4 + R_3^4), \tag{G.10}$$

por lo que al promediar con la función de onda total tendremos que:

$$\begin{aligned}
\langle S^2\rangle &= \sum_{jj'} A_{jj'}^{(k)} \sum_{P,P'\in S_3} PP' \Big[\frac{1}{8}\Big(\langle\varphi_l^{(1)} \mid R_1^2 \mid \varphi_{l'}^{(1)}\rangle\langle\varphi_m^{(2)} \mid R_2^2 \mid \varphi_{m'}^{(2)}\rangle s_{nn'} \\
&+ \langle\varphi_l^{(1)}|R_1^2|\varphi_{l'}^{(1)}\rangle s_{mm'}\langle\varphi_n^{(3)}|R_3^2|\varphi_{n'}^{(3)}\rangle + s_{ll'}\langle\varphi_m^{(2)}|R_2^2|\varphi_{m'}^{(2)}\rangle\langle\varphi_n^{(3)}|R_3^2|\varphi_{n'}^{(3)}\rangle\Big) \\
&- \langle\varphi_l^{(1)}|R_1^4|\varphi_{l'}^{(1)}\rangle\frac{s_{mm'}s_{nn'}}{16} + \frac{s_{ll'}}{16}\langle\varphi_m^{(2)}|R_2^4|\varphi_{m'}^{(2)}\rangle s_{nn'} + \frac{s_{ll'}s_{mm'}}{16}\langle\varphi_n^{(3)}|R_3^4|\varphi_{n'}^{(3)}\rangle\Big]
\end{aligned} \tag{G.11}$$

donde se ha definido $A_{jj'}^{(k)} \equiv a_j^{(k)}a_{j'}^{(k)}N_j^{-1/2}N_{j'}^{-1/2}$. En el caso del coseno, se hace uso del *teorema del coseno* para obtener la expresión de $\cos\theta$ y de $\cos^2\theta$. El resultado son las expresiones siguientes:

$$\cos\theta = \frac{R_1}{2\,R_2} + \frac{R_2}{2\,R_1} - \frac{{R_3}^2}{2\,R_1\,R_2} \tag{G.12}$$

$$\cos^2\theta = \frac{1}{2} + \frac{{R_1}^2}{4\,{R_2}^2} + \frac{{R_2}^2}{4\,{R_1}^2} - \frac{{R_3}^2}{2\,{R_1}^2} - \frac{{R_3}^2}{2\,{R_2}^2} + \frac{{R_3}^4}{4\,{R_1}^2\,{R_2}^2}, \tag{G.13}$$

y para los correspondientes promedios queda

$$\begin{aligned}
\langle\cos\theta\rangle &= \sum_{jj'} A_{jj'}^{(k)} \sum_{P,P'\in S_3} PP' \Big[\langle\varphi_l^{(1)}|R_1|\varphi_{l'}^{(1)}\rangle\left\langle\varphi_m^{(2)}\middle|\frac{1}{|2R_2|}\middle|\varphi_{m'}^{(2)}\right\rangle s_{nn'} \\
&+ \langle\varphi_l^{(1)}|\frac{1}{2R_1}|\varphi_{l'}^{(1)}\rangle\langle\varphi_m^{(2)}|R_2|\varphi_{m'}^{(2)}\rangle s_{nn'} - \langle\varphi_l^{(1)}|\frac{1}{2R_1}|\varphi_{l'}^{(1)}\rangle\langle\varphi_m^{(2)}|\frac{1}{R_2}|\varphi_{m'}^{(2)}\rangle \\
&\cdot \langle\varphi_n^{(3)}|R_3^2|\varphi_{n'}^{(3)}\rangle\Big]
\end{aligned} \tag{G.14}$$

$$\begin{aligned}\langle\cos^2\theta\rangle &= \sum_{jj'} A^{(k)}_{jj'} \sum_{P,P'\in S_3} PP'\Big[\frac{s_{ll'}s_{mm'}s_{nn'}}{2} + \langle\varphi^{(1)}_l|R^2_1|\varphi^{(1)}_{l'}\rangle\langle\varphi^{(2)}_m|\frac{1}{4R^2_2}|\varphi^{(2)}_{m'}\rangle s_{nn'}\\ &+ \langle\varphi^{(1)}_l|\frac{1}{4R^2_1}|\varphi^{(1)}_{l'}\rangle\langle\varphi^{(2)}_m|R^2_2|\varphi^{(2)}_{m'}\rangle s_{nn'} - \langle\varphi^{(1)}_l|\frac{1}{2R^2_1}|\varphi^{(1)}_{l'}\rangle s_{mm'}\langle\varphi^{(3)}_n|R^2_3|\varphi^{(3)}_{m'}\rangle\\ &- s_{ll'}\langle\varphi^{(2)}_m|\frac{1}{2R^2_2}|\varphi^{(2)}_{m'}\rangle\langle\varphi^{(3)}_n|R^2_3|\varphi^{(3)}_{n'}\rangle + \langle\varphi^{(1)}_l|\frac{1}{4R^2_1}|\varphi^{(1)}_{l'}\rangle\langle\varphi^{(2)}_m|\frac{1}{R^2_2}|\varphi^{(2)}_{m'}\rangle\\ &\cdot \langle\varphi^{(3)}_n|R^4_3|\varphi^{(3)}_{n'}\rangle\Big]. \qquad \text{(G.15)}\end{aligned}$$

G.3 Distribuciones angulares

La distribución angular $D^{(k)}(x)$, donde $x = \cos\theta$ se calcula a partir de la condición

$$1 = \int dR_3 D^{(k)}(R_3) = \int dx D^{(k)}(x). \qquad \text{(G.16)}$$

Teniendo en cuenta que la distribución $D^{(k)}(R_3)$, que ya definimos en (IX.21), puede expresarse como:

$$D^{(k)}(R_3) = \int\int dR_1 dR_2 \mathcal{D}^{(k)}_{3D}(R_3; R_1, R_2), \qquad \text{(G.17)}$$

en función de la distribución de probabilidad tridimensional $\mathcal{D}^{(k)}_{3D}$, resulta que

$$D^{(k)}(x) = \int\int dR_1 dR_2 \left|J\left(\frac{R_1R_2R_3}{R_1R_2x}\right)\right| \mathcal{D}^{(k)}_{3D}(R_3(x), R_1, R_2). \qquad \text{(G.18)}$$

En la expresión precedente, $|\ J\ |$ es el determinante del *Jacobiano* de la transformación de las coordenadas $(R_1, R_2, R_3) \to (R_1, R_2, x)$, que se escribe como sigue:

$$\left|J\left(\frac{R_1R_2R_3}{R_1R_2x}\right)\right| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \partial R_1/\partial x \\ 0 & 1 & \partial R_2/\partial x \\ 0 & 0 & \partial R_3/\partial x \end{vmatrix} = \frac{\partial R_3}{\partial x}. \qquad \text{(G.19)}$$

El valor de esta derivada se obtiene a partir de la relación $R^2_3 = R^2_1 + R^2_2 - 2R_1R_2x$, teniéndose que

$$\frac{\partial R_3}{\partial x} = \frac{R_1R_2}{R_3}. \qquad \text{(G.20)}$$

De esta forma la expresión final para calcular la distribución angular deseada es

$$D^{(k)}(x) = \int\int dR_1 dR_2 \frac{R_1 R_2}{R_3} \mathcal{D}_{3D}^{(k)}(R_3(x); R_1, R_2). \tag{G.21}$$

La distribución $\mathcal{D}_{3D}^{(k)}(R_1, R_2, R_3)$ utilizada en las expresiones anteriores se calculó a partir de la función de onda total (ver (IX.8) y (IX.9)) tal y como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{3D}^{(k)}(R_1, R_2, R_3) = \mid \Psi_k \mid^2 \; = \; & \sum_{j,j'} a_j a_{j'} N_{lmn}^{-1/2} N_{l'm'n'}^{-1/2} \sum_{P,P' \in S_2} P[\varphi_l(R_1)\varphi_m(R_2)\varphi_n(R_3)] \\ & \cdot \; P'[\varphi_{l'}(R_1)\varphi_{m'}(R_2)\varphi_{n'}(R_3)], \end{aligned} \tag{G.22}$$

donde las FGD se evaluaron en una malla de 200 puntos equidistantes entre 0 y 160 $\mathring{A}$. La distribución tridimensional se fue almacenando numéricamente en un vector unidimensional, de tal forma que el valor de la misma para la terna de valores (R_i, R_j, R_k), se encontraba en la posición Una vez obtenida ésta, el procedimiento empleado para calcular la distribución angular de la expresión (G.21) consiste en considerar 201 valores de x en el intervalo $[-1, 1]$ y los sucesivos valores de R_1 y R_2 de la anterior malla. Los correspondientes R_3, por su parte, se tienen a partir de la relación, previamente mostrada, entre las tres coordenadas R_i y x.

Bibliografía

[1] D. H. Levy, *Adv. Chem. Phys.*, **47**, 323, (1981).

[2] J. A. Beswick and J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.*, **47**, 363, (1981).

[3] G. Delgado-Barrio, " Dynamics of van der waals complexes". In G. Delgado-Barrio, editor, *Dynamical Processes in Molecular Physics*,pages 219–249. IOP Publishing Ltd., (1993).

[4] B. P. Reid, K. C. Janda, and N. Halberstadt, *J. Phys. Chem.*, **92**, 587, (1988).

[5] J. I. Cline, D. D. Evard, F. Thommen, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1165, (1986).

[6] L. J. van de Burgt, J.-P. Nicolai and M. C. Heaven, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5514, (1984).

[7] R. E. Smalley, D. H. Levy, and L. Wharton, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3266, (1976).

[8] D. D. Evard, F. Thommem, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3630, (1986).

[9] J. I. Cline, N. Sivakumar, D. D. Evard, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **86**, 1636, (1987).

[10] F. Thommen, D. D. Evard, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5295, (1985).

[11] D. D. Evard, J. I. Cline, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5433, (1988).

[12] G. Henderson and G. E. Ewing, *Mol. Phys.*, **27**, 903, (1974).

[13] G. Henderson and G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2280, (1973).

[14] C. R. Bieler, K. E. Spence, and K. C. Janda, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5058, (1991).

[15] S. J. Harris, S. E. Novick, and W. Kemplerer, *J. Chem. Phys.*, **60**, 3208, (1974).

[16] S. E. Novick, P. Davies, S. J. Harris, and W. Kemplerer, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2273, (1973).

[17] S. E. Novick, K. C. Janda, S. C. Holmgren, M. Waldman, and W. Kemplerer, *J. Chem. Phys.*, **65**, 1114, (1976).

[18] S. C. Holmgren, M. Waldman, and W. Kemplerer, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1661, (1978).

[19] S. J. Harris, S. E. Novick, W. Kemplerer, and W. E. Falconer, *J. Chem. Phys.*, **61**, 193, (1974).

[20] R. Schinke, " *Photodissociation dynamics, Spectroscopy and Fragmentation of small molecules*", Cambridge University Press, (1993).

[21] J. Alberto Beswick, " Molecular photofragmentation". In G. Delgado-Barrio, editor, *Dynamical Processes in Molecular Physics*,pages 183–216. IOP Publishing Ltd., (1993).

[22] M. L. Burke, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6642, (1993).

[23] G. E. Ewing, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4662, (1987).

[24] J. A. Beswick and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2277, (1978).

[25] J. Jortner and R. D. Levine, *Adv. Chem. Phys.*, **47**, 1, (1981).

[26] K. E. Johnson, W. Sharfin, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **74**, 163, (1981).

[27] W. Sharfin, K. E. Johnson, L. Wharton, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1292, (1979).

[28] J. E. Kenny, K. E. Johnson, W. Sharfin, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1109, (1980).

[29] J. A. Balzy, B. M. DeKoven, T. D. Russell, and D. H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2439, (1980).

[30] J. Jortner and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2757, (1968).

[31] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715, (1968).

[32] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3248, (1969).

[33] O. Roncero, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, N. Halberstadt and K. Janda, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1035, (1993).

[34] M. Heppener, A. G. M. Kunst, D. Bebelaar, and R. P. H. Rettschick, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5341, (1985).

[35] D. D. Evard, C. R. Bieler, J. I. Cline, N. Sivakumar, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2829, (1988).

[36] N. Halberstadt, J. A. Beswick, O. Roncero, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **96**, 2404, (1992).

[37] N. Halberstadt, S. Serna, O. Roncero, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **97**, 341, (1992).

[38] K. C. Janda, O. Roncero, and N. Halberstadt, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5830, (1996).

[39] S. Gray, and O. Roncero, *J. Phys. Chem.*, **99**, 2512, (1995).

[40] O. Roncero, and S. Gray, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4999, (1996).

[41] O. Roncero, N. Halberstadt and J. A. Beswick, *J. Chem. Phys.*, **104**, 7554, (1996).

[42] N. Sivakumar, J. I. Cline, C. R. Bieler and K. C. Janda, *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 561, (1988).

[43] D. G. Jahn, S. G. Clement, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **101**, 283, (1994).

[44] D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, A. Rohrbacher, T. J. Slotterback, J. Williams, K. C. Janda and N.Halberstadt, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3501, (1996).

[45] P. J. Krause and D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 171, (1997).

[46] R. P. Wayne, " *Principles and Applications of Photochemistry*", Oxford University Press, New York, (1988).

[47] J. O. Hirschfelder and W. J. Meath, *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 3, (1967).

[48] J. C. Tully, " Nonadiabatic processes in molecular collisions". In W. H. Miller, editor, *Modern Theoretical Chemistry: Dynamics of molecular collisions vol.2*,pages 217–267. Plenum press, (1976).

[49] A. Galindo y P. Pascual, " *Mecánica Cuántica*", EUDEMA, Ed. de la Univ. Complutense, Madrid, (1989).

[50] R.N. Zare, " *Angular Momentum*", John Wiley and Sons, Inc., (1988).

[51] U. Fano and A. R. P. Rau, " *Atomic collisions and spectra*", Academic Press, (1986).

[52] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3348, (1990).

[53] G. Delgado-Barrio, S. Serna, S. Miret-Artés, O. Roncero, J. Campos-Martínez and P. Villarreal, *Laser Chem.*, **12**, 103, (1991).

[54] J. I. Cline, B. P. Reid, D. D. Evard, N. Sivakumar, N. Halberstadt and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3535, (1988).

[55] N. Halberstadt, O. Roncero and J. A. Beswick, *Chem. Phys.*, **129**, 83, (1989).

[56] N. Halberstadt, J. A. Beswick and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3966, (1987).

[57] P. Villarreal, A. Varade and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2684, (1988).

[58] J. A. Beswick and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **73**, 3653, (80).

[59] H. Romanowski and J. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 235, (1984).

[60] R. S. Caswell and M. Danos, *J. Math. Phys.*, **11**, 349, (1970).

[61] B. R. Johnson, R. T. Skodje and W. P. Reinhardt, *Chem. Phys. Lett.*, **112**, 396, (1984).

[62] B. R. Johnson and W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4538, (1986).

[63] F. Gianturco, G. Delgado-Barrio, O. Roncero and P.Villarreal, *Int. J. Quant. Chem.: Quantum Chem. Sympos.*, **21**, 389, (1987).

[64] F. Gianturco, G. Delgado-Barrio, O. Roncero and P.Villarreal, *Mol. Phys.*, **71**, 1405, (1990).

[65] J. Salgado, P. Villarreal, P. Mareca and G. Delgado-Barrio , *Anal. Fis. A*, **79**, 163, (1983).

[66] S. L. Holmgren, M. Waldman, and W. Kemplerer, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4414, (1977).

[67] S. T. Epstein, *J. Chem. Phys.*, **44**, 836, (1966).

[68] H. S. Taylor, G. V. Nazaroff and A. Golebiewski, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2872, (1966).

[69] I. Eliezer, H. S. Taylor and J. K. Williams, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2165, (1966).

[70] H. S. Taylor, *Adv. in Chem. Phys.*, **18**, 91, (1970).

[71] A. U. Hazi and H. S. Taylor, *Phys. Rev. A*, **1**, 1109, (1970).

[72] M. F. Fels and A. U. Hazi, *Phys. Rev. A*, **4**, 662, (1971).

[73] M. F. Fels and A. U. Hazi, *Phys. Rev. A*, **5**, 1236, (1972).

[74] H. S. Taylor and L. D. Thomas, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 1091, (1972).

[75] H. S. Taylor and A. U. Hazi, *Phys. Rev. A*, **14**, 2071, (1976).

[76] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri and H. S. Taylor, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1932, (1993).

[77] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **99**, 222, (1993).

[78] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8792, (1994).

[79] V. A. Mandelshtam, H. S. Taylor, C. Jung, H. F. Bowen and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7988, (1995).

[80] T. C. Thompson and D. G. Thrular, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1790, (1982).

[81] T. C. Thompson and D. G. Thrular, *Chem. Phys. Lett.*, **101**, 235, (1983).

[82] T. C. Thompson and D. G. Thrular, *J. Phys. Chem.*, **88**, 210, (84).

[83] J. G. Lauderdale and D. G. Thrular, *J. Chem. Phys.*, **84**, 192, (1986).

[84] M. I. Hernández and D. C. Clary, *J. Chem. Phys.*, **101**, 2779, (1994).

[85] T. C. Thompson and D. G. Thrular, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 71, (1982).

[86] B. Gazdy and J. M. Bowman, *Adv. in Mol. Vib. and Coll. Dyn.*, **1**, 105, (1991).

[87] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri and H. S. Taylor, *Phys. Rev. A*, **48**, 818, (1993).

[88] V. Ryaboy, N. Moiseyev, V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **101**, 5677, (1994).

[89] Z. Bačlć and J. Simons, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1192, (1982).

[90] J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2465, (1981).

[91] E. Holöien and J. Midtdal, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2209, (1966).

[92] L. Lipsky and A. Russek, *Phys. Rev.*, **142**, 59, (1966).

[93] W. Miller, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 627, (1970).

[94] R. F. Salzgeber, U. Manthe, Th. Weiss, Ch. Schlier, *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 237, (1996).

[95] K. P. Huber and G. Herzberg, " *Constants of Diatomic Molecules*", van Nostrand Reinhold, New York, (1979).

[96] R. F. Barrow, T. C. Clark, J. A. Coxon, and K. K. Yee, *J. Mol. Spectrosc.*, **51**, 428, (1974).

[97] N. Halberstadt, R. Schinke and J. A. Beswick, *AIP Conf. Proc., New York*, **225**, (1991).

[98] S. K. Gray, and C. E. Wozny, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2817, (1991).

[99] W. Sharfin, P. Kroger and S. C. Wallace, *Chem. Phys. Lett.*, **85**, 81, (1982).

[100] P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, P. Mareca and J. A. Beswick, *J. Mol. Struct.*, **120**, 303, (1985).

[101] G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Mareca and J. A. Beswick, *Int. J. Quant. Chem.*, **27**, 173, (1985).

[102] O. Roncero, J. Campos-Martínez, A. M. Cortina, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *Chem. Phys. Lett.*, **184**, 62, (1988).

[103] U. Fano, *Phys. Rev.*, **124**, 1866, (1961).

[104] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë , " *Mécanique quantique*", Hermann Ed.,Paris, (1986).

[105] J. I. Cline, N. Sivakumar, D. D. Evard, C. R. Bieler, B. P. Reid, N. Halberstadt, S. R. Hair, and K. C. Janda, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2605, (1989).

[106] A. Rohrbacher, T. Ruchti, K. C. Janda, A. A. Buchachenko, M. I. Hernández, T. González-Lezana, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **110**, 256, (1999).

[107] M. Nejad-Sattari, and T. Stephenson, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5454, (1997).

[108] K. Riisager, *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1105, (1994).

[109] J. Al-Khalili and J. A. Tostevin, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3903, (1996).

[110] S. M. Austin and G. F. Bertsch, *Sc. Am.*, **6**, 62, (1995).

[111] J. Al-Khalili, *Phys. World*, **6**, 33, (1996).

[112] R. N. Boyd and I. Tanihata, *Phys. Tod.*, **45**, 44, (1992).

[113] E. Nielsen, D. V. Fedorov, and A. S. Jensen, *J. Phys. B*, **31**, 4085, (1998).

[114] M. V. Zhukov, B. V. Danilin, D. V. Fedorov, J. M. Bang, I. J. Thompson, and J. S. Vaagen, *Phys. Rep.*, **231**, 151, (1993).

[115] J.-M. Richard and S. Fleck, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1464, (1994).

[116] J. Goy, J.-M. Richard, and S. Fleck, *Phys. Rev. A*, **52**, 3511, (1995).

[117] V. Efimov, *Phys. Lett. B*, **33**, 563, (1970).

[118] V. Efimov, *Sov. J. Nuc. Phys.*, **12**, 589, (1971).

[119] V. Efimov, *Nuc. Phys. A*, **210**, 157, (1973).

[120] V. Efimov, *Nuc. Phys. A*, **362**, 45, (1981).

[121] V. Efimov, *Comm. Nucl. Part. Phys.*, **19**, 271, (1990).

[122] R. G. Newton, " *Scattering Theory of Waves and Particles*", Springer-Verlag, Berlín, (1982).

[123] R. D. Amado and J. V. Noble, *Phys. Lett. B*, **35**, 25, (1971).

[124] D. V. Fedorov, A. S. Jensen, and K. Riisager, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2817, (1994).

[125] R. D. Amado and J. V. Noble, *Phys. Rev. D*, **5**, 1992, (1972).

[126] Yu. N. Ovchinnikov and I. M. Sigal, *Ann. Phys.*, **123**, 274, (1979).

[127] A. C. Fonseca, E. F. Redish, and P. E. Shanley, *Nuc. Phys. A*, **320**, 273, (1979).

[128] A. E. A. Amorin, T. Frederico, and L. Tomio, *Phys. Rev. C*, **56**, 2378, (1997).

[129] D. V. Fedorov, A. S. Jensen, and K. Riisager, *Phys. Rev. C*, **49**, 201, (1994).

[130] D. V. Fedorov, A. S. Jensen, and K. Riisager, *Phys. Rev. C*, **50**, 2372, (1994).

[131] D. V. Fedorov, A. S. Jensen, and K. Riisager, *Phys. Rev. C*, **51**, 3052, (1995).

[132] A. P. J. van Deursen and J. Reuss, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4559, (1975).

[133] P. W. Stephens and J. G. King, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1538, (1983).

[134] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3564, (1993).

[135] E. S. Meyer, J. C. Mester, and I. F. Silvera, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4021, (1994).

[136] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4023, (1994).

[137] W. Schöllkopf and J. P. Toennies, *Science*, **266**, 1345, (1994).

[138] W. Schöllkopf and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1155, (1996).

[139] T. K. Lim, S. K. Duffy, and W. C. Damert, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 341, (1977).

[140] H. S. Huber and T. K. Lim, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1006, (1978).

[141] Y.-H. Uang and W. C. Stwalley, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5069, (1982).

[142] S. Nakaichi-Maeda and T. K. Lim, *Phys. Rev. A*, **28**, 692, (1983).

[143] S. Huber, *Phys. Rev. A*, **31**, 3981, (1985).

[144] Th. Cornelius and W. Glöckle, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3906, (1986).

[145] B. D. Esry, C. D. Lin, and C. H. Greene, *Phys. Rev. A*, **54**, 394, (1996).

[146] A. K. Motovilov, S. A. Sofianos, and E. A. Kolganova, *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 168, (1997).

[147] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor, and G. T. McConville, *J. Chem. Phys.*, **70**, 4330, (1979).

[148] D. M. Leitner, J. D. Doll, and R. M. Whitnell, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6644, (1991).

[149] S. W. Rick, D. L. Lynch, and J. D. Doll, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3506, (1991).

[150] M. V. Rama Krishna and K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6738, (1990).

[151] R. N. Barnett and K. B. Whaley, *Phys. Rev. A*, **47**, 4082, (1993).

[152] M. Lewerenz, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4596, (1997).

[153] T. R. Horn, R. B. Gerber, J. J. Valentini, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6728, (1991).

[154] D. M. Leitner, R. S. Berry, and R. M. Whitnell, *J. Chem. Phys.*, **91**, 3470, (1989).

[155] M. J. Bramley, J. W. Tromp, T. Carrington, Jr., and G. C. Corey, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6175, (1994).

[156] V. Spirko, P. Jensen, P. R. Bunker, and A. Čejchan, *J. Mol. Spect.*, **112**, 183, (1985).

[157] J. K. G. Watson, *Can. J. Phys.*, **72**, 238, (1994).

[158] J. K. G. Watson, *Chem. Phys.*, **190**, 291, (1995).

[159] I. P. Hamilton and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **84**, 306, (1986).

[160] R. A. Aziz and M. J. Slaman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8047, (1991).

[161] A. R. Janzen and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, **103**, 9626, (1995).

[162] R. A. Aziz and M. J. Slaman, *Chem. Phys.*, **130**, 187, (1989).

[163] R. A. Aziz and M. J. Slaman, *Mol. Phys.*, **58**, 679, (1986).

[164] A. García-Vela, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7868, (1991).

[165] A. García-Vela, R. B. Gerber, and U. Bucko, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3518, (1994).

[166] C. A. Parish and C. E. Dykstra, *J. Chem. Phys.*, **98**, 437, (1993).

[167] A. Bhattacharya and J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8999, (1994).

[168] P. O. Löwdin, *Adv. Phys.*, **5**, 1, (1956).

[169] L. W. Bruch and I. J. McGee, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5884, (1970).

[170] A. J. Thakkar and V. H. Smith, *Mol. Phys.*, **27**, 593, (1974).

[171] D. E. Beck, *Mol. Phys.*, **14**, 311, (1968).

[172] D. E. Beck, *Mol. Phys.*, **15**, 332, (1968).

[173] Y. C. Tang and R. C. Herndon, *Phys. (Utrecht)*, **31**, 1143, (1965).

[174] J. de Boer and A. Michels, *Phys. (Utrecht)*, **5**, 332, (1938).

[175] L. J. Burgmans, J. M. Farrar, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1345, (1976).

[176] R. A. Aziz F. R. W. McCourt, and C. C. K. Wong, *Mol. Phys.*, **61**, 1487, (1987).

[177] K. T. Tang, J. P. Toennies, and C. L. Yiu, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1546, (1995).

[178] P. O. Fedichev, M. W. Reynolds, and G. V. Shlyapnikov, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2921, (1996).

[179] F. X. Gadea, H. Berriche, O. Roncero, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **107**, 10515, (1997).

Publicaciones

El trabajo contenido en la presente tesis ha posibilitado la publicación de los siguientes artículos:

- T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, A. A. Buchachenko and P. Villarreal, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7454, (1996).

- T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, A. A. Buchachenko, and P. Villarreal, "Theoretical spectroscopy and dynamics of fragmentation of the $He^{79}Br_2$ complex". In L. N. Sinitsa, Y. N. Ponomarev, and V. I. Perevalov, editor, *High-Resolution Molecular Spectroscopy*, pages 118-120, SPIE 3090, (1996).

- T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *J. Chem. Phys.*, **106**, 3216, (1997).

- T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **433**, 107, (1998).

- M. I. Hernández, T. González-Lezana, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, "Predissociation dynamics of $HeBr_2$ near the $Br_2(B)$ dissociation limit". In R. Prosmiti, J. Tennyson, and D. C. Clary, editor, *Molecular Quantum States at Dissociation*, pages 40-45, CCP6, (1998).

- A. Rohrbacher, T. Ruchti, K. C. Janda, A. A. Buchachenko, M. I. Hernández, T. González-Lezana, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.*, **110**, 256 (1999).

- T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1648 (1999).

- T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio and P. Villarreal, *J. Chem. Phys.*, **110**, mayo (1999).

- T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, "Stabilization calculations for highly excited vibrational levels of the $HeBr_2$ vdW cluster". In L. Montero, editor, *Introductory Topics of Current Computational Chemistry*, Kluwer Academic Publishers (1999).

Vibrational predissociation dynamics of the $He^{79}Br_2$ van der Waals molecule: A quantum mechanical study

Tomás González-Lezana, Marta I. Hernández, Gerardo Delgado-Barrio, Alexei A. Buchachenko,[a] and Pablo Villarreal
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (C.S.I.C.), Serrano 123, E-28004-Madrid, Spain

(Received 3 June 1996; accepted 22 July 1996)

The vibrational predissociation of the $HeBr_2$ van der Waals complex is studied by means of both accurate and approximate three dimensional quantum mechanical calculations. Simple atom–atom potentials have been tested for matching experimental measurements at low Br_2 vibrational excitations. The fragmentation dynamics when the bromine subunit is close to its B state dissociation limit is then explored and compared with experiments. For low to intermediate vibrational states v, good agreement with most of the data (spectral shifts, lifetimes, average structures, average product energies) is achieved. The closing of the $\Delta v=-1$ channel at $v=44$ and the binding energy at that position are successfully reproduced, although calculated and experimental blueshifts and linewidths are not in such good accordance in the $v>38$ range. For these high v excitations, fragmentation cross sections exhibit complicated structures indicating strong interactions among different quasibound states. In addition, interesting threshold and intramolecular energy redistribution effects are predicted. The closing of the $\Delta v=-1$ channel is found to be a gradual process where different dynamical regimes can be investigated in detail.
© *1996 American Institute of Physics.* [S0021-9606(96)03040-1]

I. INTRODUCTION

The dynamics of rare gas–halogen van der Waals (vdW) molecules is an important subject since energy transfer mechanisms can be deeply investigated–both experimentally and theoretically—at the state-to-state level. These molecules, formed by a halogen or interhalogen molecule BC weakly bound to a rare gas atom X, undergo vibrational predissociation (VP) after being excited with a laser pulse from the ground (X) to an excited electronic state (B)

$$X\cdots BC(X)\xrightarrow{h\nu}X\cdots BC^*(B,v)\xrightarrow{VP}X+BC^*(B,v'<v), \tag{1.1}$$

where v labels the vibrational state of BC. Many experiments have been carried out for different rare gases (He,Ne,Ar) bound to molecules such as I_2,[1–3] Cl_2,[4–6] and ICl,[7–9] and a broad variety of behavior has been found, ranging from vibrational to translational (V–T) energy transfer [as in HeI_2 (Ref. 10)] to intramolecular vibrational redistribution (IVR) [as in $ArCl_2$ (Ref. 6)], including processes where energy transfer to the rotational degrees of freedom is important (as in NeICl,[8] for example). Moreover, a wide range of dynamical behavior can be sampled for a single molecule by varying the vibrational excitation v in the quasibound state.[11] Theoretical work has contributed to understand these processes, establishing useful propensity rules[12,13] and developing approximate[14,15] as well as three-dimensional[16,17] quantum mechanical treatments.

One of the main conclusions of these studies is that simple atom–atom additive potential models are able to reproduce well most of the experimental results. In particular, an atom–atom form for the rare gas–homonuclear halogen interaction gives T-shaped average structures, which are consistent with almost all the available spectroscopic data.[2,4] This is an important finding, given the difficulty in obtaining accurate *ab initio* potential energy surfaces for these many-electron systems. Some of the few *ab initio* calculations, however, have led one to suspect that the minimum of the potential well is not in the perpendicular configuration but in the linear one.[18–20] One interesting example is $HeCl_2$ in the X electronic state:[21] although an *ab initio*-based potential has its deepest point in the linear configuration, a secondary minimum in the perpendicular configuration with a smaller curvature causes the ground vdW state wave function to be localized around the perpendicular configuration. Thus, the ground vdW state is not essentially different to the one obtained using some simple atom–atom model potential. If fact, an atom–atom potential has been found to fit quite well a large amount of spectroscopic information.[4,22] It could be said that pairwise model potentials give a reasonable representation for the study of VP in rare gas–halogen molecules. However, more work is needed to determine potential energy surfaces, either using more rigorous semiempirical procedures, such as the diatomic-in-molecule based ones,[23] or through *ab initio* calculations.

One system for which there is a rather large experimental information but not too many theoretical studies is $HeBr_2$. van de Burgt *et al.*[24] have carried out laser induced fluorescence studies for transitions from $HeBr_2(X, v=0)$ to the quasibound states $HeBr_2(B,v)$, $v=11$–38, reporting vibrational predissociation rates and spectral (blue) shifts. More recently, Jahn *et al.*[25] have studied a higher range of vibrational diatomic states ($v=34$–48) using the pump–probe spectroscopic technique. An intriguing behavior in the VP

[a]Permanent address: Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow 119899, Russia.

 0021-9606/96/105(17)/7454/10/$10.00 © 1996 American Institute of Physics

dynamics was found for vibrational states close to the Br_2 dissociation limit ($v \geq 40$): For these vibrational levels, spectral shifts were found to decrease substantially, displaying an erratic behavior as v increases. The authors suggest that, for such a large Br–Br separation, the He–Br interaction might change substantially, the vdW bond becoming stronger. On the other hand, they found that for excitations to the $v=45$ state and higher, the $\Delta v=-1$ channel for VP is closed, i.e., the vdW bond energy is larger than the difference between the $v=45$ and $v=44$ Br_2 levels. Sharfin *et al.*[11] observed similar behavior for the HeI_2 complex, although the dependency of both predissociation rates and spectral shifts on v' was found to be much smoother than in the $HeBr_2$ case. There are also recent data for linewidths and blueshifts for the low v region, $v=8$–12.[26] Analysis of the rotational bands in all the experimental studies has been found to be consistent with rigid T-shaped geometries for both the ground and the excited electronic states. So far, a detailed analysis of the product distributions has been precluded because of the small rotational constants of the Br_2 fragment. Sivakumar *et al.*[27] have studied the partitioning of energy between the rotational and translational degrees of freedom by simulation of the unresolved rotational bands with a Boltzmann population distribution. They concluded that VP in $HeBr_2$ is mostly a V–T process.

Theoretical studies were also performed in the recent work of Jahn *et al.*[26] They used Morse atom–atom potentials (for the short range part of the He–Br interaction) for the B state and tested two potentials, not having an atom–atom form, for the X state. They found that the more anisotropic potential for the X state gave a very good fit to the main (rotationally resolved) excitation band of $v=8$. The analytic form of this potential was originally proposed by Huang *et al.*[21] to fit MP4 points (calculated using Moller–Plesset perturbation theory to fourth order) for the $HeCl_2(X)$ system. In the experimental work a secondary band was also observed which was attributed to the promotion to excited vdW modes of $HeBr_2(B)$. With the interaction potentials used in that work, the calculated vdW excited state band was only in qualitative agreement with the experimental one. Jahn *et al.* also carried out "Golden Rule" calculations for studying the VP dynamics of low v levels. The calculated spectral shifts and VP rates were in good agreement with experimental data in the range studied, $v=8$–20.

In this paper, we study the fragmentation dynamics of the $He^{79}Br_2(B,v)$ complex over a wide range of vibrational excitations, covering all the experimental measurements ($v=8$–46). The aim of this work is to test simple model potentials by comparison against experimental data referred to above. For both the X and B electronic states, additive He–Br Morse potentials were fitted to reproduce, at low vibrational excitations of bromine, several experimental magnitudes such as spectral shifts, lifetimes, and average structures. With these model potentials, calculations are extended to investigate the $HeBr_2$ dissociation dynamics near the $Br_2(B)$ dissociation limit, where experiments found the most interesting dynamical behavior. Full three-dimensional (3D) quantum mechanical calculations[17] are carried out to obtain resonance line shapes, lifetimes, averaged structures, spectral shifts, and final product distributions. Also, the validity of the Golden Rule approximation is assessed by comparing with the more accurate 3D quantum calculations at low and moderately high v values. We find that, with these simple interaction potentials, most of the experimental measurements up to $v \approx 38$ are satisfactorily reproduced. For higher v excitations, deviations from pure Lorentzian line shapes and appearance of overlapped resonances (suggesting the onset of intramolecular vibrational energy redistribution[28]) are noticed. Although calculated blueshifts do not show the same trend encountered experimentally, the simulated spectra in the region of the partial closing of the $\Delta v=-1$ channel is found in qualitative accordance with the recorded one. Possible sources of the discrepancies with the experimental data are indicated and discussed. The investigation of IVR processes presumably appearing in the fragmentation dynamics near the Br_2 dissociation limit certainly deserves further attention. This will be a subject of future work.

The paper is organized as follows. In Sec. II, the basic equations are formulated. The fitting procedure of the potential energy surface is outlined in Sec. III. In Sec. IV, results are reported and discussed. Finally, conclusions are given in Sec. V.

II. THEORY

A. Three-dimensional quantal (line shape) calculations

In this section, the basic equations for the three-dimensional quantal line shape calculations are briefly reviewed. A detailed account of this theory is given elsewhere.[17] The partial cross section for excitation from an initial bound state i of $HeBr_2(X)$ to a final continuum state f of $He+Br_2(B)$ is given (within first order perturbation theory) by

$$\sigma_{f\leftarrow i}(E)=\frac{4\pi^2\omega}{c}\,|\langle\Psi_{fE}(B)|\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}|\Psi_i(X)\rangle|^2, \tag{2.1}$$

where ω and $\mathbf{e}$ are the angular frequency and the polarization vector of the incident photon, $\boldsymbol{\mu}$ is the transition dipole moment of the system for the electronic transition, $\Psi_i(X)$ and $\Psi_{fE}(B)$ are the bound and dissociative nuclear wave functions with energies E_i and E, respectively, and $E=E_i+\hbar\omega$. In Eq. (2.1), f assembles the quantum numbers v' (vibrational) and j' (rotational) of the diatomic fragment.

For both electronic states (X and B), the Hamiltonian for the molecular system in Jacobi coordinates can be written as (assuming that reduced wave functions $\Psi=rR\Psi'$ are being used)

$$H^{\epsilon}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2}+\frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2}+V^{\epsilon}_{Br_2}(r)+W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r,R,\theta), \tag{2.2}$$

where $\mathbf{r}$ is the vector joining the two Br nuclei and $\mathbf{R}$ is the vector from the center of mass of Br_2 to the helium nucleus, respectively, and θ is the angle between $\mathbf{r}$ and $\mathbf{R}$. The re-

duced masses of Br_2 and $HeBr_2$ are μ and m, while **l** and **j** are angular momenta associated with the vectors **R** and **r**, respectively. $V^{\epsilon}_{Br_2}$ and $W^{\epsilon}_{HeBr_2}$ are intramolecular and vdW intermolecular interaction potentials for the ground ($\epsilon=X$) and excited ($\epsilon=B$) electronic states.

The initial bound, $\Psi_i(X)$, and the final continuum, $\Psi_{fE}(B)$, wave functions are expanded as follows:

$$\Psi_i^{(JMp_ip_j)(X)}=\sum_{v,k,j,\Omega} a^i_{vkj\Omega}\varphi_k(R)\chi^X_v(r)\Theta^{(JMp_ip_j)(B)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{2.3}$$

$$\Psi_{fE}^{(JMp_ip_j)(B)}=\sum_{v,j,\Omega} \phi^{fE}_{vj\Omega}(R)\chi^B_v(r)\Theta^{(JMp_ip_j)(B)}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}). \tag{2.4}$$

In Eq. (2.3), $\varphi_k(R)$ is a numerical basis set obtained by solving a suitable one-dimensional reference Hamiltonian. In Eqs. (2.3) and (2.4), $\chi^{\epsilon}_v(r)$ ($\epsilon=X,B$) are wave functions obtained by numerically solving the one dimensional Schrödinger equation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+V^{\epsilon}_{Br_2}(r)\right]\chi^{\epsilon}_v=E^{\epsilon}_v\chi^{\epsilon}_v. \tag{2.5}$$

On the other hand, $\Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}$ is a free rotor basis set in the body-fixed frame (where the z axis is parallel to **R**)

$$\Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}=[2(1+\delta_{\Omega 0})]^{-1/2}[\Phi^{JM}_{j\Omega}+p_i(-1)^J\Phi^{JM}_{j-\Omega}], \tag{2.6}$$

which is an eigenfunction of the operator of coordinate inversion, with eigenvalue $p_i=\pm 1$. In Eq. (2.6), $\Phi^{JM}_{j\Omega}$ is given as the appropriate product of Wigner and spherical harmonic functions,[17] J is the quantum number associated with the total angular momentum $\mathbf{J}=\mathbf{l}+\mathbf{j}$, and M and Ω are projections of **J** onto the space and body fixed z axes, respectively. As the halogen molecule studied here is homonuclear, the rotational basis also includes the label p_j, the parity under nuclei exchange; $p_j=+1$ or -1 when the quantum number j is even or odd, respectively. Total wave functions [Eqs. (2.3) and (2.4)] are built as linear combinations of rotational functions with either even or odd j's, to have the correct parity.

Line shape calculations are performed as follows. First, the initial bound function $\Psi_i^{(JMp_ip_j)(X)}$ is obtained by diagonalization of the H^X Hamiltonian matrix. Second, to obtain the final dissociative wave function $\Psi_{fE}^{(JMp_ip_j)(B)}$, the expansion given in Eq. (2.4) is introduced into the Schrödinger equation corresponding to the Hamiltonian for $\epsilon=B$ [Eq. (2.2)], leading to a close coupled system for the set of unknown functions $\phi^{fE}_{vj\Omega}$ depending on the dissociative coordinate R. Such close-coupled equations are solved at each energy E by means of a Numerov propagator[29] and applying the appropriate boundary conditions.[17] The quadrature involved in Eq. (2.1) is carried out by accumulation at the same time that the propagation is performed.[30] A parallel transition is assumed, i.e., the transition dipole moment μ lection rules for this kind of transitions are:[4,17] $p_i(X)\neq p_i(B)$, $p_j(X)\neq p_j(B)$, and $\Delta J=0,\pm 1$ (with $J=0\rightarrow 0$ forbidden).

The total cross section, which gives the photofragmentation line shape as a function of E, is

$$\sigma_i(E)=\sum_f \sigma_{f\leftarrow i}(E), \tag{2.7}$$

with the rovibrational distribution of the fragments given by

$$P^{(i)}_f(E)=\frac{\sigma_{f\leftarrow i}(E)}{\sigma_i(E)}. \tag{2.8}$$

B. Golden rule calculations

For low vibrational diatomic states it is expected that the Franck–Condon factors will strongly favor the transition between the initial state $\Psi_i(X)$ and a quasibound state $\Psi^q_v(B)$ which eventually decays to final continuum states $\Psi_{fE}(B)$ via the weak coupling induced by the potential term W^B. In this context, the molecular Hamiltonian in the B state can be approximated by

$$\begin{aligned} H&\approx\mathscr{H}_{(v)}+\mathscr{H}_{(v'<v)}+\mathscr{W}_{\text{coup}},\\ \mathscr{H}_{(v)}&=|\chi_v\rangle H_{v,v}\langle\chi_v|,\\ \mathscr{H}_{(v'<v)}&=\sum_{v'<v}|\chi_{v'}\rangle H_{v',v'}\langle\chi_{v'}|,\\ \mathscr{W}_{\text{coup}}&=\sum_{v'<v}|\chi_v\rangle H_{v,v'}\langle\chi_{v'}|, \end{aligned} \tag{2.9}$$

where $H_{v,v'}=\langle\chi_v|H|\chi_{v'}\rangle$. The decay rate of the zero-order state, $\Psi^q_v(B)=\chi^B_v\psi^q_v$ (where ψ^q_v is a discrete eigenstate of $H_{v,v}$ with eigenvalue E^q_v), to the dissociative state $\Psi_{fE}(B)$ is given within Fermi's Golden Rule approximation by the partial half-width

$$\Gamma_f=\pi|\langle\Psi^q_v|\mathscr{W}_{\text{coup}}|\Psi_{fE}\rangle|^2, \tag{2.10}$$

where Ψ_{fE} is an eigenfunction of $\mathscr{H}_{(v'<v)}$ on the energy shell, i.e., $E=E^q_v$. In this situation, it is proved[12] that the partial photodissociation cross section exhibits a pure Lorentzian line shape with a maximum at $\bar{E}_v\approx E^q_v$, and a half-width $\Gamma=\Sigma_f\Gamma_f$. In this approach, the final product distribution is $P_f=\Gamma_f/\Gamma$.

To obtain the Golden Rule rate, the wave function Ψ^q_v is calculated using the same procedure as for the X state wave function [Eq. (2.3)] for the particular vibrational channel v of the B state. The dissociative wave function Ψ_{fE}, which corresponds asymptotically to $He+Br_2(B,v'<v,j')$, is computed using the expansion of Eq. (2.4) where only vibrational channels $v'<v$ are included.

III. POTENTIAL ENERGY SURFACE AND FITTING PROCEDURE

The potential energy surface is constructed as a sum of pairwise Br–Br and Br–He interactions. For the X state in-

TABLE I. Parameters of the $HeBr_2$ (X,B) potential energy surfaces.

		D (cm^{-1})	α ($Å^{-1}$)	ρ_e (Å)
Br–Br	X	24 557.674	1.588	2.281
	B	RKR potential (Ref. 32)		
He–Br	X	19.62	1.55	3.81
	B	17.00	1.55	3.92

ployed where the equilibrium distance r_e was taken from available data[31] and D and α were chosen to reproduce the tabulated vibrational constants w_e and $w_e x_e$.[31] For the B state of Br_2, the RKR potential extracted from spectroscopy data by Barrow *et al.*[32] was used.

The intermolecular interactions are assumed to be given by a sum of Morse functions for both electronic states $\epsilon=X,B$

$$W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r,R,\theta)=D^{\epsilon}\sum_{i=1,2}\{\exp[-2\alpha^{\epsilon}(\rho_i-\rho_e^{\epsilon})] - 2\exp[-\alpha^{\epsilon}(\rho_i-\rho_e^{\epsilon})]\}, \tag{3.1}$$

where $\rho_{1,2}=[R^2+(r/2)^2\pm Rr\cos\theta]^{1/2}$ are the distances from He to each bromine nucleus.

The fitting procedure of the Morse parameters is as follows. The goal is to achieve a global agreement with experiments for low to moderately high diatomic states. First, an initial set of D^B, α^B, and ρ_e^B was chosen to roughly reproduce, by means of Golden Rule calculations, the experimental linewidth as well as the He to Br_2 center of mass average distance for the level $v=8$.[26] This last magnitude is defined as

$$\bar{R}^B(v=8)=(\langle\Psi_v^q|R^{-2}|\Psi_v^q\rangle)^{-1/2}. \tag{3.2}$$

Golden Rule calculations for several diatomic vibrational states ($v=8$–30) were performed for slight variations of the parameters D^B and α^B, in order to obtain an overall agreement with the experimental lifetimes.[24,26] Dependence of the quasibound state energy E_v^q with v was checked against the experimental blueshifts [the spectral shift is just $E_v^q(B)-E_i(X)$]. Next, X state parameters were adjusted: ρ_e^X in the same way as that described above for the ρ_e^B parameter (using $v_X=0$); D^X and α^X to reproduce the spectral shifts. Line shape calculations were carried out at selected v values to check the validity of Golden Rule calculations. For $v\geqslant 28$, some deviations were noticed mainly for the blueshifts. Hence, line shape calculations were used to make the last refinement of the D^B and α^B parameters.

The final choice for the vdW potential parameters is presented in Table I, together with the parameters of the Br_2 intramolecular potential. With these potentials, the He–Br_2 average distances are $\bar{R}^X(v_X=0)=3.977$ Å and $\bar{R}^B(v=8)=4.117$ Å, in good agreement with those obtained by fitting rigid rotor parameters to the observed spectra, $R^X_{rr}(v_X=0)=3.98\pm0.03$ Å and $R^B_{rr}(v=8)=4.11\pm0.02$ Å, respectively.

TABLE II. Vibrational and rotational channels included in the close-coupling expansion of Eq. (2.4).

v	Vibrational channels	Rotational channels
10, 20–26	$(v-3,\ldots,v+2)$	$j=0,2,\ldots,34$
28–34	$(v-3,\ldots,v+2)$	$j=0,2,\ldots,26$
36–46	$(v-4,\ldots,v+3)$	$j=0,2,\ldots,22$

IV. RESULTS AND DISCUSSION

Three-dimensional line shape calculations (hereafter referred as "LS calculations") for $He^{79}Br_2$ have been conducted for the transition

$$HeBr_2(X,v_X,n_X,1^-)\xrightarrow{h\nu}HeBr_2^*(B,v,n,0_+^+) \rightarrow[He+Br_2^*(v'<v,j')](B,0_+^+), \tag{4.1}$$

where the eigenvalues of the symmetry operators are indicated in the notation $J^{p_i}_{p_j}$ for both electronic states.[4] The v and n labels are approximate quantum numbers associated with the Br_2 stretch and the vdW modes, respectively. In Eq. (4.1), $v_X=0$, $n_X=0$, and $n=0$. Calculations within the Golden Rule approximation (hereafter referred as "GR calculations") were also performed to study the decay of the $HeBr_2^*(B,v,n=0,0_+^+)$ quasibound state for low v values.

A. Numerical details

LS calculations were conducted for excitations to diatomic levels $v=10,20$–46. The rotational and vibrational channels included in the expansion of the dissociative wave functions [Eq. (2.4)] are listed in Table II. For the X bound state calculation [see Eq. (2.3)], the basis set is composed of two vibrational channels ($v_X=0,1$), eight numerical functions $\varphi_k(R)$, and 18 rotor functions. In the GR calculations, on the other hand, for $v=8$–32, three vibrational ($v-3$,$v-2$,$v-1$) and 18 rotational channels were included in the computation of the continuum wave functions. The basis set for computing the quasibound state $[\Psi_v^q(B)]$ was similar to that used for the X state calculation. In both LS and GR calculations, close coupled equations were integrated from 1.0 to 18.5 Å with a total number of 1024 steps. The angular dependence of the X and B vdW potentials was taken into account using expansions of 35 even Legendre polynomials. Reduced masses of Br_2 and He–Br_2 were taken as 39.459 15 and 3.903 61 a.m.u., respectively. Convergence checks were run within both GR and LS approaches. For $v=24$, for instance, accuracy for the resonance energies and linewidths is better than 10^{-2} cm^{-1}, and product distributions are converged within less than 2%. LS cross sections exhibit pure Lorenztian profiles for $v<36$. Positions $\bar{E}$ and half-widths Γ of the VP resonances are obtained by fitting a Lorentzian function to the calculated line shape. For $36\leqslant v\leqslant 40$, deviations in the calculated profiles from a Lorentzian shape were observed; such deviations become very large for $v>40$. Thus, for high diatom excitations, only crude estimations of positions and widths were possible; hence accuracy in those

TABLE III. Calculated line shape and Golden Rule spectral shifts and half-widths (in cm^{-1}), obtained with the model potential used in this work. In the last column, Golden Rule results of Jahn *et al.* (Ref. 26), corresponding to a different interaction potential, are also presented for comparison.

		This work		Ref. 26
v		L. shape	G. Rule	G. Rule
8	Shift:	...	3.72	3.72
	Γ:	...	0.013	0.013
10		3.78	3.77	3.76
		0.018	0.019	0.018
12		...	3.81	3.80
		...	0.027	0.024
16		...	3.92	3.89
		...	0.054	0.040
20		4.07	4.06	4.00
		0.094	0.096	0.065
24		4.22	4.23	...
		0.168	0.167	...
28		4.37	4.45	...
		0.275	0.264	...
32		4.50	4.75	...
		0.430	0.386	...

magnitudes is poorer than that achieved for lower excitations (this point is further discussed in Sec. IV D).

B. Low Br_2 vibrational levels

GR and LS results are compared to estimate the range of validity of the Golden Rule approximation. In addition, the potential model presented here is compared with a recent potential proposed by Jahn *et al.*[26] which reproduces well most of the VP data for low v levels. Finally, product distributions are reported and discussed in light of studies on this[27] or related[4,35] vdW systems. In Sec. IV D, our results on spectral shifts and half-widths are tested against measurements for the full v range, including those levels studied here.

In Table III we present LS and GR results of half-widths Γ as well as spectral shifts $\bar{E}_v(B)-E_i(X)$. Also in Table III, GR calculations of Jahn *et al.*[26] with a different potential model are collected. $\bar{E}(B,v)$ and $E_i(X)$ are vdW energies considered respect to the $He+Br_2(B,v)$ and $He+Br_2(X, v_X=0)$ dissociation limits, respectively. The computed energy of the $HeBr_2$ ground state was $E_i(X)=-17.573$ cm^{-1}, which is within the experimental estimation, -17.0 ± 1.5 cm^{-1}.[25] Comparing LS and GR calculations (see the two first columns in Table III), it can be seen that both approaches yield almost identical results up to $v=24$. For $v>24$, GR blueshifts deviate from the LS ones towards higher values. This is a consequence of neglecting (in the GR approach) bound–bound coupling terms which become more important as v increases, since anharmonicity in the Br_2 stretch mode makes smaller the energy separation among zero order states of different v manifolds. GR half-widths, on the other hand, lie below the LS ones for $v\geq24$. This fact can be understood in light of the energy gap law:[12] as GR approach gives higher resonance energies than the LS ones, fragment kinetic energies are larger giving a more important energy mismatch and thus, a slower VP rate. Here on, it is understood that results presented in this work have been obtained within the GR approach if $v<20$. If $v\geq20$, results correspond to LS calculations.

In Table III our GR results are also compared with GR calculations done with a somewhat different B state potential (see Table I of Ref. 26). Apart from slight variations in the Morse parameters describing the atom–atom interactions, the distinct feature of that potential is the inclusion of the proper long range vdW behavior. As can be seen, both potentials yield very similar results for the three lowest levels studied, $v=8,10,12$. At $v=16$ and 20, the potential proposed here systematically leads to higher values of the two magnitudes, shifts and Γ's, than those of Ref. 26. Actually, differences are more important in the half-widths than in the shifts [our calculated Γ's are 35% ($v=16$) and 48% ($v=20$) larger than the Jahn *et al.*'s ones, for instance]. As will be shown later, our potential fits reasonably well experimental widths up to $v=40$. Since the difference in this magnitude produced by the two potentials seems to increase with v, it is expected that the potential of Ref. 26 would yield too small linewidths for high v excitations.

At $v=8$, Jahn *et al.*[26] observed a second excitation band which was assigned to the excitation of vdW bending modes. We have computed the $(X, v=0, n=0)\rightarrow(B, v=8, n\neq0)$ excitation spectra, finding narrow peaks at -7.95, -6.41, -5.38, and -4.11 cm^{-1} with respect to the $He+Br_2(B, v=8)$ dissociation limit. Their positions could give the correct band shift but too low intensities are predicted. With the present interaction potential, B excited and X ground vdW states do not overlap sufficiently enough to yield a more important absorption intensity. Similar conclusions were reached in this regard by Jahn *et al.*,[26] who computed the whole range of relevant rotational transitions.

Rotational distributions of the Br_2 fragments in vibrational states $v'=8,9$ upon dissociation of $HeBr_2(B, v=10)$ are shown in Table IV. Also Table IV, the projection of the initial quasibound state $\Psi^q_{v=10}$ onto the product (free rotor) basis is also displayed. Populations of the $\Delta v=-3,-2,-1$ vibrational channels are 0.06%, 2.47%, and 97.47% of the total, respectively. This vibrational distribution is in accordance with experiments performed on the same v level,[27] where it was estimated that the ratio between the $v'=8$ and $v'=9$ populations is less than 5%. Unfortunately, detailed product distributions have not been measured for this or other v levels, because the probe laser linewidth is not narrow enough to resolve the product spectra. Nevertheless, Sivakumar *et al.*[27] have estimated the average product rotational energy assuming a Boltzmann distribution which fits the unresolved rotational band. Although they found deviations in the spectrum from the calculated Boltzmann distribution, average rotational energy was considered to be a good estimation. They obtained $\langle E_{rot}(v'=9)\rangle=2$ cm^{-1} for the same transition studied here, which compares reasonably well with our result, $\langle E^{calc}_{rot}(v'=9)\rangle = \Sigma_{j'}P'_{j',v'}B_{v'}j'(j'+1) = 1.55$ cm^{-1} ($P'_{j',v'}$ are normalized to the v' channel, i.e., $\Sigma_{j'}P'_{j',v'}=1$). Rotational energy is only 1.3% of the

TABLE IV. Second column: decomposition of the $HeBr_2$ $(B,v=10)$ quasibound state onto a free rotor basis. Third and fourth columns: product $Br_2(B,v=9,8)$ rotational distributions of the $HeBr_2(B,v=10)$ vibrational predissociation. Vibrational distribution is 97.47%, 2.46%, and 0.06%, for $\Delta v=-1$, -2, and -3, respectively (rotational distribution of $\Delta v=-3$ is not shown here). These results have been obtained within the Golden Rule approach.

	Population (%)		
		Products	
j	Initial state	$v-1$	$v-2$
0	49.16	27.10	24.46
2	35.93	30.10	27.47
4	11.83	18.35	17.90
6	2.58	7.42	8.70
8	0.43	6.09	9.36
10	0.06	6.15	7.90
12	7×10^{-3}	3.43	2.86
14	8×10^{-4}	1.10	0.71
16	8×10^{-5}	0.23	0.39
18	7×10^{-6}	0.04	0.18
≥20	$<10^{-6}$	<0.01	<0.10

available energy in the $v=9$ channel (119.01 cm^{-1}). In accordance with experiment, VP of $HeBr_2$ is essentially a V→T process in the low v region (note that for the present situation, rotational channels are open up to $j'=46$).

Table IV also compares the initial quasibound state distributions with the product distributions. The initial state distribution nearly corresponds to a free rotor, i.e., the wave function is quite delocalized in the bending mode, as expected for helium complexes. It is seen that the dynamical process somehow excites the rotational degree of freedom, and thus the validity of a crude sudden approximation is doubtful. On the other hand, the $\Delta v=-1$ product distribution tenuously displays a bimodal structure with a secondary maximum at $j=10$. This structure is also found in the $\Delta v=-2$ channel, with the secondary maximum shifted to $j=8$. Same kind of structures have been previously found both experimental and theoretically for $HeCl_2$,[4] with a rather more pronounced bimodality. The origin of this feature in $HeCl_2$ has been attributed initially to a rotational rainbow effect[34] and later, to a quantum interference effect.[35] For higher levels ($v<39$), rotational distributions are still quite similar to that of $v=10$, although they become more "statistical", losing signatures of bimodality. This fact has been observed for $HeCl_2$.[4] Vibrational distributions, on the other hand, change noticeably as Br_2 excitation increases: $\Delta v=-1$ population steadily decreases at the expense of an increase in $\Delta v<-1$ populations. For $v=38$, for example, vibrational distribution is 74.2%, 18.9%, 5.4%, and 1.6% for $\Delta v=-1$, -2, -3, and -4, respectively.

C. High Br_2 vibrational levels: the closing of the $\Delta v=-1$ channel

In Fig. 1 we present a simulation of pump–probe spectra[25] by plotting the $\Delta v=-1,-2$ partial cross sections (summed over all final rotational states) corresponding to excitations to vibrational states $v=42$–46. Figures 1(b) to 1(d), displaying partial cross sections for the outgoing channels $v'=41$ to 44, can be directly compared with the recorded excitation spectra shown in Fig. 5 of Ref. 25. In this section, the partial closing of the $\Delta v=-1$ channel is discussed, together with other interesting effects appearing in the VP of high v states. Before going to a detailed description of Figs. 1(a)–1(d), it is worth noting the rather complicated structures appearing in the cross section profiles. No simple Lorentzian behavior is found for high v levels; instead, the groundlike vdW level at the corresponding v appears to interact rather strongly with several states belonging to the $v'<v$ manifolds.

Figure 1(a) shows the exit through the $v'=41$ channel coming from either $v=42$ ($\Delta v=-1$) or $v=43$ ($\Delta v=-2$). As also occurs at lower v values, the $\Delta v=-1$ dissociation channel yields a more intense peak than the $\Delta v=-2$ one. The same behavior was found in the experimental study.[25] This is the expected situation in VP of vdW complexes, where the propensity rule is that a minimum loss of quantum numbers is the most efficient relaxation channel.[13] However, and in contrast with the experimental finding,[25] the $\Delta v=-2$ transition is more important than the $\Delta v=-1$ one, for the exit through the $v'=42$ channel [see Fig. 1(b)]. This could be due to an effect of partial closing of the $\Delta v=-1$ channel when the $v=43$ state is excited. Comparing Figs. 1(a) and 1(b) for the $v=43$ excitation, it is noticed that the $\Delta v=-2$ cross section is more important than the $\Delta v=-1$ one. This constitutes a novel effect in which, and despite the fact that the $\Delta v=-1$ channel is open, dissociation through $\Delta v=-2$ becomes dominant and therefore an inversion of population is produced. Note that such a situation occurs at very low kinetic energies, ≈3 cm^{-1}, for the new channel is just open. Thus, there is a threshold effect where strong interference among continua belonging to different v' manifolds is expected. The closing of the $\Delta v=-1$ channel becomes evident for the excitation to the $v=44$ state. The most intense peak for the $\Delta v=-2$ transition is found at $E\approx19\,524.9$ cm^{-1}. At this position, the $\Delta v=-1$ channel is still closed [see Fig. 1(c)]. This channel opens at 19 525.1 cm^{-1}, giving rise, in Fig. 1(c), to a small feature peaked at ≈19 526 cm^{-1}, 1.1 cm^{-1} to the blue of the main peak of the $\Delta v=-2$ transition. Also in Fig. 1(c), the partial cross section for dissociation by the $\Delta v=-2$ channel (from $v=45$) exhibits two similar peaks. Since the $\Delta v=-1$ channel from $v=45$ is practically closed [see Fig. 1(d)], the double peak seems to originate from an IVR mechanism wherein at least one bright and one dark states are interacting. Finally, a sharp $\Delta v=-2$ cross section (from $v=46$) is displayed in the right-hand side of Fig. 1(d), where the $\Delta v=-1$ channel is completely closed.

The gradual closing of the $\Delta v=-1$ channel, obtained in our calculations, agrees qualitatively well with the experimental observations [compare Figs. 1(b)–1(d) with Fig. 5 of Ref. 23]. In the experiment, the closing of the $\Delta v=-1$ channel is also found to arise at $v=44$. In addition, the vdW energy at this level, that we assign to the most intense peak in the $\Delta v=-2$ cross section [Fig. 1(b)], is -13.69 cm^{-1} [measured with respect to the $He+Br_2(v=44)$ dissociation

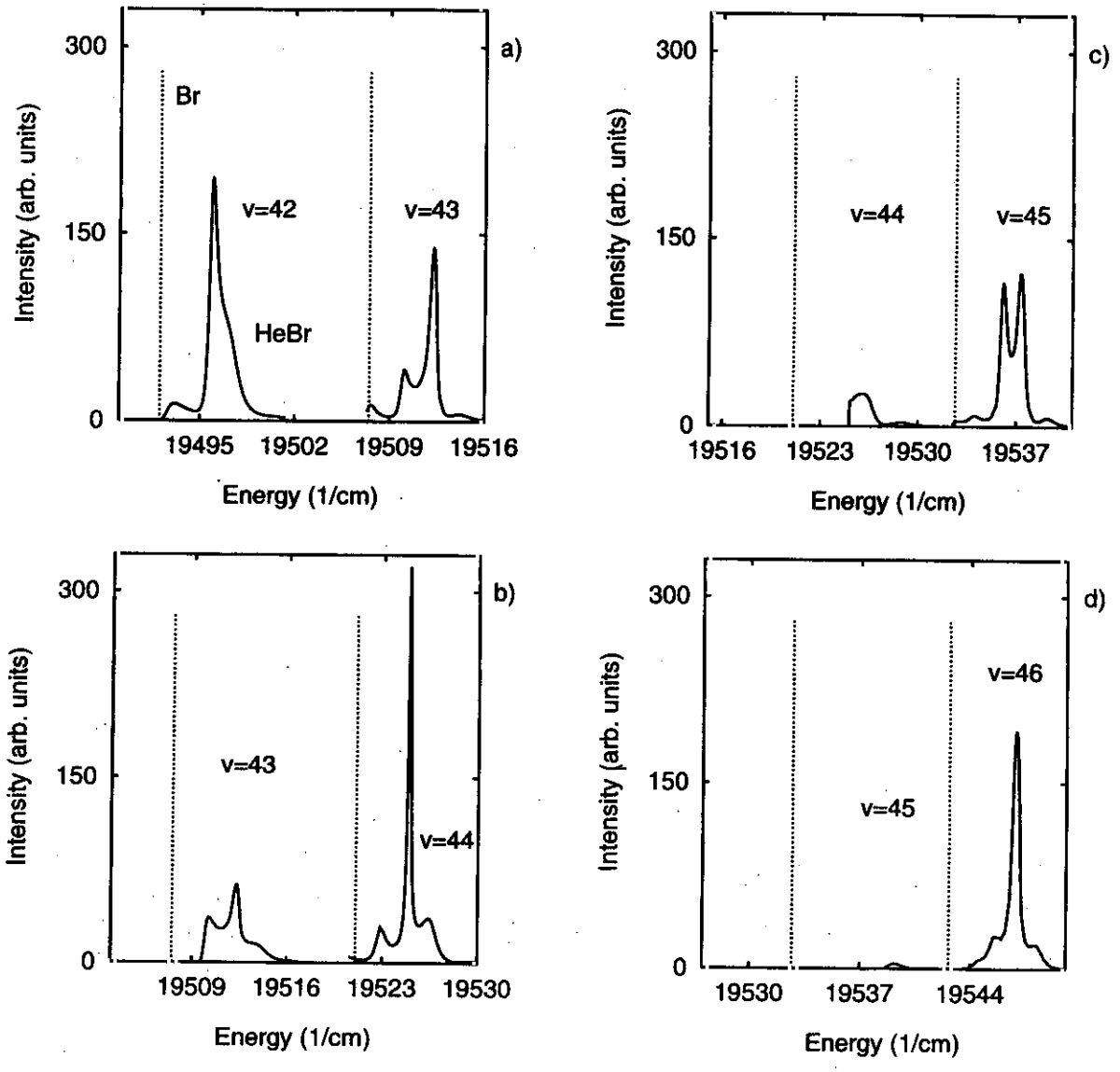


FIG. 1. Simulation of the pump–probe excitation spectra (Ref. 25) for excitation to $v=42$–46 levels. (a) Partial cross section for outgoing channel $v'=41$, when $v=42$ (left) and $v=43$ states (right) are excited. Sticks (in dashed line) indicate the corresponding diatomic transitions followed by vibrational relaxation $Br_2(X, v=0)\rightarrow Br_2(B,v)\rightarrow Br_2(B,v')$. (b) Same for excitations to $v=43$, 44 and exit through $v'=42$. (c) Same for $v=44$, 45, $v'=43$. (d) Same for $v=45$, 46, $v'=44$. Energy (in cm^{-1}) corresponds to the vibronic transition, which equals $T_e-zpe[Br_2(X)]+D_e[HeBr_2(X)]+E$, where E, referenced to the bottom of the $Br_2(B)$ potential, is varied in the calculations, and $T_e=15\,902.47$ cm^{-1} (Ref. 31), $zpe[Br_2(X)]=162.39$ cm^{-1}, and $D_e[HeBr_2(X)]=17.57$ cm^{-1}.

threshold]. This magnitude compares quite well with the experimental binding energy, 13.5 ± 1.0 cm^{-1}.[25] The main difference is perhaps that no structured line shapes but rather broad peaks are found in the experiment. It should be recalled that the reported line shapes have been computed for just one rotational transition, whereas in the experiment excitations to several total angular momentum states are involved. The addition of the relevant rotational transitions in the simulated spectra might well lead to a less structured and broader line shape, in better accordance with the experiment.

From these calculations, one sees that the closing of the $\Delta v=-1$ channel is a rather gradual process in which several regimes can be distinguished involving threshold and internal energy redistribution effects. When the $\Delta v=-1$ channel is closed ($v\geq45$), the cross section profiles suggest that an IVR mechanism is taking place. In Fig. 2, the $\Delta v=-2$ rotational distributions for the two most intense resonance peaks are shown. It can be seen that both distributions are rather structured and, besides, fairly similar. This behavior is in accordance with a sparse IVR model where the fragmentation process is mainly dominated by a dark doorway state to which a zero order bright state is coupled.[28] More intriguing is perhaps the existence of complicated structures in the cross section profiles when the $\Delta v=-1$ channel is still open. At $v=43$, rotational distributions for the most intense peaks [see Figs. 1(a) and 1(b)] are quite structured too, but they are not as similar as in the $v=45$ case. Halberstadt *et al.*[28,36] and Roncero *et al.*[37] have carried out theoretical studies on the

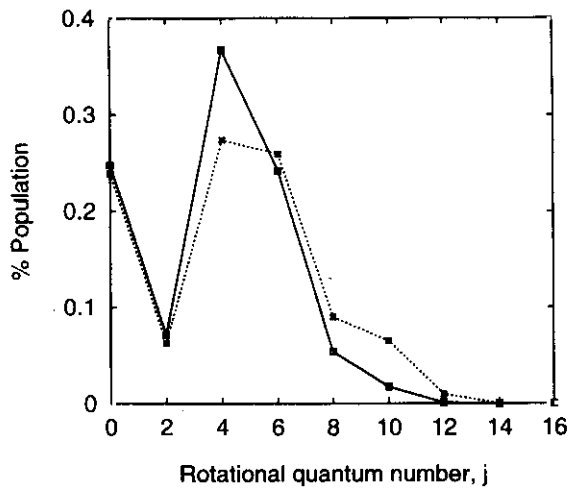


FIG. 2. Solid line: $\Delta v=-2$ rotational $Br_2(B)$ distributions for the $v=45$ excitation, at the peak maximum placed at lower energy in Fig. 1(c) [-14.250 cm^{-1}, with respect to the $He+Br_2(B, v=45)$ threshold]. Dashed line: same for the peak maximum located at higher energy (-13.00 cm^{-1}) in the same figure.

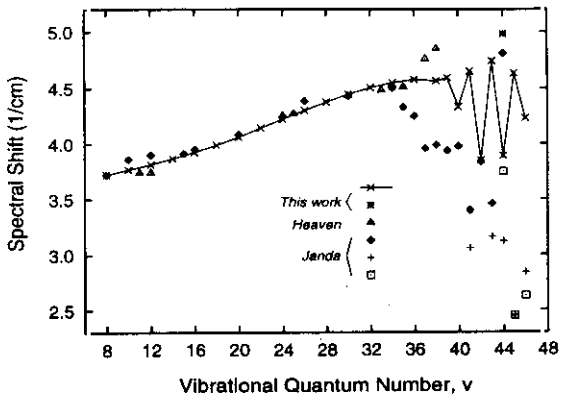


FIG. 3. Calculated spectral shifts (in cm^{-1}) as functions of vibrational excitation v, compared with measured ones. Crosses joined by solid lines are the calculated values. Star indicates the calculated $\Delta v=-1$ blueshift at $v=44$. Open triangles indicate Heaven and co-workers' data (Ref. 24). Filled rhombus, vertical crosses, and open squares correspond to $\Delta v=-1$, $\Delta v=-2$, and $\Delta v=-3$ Janda and co-workers' measurements (Refs. 25 and 26). See the text for more details.

$ArCl_2$ complex, finding that the dissociation dynamics in the $\Delta v=-2$ regime proceeds via IVR in the sparse limit. Very recently, Janda *et al.*[38] have pointed out the appearance of interference effects in the $\Delta v=-1$ regime of $ArCl_2$ due to the existence of long lived resonances ("orbiting" resonances) in the $v-1$ continuum. It would be very interesting to perform a more detailed study of the threshold and IVR effects in $HeBr_2$ and compare with the $ArCl_2$ dynamics. The lighter mass of He and the smaller vdW well depth in the $HeBr_2$ complex may lead to qualitative differences in the manifestation of such effects. This analysis will be a subject of a forthcoming work.

D. Spectral shifts and linewidths: Comparison with experiment

In this paragraph we summarize the results on spectral shifts and resonance widths for the whole v range studied in this work ($v=8$–46), in comparison with experiment.[24–26]

In Fig. 3, calculated blueshifts $[\bar{E}_v(B)-E_i(X)]$ are presented and compared with experimental measurements. As can be seen, agreement between experiment and theory is very good up to $v=34$. Above that vibrational excitation, the blueshifts of Jahn *et al.*[25] (obtained using the pump–probe spectroscopic technique) begin to rapidly fall, whereas those of van de Burgt *et al.*[24] (obtained via laser induced fluorescence, LIF) tend to increase as v increases. Jahn *et al.* suggest that the discrepancy between both sets of data is due to the low signal-to-noise ratios found using the LIF technique. Our theoretical shifts, on the other hand, show a plateau in the range $34\leqslant v\leqslant 38$, in between both sets of data. From here on, cross section profiles are no longer Lorentzian. Small deviations from such a behavior are found at $v=39$ and 40. For higher v values, the onset of several other interacting resonances leads to more complicated profiles, as has been already discussed in the previous paragraph. To estimate the corresponding blueshifts, we have considered the position of the most intense peak. In this way, we obtain an oscillatory behavior in the region $39\leqslant v\leqslant 46$. Experimental data also oscillate—dephased from the calculated values—but always remaining below the calculated ones, i.e., measured vdW binding energies in this region are larger than the theoretically estimated ones. Overall, experimental blueshifts tend to decrease as the $Br_2(B)$ dissociation threshold is closer, bearing some resemblance to reported experiments on HeI_2 (Ref. 11). This trend is not evident in the calculations. On the other hand, we do not obtain different blue shifts depending on the exit channel ($\Delta v=-1,-2,...$), as is found experimentally. The only exception concerns the $v=44$ level, where a clear closing of the $\Delta v=-1$ channel is produced and the peaks for $\Delta v=-1$ and $\Delta v=-2$ transitions are located at different excitation energies (see Fig. 1). At this level, we find the following blue shifts: 4.97 cm^{-1} ($\Delta v=-1$), 3.87 cm^{-1} ($\Delta v=-2,-3,-4$), while the experimental work[25] reports 4.81 $\pm$0.3 ($\Delta v=-1$), 3.12$\pm$0.3 ($\Delta v=-2$), 3.75$\pm$0.3 ($\Delta v=-3$). For all the other v excitations, it is always found that the main peaks are placed at the same position, regardless of the exit channel v'. Nevertheless, the different Δv blueshifts found in the experiment could be rationalized as follows. For high v values, it is already found that the vibrational populations change dramatically with energy in a small range. In Fig. 4, and for the $v=43$ level, we show the vibrational populations of the different $v'<v$ dissociation channels as functions of energy. The positions of the resonance peaks are also depicted in that figure. Note that if the position of the peaks were shifted, the most populated dissociation channel could differ from one peak to the other. By considering a more accurate potential[26] and taking into account other relevant transitions $J^{p_i}_{p_j}(X)\rightarrow J^{p_i}_{p_j}(B)$, it could certainly happen that the most intense peaks for different Δv dissociation channels are placed at different energy positions, achieving

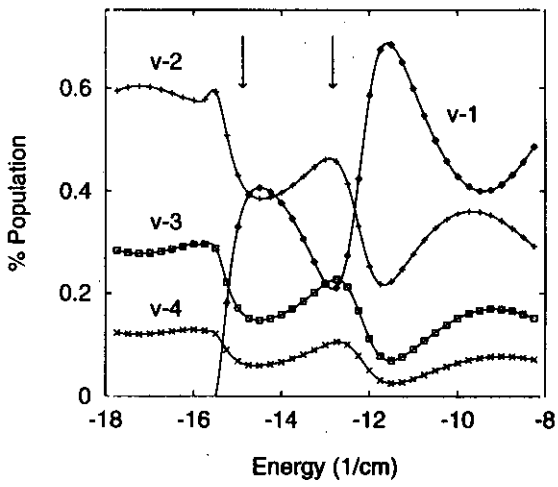


FIG. 4. Product vibrational distribution vs energy (in cm^{-1}) corresponding to excitation of the $v=43$ level. Positions of the main peaks exhibited in the photofragmentation line shape [Figs. 1(a) and 1(b)] are indicated by vertical arrows. Energy is referenced with respect to the $He+Br_2(B, v=43)$ dissociation limit.

in this way a closer agreement with the experimental findings.

Calculated and experimental[24–26] half-widths versus v are presented in Fig. 5. In the region of low v's, where Lorentzian profiles were found, the rates (together with the resonance positions) were calculated by means of fittings to the appropriate analytical functions. For $v \geq 38$, where no Lorentzian behavior of the cross sections is encountered, a crude estimation of half-widths at half-maximum (in the blue wing) of the main peak was made. Overall agreement at low v values,[26] intermediate,[24] and high levels[25] up to $v=42$, is achieved. Near the crossover level, $v=44$, as happens for spectral shifts, an oscillatory behavior of the rates appears. This effect, already reported some time ago for related systems such as HeI_2 (Refs. 39 and 40) and NeI_2,[41] can be attributed to the interaction among resonances of different v manifolds, the anharmonicity of the diatomic partner being the ultimate origin of such oscillations. The maximum rate is found at $v=40$, previous to the crossover level $v=44$. This is mainly due to the gradual closing of the $\Delta v=-1$ channel as previously suggested[11] and theoretically obtained[40,41] for He, NeI_2. At $v=44$, as was shown in Fig. 1, a narrow resonance in the $\Delta v=-2$ partial cross section becomes the most intense peak and leads to an unusually long lifetime. Also, the broad feature for $\Delta v=-1$ was found to correspond to a rate of about one half of the experimental value[25] at this level. Finally, at higher initial excitations ($\Delta v=-2$ regime), the calculated half-widths are 3–4 times smaller than those reported by Jahn *et al.*[25]

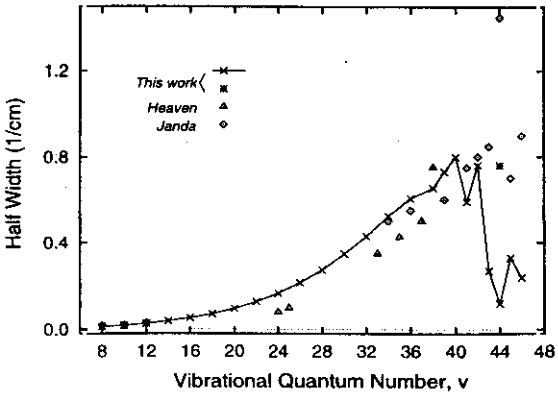


FIG. 5. Calculated half-widths (in cm^{-1}) as functions of the bromine subunit vibrational excitation, compared with measured ones. Crosses joined by solid lines are the calculated values. Star indicates the calculated $\Delta v=-1$ half-width at $v=44$. Open triangles indicate Heaven and co-workers' data (Ref. 24). Open rhombus correspond to Janda and co-workers' measurements (Refs. 25 and 26). See the text for more details.

The discrepancies found when comparing blueshifts and lifetimes with the experimental data in the $v>38$ region might well be due to the fact that the potential model used here is too simplistic. Indeed, it is necessary to carry out more studies on the B state potential when the Br_2 subunit is close to its dissociation limit. Janda and co-workers suggest to build up such an interaction potential starting from the atom–atom potential for the isolated HeBr system.[25] The inclusion of the appropriate long range vdW interaction[26] may also be important since the zero order states which are close to the $He+Br_2(v-1)$ dissociation limit should be very sensitive to the long range details of the interaction; in this way, the manifestation of IVR-like processes could be different. Nonetheless, we think that it would be interesting to study the effect of including other relevant $J^{p_i}_{p_j}(X) \rightarrow J^{p_i}_{p_j}(B)$ transitions, even with the present simple potential model. Since each individual transition yields a complex IVR-like line shape (we have checked this in preliminary calculations), the effect of adding up all these transitions (thus performing a more complete simulation of the spectra) should end up with a less structured and also broader total line shape. The estimation from such spectra of linewidths might lead one to obtain larger "average" linewidths than those which we have estimated by looking at just one of the various peaks that the individual transition studied produces.

V. CONCLUDING REMARKS

Three-dimensional quantum mechanical calculations have been carried out to study the vibrational predissociation of the $HeBr_2$ molecule over a wide range of initial Br_2 vibrational excitations ($v=8$–46). For both X and B electronic states, simple additive He–Br Morse potentials have been proposed to simulate the fragmentation dynamics. At low v values, calculated linewidths and blueshifts are compared with those obtained by means of simpler Golden Rule calculations and also, with previously published calculations[26] where somewhat different interaction potentials were employed. When comparing with experiments, the potential model used in this work successfully reproduces the (X, $v=0$) vdW binding energy, the (X, $v=0$) and (B, $v=8$) average structures, the average product energies (B, $v=10$) and, at $v=44$, the closing of the $\Delta v=-1$ channel and the B

state binding energy. In addition, spectral shifts and linewidths agree satisfactorily well with the measured ones up to $v \approx 38$. For higher v excitations, calculated shifts are above reported data, whereas linewidths fall well below the measured values. Another aspect which theory cannot reproduce satisfactorily with the present potential model is the experimental observation of a bending excitation band at $v=8$. It is clear that further investigations on the B state potential are needed, to account for the excited vdW mode bands as well as the surprisingly small spectral shifts at excitations near the $Br_2(B)$ dissociation limit.

On the other hand, the calculated cross section profiles and product distributions suggest the onset of important energy redistribution and threshold interference effects in the high v region. It has been shown that by varying the v excitation, different dynamical regimes are probed. In this sense, recent research on the $ArCl_2$ complex has provided interesting conclusions.[6,28,36–38] Since the vdW dissociation energy is smaller in the $HeBr_2$ system than in $ArCl_2$, the closing of the $\Delta v=-1$ channel occurs at higher $Br_2(v)$ excitations. The intramolecular dynamics might show different effects when the halogen subunit is near dissociation. In would be interesting to check these predictions with experiments, either in the time[42,43] or in the energy[6] domain. In the latter case, achievement of resolved product distributions would help to elucidate the details of $HeBr_2$ dissociation dynamics. On the theoretical side, and in order to better compare with reported experiments, it would be convenient to carry out a more complete calculation of the excitation spectra, by taking into account the relevant rotational transitions for a given beam temperature. To attain a more accurate picture of the $HeBr_2$ intramolecular dynamics, approaches within time-dependent wave packet schemes[37,44] or quasibound state analysis[36] can be helpful. In this last avenue, stabilization calculations[45,46] could be insightful. Work in these directions is in progress.

ACKNOWLEDGMENTS

We are deeply grateful to K. C. Janda for providing us with results prior to publication. Also, we thank O. Roncero, N. Halberstadt, and J. A. Beswick for very helpful and illuminating discussions. This work has been supported by the D.G.I.C.Y.T. Grant PB95-0071 (Spain), and the INTAS-93-1809 and CI1*-CT94-0128 Grants (European Union).

[1] R. E. Smalley, D. H. Levy, and L. Wharton, J. Chem. Phys. **64**, 3266 (1976).
[2] R. E. Smalley, L. Wharton, and D. H. Levy, J. Chem. Phys. **68**, 671 (1978).
[3] J. A. Blazy, B. M. DeKoven, T. D. Russell, and D. H. Levy, J. Chem. Phys. **72**, 2439 (1980).
[4] J. I. Cline, B. P. Reid, D. D. Evard, N. Sivakumar, N. Halberstadt, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 3535 (1988).
[5] D. D. Evard, F. Thommen, and K. C. Janda, J. Phys. Chem. **91**, 2508 (1987).
[6] D. D. Evard, C. R. Bieler, J. I. Cline, N. Sivakumar, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 2829 (1988).
[7] J. M. Skene and M. I. Lester, Chem. Phys. Lett. **116**, 93 (1985).
[8] J. M. Skene, J. C. Drobits, and M. I. Lester, J. Chem. Phys. **85**, 2329 (1986).
[9] R. L. Waterland, M. I. Lester, and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **92**, 4261 (1990).
[10] J. A. Beswick and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **73**, 3653 (1980).
[11] W. Sharfin, P. Kroger, and S. C. Wallace, Chem. Phys. Lett. **85**, 81 (1982).
[12] J. A. Beswick and J. Jortner, Adv. Chem. Phys. **47**, 363 (1981).
[13] G. E. Ewing, J. Phys. Chem. **91**, 4662 (1987).
[14] G. Delgado-Barrio, in *Dynamical Processes in Molecular Physics*, edited by G. Delgado-Barrio (IOP, Bristol, 1993).
[15] G. Delgado-Barrio, S. Serna, S. Miret-Artés, O. Roncero, J. Campos-Martínez, and P. Villarreal, Laser Chem. **12**, 103 (1992), and references therein.
[16] N. Halberstadt, J. A. Beswick, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **87**, 3966 (1987).
[17] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **92**, 3348 (1990).
[18] F. M. Tao and W. Klemperer, J. Chem. Phys. **97**, 440 (1992).
[19] J. Sadlej, G. Chalasinski, and M. M. Szczesniak, J. Chem. Phys. **99**, 3700 (1993).
[20] G. Chalasinski, M. Gutowski, M. M. Szczesniak, J. Sadlej, and S. Scheiner, J. Chem. Phys. **100**, 6800 (1994).
[21] S. S. Huang, C. R. Bieler, K. C. Janda, F. Tao, W. Klemperer, P. Casavecchia, G. Volpi, and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. (to be published).
[22] L. Beneventi, P. Casavecchia, G. Volpi, C. R. Bieler, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **98**, 178 (1993).
[23] A. A. Buchachenko and N. F. Stepanov, J. Chem. Phys. (in press), and references therein.
[24] L. J. van de Burgt, J. P. Nicolai, and M. C. Heaven, J. Chem. Phys. **81**, 5514 (1984).
[25] D. G. Jahn, S. G. Clement, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **101**, 283 (1994).
[26] D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, T. J. Slotterback, K. C. Janda, and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **104**, 3501 (1996).
[27] N. Sivakumar, J. I. Cline, C. R. Bieler, and K. C. Janda, Chem. Phys. Lett. **147**, 561 (1988).
[28] N. Halberstadt, J. A. Beswick, O. Roncero, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **96**, 2404 (1992).
[29] L. Fox, *The Numerical Solution of Two-Point Boundary Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Oxford University Press, London, 1957).
[30] O. Roncero (private communication).
[31] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
[32] R. F. Barrow, T. C. Clark, J. A. Coxon, and K. K. Yee, J. Mol. Spectrosc. **51**, 428 (1974).
[33] As is stated in Ref. 25 (footnote 43 therein), the linewidths (FWHM) reported by van der Burgt *et al.* (Ref. 24) were twice the actual linewidths.
[34] N. Halberstadt, R. Schinke, and J. A. Beswick, in AIP Conf. Proc. **225** (AIP, New York, 1991).
[35] S. K. Gray, and C. E. Wozny, J. Chem. Phys. **94**, 2817 (1991).
[36] N. Halberstadt, S. Serna, O. Roncero, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **97**, 341 (1992).
[37] O. Roncero, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, N. Halberstadt, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **99**, 1035 (1993).
[38] K. C. Janda, N. Halberstadt, and O. Roncero (unpublished).
[39] P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, P. Mareca, and J. A. Beswick, J. Mol. Struct. **120**, 303 (1985).
[40] G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Mareca, and J. A. Beswick, Int. J. Quantum Chem. **27**, 173 (1985).
[41] O. Roncero, J. Campos-Martínez, A. M. Cortina, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, Chem. Phys. Lett. **148**, 62 (1988).
[42] J. J. Breen, D. M. Willberg, M. Gutmann, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **93**, 9180 (1990).
[43] M. Gutmann, D. M. Willberg, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **97**, 8048 (1992).
[44] O. Roncero and S. K. Gray, J. Chem. Phys. **104**, 4999 (1996).
[45] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, and H. S. Taylor, Phys. Rev. Lett. **70**, 1932 (1993).
[46] M. I. Hernández and D. C. Clary, J. Chem. Phys. **101**, 2779 (1994).

THEORETICAL SPECTROSCOPY AND DYNAMICS OF FRAGMENTATION OF THE $He^{79}Br_2$ COMPLEX

Tomás González–Lezana, Marta I. Hernández, Gerardo Delgado–Barrio,
Alexei A. Buchachenko* and Pablo Villarreal
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (C.S.I.C.)
Serrano 123, E-28004-Madrid (SPAIN)
*Department of Chemistry, Moscow State University
Moscow 119899, Russia

Fragmentation dynamics of the $HeBr_2(B,v)$ complex is studied by means of three-dimensional quantum calculations for a broad range of vibrational excitations (v). Using additive pairwise potentials for both electronic states involved, X and B, resonance line shapes, lifetimes, average structures, spectral shifts and final product distributions are presented for an assumed main transition $(X, J = 1, j = odd, parity = -) \rightarrow (B, J = 0, j = even, parity = +)$. For $v = 44$, a partial closing of the $\Delta v = -1$ channel of the fragmentation is found, in good agreement with the experiment.

Introduction

Vibrational predissociation (VP) of the $HeBr_2$ van der Waals (vdW) molecule is studied through line-shape quantum calculations. The molecule is excited with a laser pulse from the ground electronic level (X) to an excited one (B):

$$He\cdots Br_2(X) \xrightarrow{h\nu} He\cdots Br_2{}^*(B,v) \xrightarrow{VP} He + Br_2{}^*(B,v' < v), \qquad (1)$$

where v labels the vibrational state of Br_2.

In our study, additive pairwise potentials are used in order to describe the He-Br_2 interaction. The parameters of this potential [5] were fitted to reproduce some magnitudes such as spectral shifts, lifetimes and average structures obtained in different experimental works [1, 2, 4].

Golden Rule approximation is compared with more accurate 3D calculations, and the validity of this approach is established.

SPIE Vol. 3090 • 0277-786X/97/$10.00

Table I. Spectral blueshifts of the $HeBr_2$.

v	This work	Heaven	Janda v-1	Janda v-2	Janda v-3
8	3.72		3.72 ± 0.05		
10	3.77		3.86 ± 0.05		
12	3.81	3.74	3.90 ± 0.05		
24	4.22	4.25	4.24 ± 0.19		
38	4.57	4.85	3.99 ± 0.19		
41	4.65		3.40 ± 0.28	3.06 ± 0.30	
42	3.85		3.84 ± 0.26		
43	4.74		3.46 ± 0.22	3.16 ± 0.20	
44	3.89†,4.98*		4.81 ± 0.30	3.12 ± 0.31	3.75 ± 0.30
45	4.63			2.45 ± 0.30	2.45 ± 0.30

* Result obtained for $v-1$ channel; † Result obtained for $v-2, v-3$ channels

Table II. Half widths $\Gamma/2$

v	This work	Heaven	Janda
8	0.0129		0.018
10	0.0189		0.0195
12	0.0274		0.031
24	0.1676	0.08	
38	0.6537	0.75	
41	0.59		0.75 ± 0.10
42	0.76		0.8 ± 0.10
43	0.27		0.85 ± 0.10
44	0.12†,0.76*		1.45 ± 0.10
45	0.33		0.7 ± 0.10

* Result obtained for $v-1$ channel; † Result obtained for $v-2, v-3$ channels

Results

Half widths, Γ, and spectral shifts, $\overline{E}_v(B) - E_i(X)$, are determined by means of Golden Rule and Line Shape calculations. Expectable Golden Rule deviations are detected for intermediate vibrational levels ($v > 24$). For these levels, bound-bound coupling should be accounted for, instead of neglecting them as Golden Rule approach does.

Rotational distributions for $v-1$ and $v-2$ levels were obtained for dissociation from the $v = 10$ level. Good agreement was achieved between our $(v-2)/(v-1)$ population ratio and the experimental value for the same level [3]. On the other hand, the average rotational energy calculation agrees with experimental findings which consider vibrational predissociation as a $V \rightarrow T$ process for low vibrational levels.

Quantitative agreement was found between experimental and theorical widths and blue shifts up to $v = 34$. Above this vibrational level the experiments obtained results with different tendencies. For $39 \leq v \leq 46$ our calculations present an oscillatory behaviour (see Tables I and II).

At high vibrational levels ($v = 43, 44, 45, 46$) gradual closing of $\Delta v = -1$ channel is found, according with experiments. An IVR mechanism would explain cross section profiles on such levels.

References

[1] L. J. van de Burgt, J. P. Nicolai, M. C. Heaven, J. Chem. Phys.**81**, 5514 (1984).

[2] D. G. Jahn, S. G. Clement, K. C. Janda, J. Chem. Phys.**101**, 283 (1994).

[3] N. Sivakumar, J. I. Cline, C. R. Bieler, K. C. Janda, Chem. Phys. Lett. **147**, 561 (1988).

[4]D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement,T. J. Slotterback, K. C. Janda, N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **104**, 3501 (1996)

[5] T. González–Lezana, M. I. Hernández, G.Delgado–Barrio, A. A. Buchachenko and P. Villarreal (submitted to J. Chem. Phys.1996)

Strongly mixed resonances in the photofragmentation of $HeBr_2$ near $Br_2(B)$ dissociation: Stabilization and close-coupling studies

Tomás González-Lezana, Marta I. Hernández, Gerardo Delgado-Barrio, and Pablo Villarreal
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (C.S.I.C.), Serrano 123, E-28006-Madrid, Spain

(Received 16 September 1996; accepted 8 November 1996)

The photofragmentation of the $He^{79}Br_2$ van der Waals complex is studied for the transition from the ground to the excited electronic state B and where the Br_2 subunit is also excited to the neighborhood of the $v_0=45$ vibrational state. At this vibrational level the bromine molecule is close to its dissociation limit and the $\Delta v=-1$ channel is closed for dissociation of the complex. In a previous work it was suggested that energy in the $HeBr_2(B,\ v_0=45)$ quasibound state may be internally redistributed (exciting van der Waals modes at the expense of the bromine excitation) prior to dissociation. Such mechanisms are more deeply studied in this work by means of the stabilization method, which works with square-integrable wave functions and is an appropriate approach to perform quasibound state analysis. Stabilization total cross sections compare fairly well with close-coupling ones, where the proper asymptotic behaviour of the continuum wave functions is taken into account. By inspection of the quasibound state wave functions, it is seen that energy is redistributed to several excited states belonging to the v_0-1 manifold. In addition, it is shown that such excited states also carry oscillator strength in the transition from the ground electronic state and thus interference effects in the excitation process are significant. $HeBr_2$ near the halogen dissociation limit is found to be a rather strongly coupled system where the quasibound states involved can only approximately be assigned to quantum numbers corresponding to interhalogen and van der Waals vibrational excitations. © *1997 American Institute of Physics.* [S0021-9606(97)00407-8]

I. INTRODUCTION

Recently, the authors have performed three-dimensional quantum mechanical calculations to study the photofragmentation of the $HeBr_2$ van der Waals (vdW) molecule.[1] The leading process occurring in this complex is vibrational predissociation (VP): a photon promotes the molecular system from the ground (X) to an electronically excited (B) state, also depositing energy into the halogen vibrational motion. After several halogen vibrational periods, energy is transferred to vdW modes and the complex eventually fragmentates. A wide range of initial Br_2 vibrational excitations ($v_0=8-46$) was investigated, using simple additive pairwise Morse potentials for both electronic states. For excitations to vibrational levels $v_0=8$ to $v_0=38$, calculated lifetimes, spectral shifts, average geometries and product average energies compare quite well with the experimental measurements.[2–5] For higher vibrational excitations, where the $Br_2(B)$ diatom is close to dissociation, cross section profiles show complicated structures and, besides, spectral shifts and lifetimes exhibit a "zig–zag" dependence on v, suggesting that several quasibound states are strongly interacting. Although agreement with experiments is somewhat poorer in this range of vibrational excitations, calculations do successfully reproduce the closing of the $\Delta v=-1$ channel at $v_0=44$ (the vdW binding energy is larger than the $\Delta v=-1$ bromine level spacing). At $v_0=45$, wherein dissociation can only occur by the loss of two or more vibrational quanta, two resonance peaks of about the same intensity were obtained in the simulated cross sections and, besides, rotational distributions at the maximum of both peaks were found to be fairly similar.

Similar effects have been reported for related rare-gas halogen vdW complexes in the $\Delta v=-2$ regime (where the $\Delta v=-1$ channel is closed). In that situation, a direct mechanism (direct coupling of the initial level to the dissociative continuum) may compete with intramolecular vibrational-energy redistribution (IVR) where energy flows from the halogen vibration to vdW excited modes of the v_0-1 manifold prior to fragmentation. In NeI_2, for instance, an erratic dependence of resonance widths with v_0 was attributed to a configuration interaction effect of a few zero-order quasibound levels.[6] In addition, the $\Delta v=-2$ regime of $ArCl_2$ has been widely studied both experimentally[11] and theoretically.[12–15] Janda and co-workers[11] measured product rotational distributions, finding that they are highly structured and very sensitive to the initial Cl_2 vibrational excitation. IVR mechanisms were proposed to explain the experimental findings and, in this way, the $ArCl_2$ cluster was proposed as an ideal system to investigate IVR phenomena, since very detailed experimental and theoretical studies can be performed for such a relatively simple and small molecule. To explain the experimental findings, Halberstadt *et al.*[12] invoked a sparse IVR model where the quasibound states involved can be written as

$$\Psi_1=\alpha\Psi^0_{v_0,n=0}+\beta\Psi^0_{v_0-1,n\gg 0},$$
$$\Psi_2=-\beta\Psi^0_{v_0,n=0}+\alpha\Psi^0_{v_0-1,n\gg 0}, \tag{1.1}$$

with n labelling the excitation of the vdW modes. The main

 0021-9606/97/106(8)/3216/11/$10.00 © 1997 American Institute of Physics

assumptions within this model were: a) The $X \rightarrow B$ transition intensity is completely due to the $\Psi^0_{v_0,n=0}$ zero-order state, the "bright" state, and b) only the dark state $\Psi^0_{v_0-1,n>>0}$ couples directly to the dissociation continuum. As a consequence, two peaks would appear in the excitation spectra (where the intensities of the transitions to Ψ_1 and Ψ_2 are proportional to α^2 and β^2, respectively). In addition, fragmentation of Ψ_1 or Ψ_2 leads to the same product state distribution since it is dominated by the doorway state $\Psi^0_{v_0-1,n>>0}$. More detailed theoretical works have subsequently appeared where the previous picture has been refined, using both time-independent[13,14] and time-dependent[15] approaches. On the other hand, the $\Delta v=-3$ regime of ArI_2 has been a subject of experimental[7,8] and theoretical[9,10] work, where it has been found that IVR mediates the fragmentation process.

In view of the theoretical findings on the $HeBr_2$ (B, v_0=high) dynamics and comparing with $ArCl_2$, one may postulate a similar IVR mechanism in the $\Delta v=-2$ regime of $HeBr_2$. Unfortunately, so far it has not been possible to resolve experimentally final rotational distributions in the latter case. Such measurements could shed light on this hypothetical mechanism. At any rate, a deeper theoretical understanding could be obtained by means of the identification of the most relevant zero-order quasibound states as well as the most important couplings ruling both the excitation and the fragmentation processes. In this context, the stabilization theory of dynamics[16] is an excellent framework for quasibound state analysis, as it allows one to recognize the most important zero-order states involved in a complex-mediated dynamics. Recently, the stabilization theory has undergone a renewed impetus: not only the energies of isolated resonances can be computed using square-integrable ($\mathscr{L}^2$) wave functions, but also the density of states (and thus, resonance widths)[17,18] can be obtained, among many other observables.[19–23] In addition, this method looks very appealing since it basically involves performing standard bound state-like diagonalizations. At this point, it should be mentioned that complex $\mathscr{L}^2$ methods, imposing absorbing boundary conditions, have been successfully applied to simulate cross section profiles.[24] In the context of vdW complexes, stabilization techniques were used in a two-dimensional model of predissociation[25] as well as in VP of NeICl, within the regime of isolated resonances, where also a complex scaling method is employed.[22] As Salzgeber *et al.*[26] pointed out, it would be very interesting to test this method in more and more challenging situations, such as multichannel decay, overlapping of resonances and threshold effects.

In this work we present an application of the stabilization method in a truly non-trivial case, the fragmentation of $HeBr_2(B,\ v_0=45)$, where all the above-mentioned effects are present. Within this approach, the photofragmentation cross section is computed[19] and compared with three-dimensional close-coupling calculations.[1,27] In this way, not only resonance positions and widths but also spectral intensities are obtained. The states causing maximum peaks in the spectrum are identified and studied in terms of their nodal patterns in stretching and bending vibrational modes. A conclusion emerging from this analysis is that, in the region near the Br_2 dissociation limit, resonance states only can be nearly labelled by quantum numbers associated to halogen and vdW vibrational modes, as they result from important mixings of several zero-order states belonging to different v manifolds. In addition to this, and by means of close-coupling calculations, it is shown that not only the ($v=45$, $n=0$) state carries oscillator strength in the optical transition but other (excited) vdW states belonging to $v \neq 45$ manifolds do also.

The paper is organized as follows. In Section II, the basic equations are presented. Results are reported and discussed in Section III. Finally, a brief conclusion is given in Section IV.

II. THEORY

A. Photofragmentation of rare gas-halogen complexes: overview

The basic quantum theory of photofragmentation of rare-gas halogen complexes is outlined here. A more detailed presentation is given in Ref. 27. Within the first order perturbation theory for electric dipole transitions, the total cross section for excitation from a rovibrational bound state i of the electronic ground state X of $HeBr_2$ is given by

$$\sigma_i(E)=\frac{4\pi^2\omega}{c}\sum_f |\langle\Psi_{fE}(B)|\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}|\Psi_i(X)\rangle|^2, \tag{2.1}$$

where ω and $\mathbf{e}$ are the frequency and polarization vector of the incident photon, respectively, $\boldsymbol{\mu}$ is the transition dipole moment of the system for the ($X \rightarrow B$) electronic transition, $\Psi_i(X)$ and $\Psi_{fE}(B)$ are bound and dissociative nuclear wave functions with energies E_i and $E=E_i+\hbar\omega$, respectively, and f specifies the quantum numbers of the $Br_2(B)$ fragment.

Both wave functions $\Psi_i(X)$ and $\Psi_{fE}(B)$ are solutions of Hamiltonians of the form:

$$H^\epsilon=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2}+\frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2}+V^\epsilon_{Br_2}(r)+W^\epsilon_{HeBr_2}(r,R,\theta), \tag{2.2}$$

where Jacobi coordinates are used: $\mathbf{r}$ is the vector joining the two Br nuclei, $\mathbf{R}$ is the vector going from the center of mass of Br_2 to the helium nucleus, and θ is the angle between $\mathbf{r}$ and $\mathbf{R}$. The reduced masses of Br_2 and $HeBr_2$ are μ and m, while $\mathbf{l}$ and $\mathbf{j}$ are angular momenta associated with the vectors $\mathbf{R}$ and $\mathbf{r}$, respectively. $V^\epsilon_{Br_2}$ and $W^\epsilon_{HeBr_2}$ are intramolecular and vdW intermolecular interaction potentials for the ground ($\epsilon=X$) and excited ($\epsilon=B$) electronic states. Initial and final wave functions are expanded as follows

$$\Psi_i^{J'M'p_i'p_j'}(\mathbf{R},r;X) = \sum_{v'k'j'\Omega'} a^i_{v'k'j'\Omega'}\varphi_{k'}(R)\chi^X_{v'}(r)\Theta^{J'M'p_i'p_j'}_{j'\Omega'}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{2.3}$$

$$\Psi^{JMp_ip_j}_{fE}(\mathbf{R},r;B) = \sum_{vj\Omega} \phi^{fE}_{vj\Omega}(R)\chi^B_v(r)\Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{2.4}$$

where χ's are eigenfunctions of the effective Hamiltonian $-(\hbar^2/2\mu)(\partial^2/\partial r^2)+V^{\epsilon}_{Br_2}(r)$. On the other hand, $\{\Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}\}$ is a free rotor basis set,[1,27] where J is the total angular momentum, M and Ω its projections onto the space and body fixed z axes, respectively, p_i is the parity under nuclear coordinates inversion, and p_j is the parity under bromine nuclei exchange ($p_j=+1$ or -1 when the quantum number j is even or odd, respectively). In Eq. (2.3), $\{\varphi_{k'}(R)\}$ are square-integrable functions belonging to an orthonormal basis set. In Eq. (2.4), ϕ's are energy-normalized continuum wave functions.

In rare gas-halogen systems, it is usually assumed that the transition dipole moment $\boldsymbol{\mu}$ [Eq. (2.1)] lies along the halogen axis and, besides, its magnitude is independent of the internuclear distance r. Thus, the total cross section for an allowed transition $J'^{p_i'}_{p_j'}(X)\rightarrow J^{p_i}_{p_j}(B)$ can be written as[27,28]

$$\sigma_i(E)\propto\sum_f \left|\sum_{vj\Omega}\sum_{v'j'\Omega'} \langle\phi^{fE}_{vj\Omega}|\phi^i_{v'j'\Omega'}\rangle F(v',v)G^{(Jj\Omega)}_{(J'j'\Omega')}\right|^2, \tag{2.5}$$

where

$$F(v',v)=\langle\chi^B_v|\chi^X_{v'}\rangle \tag{2.6}$$

are halogen Franck–Condon (FC) factors and

$$\phi^i_{v'j'\Omega'}(R)=\sum_{k'} a^i_{v'k'j'\Omega'}\varphi_{k'}(R), \tag{2.7}$$

$$G^{(Jj\Omega)}_{(J'j'\Omega')}=g_jg_{j'}N_{\Omega'\Omega}\begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix} \times\sum_t \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -\Omega & t & \Omega'\end{pmatrix}\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -\Omega & t & \Omega'\end{pmatrix}, \tag{2.8}$$

$$g_j=(2j+1)^{1/2}, \tag{2.9}$$

$$N_{\Omega'\Omega}=(1+|\delta_{\Omega'0}-\delta_{\Omega 0}|)^{1/2}. \tag{2.10}$$

In addition, selection rules for the transition are $p_i'\neq p_i$, $p_j'\neq p_j$, and $\Delta J=0,\pm1$ ($0\rightarrow 0$ forbidden).

B. The close-coupling method

In the widely used close-coupling method, the expansion given in Eq. (2.4) is introduced into the Schrödinger equation for H^B [Eq. (2.2)] and, after projection onto the basis functions for interhalogen and angular degrees of freedom, a close coupled system for the set of unknown functions $\phi^{fE}_{vj\Omega}(R)$ is obtained.[27] Such close-coupled equations are solved by means of a suitable propagation method,[29] and applying standard boundary conditions for outgoing waves.[27] The quadrature involved in Eq. (2.1) is carried out by accumulation at the same time that the propagation is performed,[30] so the continuum wave functions $\phi^{fE}_{vj\Omega}(R)$ are not explicitly obtained.

C. The stabilization method

The stabilization method uses $\mathscr{L}^2$ (or "bound state" type) representations of continuum wave functions which, despite their approximative nature, provide an useful and quite accurate picture of quasibound states involved in scattering resonances. Within this framework, the continuum wave function for the B state [Eq. (2.4)] is written as an expansion of square-integrable basis functions, similar to the expansion used for the bound X-state calculation [Eq. (2.3)] (electronic state labels are dropped for simplicity):

$$\Phi^{JMp_ip_j}_m(\mathbf{R},\mathbf{r};\alpha) = \sum_{vkj\Omega} b^m_{vkj\Omega}(\alpha)\varphi_k(R;\alpha)\chi_v(r)\Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{2.11}$$

where $\varphi_k(R;\alpha)$ functions above constitute an orthonormal basis set ($\langle\varphi_k|\varphi_{k'}\rangle=\delta_{kk'}$). In the present calculations they are discrete variable representation (DVR) functions obtained from diagonalization of the R-coordinate operator in a primitive harmonic oscillator (HO) basis set with frequency parameter

$$\omega=\sqrt{\alpha}\omega_0, \tag{2.12}$$

where ω_0 is a reference frequency and α is a dimensionless scale factor. By decreasing α, for instance, the DVR basis set expands a larger region in the R-coordinate space (since a smaller ω in the HO basis gives more spreaded DVR eigenvalues). For a given value of α, a set of discretized continuum wave functions $\Phi_m(\alpha)$ and the associated eigenvalues $E_m(\alpha)$ are obtained from diagonalization of the Hamiltonian matrix. These functions are bound state-like, i.e., they are orthonormal in the "Kronecker sense" and have units of $[\text{Length}]^{-1/2}$.

The discrete, stick form of the total photofragmentation cross section is

$$\sigma_i(E;\alpha)\propto\sum_m |\langle\Phi_m(\alpha)|\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}|\Psi_i(X)\rangle|^2\delta[E_m(\alpha)-E]. \tag{2.13}$$

Using a sufficiently small α value, a large density of states can be obtained. In such a case, Eq. (2.13) would provide a rather smooth function of E analogous to the accurate total cross section [Eq. (2.5)]. This procedure is, however, impractical since a very small α value involves working with extremely large Hamiltonian matrices. As Mandelshtam *et al.* have proposed,[17,19] it is better to work on a range of larger values of α and average. In this way, a mean cross section is defined as

$$\langle\sigma_i(E)\rangle \approx (\Delta\alpha)^{-1}\int_{\alpha_0}^{\alpha_0+\Delta\alpha} d\alpha\sigma_i(E;\alpha), \tag{2.14}$$

where a range of α values varying from α_0 to $\alpha_0+\Delta\alpha$ is considered. Inserting Eq. (2.13) into Eq. (2.14) and after a few operations,[17] the average cross section is written as

$$\langle\sigma_i(E)\rangle \approx (\Delta\alpha)^{-1}\sum_m \left|\frac{dE_m}{d\alpha}\right|^{-1}_{\alpha_m^*} |\langle\Phi_m(\alpha_m^*)|\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}|\Psi_i(X)\rangle|^2, \tag{2.15}$$

where α_m^* is defined such that $E_m(\alpha_m^*)=E$; in other words, α_m^* is the value where the $E_m(\alpha)$ curve intersects the straight line E. Only α_m^* points belonging to the interval $[\alpha_0,\alpha_0+\Delta\alpha]$ are included in Eq. (2.15).

Stabilization calculations are easy to perform because they involve successively solving bound state-type problems for different values of a non-linear parameter α. They provide the so-called stabilization diagram, in which the eigenvalues E_m are plotted as functions of α (or vice versa). Quasibound states can be distinguished by their stable behavior, i.e., very small derivative $dE_m/d\alpha$ and, if the overlap involved in Eq. (2.15) not too small, they cause a "bump" in the photofragmentation cross section. Then, such resonances can be studied by inspection of nodal patterns of the corresponding wave functions. This analysis contributes to the understanding of the underlying dynamics in the fragmentation process. More details on the application of this method are given in the next section.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Calculations have been conducted for the allowed transition in $HeBr_2$:$(X,\ v_0'=0,\ n'=0,\ J'^{p_i'}_{p_j'}=1^-)\rightarrow(B,\ v_0=45,\ n=0,\ J^{p_i}_{p_j}=0^+_+)$, already studied in a previous work.[1] $v_0(v_0')$ and $n(n')$ label approximate quantum numbers associated with the bromine stretch and vdW modes, respectively, of the $B(X)$ electronic state. In the expansion of Eq. (2.4), the size of the vibrational basis has been reduced, with respect to previous calculations,[1] to five vibrational channels ($v=42,43,44,45,46$). Using this smaller basis only leads to small quantitative differences in resonance positions and widths. Parameters of the interaction potentials and further computational details are given elsewhere.[1]

In the discussion of results, the following set of zero order diabatic states are considered

$$\Psi^0_{vn}=\chi_v\psi_{vn},$$
$$\Psi^0_{vE}=\chi_v\psi_{vE}. \tag{3.1}$$

Ψ^0_{vn} and Ψ^0_{vE} are discrete and continuum eigenstates, respectively, of the projected Hamiltonian $H_v=P_vHP_v$, where $P_v=|\chi_v\rangle\langle\chi_v|$. The label n indicates the excitation in the vdW modes. Several perturbation approaches based on such zero order states have been successfully applied in this context to study direct dissociation (Fermi's Golden rule[32]) as well as in situations where an IVR mechanism mediates in the fragmentation[12,15,10]). The adequacy of this zero order picture in the present case is tested at the end of this section.

A. Coherence effects in the excitation process

In photofragmentation of rare-gas halogen complexes it is usually assumed that the initial state ($X,\ v_0'=0,\ n'=0$) mainly couples radiatively with ($B,\ v_0,\ n=0$) states of the different v_0 manifolds.[32,15] Such an assumption is supported by: a) no Fano-type resonances[33] have been observed,[31] so oscillator strength carried by zero order continuum states must be negligible, and b) transitions to states vibrationally excited in the vdW modes ($n>0$) are usually 1–2 orders of magnitude smaller than transitions to the ground vdW state.[31] It is possible that this simplification no longer holds in the case of the $HeBr_2$ photofragmentation. Indeed, Janda and co-workers[5] reported on an excitation band, blue-shifted to the main $v_0=8$ band, which was assigned to a progression in excited vdW modes. In a previous theoretical work,[1] however, we could not reproduce the relatively high intensity of such a band, concluding that more sophisticated X and B interaction potentials should be used in order to achieve a better agreement with experiment in this particular aspect.

Although here we continue to use the same interaction potentials,[1] it is worth testing the assumption of the ground vdW state being the only optically active state in a very different situation as it is found for very high initial excitations v_0. In this case, the zero order "bright" state ($v_0,\ n=0$) faces discrete vdW-excited states belonging to the v_0-1 manifold, the latter states being "candidates" for doorway states in an IVR mechanism. It should be noted that, for $v_0>31$, FC factor $F(0,\ v_0-1)$ is larger (in absolute value) than $F(0,\ v_0)$ Ref. 34 (for example, $|F(0,44)|\approx 1.06|F(0,45)|$). So, although there were small overlaps between the vdW parts of the $(X,\ v_0)$ state and the (v_0-1) components of the B state [see first factor in Eq. (2.5)], this feature would show up in the total cross section.

Two types of "artificial" close-coupling calculations are presented in this section, together with the accurate one (already described in Sec. II B). In the first artificial calculation, it is assumed that FC factors involved in Eq. (2.6) are

$$F(0,v)=\langle\chi_v^B|\chi_0^X\rangle\delta_{v,v_0}, \tag{3.2}$$

with $v_0=45$. If the difference between the accurate results and the present approximation is negligible, it would mean that the excitation process is just dominated by the optically active state ($v_0=45,\ n=0$). Complementarily, in the second "artificial" calculation it is assumed that

$$F(0,v)=\langle\chi_v^B|\chi_0^X\rangle(1-\delta_{v,v_0}). \tag{3.3}$$

This second scheme tests the possibility of direct optical transition to either discrete or continuum states of $v\neq 45$ manifolds.

In Fig. 1, total cross section is compared with the artificial calculations previously described. As can be seen, there is a noticeable difference between the full calculation and the approximate one where only states belonging to the $v=45$ manifold carry oscillator strength. Whereas positions of the

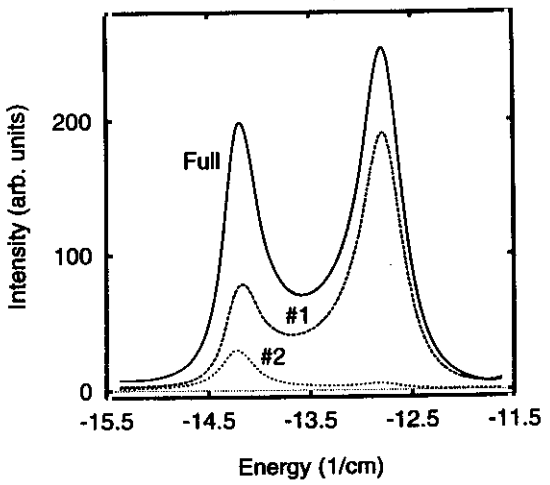


FIG. 1. Solid line: total cross section (in arbitrary units) as a function of energy (in cm^{-1}) for the $v_0=45$ level ("full" calculation). Dashed line (#1): Same for the artificial Franck–Condon factors scheme of Eq. (3.2). Dotted line (#2): Same for the artificial Franck–Condon factors scheme of Eq. (3.3). Energy is referred to the $Br_2(B,\ v=45)$ level.

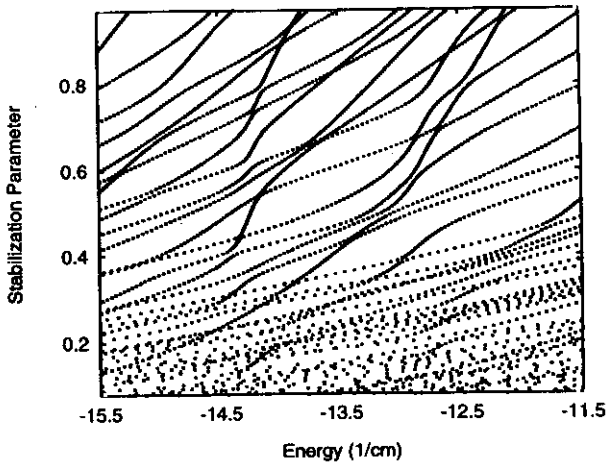


FIG. 2. Stabilization diagram for the $v_0=45$ level: stabilization parameter α versus discrete eigenvalues (in cm^{-1}) of the B state Hamiltonian referred to the $Br_2(B,\ v=45)$ energy level.

resonances are almost unchanged, the ratio between peak maxima are not well described within the approximation under consideration. By looking at the results of the second artificial calculation, it is noticed that states belonging to $v \neq 45$ manifolds do carry oscillator strength. In other words, the continuum wave functions [Eq. (2.4)] have components $\phi^{fE}_{v\neq 45}(R)$ with non-negligible amplitudes in the interaction region and thus, with a non-zero overlap with the ground state wave function [see Eq. (2.5)]. Moreover, the second artificial calculation gives a structured, resonant-like line shape, exhibiting two peaks whose positions and widths are roughly comparable to those of the "exact" calculation. This fact suggests that absorbing states are "quasibound" and, most probably, they correspond to the $v=44$ manifold. The larger intensity of the peak located at $E\approx -14.22$ cm^{-1} indicates that the corresponding resonance state has larger components on such quasibound states. On the other hand, it is clear from Fig. 1 that addition of #1 and #2 cross sections does not yield the full one. In other words, there is an important (constructive) interference effect between excitation paths leading to states belonging to either $v=45$ or $v \neq 45$ manifolds. In short, it has been shown here that to consider the $(v_0,\ n=0)$ state as the only optically active one is a poor description for the case of very high v_0 excitations in $HeBr_2$.

B. Stabilization line shapes

Stabilization calculations for obtaining the $v_0=45$ line shape were conducted using the same rovibrational channels as in the close-coupling calculations, i.e., 12 rotational and 5 vibrational basis functions. For the vdW stretching mode, R, 30 DVR functions were included, where the harmonic oscillator reference frequency was chosen to be that corresponding to the harmonic approximation of the interaction potential at the T-shape configuration, i.e., $\hbar\omega_0=22.45$ cm^{-1}. The scaling parameter α was varied from 0.0800 to 0.9710 in steps of 0.0045. The B state Hamiltonian matrix was successively diagonalized for the α-dependent basis set. The resulting stabilization diagram[16] (plot of α versus eigenvalues) is shown in Fig. 2. In this figure, it can be noticed that in the middle of a "bath" of unstable curves there are two stability regions around -14.22 and -12.81 cm^{-1}. Thus, this diagram shows that there are two quasibound states in the region explored. As $|dE_m/d\alpha|^{-1}$ terms have quite large values around the energies above indicated, two bumps in the total cross section are expected provided that the corresponding overlaps in Eq. (2.15) are not too small.

The calculation of the matrix elements involved in Eq. (2.15) has been simplified here. Instead of computing the X ground state and including $\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}$ in the quadrature, the overlap between the zero order state $(v=45,\ n=0)$ and the stabilization wave functions, $|\langle\Phi^B_m(\alpha^*_m)|\Psi^0_{v=45,\ n=0}\rangle|^2$, is computed. This calculation can be directly compared with the above-reported artificial close-coupling calculation where the only non-zero FC factor is $F(0,45)$ [Eq. (3.2)]. In fact, it has been checked that close-coupling calculations performed a) using the approximation given by Eq. (3.2), and b) taking into account the simplifications mentioned above, give identical results after scaling by a global factor.

In Fig. 3, the stabilization line shape is compared with the corresponding scaled close-coupling one. It can be seen that the stabilization method reproduces fairly well the accurate calculations. Positions and widths of the resonances extracted from either calculation are almost identical, and the ratio between maxima of the two peaks is well described. The two calculations only differ in the intermediate region. This is due to the fact that a larger range in the scaling parameter α should be used. This was not done because a much larger basis set would be needed to achieve full convergence.

The previous result indicates that stabilization calculations give a good simulation of photofragmentation cross

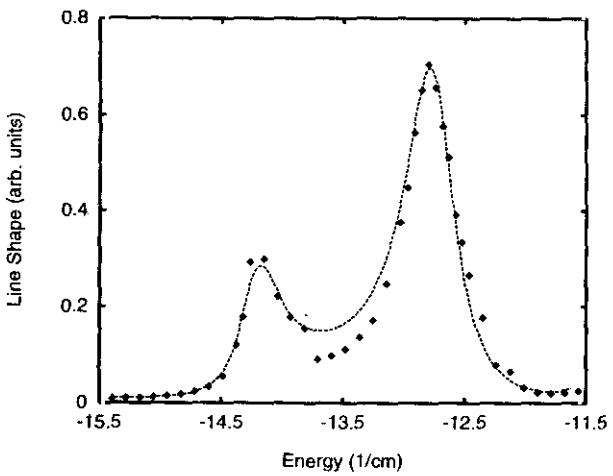


FIG. 3. Stabilization cross section (dashed line) versus energy, compared with the close-coupling calculation (solid line) for the $v_0=45$ level. See text for more details.

sections, although so far it is not a competitive method in comparison with the more efficient close-coupling approach. However, within the close-coupling method it is a difficult task to obtain quasibound wave functions involved in the predissociation dynamics. Stabilization calculations, in turn, allow one to examine quasibound wave functions, which is the subject of the next paragraph.

C. Resonance analysis from stabilization calculations

In order to facilitate the discussion below, we will refer to the resonances located around -14.22 and -12.81 cm^{-1} (see Fig. 3) as L (left) and R (right) resonances, respectively. Several magnitudes have been obtained from the stabilization wave functions obtained at a given value of α. First, the density function for the interhalogen stretch (indexes J, M, Ω, p_i and p_j are dropped since they have fixed values throughout),

$$\delta_m(r;\alpha)=\int |\Phi_m(\alpha)|^2 \sin\theta d\theta dR$$

$$=\sum_{jk}\left|\sum_v b^m_{vkj}(\alpha)\chi_v(r)\right|^2. \tag{3.4}$$

The density function for the vdW degrees of freedom, R and θ, is also extracted:

$$\rho_m(R,\theta;\alpha)=\sin\theta\int |\Phi_m(\alpha)|^2 dr$$

$$=\sum_v \rho^v_m(R,\theta;\alpha), \tag{3.5}$$

where ρ^v_m is the v component of such a density function:

$$\rho^v_m(R,\theta;\alpha)=\left|\sum_{k,j} b^m_{vkj}(\alpha)\varphi_k(R;\alpha)\Theta_j(\theta)\right|^2 \sin\theta. \tag{3.6}$$

Moreover, weights of a given halogen vibrational state are computed:

TABLE I. Energies (in cm^{-1}) of the bound zero order states Φ^0_{vn} referred to the $Br_2(B,\ v=45)$ level. Only states corresponding to the $p_j=+1$ parity block are displayed here.

n	$v=42$	$v=43$	$v=44$	$v=45$	$v=46$
0	−51.8722	−36.1084	−22.2174	-10.1586	0.2802
1	−45.9421	−30.4457	−16.8649	−5.1861	4.8156
2	−44.3510	−28.8775	−15.3148	−3.6563	6.3322
3	−41.8212	−26.4051	−12.9008	−1.3020	8.6263

$$w^{v'}_m(\alpha)=\sum_{kj}|b^m_{v'kj}(\alpha)|^2=\int \rho^{v'}_m(R,\theta;\alpha)d\theta dR. \tag{3.7}$$

In addition, a zero order basis set, analogous to that given in Eq. (3.2), is considered

$$\Phi^0_{vn}(\alpha)=\chi_v\phi_{vn}(\alpha), \tag{3.8}$$

where the only difference with respect to the basis of Eq. (3.1) is that, here, all wave functions are square-integrable since they are obtained from diagonalization of the Hamiltonians H_v defined above. Then, some zero order states represent discretized continua and thus they explicitly depend on the stabilization parameter. In order to assign the stabilization quasibound states to quantum numbers within this framework, overlaps with zero-order states are obtained:

$$w^{vn}_m(\alpha)=|\langle\Phi^0_{vn}(\alpha)|\Phi_m(\alpha)\rangle|^2, \tag{3.9}$$

satisfying $\Sigma_n w^{vn}_m=w^v_m$.

Before presenting the results corresponding to the $v_0=45$ level, it is worth describing what happens at the simpler $v_0=25$ case, which is in the $\Delta v=-1$ regime and where effective couplings are weaker. Perturbation approaches based on zero order states defined above become highly accurate and, in this way, dissociation can be viewed as a simple mechanism where the $\Psi^0_{v=25,n=0}$ state couples directly to the continua of the $v=24$ manifold. In fact, the zero-order resonance position, $E^0=-13.29$ cm^{-1}, is close to the exact value $E=-13.32$ cm^{-1}, and the Fermi's Golden Rule rate,[1] $\Gamma^0=0.189$ cm^{-1}, compares satisfactorily with the close-coupling result, $\Gamma=0.191$ cm^{-1}. Also, stabilization calculations performed in this case yield resonance line shapes in perfect agreement with the close-coupling ones. In the corresponding stabilization diagram, an almost straight line at the resonance position is found crossed by multiple curves corresponding to very unstable continua. As expected, wave functions corresponding to the stable resonance curve are very similar, and almost independent of the stabilization parameter, to the zero-order state ($v=25$, $n=0$). In these stable regions, weights of vibrational states $v\neq 25$ are almost negligible, and only when a crossing with an unstable curve occurs, larger $v\neq 25$ components are found as there is a mixing between the quasibound state and continuum states (which have their largest components on $v=24$).

A more complex situation is expected for $v_0=45$ since the $\Delta v=-1$ channel is closed and effective couplings are much stronger. In Table I, the set of bound zero-order energies, referred to the $Br_2(v=45)$ level, are shown. Note that

TABLE II. Weights of the different v components for some stabilization states corresponding to the L resonance (at $E=-14.2158\ cm^{-1}$). See text for details on the selection criteria. For each α_l value, the eigenvalue E_m and its ordinal number m are listed. For each v, the leading zero order vdW levels, n^*, as well as their corresponding weights, $\omega_m^{vn^*}$, are presented. (Except for the $v=46$ case, where these weights are already very small.)

l	α_l	m	E_m (cm^{-1})	$\omega_m^{v=42}$	n^*	$\omega_m^{v=42n^*}$	$\omega_m^{v=43}$	n^*	$\omega_m^{v=43n^*}$	$\omega_m^{v=44}$	n^*	$\omega_m^{v=44n^*}$	$\omega_m^{v=45}$	n^*	$\omega_m^{v=45n^*}$	$\omega_m^{v=46}$
1	0.4715	67	−14.2845	0.0332	43	0.0167	0.1406	19	0.0368	0.7169	3	0.5418	0.1076	0	0.0893	0.0017
2	0.6065	64	−14.2158	0.3333	40	0.2716	0.1557	19	0.0564	0.3819	3	0.2872	0.1272	0	0.1069	0.0020
3	0.6605	63	−14.1968	0.0333	42	0.0130	0.3311	18	0.1336	0.5265	3	0.3813	0.1075	0	0.0910	0.0016
4	0.7145	62	−14.2400	0.0708	39	0.0370	0.2801	18	0.2081	0.4661	3	0.3738	0.1804	0	0.1506	0.0039
5	0.7505	61	−14.1931	0.0772	39	0.0442	0.1862	18	0.0804	0.5176	3	0.4088	0.2159	0	0.1825	0.0031
6	0.7955	60	−14.1480	0.2423	38	0.2172	0.1278	16	0.0424	0.5227	3	0.4149	0.1056	0	0.0896	0.0015

only states of the $j=even$ parity block are displayed here. Apart from discrete-continuum or more complex interactions, one would expect the ($v=45$, $n=0$) zero-order level to couple with the bound states of the $v=44$ manifold. The zero-order resonance position is thus given by the energy of the ($v=45$, $n=0$) state, $E^0=-10.157\ cm^{-1}$. Notice how far this estimation is from the accurate L and R resonance positions (-14.22 and $-12.81\ cm^{-1}$, respectively). Moreover, it should be stressed that, within this approximation, the $\Delta v=-1$ channel would be open ($v=44$ threshold is at $E=-11.65\ cm^{-1}$). It is foreseen that, in this regime, such a zero order scheme hardly gives a reliable picture of the intramolecular dynamics, but rather it must result from a complex configuration-interaction effect.

Weights and density functions were obtained for several selected values of α, denoted as α_l ($l=1,2,\ldots$). They were chosen following two criteria: a) one of the corresponding eigenvalues is very close to one of the resonance energies, $E_m(\alpha_l)\approx E_L$ or E_R, and b) $E_m(\alpha)$ is a fairly smooth and stable function around α_l. The corresponding wave functions represent the L and R quasibound states involved in the process. Weights of different v states are presented in Tables II and III, for resonances L and R, respectively. Also, the leading zero-order components, n^*, (those having the largest weight, $w_m^{vn^*}$, at each v) as well as the corresponding weights are reported in those Tables. As can be seen, resonance L is dominated by the ($v=44$, $n=3$) state, whereas resonance R has its largest weight on ($v=45$, $n=0$). Note, however, that in general $w_m^{vn^*}<<w_m^v$, i.e., other components (v,n) different to the leading one (v,n^*) are important at each v. In addition, note that $v=42,43$ continuum states have very important weights. It is a bit surprising that, for some α values apparently rather far from a crossing region, such weights are so large (compare with the $v_0=25$ case discussed above). Nevertheless, whereas ($v=45$, $n=0$) and ($v=44$, $n=3$) states contribute to the resonances all along the stabilization diagram, n^* for $v<44$ varies with α (it has been checked that different n labels do involve distinct nodal structures in the corresponding zero-order states). Thus, although continuum $v=42,43$ components are always very important, they appear as more "spurious" than the discrete $v=44,45$ ones. Therefore, and in spite of many other non-negligible contributions, it can be recognized that the ($v=44$, $n=3$) and (45,0) zero order discrete states neatly describe the stable portion of these resonances. Actually, a different zero order separation of the Hamiltonian should be considered in order to represent the interaction levels in terms of simple "bright" and "dark" states as required within the frame of sparse IVR models.[12–15] On the other hand, the usual parametrization on the vibration of the diatomic partner leads to the use of the present zero order separation. In this context one may identify the L and R resonances mainly to correspond to ($v=44$, $n=3$) and (45,0) zero order states, respectively. Note that this assignment is in accord with the strategy adopted in the previous work,[1] i.e., to consider the highest peak found in the corresponding line shape calculations as representative of the v_0 level under study. However, such an agreement can be merely casual. Because of the presence of the two factors determining the behavior of the cross-section, Eq. (2.15), it would be possible that the maximum peak be due to a different zero order state contributing with very high derivatives. In this sense, quasibound state analysis through stabilization calculations provides a way to accurately assign v_0-dependent magnitudes as energy shifts and widths.

Some of these findings are better displayed in a pictorial way. Density functions and weights w_m^{vn} are reported for two values of α corresponding to $l=1$ and $l=2$ of Tables II and III, respectively. In Figs. 4 and 5, and for resonances L and R, respectively, are presented: a) interhalogen density functions (solid lines); b) $v=45$ component of the vdW density functions; c) the same for $v=44$; and d) weights of the different zero-order configurations, (v,n). Figs 4(a) and 5(a) illustrate that the bromine vibration, within the complex, is no longer well defined. For the sake of comparison, density functions for the isolated bromine at vibrational states $v=44$ and $v=45$ (dashed lines) are depicted in Figs. 4(a) and 5(a), respectively. For both resonances, it can be seen that the highest probability density is reached at very large interhalogen distances. The short range part of the density functions exhibit a better-defined nodal structure. This is due to the strong similarity that highly excited wave functions have there. On the contrary, at long distances pure vibrational functions do differ and the result of the addition given by Eq. (3.4) is a less structured and very broad probability density. In Figs. 4(b) and 5(b) it is shown that both $v=45$ components of L and R resonance states look like ground vdW states. Figs. 4(c) and 5(c) display nodal patterns of the

TABLE III. Same as in Table II, for the R resonance at $E=-12.8104\ cm^{-1}$.

l	α_l	m	E_m (cm^{-1})	$\omega_m^{v=42}$	n^*	$\omega_m^{v=42n^*}$	$\omega_m^{v=43}$	n^*	$\omega_m^{v=43n^*}$	$\omega_m^{v=44}$	n^*	$\omega_m^{v=44n^*}$	$\omega_m^{v=45}$	n^*	$\omega_m^{v=45n^*}$	$\omega_m^{v=46}$
1	0.4040	73	−12.9171	0.0826	45	0.0399	0.2964	24	0.0897	0.3022	3	0.0855	0.3755	0	0.3406	0.0070
2	0.4265	73	−12.8181	0.0808	44	0.0401	0.3100	22	0.1431	0.2782	3	0.1100	0.3245	0	0.2954	0.0065
3	0.5525	70	−12.9309	0.0367	42	0.0167	0.3310	22	0.1167	0.1660	3	0.1004	0.4583	0	0.4146	0.0080
4	0.7145	67	−12.7775	0.1159	41	0.0883	0.2718	20	0.1577	0.2941	3	0.1752	0.3120	0	0.2849	0.0062
5	0.7325	67	−12.7363	0.1630	41	0.1378	0.2244	20	0.0944	0.2901	3	0.1722	0.3162	0	0.2895	0.0062
6	0.7955	66	−12.7483	0.1636	41	0.0995	0.2391	20	0.1284	0.3022	3	0.1614	0.1636	0	0.2665	0.0051

$v=44$ components. They roughly correspond to bending excited vdW states, although stretch excitations are noticeable near the perpendicular configuration ($\theta\approx\pi/2$). It is also observed that, whereas $v=45$ density functions of L and R resonances are quite similar, the $v=44$ ones present a different nodal structure around the equilibrium configuration. In Figs. 4(d) and 5(d), components w^{vn} of L and R resonances on the zero order configurations are depicted. Apart from $v=42,43$ continuum state contributions, it is seen again that the dominant zero-order states are ($v=45$, $n=0$) and

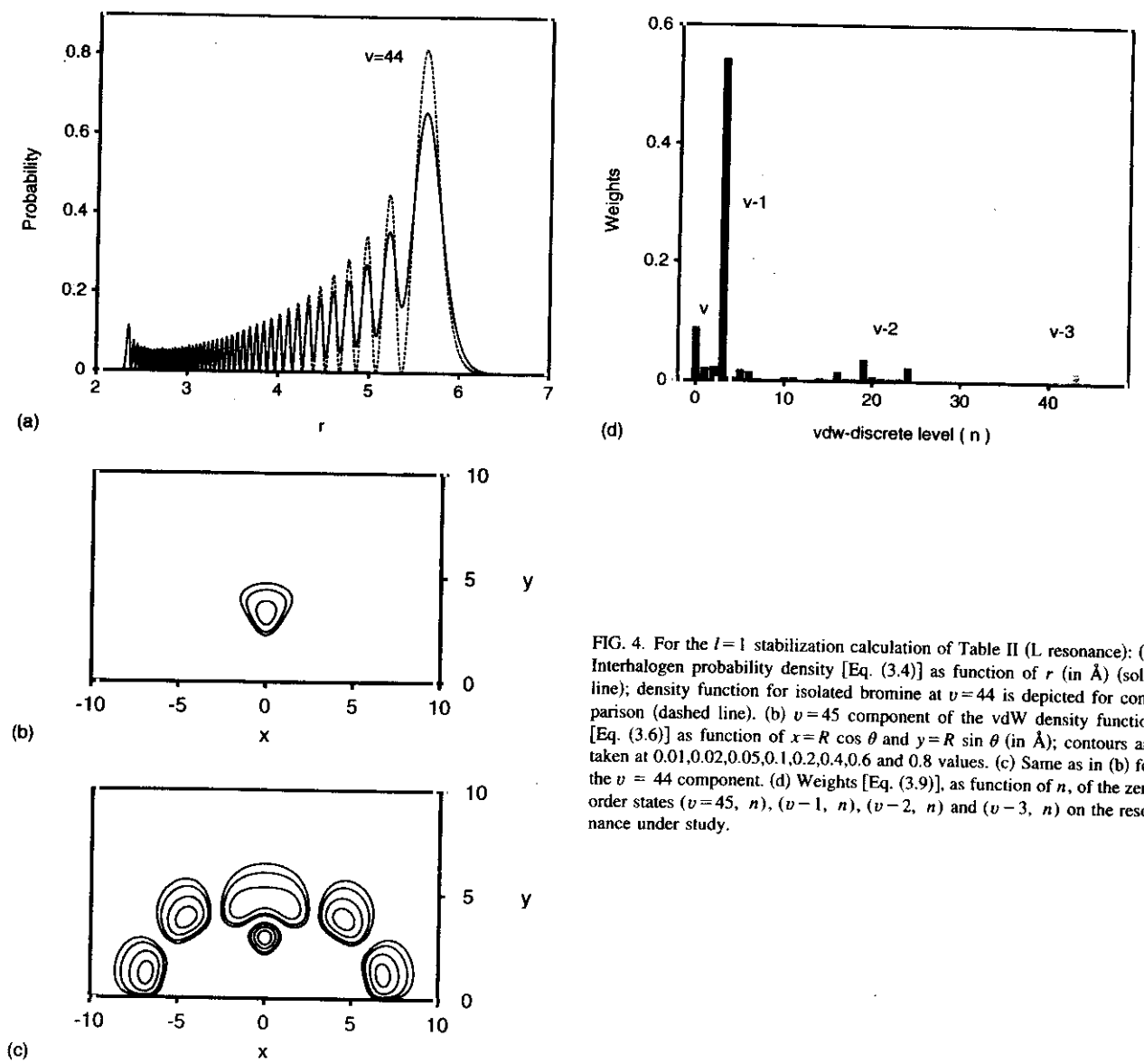


FIG. 4. For the $l=1$ stabilization calculation of Table II (L resonance): (a) Interhalogen probability density [Eq. (3.4)] as function of r (in Å) (solid line); density function for isolated bromine at $v=44$ is depicted for comparison (dashed line). (b) $v=45$ component of the vdW density function [Eq. (3.6)] as function of $x=R\cos\theta$ and $y=R\sin\theta$ (in Å); contours are taken at 0.01,0.02,0.05,0.1,0.2,0.4,0.6 and 0.8 values. (c) Same as in (b) for the $v=44$ component. (d) Weights [Eq. (3.9)], as function of n, of the zero order states ($v=45$, n), ($v-1$, n), ($v-2$, n) and ($v-3$, n) on the resonance under study.

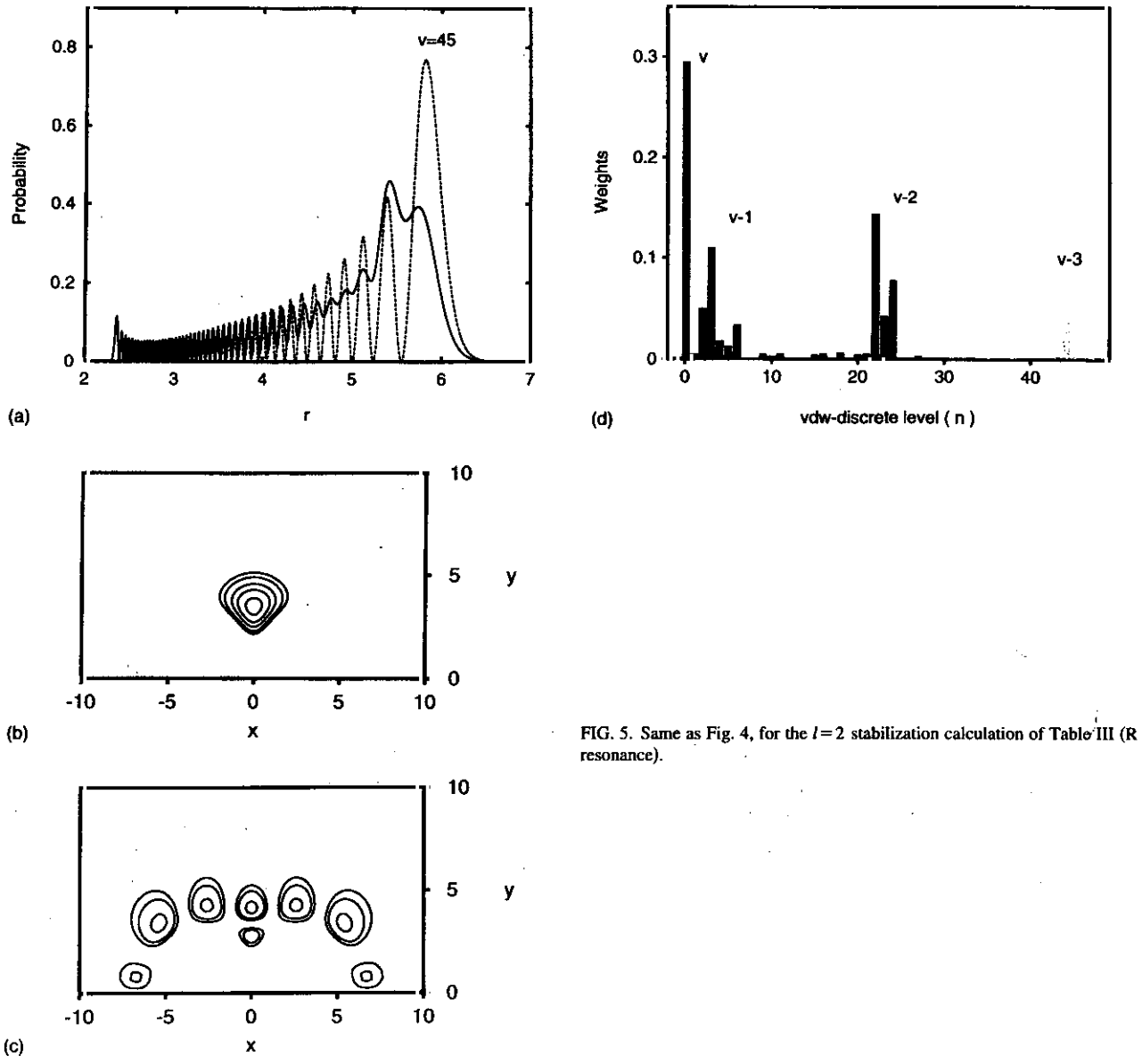


FIG. 5. Same as Fig. 4, for the $l=2$ stabilization calculation of Table III (R resonance).

($v=44$, $n=3$) but, nevertheless, there are other zero order states ($v=44$, n) contributing to resonances. This effect is stronger in the case of the R resonance, where states ($v=44$, $n=2$) and ($v=44$, $n=6$) bring non-negligible weights [note that ($v=44$, $n=6$) is a continuum state]. The latter contributions are the origin of the differences in nodal structures of $v=44$ L and R density functions. Finally, in Fig. 6, zero-order ($v=45$, $n=0$) (6a) and ($v=44$, $n=3$) (6b) vdW density functions are shown. Zero order state ($v=45$, $n=0$) and the $v=45$ components of both resonances [Figs. 4(b) and 5(b)] are fairly similar, although the latter are much more localized as a result of an overall configuration interaction effect. On the other hand, the ($v=44$, $n=3$) zero order state exhibits a strong similarity with the $v=44$ component of the L resonance [compare Figs. 4(c) and 6(b)], but not with the same component of the R resonance, as expected in view of histograms of Figs. 4(d) and 5(d).

IV. CONCLUSIONS

The fragmentation dynamics of $HeBr_2(B,\ v_0=45)$ has been studied by means of stabilization as well as close-coupling methods. Stabilization total cross sections agree with the close coupling ones, although the former is still a less efficient method. Stabilization calculations, however, allow a closer inspection of the underlying dynamics. Furthermore, the stabilization formula for the total cross section [Eq. (2.15), see also Ref. 19] would be useful to study fragmentation processes where more than one bond can be bro-

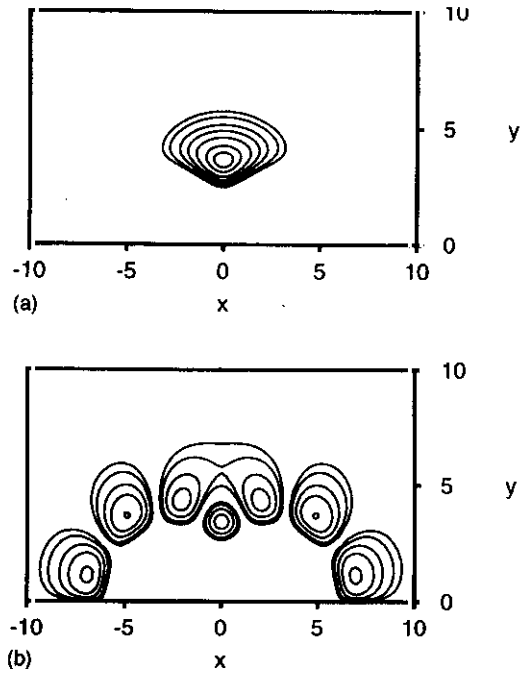


FIG. 6. Contour plots of the ($v=45$, $n=0$) (a) and ($v=44$, $n=3$) (b) zero- order vdW density functions. Eigenvalues of the corresponding states are indicated in Table I. ($x=R\cos\theta$ and $y=R\sin\theta$ are given in Å). Contour values are those indicated in Fig. 4(b).

ken (for instance two rare gases-halogen systems[35–37]) since in such situations simple close-coupling expansions become impractical.

It is found that $HeBr_2$ at high v_0 excitations is a strongly coupled system, where it is difficult to assign resonances to simple quantum numbers either in stretch (r and R) or bending modes. In an approximate way, intramolecular dynamics in $HeBr_2(B,\ v_0=45)$ proceeds via coupling of the ($v=45$, ground) zero-order state, which carries the largest oscillator strength, with the ($v=44$, $n=3$) state corresponding to a vdW bending excitation. There are, however, non-negligible couplings with bound and continuum states of $v=44$ and other v manifolds. Moreover, doorway states do not appear to be as "dark" as could be supposed. By performing some artificial calculations within the close-coupling approach, it has been shown that in the excitation process a coherent state is prepared [although ($v=45$, ground) still carries the largest component] and thus interference effects in the excitation spectra are significant. Relatively simple IVR models which have been successfully used in related systems (such as, e.g., $ArCl_2$ Refs. 12,13,15) might be applied only by starting with a zero-order separation of the Hamiltonian different from the (standard) used here.

One of the main characteristics of rare gas-halogen complexes is that the weak vdW interaction does not perturb significantly the halogen vibrational motion or, in other words, the halogen vibration is usually a fairly good quantum number. We conclude in this work that this is not any longer the situation for the $HeBr_2(B,\ v_0=\text{high})$ dynamics. As Br_2 and $He-Br_2$ vibrational frequencies become closer, the halogen subunit does not retain its identity. The complex could be seen as a very "loose" molecule where average internuclear distances are quite large. To obtain more insight into the intramolecular dynamics of $HeBr_2(v_0=\text{high})$, some other perturbation schemes taking into account the latter arguments should be devised.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank O. Roncero for the useful discussions maintained. Also, the valuable comments of A. Buchachenko are highly appreciated. This work has been partially supported by the DGICYT Grant PB95-0071 (Spain) and the European Union Grant CI1*-CT94-0128.

[1] T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, A. A. Buchachenko, and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **105**, 7454 (1996).
[2] L. J. van de Burgt, J. P. Nicolai, and M. C. Heaven, J. Chem. Phys. **81**, 5514 (1984).
[3] D. G. Jahn, S. G. Clement, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **101**, 283 (1994).
[4] N. Sivakumar, J. I. Cline, C. R. Bieler, and K. C. Janda, Chem. Phys. Lett. **147**, 561 (1988).
[5] D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, A. Rohrbacher, T. J. Slotterback, J. Williams, K. C. Janda, and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **104**, 3501 (1996).
[6] O. Roncero, J. Campos-Martínez, A. M. Cortina, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, Chem. Phys. Lett. **148**, 62 (1988).
[7] J. J. Breen, D. M. Willberg, M. Gutmann, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **93**, 9180 (1990).
[8] M. L. Burke and W. Klemperer, J. Chem. Phys. **98**, 6642 (1993).
[9] S. K. Gray and O. Roncero, J. Phys. Chem. **99**, 2512 (1995).
[10] O. Roncero and S. K. Gray, J. Chem. Phys. **104**, 4999 (1996).
[11] D. D. Evard, C. R. Bieler, J. I. Cline, N. Sivakumar, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 2829 (1988).
[12] N. Halberstadt, J. A. Beswick, O. Roncero, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **96**, 2404 (1992).
[13] N. Halberstadt, S. Serna, O. Roncero, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **97**, 341 (1992).
[14] K. C. Janda, N. Halberstadt, and O. Roncero (preprint).
[15] O. Roncero, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, N. Halberstadt, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **99**, 1035 (1993).
[16] A. U. Hazi and H. S. Taylor, Phys. Rev. A **1**, 1109 (1970).
[17] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, and H. S. Taylor, Phys. Rev. Lett. **70**, 1932 (1993).
[18] M. I. Hernández and D. C. Clary, J. Chem. Phys. **101**, 2779 (1994).
[19] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, and H. S. Taylor, Phys. Rev. A **48**, 818 (1993).
[20] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **99**, 222 (1993).
[21] V. A. Mandelshtam, H. S. Taylor, V. Ryaboy, and N. Moiseyev, Phys. Rev. A **50**, 2764 (1994).
[22] V. Ryaboy, N. Moiseyev, V. A. Mandelshtam, and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **101**, 5677 (1994).
[23] V. A. Mandelshtam, H. S. Taylor, C. Jung, H. F. Bowen, and D. J. Kouri, J. Chem. Phys. **102**, 7988 (1995).
[24] (a) T. Seideman, J. Chem. Phys. **98**, 1989 (1993); (b) R. C. Mayrhofer and J. M. Bowman, *ibid.* **100**, 7299 (1994); (c) **102**, 5598 (1995).
[25] S. C. Tuker and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **86**, 6251 (1987).
[26] R. S. Salzgeber, U. Manthe, Th. Weiss, and Ch. Schlier, Chem. Phys. Lett. **249**, 237 (1996).
[27] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **92**, 3348 (1990).
[28] J. I. Cline, B. P. Reid, D. D. Evard, N. Sivakumar, N. Halberstadt, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 3535 (1988).
[29] L. Fox, *The Numerical Solution of Two-Point Boundary Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Oxford University Press, London, 1957).

[30] O. Roncero (private communication).
[31] D. H. Levy, Adv. Chem. Phys. **47**, 323 (1981).
[32] J. A. Beswick and J. Jortner, Adv. Chem. Phys. **47**, 363 (1981).
[33] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
[34] R. F. Barrow, T. C. Clark, J. A. Coxon, and K. K. Yee, J. Mol. Spectros. **51**, 428 (1974).
[35] M. Gutmann, D. M. Willberg, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **97**, 8048 (1992).
[36] O. Roncero, G. Delgado-Barrio, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, and P. Villarreal, Chem. Phys. Lett. **246**, 187 (1995).
[37] J. Campos-Martínez, M. I. Hernández, O. Roncero, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, Chem. Phys. Lett. **246**, 197 (1995).

ELSEVIER

Journal of Molecular Structure (Theochem) 433 (1998) 107–111

THEO CHEM

An adiabatic model for rare gas–halogen van der Waals complexes: application to $HeBr_2(B)$.[1]

Tomás González-Lezana*, Marta I. Hernández, Gerardo Delgado-Barrio, Pablo Villarreal

Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (C.S.I.C.), Serrano 123, E-28006 Madrid, Spain

Received 10 November 1996; accepted 26 February 1997

Abstract

An adiabatic approach to compute quasibound states of rare gas–halogen van der Waals molecules is presented where the interhalogen vibrational coordinate is considered as the 'slow' mode (i.e. it takes the place of the nuclear coordinates in the traditional Born–Oppenheimer separation). Although it might not seem intuitive (as far as the halogen vibrational motion is not slower than the intermolecular one), it is shown that a satisfactory (zero order) picture is provided for those states where the halogen subunit is near dissociation. The method is applied to $HeBr_2$ (B,v), for which experimental data at very high v are available. Results are discussed in light of comparisons with 'exact' close-coupling calculations. © 1998 Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved

Keywords: Adiabatic; Van der Waals; Vibrational predissociation; Vibrationally excited states

1. Introduction

Studies of small van der Waals (vdW) clusters greatly contribute to a deeper understanding of intramolecular energy transfer and intermolecular forces. A good example is the extensive experimental and theoretical work on vibrational predissociation (VP) of rare gas–halogen molecules (X-BC), where an initial (quasibound) state, $X\cdots BC(v)$, decays to $X + BC(v' < v)$ by energy transfer from the BC vibrational motion, labelled by v, to the vdW modes [1–8]. A variety of behaviors has been found for different rare gas–halogen combinations, ranging from direct energy transfer from vibrational to translational degrees of freedom [9], to intramolecular vibrational redistribution prior to dissociation [10]. In addition, different dynamical regimes can be probed for the same molecule by varying the initial excitation, v, of the interhalogen mode [11].

While the major features of the VP dynamics of rare gas-halogen complexes are well understood for low halogen vibrational states [1,4–6], the same cannot be said for very high excitations. For example, it is not clearly known why the rare gas– halogen bonds become significantly stronger when the halogen subunit is near dissociation, as has been found by Sharfin et al. [11] and Jahn et al. [12] for HeI_2 and $HeBr_2$, respectively. However, quantum mechanical treatments become more complicated for higher vs. At low vs, a large mismatch between interhalogen and vdW vibrational frequencies allows using perturbational treatments based on a diabatic separation of the faster halogen motion [4]. Such approaches have been

* Corresponding author.

[1] Dedicated to Professor Yves G. Smeyers Guillemin on the occasion of his 65th birthday.

0166-1280/98/$19.00 © 1998 Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII S0166-1280(98)00016-5

succesful in determining energies and lifetimes of the VP states [8,13]. As v increases, however, anharmonicity in the interhalogen mode makes the corresponding vibrational period almost equal to the intermolecular one. It is then expected that a diabatic representation will become useless for sufficiently high v states.

In this paper, we present an *adiabatic* approach for computing X-BC quasibound states and explore its benefits in the case of very high BC excitations. The interhalogen coordinate, r, is treated adiabatically, i.e. the Hamiltonian matrix for the remaining degrees of freedom is diagonalized for a range of r values and the resulting r-dependent eigenvalues act as perturbations to the free BC interaction. Adiabatic treatments have commonly used either the intermolecular distance [14–16] or the bending angles [9] as the 'slow' coordinates, but not the interhalogen coordinate, as far as we are aware. It is interesting to test the present new scheme, particularly in the case of very high BC excitations where not only intermolecular, but also intramolecular modes exhibit wide-amplitude motion.

The model is applied to the $HeBr_2$ system in the B electronic state, for which there is a large amount of experimental data ranging from low ($v = 8$) up to very high ($v = 46$) Br_2 excitations [12,17–19]. We have recently carried out theoretical investigations on this system [20,21], reporting a simple atom–atom additive potential model which succesfully reproduces most of the experimental measurements. 'Golden rule', as well as stabilization calculations, were performed and compared with accurate close-coupling results allowing interesting energy redistribution effects (for high vibrational excitations of Br_2) to be predicted and analyzed. Results of the present work will be compared with experiments [12] as well as with our previous 'exact' close-coupling calculations [20].

2. Theory

2.1. Adiabatic formulation

The Hamiltonian in Jacobi coordinates for X–BC system are:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\underline{l}^2}{2mR^2} + \frac{\underline{j}^2}{2\mu r^2} + V_{BC}(r) + W_{X\text{-}BC}(r,R,\theta) \quad (1)$$

where R is the distance between the center of mass of BC and atom X, r the internal diatomic distance and θ the angle formed by vectors **R** and **r**. The reduced masses of BC and X are μ and m, while l and j are angular momenta associated with the **R** and **r** coordinates, respectively. V_{BC} and $W_{X\text{-}BC}$ are intramolecular and vdW intermolecular interaction potentials. Further details about the potential energy surface will be discussed in the next section.

As we are dealing with total angular momentum $\mathbf{J} = 0$, $\mathbf{l} = -\mathbf{j}$, and Hamiltonian in Eq. (1), can be rearranged as:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left[\frac{\hbar^2}{2mR^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\right]j^2 + V_{BC}(r) + W_{X\text{-}BC}(r,R,\theta) \quad (2)$$

In an adiabatic representation, the total wave function is expanded as:

$$\Psi_k(R,\theta,r) = \sum_{nv} a_{nv}^{(k)} \varphi_n(R,\theta;r)\chi_{nv}(r) \quad (3)$$

with $\varphi_n(R,\theta,r)$ being the eigenstates of equation:

$$H_0\varphi_n(R,\theta,r) = E_n(r)\varphi_n(R,\theta;r) \quad (4)$$

where:

$$H_0 = \frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \left[\frac{\hbar}{2mR^2} + \frac{\hbar}{2\mu r^2}\right]j^2 + W_{X\text{-}BC}(r,R,\theta) \quad (5)$$

$\varphi_n(R,\theta;r)$ functions are expressed as:

$$\varphi_n(R,\theta;r) = \sum_{kj} c_{kj}^{(n)}(r)\phi_k(R;r)\hat{P}_j(\cos\theta) \quad (6)$$

where $\hat{P}_j(\cos\theta)$ are normalized Legendre polinomials, j being the quantum number associated to **j**. $\phi_k(R;r)$ are numerical functions obtained by solving effective Schrödinger equations for different fixed θ values and orthonormalizing the resulting eigenfunctions by a Gram-Schmidt procedure.

Coefficients $c_{kj}^{(n)}(r)$ and eigenvalues $E_n(r)$ are obtained by diagonalizing H_0 for several r distances. In order to carry out such a diagonalization, the intermolecular potential $W_{X\text{-}BC}(r,R,\theta)$ is expanded in terms of Legendre polynomials:

$$W_{X\text{-}BC}(r,R,\theta) = \sum_{\lambda} w_\lambda(R;r)\hat{P}_\lambda(\cos\theta) \quad (7)$$

Some of the matrix elements have an analytical

expression:

$$\langle \hat{P}_j | \hat{j}^2 | \hat{P}_{j'} \rangle = \delta_{j'j} \hbar^2 j(j+1) \tag{8}$$

$$\langle \hat{P}_j | P_\lambda(\cos\theta) | \hat{P}_{j'} \rangle = \frac{1+(-1)^{j+\lambda-j'}}{2} \times \sqrt{\frac{2j'+1}{2j+1}} (C_{(j\lambda j';000)})^2 \tag{9}$$

where $C_{(j_1 j_2 j_3; m_1 m_2 m_3)}$, are Clebsch–Gordan coefficients.

$E_n(r)$ eigenvalues play the role of an effective perturbation to the intramolecular motion. Indeed, $\chi_{nv}(r)$ obeys the following equation:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{BC}(r) + E_n(r) \right] \chi_{nv}(r) = E_{nv} \chi_{nv}(r) \tag{10}$$

Eq. (10) corresponds to a Born–Oppenheimer approximation, where parametric dependence of $\varphi_n(R,\theta;r)$ functions with r is assumed to be constant and terms involving derivatives, $\partial\varphi_n/\partial_r$, are neglected. The corresponding energies, E_{nv}, obtained constitute lower bounds to the triatomic ground state energy [15,16,22].

2.2. Potential energy surface for $He–Br_2$

In order to describe the intramolecular interaction, an RKR potential extracted from spectroscopy data [23] was used for the B electronic state.

The $He–Br_2$ potential is assumed to be given by a sum of Morse functions:

$$W_{HeBr_2}(r,R,\theta) = D \sum_{i=1,2} [\exp(-2\alpha(\rho_i - \rho_e)) - 2\exp(-\alpha(\rho_i - \rho_e))] \tag{11}$$

where $\rho_{1,2} = (R^2 + (r/2)^2 \pm Rr\cos\theta)^{1/2}$ are the distances from He to each bromine nucleus.

In brief, the fitting procedure of the D,α and ρ_e parameters [20] was the following: initial values for these parameters were chosen in order to achieve a global agreement with experimental data [17,12,18,19] for linewidths, spectral shifts and He to Br_2 center of mass average distances at low vibrational levels. Final refinements were carried out by comparing line shapes calculations with experimental results at intermediate vs.

3. Results and discussion

In expansion Eq. (6), a total number of 12 radial functions $\phi_k(R;r)$ were considered with limit values of 1.0 and 18.5 Å for R coordinate and 16 Legendre polinomials for the angular part. For r coordinate 2.0 and 8.5 Å were the adopted limits.

E_{nv} eigenvalues within the Born–Oppenheimer approximation, for high vibrational levels ($v > 42$) are shown in Fig. 1 together with pure diatomic states. Molecules in states (v_0,N) with higher energies than the associated diatomic level, $E_{nv_0} > E_{Br_2}(v_0)$, may suffer dissociation processes keeping the same vibrational number v_0, $\Delta v = 0$. Such ability is not allowed to those states with energies below the diatomic vibrational levels, which necessarily fragmentate losing at least one vibrational quantum. From that figure it can be seen how the $\Delta v = -1$ channel is only clearly open up to $v = 43$ level. This forces the triatomic molecule to dissociate basically via $\Delta v = -2$ channel for $v > 44$ vibrational levels. Such closing phenomenon had already been detected [12] and theoretically reproduced [20].

In addition, two resonances were experimentally observed [12] for $v = 44$, and energies, halfwidth, spectral shifts and line shapes were obtained through close-coupling calculations [20]. As can be seen from Fig. 1, the close similitude between energies of

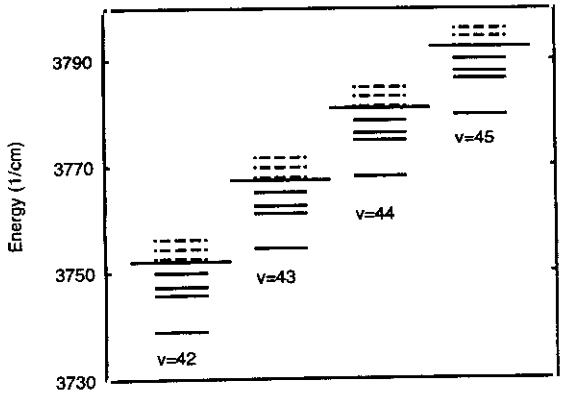


Fig. 1. Energy levels scheme in $He–Br_2$ molecule for high vibrational states ($42 \leq v < 45$). Longer lines correspond to pure isolated diatomic vibrational levels. The shorter lines correspond to Born–Oppenheimer regime energy levels, E_{nv}, with dashed lines indicating energies above diatomic levels and solid lines indicating energies below.

(v = 43, n = 4) and (v = 44, n = 0) states, ($E_{4,43}$ = 3767.879 cm^{-1} and $E_{0,44}$ = 3768.059 cm^{-1}), invite to describe such resonances in v = 44 as the result of a two-levels coupling effect. Within perturbation theory formalism, those levels would be the zero order eigenstates of a non-perturbated Hamiltonian, taken in this case from equation Eq. (10). The coupling term V_{12} comes from radial couplings involving first and second derivatives of φ_n functions with respect to r [15,16,24]. So, the resonance energies can be obtained as the eigenvalues of the matrix:

$$\begin{pmatrix} E_{4,43} & V_{12} \\ V_{12} & E_{0,44} \end{pmatrix},$$

and the wavefunctions associated to them are:

$$\Psi^1(R,\theta,r) = \alpha\varphi_4(R,\theta;r)\chi_{4,43}(r) - \beta\varphi_0(R,\theta;r)\chi_{0,44}(r) \quad (12)$$

$$\Psi^2(R,\theta,r) = \beta\varphi_4(R,\theta;r)\chi_{4,43}(r) + \alpha\varphi_0(R,\theta;r)\chi_{0,44}(r) \quad (13)$$

Calculations of α and β coefficients requires knowing the V_{12} value. It can be exactly obtained through application of Hamiltonian from Eq. (2) to wavefunctions $\chi_0(R,\theta;r)$ $\chi_{0,44}(r)$ and $\chi_4(R,\theta;r)$ $\chi_{4,43}(r)$. The numerical evaluation of such couplings will be exposed in future works. In this paper we use an estimated value taken from our previous close-coupling results for E_1 and E_2 energies. Precisely assuming that the resulting energy for state Ψ^1 is exactly the close-coupling result, E_2, it follows from the eigenvalue equation for the perturbation matrix above:

$$V_{12} = \sqrt{E_{0,44}E_{4,43} + E_1^2 - E_1(E_{0,44} + E_{4,43})} \quad (14)$$

where E_1 = 3767.268 cm^{-1}. Our estimation for V_{12} is then 0.695 cm^{-1} and for α and β coefficients, we finally obtain 0.751 and 0.656. Fig. 2 and Fig. 3 show $\rho_1(r)$ and $\rho_2(r)$ density functions obtained with these values, where $\rho_i(r)$ are defined as:

$$\rho_i(r) = \int\int |\Psi^i(R,\theta,r)|^2 dR\, d(\cos\theta) \quad (15)$$

Such similar values for α and β suggest the strong mixing effect between the zero order levels. In fact, the nodal patterns at long r-distances are far from being those corresponding to pure v vibrational states.

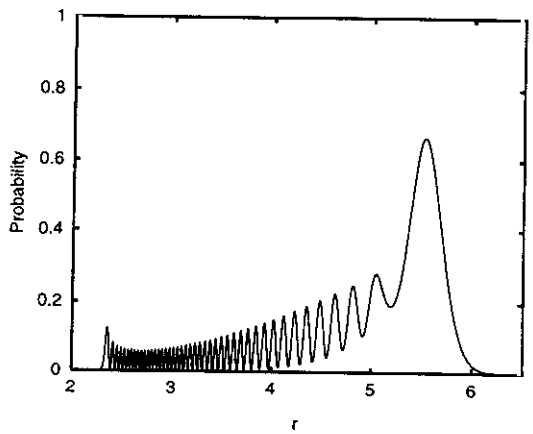


Fig. 2. Probability density for Ψ_1 function. $\rho_1(r)$ can be finally written as $\rho_1(r) = \alpha^2|\chi_{4,43}(r)|^2 + \beta^2|\chi_{0,44}(r)|^2$. Coordinate r expressed in Å.

Nevertheless, the $\rho_1(r)$ function shows some resen blance with a v = 43 radial function (44 maximu peaks) and also the $\rho_2(r)$ function displays the ⁄ maximum peaks behavior of a function associated v = 44 level. The diatomic subunit presents a prol ability density peaked at high r-values, but tl absence of nodes at $r > 5$ Å is a remarkable fact.

4. Concluding remarks

We have carried out preliminary calculatio of zero-order states for X···BC complexes in tl

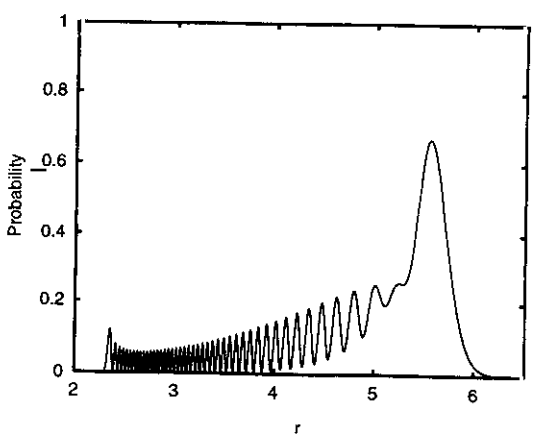


Fig. 3. Probability density for Ψ_2 function. An analogous expressi for $\rho_2(r)$ is: $\rho_2(r) = \beta^2|\chi_{4,43}(r)|^2 + \alpha^2|\chi_{0,44}(r)|^2$, which has the san units for the r coordinate.

r-adiabatic picture, r being the internuclear diatomic BC stretch. Application to the $He^{79}Br_2(B,v)$ cluster for high vibrational v states leads in a very simple way to get the cross-over level at $v = 44$, i.e. the excitation at which the transfer maximum of one vibrational quantum from Br_2 is able to break up the complex. At this point, a two-level model predicts a singular behavior of the diatom perturbed by the presence of the rare gas atom; the highest probability density is located at long r-distances and in addition, nodes are no longer found at this region. The calculation of the proper couplings, in terms of derivatives with respect to r, will be a subject of future works.

Acknowledgements

This work has been partially supported by the DGICYT grant PB95-0071, and the INTAS-93-1809-Ext and Cll*-CT94-0128 grants (European Union).

References

[1] D.H. Levy, Adv. Chem. Phys. 47 (1981) 323. and references therein.
[2] J.I. Cline, B.P. Reid, D.D. Evard, N. Sivakumar, N. Halberstadt, K.C. Janda, J. Chem. Phys. 89 (1988) 3535.
[3] J.M. Skene, J.C. Drobits, M.I. Lester, J. Chem. Phys. 85 (1986) 2329.
[4] J.A. Beswick, J. Jortner, Adv. Chem. Phys. 47 (1981) 363.
[5] G.E. Ewing, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4662.
[6] G. Delgado-Barrio, in: G. Delgado-Barrio (Ed.), Dynamical Processes in Molecular Physics, IOP Publishing, Bristol, 1993.
[7] G. Delgado-Barrio, S. Serna, S. Miret-Artés, O. Roncero, J. Campos-Martínez, P. Villarreal, Laser Chem. 12 (1992) 103. and references therein.
[8] O. Roncero, J.A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. 92 (1990) 3348.
[9] J.A. Beswick, G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. 73 (1980) 3653.
[10] O. Roncero, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, N. Halberstadt, K.C. Janda, J. Chem. Phys. 99 (1993) 1035.
[11] W. Sharfin, P. Kroger, S.C. Wallace, Chem. Phys. Lett. 85 (1982) 81.
[12] D.G. Jahn, S.G. Clement, K.C. Janda, J. Chem. Phys. 101 (1994) 283.
[13] N. Halberstadt, J.A. Beswick, K.C. Janda, J. Chem. Phys. 87 (1987) 3966.
[14] R.D. Levine, J. Chem. Phys. 46 (1967) 331; ibid. 49 (1968) 51.
[15] S.L. Holmgren, M. Waldman, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 67 (1977) 4414.
[16] J. Salgado, P. Villarreal, P. Mareca, G. Delgado-Barrio, Anales de Fisica A79 (1983) 163.
[17] L.J. van de Burgt, J.P. Nicolai, M.C. Heaven, J. Chem. Phys. 81 (1984) 5514.
[18] N. Sivakumar, J.I. Cline, C.R. Bieler, K.C. Janda, Chem. Phys. Lett. 147 (1988) 561.
[19] D.G. Jahn, W.S. Barney, J. Cabalo, S.G. Clement, T.J. Slotterback, K.C. Janda, N. Halberstadt, J. Chem. Phys. 104 (1996) 3501.
[20] T. González-Lezana, M.I. Hernández, G. Delgado-Barrio, A.A. Buchachenko, P. Villarreal, J. Chem. Phys. 105 (17) (1996) 7454.
[21] T. González-Lezana, M.I. Hernández, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, J. Chem. Phys. 106 (1997) 3216.
[22] S.T. Epstein, J. Chem. Phys. 44 (1966) 836.
[23] R.F. Barrow, T.C. Clark, J.A. Coxon, K.K. Yee, J. Mol. Spectrosc. 51 (1974) 428.
[24] B.R. Johnson, W.P. Reinhardt, J. Chem. Phys. 85 (8) (1986) 4538.

R. Prosmiti, J. Tennyson, D. C. Clary (eds.)
Molecular Quantum States at Dissociation
© 1998, CCP6, Daresbury

Predissociation Dynamics of $HeBr_2$ near the $Br_2(B)$ Dissociation Limit

Marta I. Hernández, Tomás González–Lezana,
Gerardo Delgado–Barrio and Pablo Villarreal
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (C.S.I.C.)
Serrano 123, E-28006-Madrid, Spain

I. INTRODUCTION

The X-BC complexes (X= rare gas atom, BC=dihalogen molecule) have become prototypes for the study of molecular energy transfer and intermolecular forces of van der Waals (vdW) systems. The main process in these systems is vibrational predissociation (VP): an initial quasibound state X-BC(v_0) in a electronically excited state, decays to X + BC($v_f < v_0$) by energy transfer from the BC vibrational motion, labelled by v_0, to the vdW modes. Potential energy surfaces (PES) for these molecules can be tested in great detail since, assuming a given PES, accurate dynamical calculations can be performed and compared against detailed measurements (sometimes at a state-to-state level) of spectral shifts, VP rates and product distributions [1].

As experiments can be performed for a range of initial vibrational excitations, v_0, the rare gas-halogen interaction is probed as a function of the interhalogen separation, r. Obviously, more information on vdW forces is achieved if a sufficiently large range of v_0 levels is investigated. It seems particularly interesting to explore the transition from small r (low v_0's), where the the system may be regarded as a closed shell molecule weakly interacting with a rare gas atom, to the case where the average distance between the halogen atoms is so large that one should think of two open shell atoms interacting between them and with the rare gas atom. The predissociation dynamics near dissociation of the dihalogen subunit is possibly ruled by new mechanisms that are worth investigating.

$HeBr_2$ is perhaps the molecule for which the largest range of vibrational levels have been studied in some detail: v_0 = 8–48 (note that the average Br-Br separation varies from 2.8 Å to a value as large as 5.5 Å for the above v_0-range). van de Burgt *et al.* [2] first recorded laser induced fluorescence spectra for v_0 = 11–38. A higher range of vibrational levels (v_0 = 34–48) was studied by Jahn *et al.* [3] using the pump-probe spectroscopic technique. Surprisingly, they found that the trend of increasing spectral (blue) shifts as v_0 increases reverses at v_0 = 40,

indicating that for such high Br_2 vibrational states the vdW bond becomes stronger. Other experiments for the low v_0 region have been carried out by the Janda group [4,5], which have been compared with time independent [4] as well as time dependent [6] calculations.

In this article we review the theoretical work developed by the Madrid group on $HeBr_2$, focusing on the regime where Br_2 is close to the dissociation limit [7–10]. The close coupling method allows the calculation of excitation spectra and product distributions in a very efficient and accurate manner. A stabilisation method has also been applied and has been useful to uncover the details of the intramolecular dynamics. Comparisons with measurements [2–5] will be summarised and the sensitivity of the potential used will be briefly discussed.

II. THEORETICAL APPROACH: CLOSE-COUPLING AND STABILISATION METHODS

The partial cross section for the transition from a rovibrational bound state i of the electronic ground state X of $HeBr_2$ to a final dissociative state He + $Br_2(v_f, j_f)$ (v_f and j_f are the fragment vibrational and rotational levels) of the B electronic state is given by

$$\sigma_{i\to(v_f,j_f)}(E) \propto \omega \sum_{\Omega_f} | \langle \Psi_{fE}(B) \mid \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{e} \mid \Psi_i(X) \rangle |^2, \qquad (1)$$

where ω and $\boldsymbol{e}$ are the frequency and polarisation vector of the incident photon, respectively, $\boldsymbol{\mu}$ is the system dipole moment for the $(X \to B)$ transition, $\Psi_i(X)$ and $\Psi_{fE}(B)$ are bound and dissociative nuclear wave functions with energies E_i and E, respectively, $E = E_i + \hbar\omega$, and $f \equiv (v_f, j_f, \Omega_f)$, where Ω_f is the projection of the fragment angular momentum onto the body fixed axis.

The calculations are performed writing the X and B Hamiltonians in Jacobi coordinates $\boldsymbol{r}$ and $\boldsymbol{R}$, which are the vectors joining the two Br nuclei and the center of mass of Br_2 and the helium nucleus, respectively. The initial wave function $\Psi_i(X)$ is computed using standard variational methods. Two approaches are used for the calculation of the dissociative wave function: the close-coupling [7] and the stabilisation [8] methods.

In the close-coupling method, the B state wavefunction is written as

$$\Psi_{fE}^{JMp_ip_j}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}) = \sum_{v,j,\Omega} \phi_{vj\Omega}^{fE}(R)\, \chi_v(r)\, \Theta_{j\Omega}^{JMp_ip_j}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}}), \qquad (2)$$

where $\{\chi_v(r)\}$ are the vibrational wavefunctions for the isolated $Br_2(B)$ system, $\left\{\Theta_{j\Omega}^{JMp_ip_j}\right\}$ is a free rotor basis set [7,11], where J is the total angular momentum, M and Ω its projections onto the space and body fixed z axes respectively, p_i is the parity under nuclear coordinates inversion, and

p_j is the parity under bromine nuclei exchange. Eq. (2) is introduced into the Schrödinger equation and, after projection onto the basis functions for interhalogen and angular degrees of freedom, a close coupled system for the set of unknown functions $\phi_{vj\Omega}^{fE}(R)$ is obtained [11]. Such system is solved by means of a suitable propagation method [12], and applying standard boundary conditions for outgoing waves [11]. The quadrature involved in Eq. (2) is carried out by accumulation at the same time that the propagation is performed [13], so the continuum wave functions $\phi_{vj\Omega}^{fE}(R)$ are not explicitly obtained.

In the stabilisation method, the dissociative wave function is expanded in a set of square–integrable basis functions (as it were a bound state wave function)

$$\Phi_m^{JMp_ip_j}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}; \alpha) = \sum_{vkj\Omega} b_{vkj\Omega}^m(\alpha)\, \varphi_k(R;\alpha)\, \chi_v(r)\, \Theta_{j\Omega}^{JMp_ip_j}(\hat{\boldsymbol{r}}, \hat{\boldsymbol{R}}), \qquad (3)$$

where $\{\varphi_k(R;\alpha)\}$ constitute an orthonormal basis set depending on the parameter α. We used discrete variable representation functions obtained from diagonalisation of the R–coordinate operator in a primitive harmonic oscillator basis set. Dependence on the α parameter comes in the frequency parameter of the harmonic oscillator functions: $\omega = \sqrt{\alpha}\,\omega_0$, where ω_0 is a reference frequency. Varying α, the basis set functions span shorter or larger regions in the R-coordinate space. Following the approach of Mandelshtam *et al.* [14,15], the Hamiltonian is diagonalised for a large range of α values, obtaining a set of eigenvalues, E_m, and eigenfunctions, $\Phi_m^{JMp_ip_j}$, for each α. The total cross section is obtained by averaging the discrete form of the total cross section over α. The result is

$$< \sigma_i(E) > \approx (\Delta\alpha)^{-1} \sum_m \left|\frac{dE_m}{d\alpha}\right|^{-1}_{\alpha_m^*} | \langle \Phi_m(\alpha_m^*) \mid \boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{e} \mid \Psi_i(X) \rangle |^2, \qquad (4)$$

where α_m^* is the value where the $E_m(\alpha)$ curve intersects the constant line E.

Quasibound states can be distinguished by their stable behaviour, i.e., very small derivative $dE_m/d\alpha$ and, if the overlap involved in Eq. (4) is not too small, they cause a "bump" in the photofragmentation cross section. Then, such resonances can be studied by inspection of nodal patterns of the corresponding wave functions. This analysis contributes to the understanding of the underlying dynamics in the fragmentation process.

III. SUMMARY OF RESULTS

The potential energy surface used in our work is constructed as a sum of pairwise Br-Br and Br-He interactions. Morse parameters for the Br-He interaction were fitted [7] to reproduce, at low v_0 levels, experimental

spectral shifts, lifetimes, and averaged structures [2,4]. Performance of this PES in the more intriguing region of high Br_2 vibrational levels is thus tested by comparing the results of the calculations with the available data.

One phenomenon successfully reproduced by calculations at high v_0 levels is the closing of the $\Delta v = -1$ channel for $v_0 \geq 44$. Due to the anharmonicity of the Br-Br stretching vibration the energy of one quantum of vibrational energy is no longer sufficient to dissociate the He atom from the Br_2 core, so that $v_f \leq v_0 - 2$ for $v_0 \geq 44$. It is thus interesting to investigate the dynamical behaviour below and above the closing of the one quantum channel. For $v_0 < 41$, we have found that the cross section profiles are well described by Lorentzian functions, indicating that the VP resonances are isolated. For $v_0 > 41$ such profiles become more and more structured. For example, the photofragmentation spectrum for the transition to $HeBr_2(B, v_0 = 45, J = 0)$ exhibits two maximum peaks of the same magnitude. This, together with the analysis of the product rotational distributions, which become quite structured near $v_0 = 44$, suggest the onset of important energy redistribution effects prior to dissociation.

Such intramolecular energy transfer mechanisms were more deeply investigated by means of stabilisation calculations for the $v_0 = 45$ level [8]. By inspection of the wavefunctions contributing most to the photofragmentation cross section, it is found that the intramolecular dynamics proceeds via coupling of the $HeBr_2(B, v_0 = 45)$ vdW ground state with a bending excited state belonging to the $v_0 - 1$ manifold; this intermediate state eventually couples with the dissociative continuum. This is, however, a too simplistic description of the dynamics, for there are also non negligible couplings with bound and continuum states of $v_0 - 1$ and $v_0 - 2$ and, additionally, such states also carry oscillator strength in the transition from the ground electronic state. Indeed, it is concluded that the vibrational excitation of the Br_2 subunit is no longer a good quantum number: as Br_2 and He-Br_2 vibrational frequencies become closer, the halogen subsystem does not retain its identity. New zero-order pictures (other than a diabatic separation of the faster halogen motion) should be devised to describe the intramolecular dynamics in this regime. An adiabatic approach could be an interesting alternative: the Hamiltonian matrix for degrees of freedom other than the interhalogen distance, r, is diagonalised for a range of r values and the resulting r-dependent eigenvalues act as perturbations of the free Br_2 interaction. A preliminary study has shown that this approach provides better zero-order quasibound state energies [9].

The prediction of important intramolecular vibrational redistribution (IVR) processes occurring in $HeBr_2(B, v_0 > 41)$ should be tested against experimental measurements. With that aim, a combined experimental and

theoretical study of the rotational product distributions for $v_0 = 41$–48 levels has been carried out very recently [10]. A remarkable agreement between data and calculations was found for most vibrational levels. Very interestingly, a qualitative change in the shape of the rotational distributions has been found when IVR becomes dominant ($v_0 > 44$). This result places $HeBr_2$ as the second triatomic rare gas-halogen vdW molecule for which IVR has been shown to be important (the first one is $ArCl_2$ [16]).

One important conclusion of these studies is that the very simple potential model used successfully reproduces most of the experimental data in the whole range of vibrational excitations $v_0 = 8$–48 (average structures, spectral shifts, linewidths, product rotational distributions). In addition, we have found good agreement with data for the vibrational energy transfer in the He + $Br_2(B)$ collision [17]. However, some measurements for high vibrational levels are not satisfactorily simulated by the theory: the product distributions right at the closing of the $\Delta v = -1$ channel ($v_0 = 43, 44$) (which are very sensitive to the potential), and more importantly, the large increase in the vdW dissociation energy when $v_0 > 40$. Therefore, the present potential should be regarded as a good reference for further improvements in the PES in the region of very large interhalogen separations. In this context, application of the Diatomics in Molecules (DIM) approach, that explicitly extends to the proper He-Br potential for large Br-Br separations, can be very useful and insightful [18]. We can expect that progress in this direction together with new detailed measurements will eventually lead to a complete determination of the potential energy surface.

ACKNOWLEDGMENTS

Some parts of this project have been developed in collaboration with A. A. Buchachenko from Moscow State University, Russia and A. Rohrbacher, T. Ruchti, K. C. Janda from University of California at Irvine, USA.

---

[1] See, for example, K. C. Janda and C. R. Bieler, in *Atomic and Molecular Clusters*, edited by E. R. Berstein, p.455 (Elsevier, Amsterdam, 1990).
[2] L. J. van de Burgt, J. P. Nicolai, M. C. Heaven, J. Chem. Phys. **81**, 5514 (1984).
[3] D. G. Jahn, S. G. Clement, K. C. Janda, J. Chem. Phys. **101**, 283 (1994).
[4] D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, T. J. Slotterback, K. C. Janda, N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **104**, 3501 (1996).
[5] N. Sivakumar, J. I. Cline, C. R. Bieler, K. C. Janda, Chem. Phys. Lett. **147**, 561 (1988).
[6] P. J. Krause and D. C. Clary, Chem. Phys. Lett, **271**, 171 (1997).
[7] T. González–Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado–Barrio, A. A. Buchachenko and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **105**, 7454 (1996).

[8] T. González–Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado–Barrio and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **106**, 3216 (1997).
[9] T. González–Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado–Barrio and P. Villarreal, J. Mol. Struct. (Theochem), in press (1998).
[10] A. Rohrbacher, T. Ruchti, K. C. Janda, A. A. Buchachenko, M. I. Hernández, T. González–Lezana, Pablo Villarreal and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. (to be submitted).
[11] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal and G. Delgado–Barrio, J. Chem. Phys. **92**, 3348 (1990).
[12] L. Fox, *The Numerical Solution of Two–Point Boundary Value Problems in Ordinary Differential equations* (Clarendon P, 1957).
[13] O. Roncero, private communication.
[14] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri and H. S. Taylor, Phys. Rev. Lett. **70**, 1932 (1993).
[15] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri and H. S. Taylor, Phys. Rev. A **48**, 818 (1993).
[16] D. D. Evard, C. R. Bieler, J. I. Cline, N. Sivakumar and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 2829 (1988).
[17] A. A. Buchachenko, T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal and N.F. Stepanov, Chem. Phys. Lett. **269**, 448 (1997).
[18] A.A. Buchachenko and N.F. Stepanov, J. Chem. Phys. **106** 10134 (1997).

A combined experimental-theoretical study of the vibrational predissociation and product rotational distributions for high vibrational levels of $He^{79}Br_2$

Andreas Rohrbacher,[a] Thomas Ruchti, and Kenneth C. Janda
Department of Chemistry and Institute for Surface and Interface Science, University of California, Irvine, California 92697-2025

Alexei A. Buchachenko
Laboratory of Molecular Structure and Quantum Mechanics, Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow 119899, Russia

Marta I. Hernández, Tomás González-Lezana, Pablo Villarreal, and G. Delgado-Barrio
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (C.S.I.C.), Serrano 123, E-28006-Madrid, Spain

(Received 10 August 1998; accepted 30 September 1998)

Pump-probe spectra of $HeBr_2$ in vibrational states $v'=10$ and 39 through 48 of the B electronic state are reported and the fragment rotational distributions from vibrational predissociation of the cluster are extracted from the measured $E(0_g^+)\leftarrow B(^3\Pi_{0u}^+)$ spectra of Br_2. The experimental results are compared to theoretical calculations on the $B\leftarrow X$ spectra using atom-atom model potentials and performing a thermal average over transitions that contribute to the net excitation. Very good agreement between experiment and theory is obtained, except in the region of $v'=44$, where the $\Delta v=-1$ channel closes, and in the region of $v'=48$ where the $\Delta v=-2$ channel closes. For $v'=43$, and $v'=44$, the agreement is less satisfactory because the dynamics are extremely sensitive to details of the potential energy surface due to threshold effects associated with the $\Delta v=-1$ channel closing. Similar sensitivity to the potential due to the $\Delta v=-2$ channel closing impairs the agreement between experiment and theory for $v'=48$. Below $v'=43$, the rotational distributions for $\Delta v=-1$ and $\Delta v=-2$ are quite similar. Above $v'=43$ the peaks of the rotational distributions for $\Delta v=-2$ move to higher values of j. These results are compatible with the theoretical conclusion that dissociation shifts from a direct mechanism to one involving intramolecular vibrational distribution in the region of the closing of the $\Delta v=-1$ channel. Although the simple additive potential model used in this work succeeds in reproducing most of the experimental data for this system, further improvements in the potential energy surface will be required to achieve precise agreement between experiment and theory for large Br-Br separations. © *1999 American Institute of Physics.* [S0021-9606(99)03801-5]

I. INTRODUCTION

Rare gas-halogen van der Waals (vdW) molecules are prototype systems for the study of vibrational predissociation (VP), intramolecular vibrational redistribution (IVR) and intermolecular forces. Progress in this field has been a consequence of a fruitful interplay between high resolution experiments and accurate theory and calculations.[1] In particular, two issues have received considerable attention over the past several years. First, the ground state potential energy surfaces have been found to be much more "interesting" than previously assumed, with separate wells for linear and perpendicular (or T-shaped) isomers.[2] Second, the effects of the intermediate state IVR coupling in the dissociation dynamics has proved to be more difficult to understand than might have been expected for a seemingly simple triatomic molecule.[3–11]

In this paper we focus our attention on the latter issue; whether IVR plays an important role in the dissociation dynamics of high vibrational levels of the $HeBr_2$ molecule. $HeBr_2$ was first observed by van de Burgt *et al.*[12] who recorded laser induced fluorescence spectra at high resolution. The authors were also able to determine vibrational predissociation lifetimes from linewidth measurements. A more detailed investigation of the dynamics of $HeBr_2$ was undertaken by Jahn *et al.*[13] in 1994. Using the pump-probe spectroscopy technique, B state vibrational levels v' (quantum number for the Br_2 stretching vibration within the complex) of 34 to 48 were examined: blue shift trends were presented and VP linewidth data were analyzed in terms of "momentum gap" [14] and "energy gap" [15] models. They found that the $\Delta v=-1$ channel for VP (transfer of one Br_2 vibrational quantum to the vdW modes and breakup of the complex) is closed for levels $v'=44$ and higher. From these data the $HeBr_2$ binding energies in both X and B states could be determined. One particularly interesting result is that the van der Waals bond energy decreases with increasing v' until $v'=40$, but then the trend reverses. This indicates a qualitative change in the nature of the interaction between the He and the Br_2 as the Br_2 subunit approaches dissociation. Data

[a]Present address: Metrolaser Inc., Irvine, California 92614.

 © 1999 American Institute of Physics

(blue shifts, average geometries and linewidths) for lower levels ($v'=8,10,12,16,20$) were obtained by the same group a year later using high resolution spectroscopy.[16] Sivakumar *et al.*[17] reported unresolved distributions which were sufficient to determine the partitioning of energy between rotational and translational degrees of freedom. They found that the dissociation is mainly a $V \rightarrow T$ process with little excitation of the rotational motion of the Br_2 product fragment. The present work extends previous studies by reporting detailed product rotational distributions for the vibrational predissociation of $He^{79}Br_2(B,v'=10,39-48)$. These data are quite sensitive to the details of the potential and of the fragmentation dynamics.

Given the difficulty of calculating accurate *ab initio* potential energy surfaces (PES) for these many-electron clusters near the dissociation limit, quantum dynamics calculations are very useful for testing empirical or semiempirical PES against experimental data. In the $HeBr_2$ case, Jahn *et al.*[16] tested two different anisotropic potentials for the ground electronic state and proposed an atom-atom form for the B state. They obtained good agreement with measured blue shifts and predissociation lifetimes for $v'=8,10,12,16,20$. The main band of the excitation spectra is accurately reproduced, but the simple B state potential does not give a completely satisfactory fit to a secondary band involving excitation to an excited bending state. Recently, González-Lezana *et al.*[18] used simple atom-atom Morse potentials (for both electronic states) in accurate quantum mechanical calculations which gave excellent agreement with most of the data[12,13,16] for $v'=8-38$. Krause and Clary[19] used the same PES in a wave packet study on the vibrational predissociation for $v'=8$, 10, and 12 and obtained good agreement with earlier time-independent and experimental results. In addition, Buchachenko *et al.* showed that the pairwise PES provides good agreement with the experimental data on the vibrational energy transfer in the $He+Br_2$ collisions.[20] Vibrational levels higher than 38 were also studied by González-Lezana *et al.*[18,21] One of the main results for this regime is that the closing of the $\Delta v=-1$ channel at $v'=44$ and the binding energy were in perfect agreement with experiment. The predicted linewidths and blueshifts for $v'>38$, however, showed less agreement with experiment. For these high v' levels the calculated linewidths and blueshifts show complicated oscillatory patterns, but the experimental observation of decreasing spectral shifts for $v'>40$ is not found in the simulations. Thus the B state PES for large interhalogen distances requires further refinement. The authors of the experimental work[13] suggested that for these large Br-Br distances, the $HeBr_2$ potential should gradually convert to a sum over the He-Br atom-atom potentials. The diatomics-in-molecules (DIM) theory applied to the rare gas-halogen systems should be very useful in this context.[22–24] In the present work, however, we continue to use the PES of Ref. 18 in the dynamics calculations in order to test its performance for predicting product rotational distributions. The present analysis will help to isolate effects due to the potential from the details of the dynamics.

Another of the main goals here is to test the conclusion of González-Lezana *et al.*[18,21] that IVR is important in the $HeBr_2$ fragmentation process for levels near the closing of the $\Delta v=-1$ channel. In particular, the predicted product state distributions will be compared to the data. In the IVR mechanism, the initially prepared state couples with an intermediate state (vibrationally excited in the vdW modes) which then couples with the dissociative continuum. That IVR can occur for such small complexes was first shown by Evard *et al.*[3] in their experiments on $ArCl_2$. The authors obtained highly structured rotational distributions in the $\Delta v=-2$ regime (where at least a two quantum transfer is needed to break up the complex), which were strongly dependent on the initially excited vibrational level. They attributed the result to the influence of intermediate (doorway) states in a sequential fragmentation dynamics. The model was refined in subsequent works,[4–8] where calculations have demonstrated that the $\Delta v=-2$ regime of $ArCl_2$ corresponds to a sparse limit of IVR ($\rho V \ll 1$, where ρ is the density of states and V is the coupling). IVR in ArI_2 (where more complications arise due to competition with electronic predissociation) has also been studied in detail.[9–11] Another manifestation of a sparse IVR is an erratic dependence of lifetimes and spectral shifts on v' due to the different interactions between the initially prepared state and the intermediate(s) state(s) as v varies.[25–27] In $HeBr_2$, calculated spectral shifts and resonance widths for $v'=40-46$ showed such behavior. Also, for $v'>40$ the cross section line shapes are not Lorentzian and, as v' increases, several peaks appear in the simulated cross sections.[18] Later, González-Lezana *et al.*[21] showed that the $HeBr_2$ states near the dissociation limit are so strongly coupled that the quantum number, v' (for the Br_2 bond stretching) is no longer a good quantum number. They also found[18] that the $\Delta v=-2$ rotational distributions, which are smooth for low v' levels, become more structured for $v'>40$. The product rotational distribution predicted for $HeBr_2$ are not as highly structured as those of $ArCl_2$. This is probably due to the fact that the intermediate states in $HeBr_2$ involve less bending excitation than those of $ArCl_2$. Also, departure of the lighter He atom yields less rotational excitation than it does for Ar. It is therefore interesting to compare the manifestation of IVR in these two vdW systems.

Vibrational predissociation of $HeBr_2(B,v'>8)$ is fast enough that the linewidths of adjacent rotational transitions in the excitation spectra overlap. Thus, as noted previously,[18] for a realistic comparison between experiment and theory it is necessary to compute cross sections for different state selected transitions and thermally average them. This is done in the present work and, indeed, it is found that the thermally averaged rotational distributions compare much better with the measured ones than those corresponding to any one particular transition.

This paper is organized as follows: Sec. II describes the experimental setup and the pump-probe scheme. Section III presents a brief account of the theory used in the calculations. Results are reported in Sec. IV, which are discussed in Sec. V. Finally, Sec. VI concludes the paper with a summary and suggestions for future work.

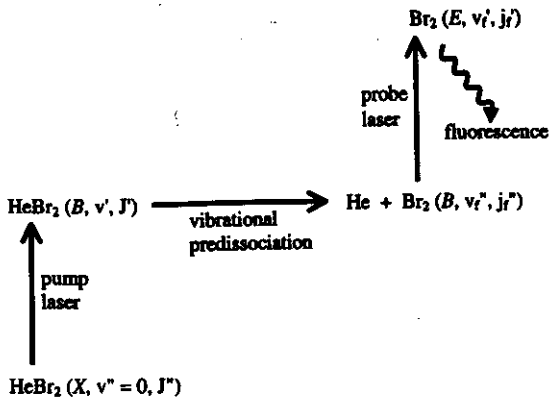


FIG. 1. Laser pump-probe scheme for preparation of quasibound levels of $HeBr_2$ (B,v',J') and measurement of the vibrational and rotational state distributions of the Br_2 (B,$v'-n$,j') vibrational predissociation fragment.

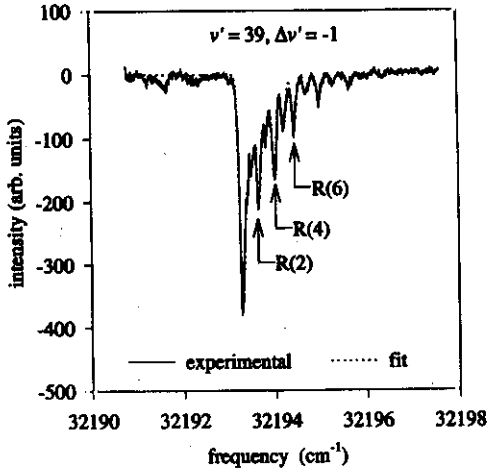


FIG. 3. Probe spectrum obtained by tuning the pump laser to the peak of the $HeBr_2$ $B(v'=39)\leftarrow X(v''=0)$, transition and scanning the probe laser across the Br_2 $E(v_f')\leftarrow B(v_f'')$, transition.

II. EXPERIMENTAL AND DATA ANALYSIS

The pump-probe scheme used in this study was previously discussed in detail[13] and is summarized in Fig. 1. Briefly, the pump laser excites the $HeBr_2$ molecule from the X state ($v''=0$) to the B state ($v'=10,39-48$). Next the Br_2 stretching vibration couples with the van der Waals modes which leads to dissociation of the cluster (vibrational predissociation). Below $v'=44$ the dissociation can occur by transferring one or more vibrational quanta from the strong bond to the van der Waals modes. The $\Delta v=-1$ channel is closed for $v'\geqslant 44$. For these vibrational levels, two (or more) vibrational quanta have to be transferred to dissociate the van der Waals bond. The state distribution for the dissociation product Br_2 (B state, $v_f''=v'-1$ or $v'-2$) is measured with the probe laser by recording further excitation to the E state, from where fluorescence is detected. (Note that we use v'', v' and v_f'' to indicate the Br-Br stretching quantum number in the $HeBr_2$ X state, B state, and the product Br_2 B state, respectively. Also, J'' and J' will be reserved for the total angular momentum of $HeBr_2$, while j_f'' is used for the rotational angular momentum of the Br_2 products.)

Figure 2 shows the experimental set-up. The $HeBr_2$ van der Waals molecules were produced in a free jet chamber equipped with a pulsed solenoid nozzle (nozzle diameter 200 μm). High purity helium (350 psi pressure) was passed over liquid bromine in a stainless steel trap. The gas mixture was expanded into the vacuum chamber pumped by a 10000 ℓ/s diffusion pump backed by a roots blower and mechanical pump. These conditions result in a rotational temperature of about 1.5 K. Two excimer pumped dye lasers were used: one (the pump laser) was operated with Coumarin 503 laser dye to obtain 510 nm radiation, with a bandwidth of about 0.4 cm^{-1}, to excite the $HeBr_2$ $B(v')\leftarrow X(v'')$ transitions. The second dye laser (the probe laser) was pumped by the same excimer laser as the pump laser, after an optical delay of about 10 ns. Kiton Red was chosen as laser dye to obtain radiation near 620 nm. This light was frequency doubled, using a phase-matched KDP crystal, to excite the Br_2 $E(v_f')\leftarrow B(v_f'')$ transitions. An UV filter (Schott UG-5) was used to reject the undoubled probe-laser light. An angle tuned intracavity étalon in the probe laser narrowed the probe-laser bandwidth to 0.04 cm^{-1}. The two laser beams were combined with a dichroic mirror and focused into the molecular jet. Fluorescence from the E state was collected by a photomultiplier tube (EMI 9659) equipped with a quartz lens and a Corning 7-54 filter to reject scattered light and B state fluorescence. The spectra were recorded and stored by sampling the output of the photomultiplier tube with a gated boxcar integrator interfaced with a personal computer.

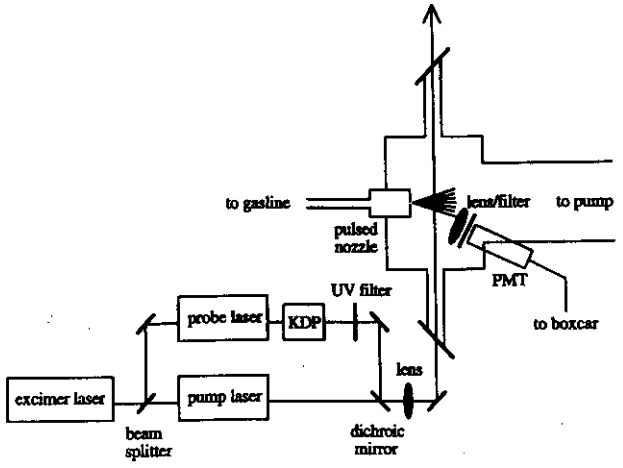


FIG. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

The probe laser spectrum was converted to rotational distributions by fitting the spectrum with the rotational constants for the B (Ref. 28) and E (Ref. 29) electronic states and taking populations of the lower state and the Doppler linewidth as parameters. A more detailed description of the fitting process is given elsewhere.[30] The calculation of the line intensities included the appropriate Hönl-London factors[31] and a statistical weight factor of 5/3 to account for the nuclear spin of ^{79}Br ($I=3/2$). The intensities of the even and odd j_f'' rotational lines were normalized separately to 100%. An example of such a fit is shown in Fig. 3. Due to small rotational constants, the spectrum is still congested even though an intracavity étalon was employed. As illus-

trated in Fig. 3, the P branch forms an unresolved bandhead, but the R branch is mostly resolved and allows for a reliable extraction of product populations. Incomplete resolution is one of two main sources of uncertainty in the analysis. The other source of uncertainty is due to variations in the states being excited due to overlapping excitation transitions. To estimate the error bars due to these two effects, each spectrum was recorded and analyzed between 3 and 6 times. Subsequent figures showing the distributions include error bars that indicate the standard deviations of the mean for the several measurements.

III. QUANTUM-MECHANICAL CALCULATIONS

In this section, the basic equations for the three dimensional quantum-mechanical calculations are reviewed. More details on this theory are given elsewhere.[18,32] The aim is the calculation of partial cross sections for

$$\mathrm{HeBr_2}(X,v''=0)\xrightarrow{t}\mathrm{He}+\mathrm{Br_2}(B,v_f'',j_f''),$$

where t stands for the radiatively allowed $HeBr_2$ $B(v')\leftarrow X(v'')$ transitions. In the following, t_i and t_f will be used to denote the initial and final states, respectively, of the excitation transitions and v_f'' and j_f'' are the vibrational and rotational quantum numbers of the diatomic fragment. The partial cross section is given by

$$\sigma^{t}_{v_f''j_f''}(\omega)\propto\omega|\langle\Psi^{t_f}_{E}(B)|\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e}|\Psi^{t_i}(X)\rangle|^2, \tag{3.1}$$

where ω and $\mathbf{e}$ are the angular frequency and the polarization vector of the incident photon, $\boldsymbol{\mu}$ is the transition dipole moment for the electronic transition being considered, $\Psi^{t_i}(X)$ and $\Psi^{t_f}_{E}(B)$ are bound and dissociative nuclear wave functions with energies E_{t_i} and E, respectively, and $E=E_{t_i}+\hbar\omega$. The wave functions are eigenstates of the Hamiltonian [for ground ($\epsilon=X$) and excited ($\epsilon=B$) electronic states, respectively]:

$$H^{\epsilon}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2}+\frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2}+V^{\epsilon}_{\mathrm{Br_2}}(r)+W^{\epsilon}_{\mathrm{HeBr_2}}(r,R,\theta), \tag{3.2}$$

written in Jacobi coordinates: $\mathbf{r}$ is the vector joining the two Br nuclei, $\mathbf{R}$ is the vector from the center of mass of Br_2 to the helium nucleus, and θ is the angle between $\mathbf{r}$ and $\mathbf{R}$. The reduced masses of Br_2 and $HeBr_2$ are μ and m, while $\mathbf{l}$ and $\mathbf{j}$ are angular momenta associated with the vectors $\mathbf{R}$ and $\mathbf{r}$, respectively. Finally, $V^{\epsilon}_{\mathrm{Br_2}}$ and $W^{\epsilon}_{\mathrm{HeBr_2}}$ are the intramolecular and vdW intermolecular interaction potentials. In a previous publication,[18] a PES constructed as a sum of pairwise Br-Br and He-Br interactions was proposed and tested against a wealth of experimental measurements. In this work, we use the same PES where all the atom-atom interactions are given by Morse functions, except for Br-Br interaction in the excited electronic state which is described by a RKR potential from Ref. 28. Potential parameters are presented in Table I.

The initial and final wave functions are expanded as follows:

TABLE I. Morse parameters of the $HeBr_2$ X and B state potential energy surfaces, built as a sum of atom-atom interactions.

		$D(\mathrm{cm}^{-1})$	$\alpha(\mathrm{Å}^{-1})$	$\rho_e(\mathrm{Å})$
Br-Br	X	24557.674	1.588	2.281
	B	RKR potential (Ref. 28)		
He-Br	X	19.62	1.55	3.81
	B	17.00	1.55	3.92

$$\Psi^{t_i}(X)\equiv\Psi_i^{J''M''p_i''p_j''}(\mathbf{R},\mathbf{r};X)=\sum_{v''j''\Omega''}\phi^{i}_{v''j''\Omega''}(R)\chi^{X}_{v''}(r)\Theta^{J''M''p_i''p_j''}_{j''\Omega''}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{3.3}$$

$$\Psi^{t_f}_{E}(B)\equiv\Psi^{J'M'p_i'p_j'}_{v_f''j_f''\Omega_f''E}(\mathbf{R},\mathbf{r};B)=\sum_{v'j'\Omega'}\phi^{v_f''j_f''\Omega_f''E}_{v'j'\Omega'}(R)\chi^{B}_{v'}(r)\Theta^{J'M'p_i'p_j'}_{j'\Omega'}(\hat{\mathbf{r}},\hat{\mathbf{R}}), \tag{3.4}$$

where χ's are eigenfunctions of the effective Hamiltonian $-(\hbar^2/2\mu)(\partial^2/\partial r^2)+V^{\epsilon}_{Br_2}(r)$. On the other hand, $\{\Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}\}$ is a free rotor basis set,[18,32] where J is the total angular momentum, M and Ω its projections onto the space and body fixed z axes, respectively, p_i is the parity under inversion of the nuclear coordinates, and p_j is the parity under bromine nuclei exchange ($p_j=+1$ or -1 when the rotational quantum number j is even or odd, respectively).

Several considerations are made in the cross section calculations. First, the electric field is defined to lie along the space-fixed z axis and a random distribution of molecular orientations is assumed. In addition, the transition dipole moment lies along the Br_2 axis and it is assumed that its magnitude is independent of the internuclear distance, r. In this way, the partial cross section is written as[30,32]

$$\sigma^{t}_{v_f''j_f''}(\omega)\propto\omega(2J'+1)(2J''+1)\times\sum_{\Omega_f''}\left|\sum_{v''j''\Omega''}\sum_{v'j'\Omega'}\langle\phi^{v_f''j_f''\Omega_f''E}_{v'j'\Omega'}|\phi^{i}_{v''j''\Omega''}\rangle\langle\chi^{B}_{v'}|\chi^{X}_{v''}\rangle\times(2j'+1)^{1/2}(2j''+1)^{1/2}(1+|\delta_{\Omega'0}-\delta_{\Omega''0}|)^{1/2}\times\begin{pmatrix}j' & 1 & j''\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\sum_{s}\begin{pmatrix}j' & 1 & j''\\ -\Omega' & s & \Omega''\end{pmatrix}\times\begin{pmatrix}J' & 1 & J''\\ -\Omega' & s & \Omega''\end{pmatrix}\right|^2. \tag{3.5}$$

Note that, in obtaining Eq. (3.5), we have carried out a sum over transitions between all M'' and M' states, as well as over the quantum number Ω_f'' (the projection of the fragment angular momentum onto the body fixed z axis). On the other hand, the selection rules for the transitions studied here are: $\Delta p_i=-1$, $\Delta p_j=-1$ and $\Delta J=0,\pm1$ (with $J''=0\rightarrow J'=0$ forbidden).

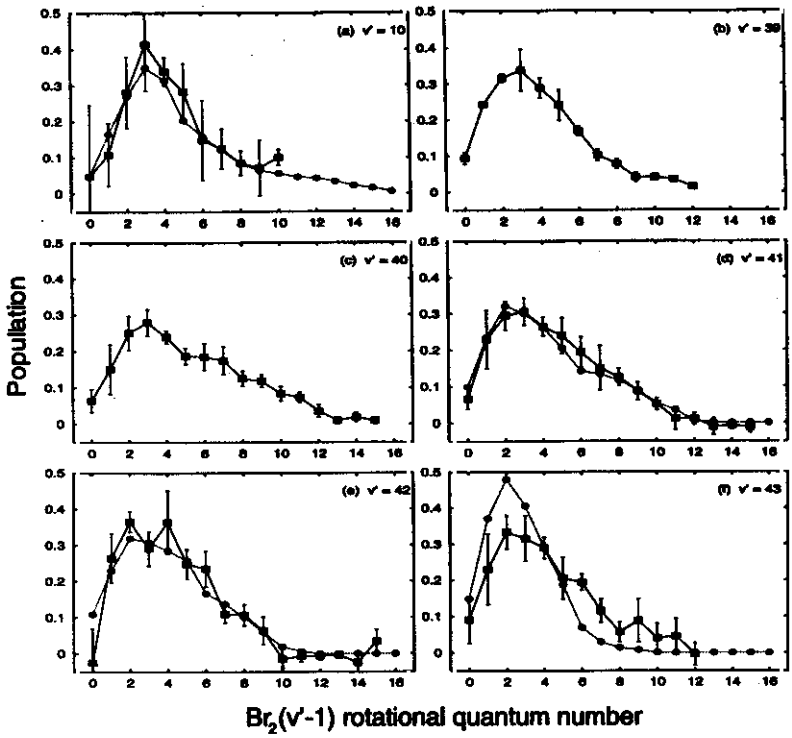


FIG. 4. Br_2 rotational product distributions for $HeBr_2$ vibrational predissociation via the $\Delta v=-1$ channel for initial ($HeBr_2$) Br_2 stretching vibrational quantum numbers $v'=10,39-43$. Experimental distributions are given by open squares connected by solid lines. The error bars are the standard deviation of the mean for several (3–6) measurements. Theoretical distributions are given by full circles joined by dotted lines. The even and odd j_f'' populations are normalized separately to 100%. See text for more details.

The line shape for producing fragments in vibrational state v_f'' is

$$\sigma^t_{v_f''}(\omega)=\sum_{j_f''}\sigma^t_{v_f''j_f''}(\omega), \tag{3.6}$$

and the product rotational distribution within vibrational manifold v_f''

$$\mathcal{P}^t_{j_f''v_f''}(\omega)=\frac{\sigma^t_{v_f''j_f''}(\omega)}{\sigma^t_{v_f''}(\omega)}. \tag{3.7}$$

The above expressions are suitable for comparison with experiments where the laser and/or natural linewidth is smaller than the separation between transition peaks. When this is not the case, a given photon frequency ω may produce several excited states by means of different transitions, and the calculation of an "initial-state averaged" cross section becomes necessary.[33,34] Considering that the population of the $HeBr_2(X,v''=0)$ rotational states is governed by a Boltzmann distribution, the thermally averaged line shape can be written as

$$\sigma_{v_f''}(\omega)=\sum_t \sigma^t_{v_f''}(\omega)g_{t_i}e^{-E_{t_i}/kT}, \tag{3.8}$$

where T is the rotational temperature of the molecular beam, k is the Boltzmann constant, E_{t_i} is the $HeBr_2(X,v''=0)$ energy level referred to the ground rotational state (i.e., $E_{t_i}=0$ for $J''=0$) and g_{t_i} is a statistical weight factor accounting for the nuclear spin of $^{79}Br(I=3/2)$: $g_{t_i}=5/8$ or $3/8$ for $p_j''=-1$ or $+1$, respectively. Analogously, the thermally averaged rotational product distribution is given by:

$$\mathcal{P}_{j_f''v_f''}(\omega)=\frac{1}{\sigma_{v_f''}(\omega)}\sum_t \sigma^t_{v_f''j_f''}(\omega)g_{t_i}e^{-E_{t_i}/kT}. \tag{3.9}$$

The calculation of the bound and dissociative wave functions has been carried out using methods detailed in Ref. 18. The vibrational and rotational channels included in Eqs. (3.3) and (3.4) and the rest of the computational parameters, which were selected after a careful convergence analysis, are those reported in Ref. 18.

IV. RESULTS

Figure 3 shows the probe spectrum of the $Br_2E(v_f'=13)\leftarrow B(v_f''=38)$ transition, which was obtained by setting the pump laser to the maximum of the $HeBr_2$ $B(v'=39)\leftarrow X(v''=0)$ transition. The dotted line is the fitted spectrum calculated as described above. For high vibrational levels, the spectrum of Br_2 becomes quite congested due to the three isotopomers of the molecule. The band shown in Fig. 3 is in a relatively "clean" portion of the spectrum. However, some structured signal can be observed to the red side of the band head. Similar congestion precluded the extraction of product state distributions for $v'=46$ and 47. The rotational state distributions obtained from the fits are shown in Figs. 4 and 5 using open square symbols.

As mentioned above, rotational congestion and significant homogeneous broadening requires that the calculated rotational distributions be thermally averaged over a rather large set of excitation transitions since the distributions from individual states can be quite different from each other. The procedure of the averaging is as follows. First, a set of transitions for the averaging was selected with the aid of a rigid rotor model. Taking the $HeBr_2$ to be a T-shaped rigid mol-

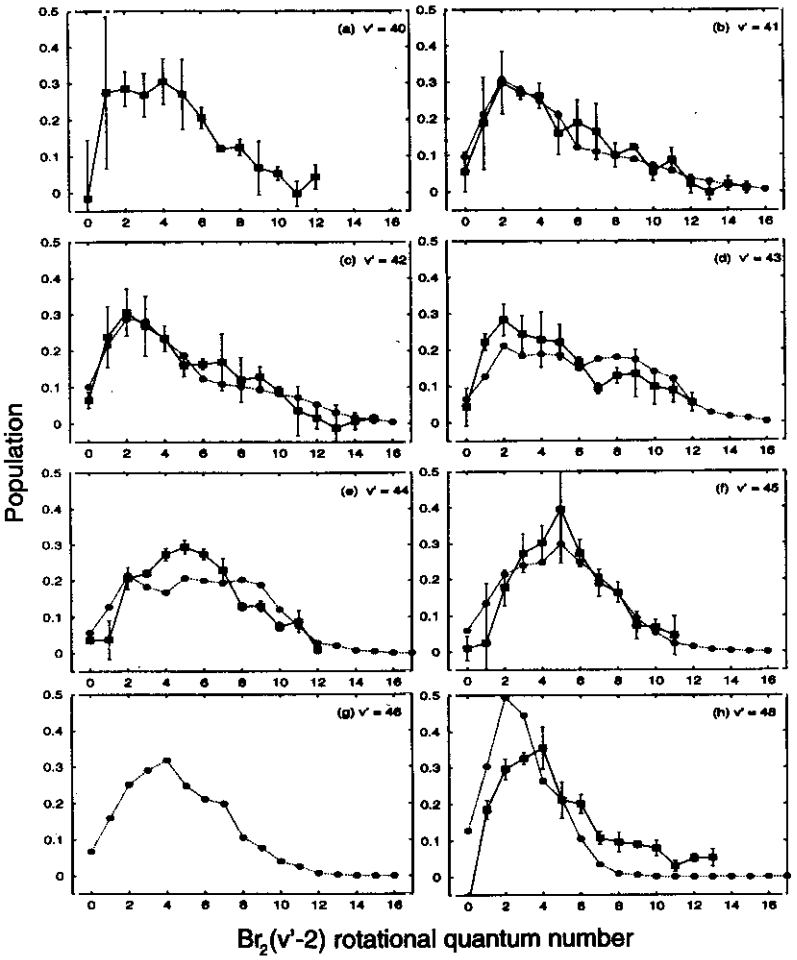


FIG. 5. Br_2 rotational product distributions for $HeBr_2$ vibrational predissociation via the $\Delta v=-2$ channel for initial ($HeBr_2$) Br_2 stretching vibrational quantum numbers $v'=40$–46 and 48. The symbols are defined as in Fig. 4.

ecule, transition frequencies and line strengths for asymmetric top transitions were computed for a given rotational temperature, using a Boltzmann distribution for the population of the initial states. All transitions above a threshold intensity in the simulated spectrum are included in the average. For $v'=10$, there is remarkable agreement between the line positions and intensities of the rigid-rotor model and those obtained by rigorous cross section calculations. For the $v' \geqslant 38$ region, where the line shapes of each transition exhibit complicated structures, the rigid rotor model obviously fails. Still, we have found that the model qualitatively predicts the relative intensities. Table II gives the selected transitions $t = J''^{p_i''}_{p_j''} \rightarrow J'^{p_i'}_{p_j'}$. Using these transitions, the $\Delta v=-1$, and -2 thermally averaged cross sections [Eq. (3.8)] were computed for different photon frequencies and the product rotational distributions [Eq. (3.9)] were calculated at the frequency ω for which a maximum is found in the simulated excitation spectrum. The results presented here are for a temperature of 1.6 K. Although 1.6 K gave the best agreement between theory and experiment, temperatures as low as 0.6 K also yield satisfactory agreement. The theoretical result is more sensitive to the frequency at which the cross sections are computed. However, variations are again reasonably small. To compare with measured distributions, the j_f''=even and odd distributions were normalized separately.

Figure 4 shows the experimental and theoretical vibrational predissociation product distributions for the $\Delta v=-1$ channel and for initial $HeBr_2$ vibrational levels of $v'=10,39$–43. The measurements are represented by open squares connected by full lines, while the filled circles connected by dashed lines correspond to the calculations. The $v'=10$ distributions given in Fig. 4(a) show that the use of the atom-atom Morse potential yields results in remarkable agreement with experiment for the lower vibrational levels.

TABLE II. Transitions involved in the calculations.

t	$J''^{p_i''}_{p_j''}(X)$	$J'^{p_i'}_{p_j'}(B)$	t	$J''^{p_i''}_{p_j''}(X)$	$J'^{p_i'}_{p_j'}(B)$
1	0^+_+	1^-_-	13	2^-_+	3^+_-
2	1^+_-	1^-_+	14	2^-_-	2^-_+
3	1^+_-	2^-_+	15	3^+_-	2^-_+
4	1^-_+	1^+_-	16	3^+_-	4^-_+
5	1^-_+	2^+_-	17	3^-_+	2^+_-
6	1^-_-	0^+_+	18	3^-_+	4^+_-
7	1^-_-	2^+_+	19	3^-_-	2^+_+
8	2^+_+	1^-_-	20	3^-_-	4^+_+
9	2^+_+	3^-_-	21	4^+_+	5^-_-
10	2^+_-	2^-_+	22	4^+_-	3^-_+
11	2^+_-	3^-_+	23	4^+_-	5^-_+
12	2^-_+	1^+_-	24	4^-_+	5^+_-

The small probability for $j_f'' \geq 10$, confirms that the fragmentation is mainly a $V \rightarrow T$ process.[17] Little rotational excitation is expected for a light collision partner like He. The rotational distributions extend to nearly the same j_f'' values as for as $HeCl_2$.[30]

The $v'=10$ result for $HeBr_2$ shows no evidence for the bimodal j_f'' pattern observed for $HeCl_2$ (Ref. 30) and $NeCl_2$.[34] This bimodal pattern was attributed to a quantum interference effect.[35] Many of the individual state selected product distributions for $HeBr_2$ show the bimodal pattern[18,19] (although less pronounced than for $HeCl_2$), but this effect is smeared out in the thermal averaging. It is reasonable to expect that the interference effect is weaker when the diatomic molecule is heavier. In fact, the effect has not been observed in $NeBr_2$ either.[36]

The experimental $\Delta v=-1$ rotational distributions for $v'=39-43$ [Figs. 4(b)–4(f)] are all similar to those for $v'=10$. They peak at $j_f''=2$ and 3 and become quite small by $j_f''=11$ and 12. The nearly constant rotational distributions for increasing values of v', even though the total product kinetic energy is decreasing with v', is a common result in the vibrational predissociation of rare gas-dihalogen systems.[30,34] This result is compatible for a fragmentation process proceeding by direct coupling from an initial quasibound van der Waals state which does not strongly depend on v' to continuum states of the $v'-1$ manifold. In addition, recent quasiclassical trajectory calculations for $NeBr_2$ (Ref. 36) have shown that, when the available energy is not too large ($<100\ cm^{-1}$) the extent of rotational excitation is independent of the available energy. Although the widths of the rotational distributions change only slightly with v', the distributions of the higher vibrational levels are broader than the $v'=10$ distribution. The calculation reproduces this effect very well, so that good agreement is obtained for $v'=41$ and 42, as well as for $v'=10$. Again, this gives us confidence that the potential employed to calculate the B state dynamics is reasonably accurate.

The good agreement between experiment and theory breaks down at $v'=43$ [Fig. 4(f)]. The $v'=43$ level is the last before the $\Delta v=-1$ channel closes due to the anharmonicity of the Br-Br stretching vibration. The dynamics in this energy region are very sensitive to the potential because the exact energy at which the $\Delta v=-1$ channel closes will control which product states are accessible. Also, the states right at threshold can be expected to undergo more complicated dynamics that are very sensitive to small errors in the potential. The potential used here leads to the following predictions. At the frequency for which the $v'=43$, $\Delta v=-1$ dissociation was computed, the channel $j_f''=8$ is open for all the state selected transitions of Table II. For rotational channels j_f'' ranging between 9 and 12, j_f'' is open for only some the excitation transitions. Finally, $j_f''=13$ is closed for all excitation transitions. For $v'=44$, $\Delta v=-1$ can occur only for excitation on the blue edge of the excitation band, in nice accordance with experiment.[13] For $v'=45$, the $\Delta v=-1$ channel is completely closed, also in agreement with experiment.[13] Thus the dynamics in this energy region provides an extremely sensitive test of the PES. The theoretical distribution for $v'=43$, $\Delta v=-1$ [Fig. 4(f)] dies out at smaller values of the rotational quantum number than the experimental one, indicating that some rotational channels which should be open are closed in the theoretical simulation. Thus the true potential probably has a slightly shallower effective van der Waals attraction of He to Br_2 in $v'=43$. There could be a contradiction between this conclusion and the fact that the theory gives larger spectral shifts than experiment in that v' range. This apparent "paradox" is indeed an interesting problem that should be solved in further investigations.

In the theoretical distribution of Fig. 4(f) it can be seen that the rotational population decreases quite rapidly, but not abruptly, in the region of $j_f''=5$ and 6. Above $j_f''=7$ the calculated populations are very small even though product channels remain open (at least for some transitions) up to $j_f''=12$. Thus rotational excitation to the highest open channels appears to be an unlikely process. A centrifugal barrier higher than the relative kinetic energy of He and $Br_2(j_f'')$ fragments (which is, in fact, quite small for these channels) could explain the low probability of dissociating to high j_f'' states. The experimental rotational distribution, on the other hand, extends up to $j_f''=11$ with a non-negligible probability and besides is quite similar in shape to the $v'=41$ and 42 ones. The theoretical distribution would have been closer to the experiment if it were computed at a higher excitation energy, for which more rotational channels are open. This again suggests that the PES used in this study is slightly too deep.

The rotational product distributions for the $\Delta v=-2$ channel are presented in Fig. 5 for initially excited levels $v'=40-48$. Note that for $v'=46$ and 47 the product Br_2 spectra were overlapped with unassigned transitions, possibly from another isotope of bromine, which precluded the determination of product distributions. First, we discuss the experimental results. It is clear from Fig. 5 that the rotational distributions change when the $\Delta v=-1$ channel closes. Up to $v'<44$, where the $\Delta v=-1$ channel is still open, all the $\Delta v=-2$ rotational distributions are quite similar, and are also similar to those for $\Delta v=-1$. They peak around $j_f''=2$ and extend up to $j_f''=12$. These similar distributions are characteristic of dissociation that proceeds by direct coupling from the quasibound state of level v' to the dissociation continuum states correlating with the $v'-1$ and $v'-2$ levels.[34,36] For $v' \geq 44$, where the $\Delta v=-1$ is closed, the $\Delta v=-2$ distributions become broader and peaked at a higher rotational state ($j_f''=4,5$). The calculated distributions are very similar to the measured ones for initial levels $v'=41$, 42, and 45; that is to say, before and after the closing of the $\Delta v=-1$ channel. The comparison is less good for the $v'=43$ and 44 levels and becomes worse for $v'=48$. It is interesting that the theory and experiment disagree for $v'=43$ and 44 for $\Delta v=-2$ dissociation, in addition to the $\Delta v=-1$ dissociation, because this helps separate how the inaccuracies in the potential lead to disagreement with the experiment. The problem of obtaining precise energy values for closing of the $\Delta v=-1$ channel, discussed in the preceding paragraph, is not an issue for the $\Delta v=-2$ channel. Thus we conclude that the disagreement in the $\Delta v=-2$ distributions is more strongly due to more complicated dynamics

that occur near threshold rather than to the specific channels that are open. This is discussed further below.

The origin of the disagreement for the $v'=48$, $\Delta v=-2$ rotational distribution [Fig. 5(h)] is, on the other hand, very similar to that for the $v'=43$, $\Delta v=-1$ distribution. With the PES used in this work, $v'=48$ is the last level where the $\Delta v=-2$ channel is open. For $v'=49$ the $\Delta v=-2$ channel is closed at the frequency where a maximum peak is found for the $\Delta v<-2$ partial cross sections, and the channel opens on the blue edge of the excitation band. This feature is analogous to the closing of the $\Delta v=-1$ channel at $v'=44$ discussed above. For $v'=48$, the channel $j_f''=10$ is the highest open channel for all the calculated transitions but, as discussed above for the $v'=43$, $\Delta v=-1$ distribution, the small product kinetic energy corresponding to the highest open channels seemingly makes rotational excitation an unlikely process. The experimental rotational distribution extends to higher rotational channels suggesting that the $v'=48$ vdW level is shallower than in the calculations, so that available energy is larger. Therefore the $v'=48$ distribution provides another significant test of the potential.

In summary, we find that theory and experiment are in remarkable agreement concerning $\Delta v=-1$ and -2 product rotational distributions except in the region where the $\Delta v=-1$ and -2 channels close. This indicates that the PES for $HeBr_2$ is quite accurate. The origin of the disagreement for the $\Delta v=-2$ distribution in the region of the $\Delta v=-1$ channel closing is discussed in the next section.

V. DISCUSSION

Over the past several years, the product rotational distributions for many of the noble gas-halogen van der Waals molecules have been measured with the pump-probe method. The list of molecules studied includes He, Ne and Ar bonded to Cl_2,[3,30,34] He and Ne bonded to Br_2,[36,37] and He and Ne bonded to ICl.[38] Of all these examples, the present one, $HeBr_2$, is the first that appears to show a distinct change in the coupling regime as a function of the initially excited vibrational level. He or Ne bonded to Cl_2 or ICl have only been observed in the direct coupling regime, while no $\Delta v=-2$ dissociation could be observed for $ArCl_2$ below the IVR regime. Prior to this study, $ArCl_2$ was the simplest molecule for which definitive IVR dynamics has been observed.[3] One of the many interesting aspects of IVR dynamics is that it makes the product rotational distributions very sensitive to the PES. Even for a molecule as simple as $ArCl_2$ the dynamics are so sensitive to the PES that it has not yet been possible to extract a surface that is even qualitatively in agreement with the measured rotational distributions. More recently, the possibility of IVR contributions to the $NeBr_2$ $\Delta v=-2$ dynamics was discussed.[36] He or Ne bonded to Br_2 may prove to be more amenable to a detailed determination of the PES if the onset of IVR does not complicate the distributions quite so much as for $ArCl_2$. In addition, $HeBr_2$ is especially interesting because the available data allows us to study the PES in the region where the Br-Br separation is as large as 5 Å.

Since theory and experiment for $HeBr_2$ are in close agreement, except right at the closing of the $\Delta v=-1$ and -2 dissociation channels, it is interesting to investigate the details of the theoretically predicted dynamics that underlie the averaged results presented above. Also, it is interesting to investigate the sensitivity of the observed results to the details of the PES. Finally, we will discuss which experimental data might be best suited to extracting a more detailed potential for $HeBr_2$.

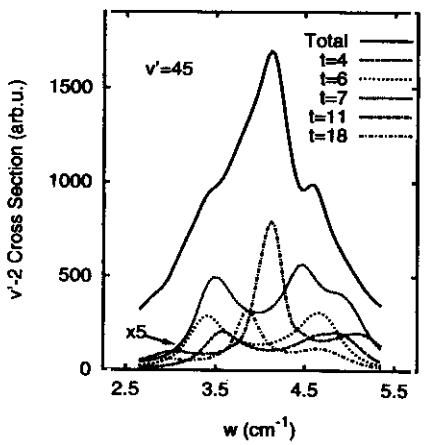


FIG. 6. Full line, thermally averaged $\Delta v=-2$ cross section for initial excitation to $HeBr_2$ $(B,v'=45)$, as a function of the photon frequency (measured with respect to the Br_2 $(B,v'=45)\leftarrow(X,v''=0)$ transition). Dashed and dotted lines, cross sections for some individual transitions defined in Table II, multiplied by 5 for clarity.

First, we analyze some of the individual state selected cross sections that went into the thermal averages reported above. Figure 6 shows how the thermally averaged partial cross section for the $v'=45$, $\Delta v=-2$ channel is constructed from state-to-state partial cross sections. (For clarity, only a few of the state-to-state partial cross sections of Table II are shown, and they are multiplied by 5.) All the individual cross sections exhibit two or three peaks, in some cases of equal height. The multiple peaks are due to IVR coupling of one or two intermediate states from the $v'-1$ doorway manifold with the $v'=45$ bright state. This interpretation of the $J'=0$ IVR dynamics has been investigated in detail in Ref. 21. Figure 6 shows that the $J'>0$ results are analogous to those for $J'=0$. Since the band shape is different for each transition, the details of IVR coupling are clearly very sensitive to the total angular momentum and parity block in the v' level. This is consistent with IVR in the sparse limit. The averaging of the state selected cross sections leads to a rather unstructured excitation spectrum, blurring the IVR signature.

Figure 7 shows the calculated excitation cross sections for the $\Delta v=-1$ and -2 channels as a function of excitation energy for $v'=41-46$. This result nicely illustrates the gradual closing of the $\Delta v=-1$ channel. At $v'=41$ the intensity of the $\Delta v=-1$ channel is more than twice the $\Delta v=-2$ intensity; at $v'=43$ the two channels become equally important; and above $v'=44$ the $\Delta v=-1$ channel is closed. The cross sections for $v'=44$ are particularly interesting. At $\omega=4\ \mathrm{cm}^{-1}$, the $\Delta v=-1$ channel closes right where the $\Delta v=-2$ channel reaches a maximum.

In general, calculated excitation spectra are in good

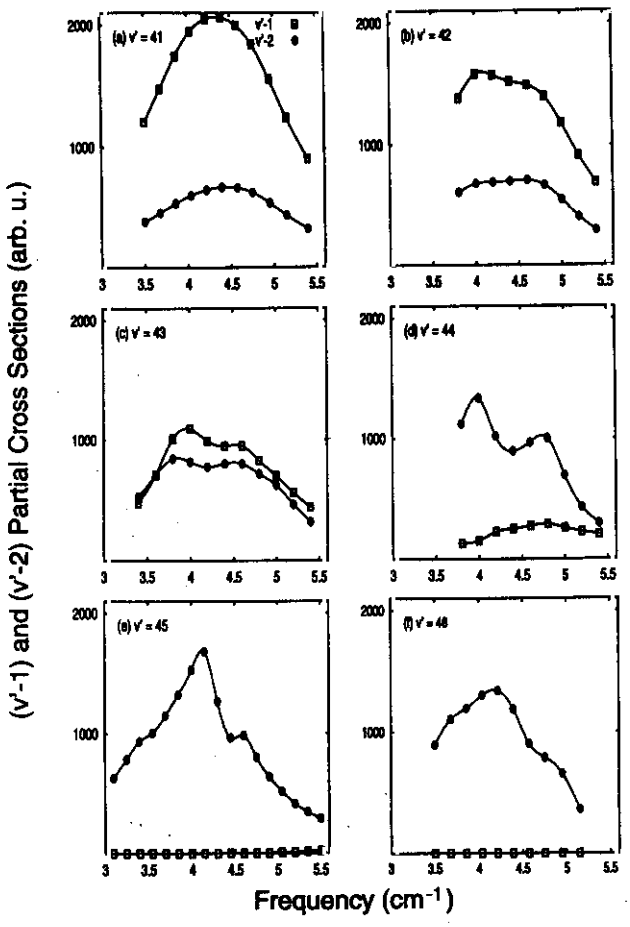


FIG. 7. Thermally averaged (1.6 K) cross sections for excitation to $v'=41-46$ levels, $\Delta v=-1$ and $\Delta v=-2$ partial cross sections are shown as open squares joined by full lines and open circles joined by dashed lines, respectively. The frequency in the abscissa of each plot is measured with respect to the corresponding Br_2 $(B,v')\leftarrow(X,v''=0)$ transition.

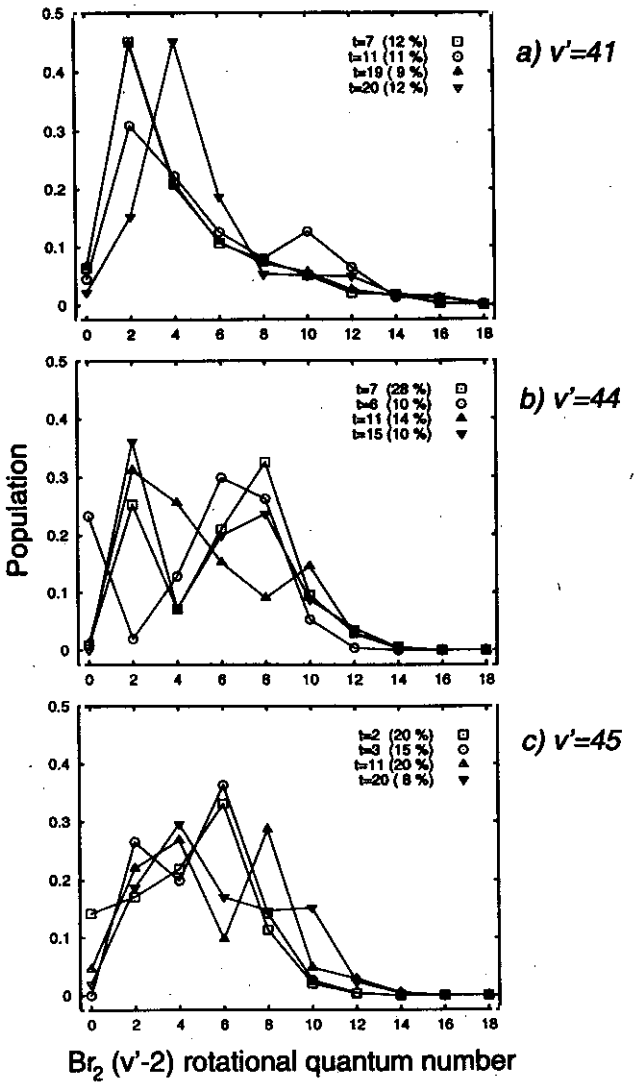


FIG. 8. Product rotational distributions for $\Delta v=-2$ dissociation resulting from several typical state-to-state transitions, t, (defined in Table II) for vibrational levels $v'=41$, 44 and 45. All the distributions correspond to transitions leading to $j_f''=$even. The relative contributions of each state selected excitation to the averaged rotational distribution are indicated in parentheses.

agreement with the experiment.[18] A previous analysis of the spectra in this regime, for which only the $0_+^+\leftarrow 1_-^-$ transition was studied,[18] showed considerably more variation of the blueshift with v' than is observed in the experiments. The present results show that thermal averaging tends to decrease these variations, but experimental and theoretical spectral shifts are still rather different. In the experimental data, the blueshifts gradually increase until $v'=40$ and then start to decrease. The theoretical trend is more monotonic. On the other hand, linewidths obtained from the thermally averaged cross sections fall in the range of the experimental estimation for $v'=40-46$ (0.8 cm^{-1}), while values obtained from the study of just the $0_+^+\leftarrow 1_-^-$ transition were much smaller.[18] A particularly interesting result of the previous study of the $0_+^+\leftarrow 1_-^-$ cross sections is that they exhibited several peaks, even for $v'>41$. This suggests that IVR starts to become important even below the $\Delta v=-1$ channel closing. Similar observations were made for $ArCl_2$.[7] Unfortunately, the present study shows that this effect in the excitation cross section is substantially masked by thermal averaging.

The ability of the calculations presented here to reproduce the change in the experimental rotational distributions for $\Delta v=-2$ from $v'=42$ and below to $v'=45$ is quite remarkable, and confirms that the PES used in the calculations is quite close to the true surface. For $v'=43$, 44 and 48, the results are more sensitive to the details of the surface because of threshold effects associated with the $\Delta v=-1$ and $\Delta v=-2$ channel closing. However, the effect of thermal averaging complicates the refinement of the PES based on the present experimental results. If better state-to-state data can be obtained, either by optical state selection or by decreasing the temperature of the sample, rotational product distributions of the individual transitions will be very useful in determining an improved PES. Figure 8 shows several examples of the state dependence of the rotational distributions that underlie the thermally averaged data in Fig. 5. It is evident from Fig. 8 that the thermal averaging has been crucial to achieving a good agreement with experiments, since the individual transitions yield quite different distributions. Also, Fig. 8 makes it clear that the onset of IVR is associated with a much more sensitive dependence of the product distribu-

tion on the individual state. In the direct coupling regime, $v'=41$, the distributions are rather smooth and peaked at $j''_f=2$ or 4.

An interesting detail regarding the $v'=41$ distributions is that each state resolved distribution peaks at $j''_f=J'$. (The most probably product j state is the J state of the complex before dissociation.) The result of the thermal averaging is a distribution with large populations for j''_f between 1 and 5 and a slightly populated tail to higher j''_f values. This effect may be due to the fact that the product translational energy, and thus orbital angular momentum is small, so that, usually, rotational angular momentum is conserved. The situation changes drastically for $v'=44$ and 45, where the individual distributions extend to higher j''_f and also become much more structured. Most of the distributions display two peaks, one at $j''_f=2$ or 4 and the other at $j''_f=6$ or 8. This distinct behavior of the rotational distributions is due to the IVR dynamics of the intermediate state, which is excited in the bending mode.[21] This bending excitation plays an important role determining the product rotational distribution. The variation of the product distribution with initial state is particularly great for $v'=44$, and this explains why it is harder for the theory to fit the experiment in this case.

The results presented in this paper show good agreement between experiment and theory in the region of vibrational dynamics that is most strongly affected by IVR type multistate coupling. Although the experimental signature for IVR is not clear for $HeBr_2$ as it was for $ArCl_2$, the comparison between experiment and theory is quite persuasive. Unfortunately, we have also shown that thermal averaging masks many of the details in the excitation line shapes and product state distributions. If the effects of thermal averaging could be overcome, $HeBr_2$ would provide one of the best possible cases for the determination of a full three dimensional PES that extends to large separations of the strongly bonded component of a van der Waals molecule. One route to more detailed information might be to perform experiments in the time domain.[39] Another way to enhance the IVR structure would be to achieve a better initial state selection, either by optical techniques or by lowering the initial rotational temperature of the beam. Considerably lower temperatures could probably be obtained by using a mixture of ^3He and ^4He in the expansion. For $T=0.1$ K the IVR effects would be dramatic. Figure 9(a) shows the theoretical thermally averaged $\Delta v=-2$ partial cross sections for $v'=45$ at 0.1 K. The product rotational distributions corresponding to the two frequencies indicated in Fig. 9(a) are presented in Fig. 9(b). The result of lowering the temperature is a structured line shape and rotational distribution. If such data could be obtained, the PES of the B state of $HeBr_2$ could be obtained with much more detail than for any other member of the rare gas halogen series of van der Waals molecules. Such data would provide a significant benchmark for future *ab initio* work.

From the results presented in this work as well as previous comparisons with experiment, it is clear that the simple pairwise atom-atom potential used to model the B state PES successfully reproduces most of the experimental data. In the direct coupling regime, $v'<41$, agreement between theory and experiment is almost complete,[12,13,16] including rotational structure, blueshifts, linewidths and product rotational distributions. One experimental result in this regime that theory does not reproduce with the present potential is the van der Waals bending excitation band. Even for most of the data in the IVR regime, the PES used here is in remarkable agreement with the data. The two exceptions to this agreement are the precise details at the closing of the $\Delta v=-1$ and $\Delta v=-2$ channels, and the change in the trend of the blue shift dependence on v' above $v'=40$. The good agreement with the data means that both the anisotropy and R dependence of the PES are reasonably close to those of the true surface. The main error in the present surface is in how the well depth varies with the Br-Br bond length. While it may be possible to construct a purely empirical surface that corrects the remaining disagreements between theory and data, a DIM (diatomics-in-molecule) approach, that explicitly extends to the proper He-Br potential for large Br-Br separations may offer more insight. Previous experience[22–24,40] indicates that, switching to a DIM-based PES one can expect the qualitative confirmation of the present results and, hopefully, their quantitative improvement. Work in this direction is now in progress.

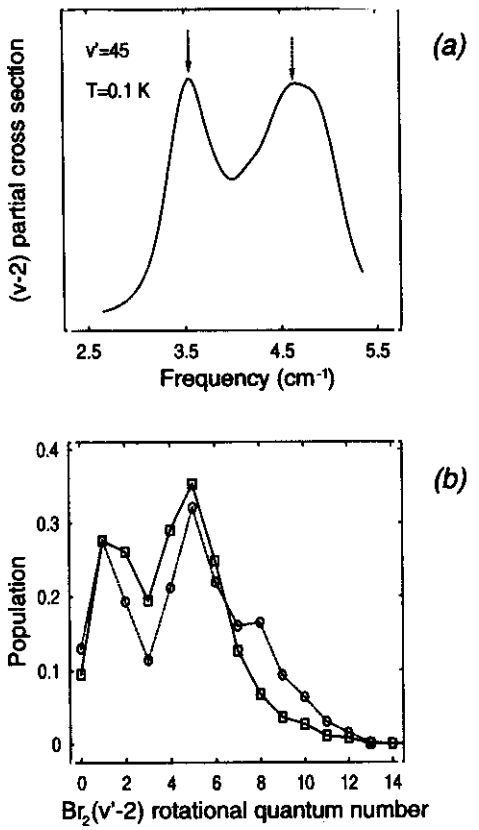


FIG. 9. (a) The theoretical $\Delta v=-2$ excitation spectrum for $v'=45$ assuming a rotational temperature of 0.1 K is shown. The photon frequency is measured with respect to the Br_2 $(B,v'=45)\leftarrow(X,v''=0)$ transition. (b) $(v'=45, \Delta v=-2)$ rotational product distributions at the frequencies indicated by arrows in (a): open squares connected by full lines correspond to the excitation peak at 3.5 cm^{-1} while the open circles connected by dashed lines correspond to the excitation peak at 4.7 cm^{-1}.

VI. CONCLUSIONS

Product rotational distributions for the vibrational predissociation of the B state of $HeBr_2$ are reported and com-

pared to theoretical calculations on the most recently determined potential energy surface. The agreement between the data and results is remarkably good. A key step in obtaining this agreement was to thermally average the calculated data over the thermal distribution of the experimental sample. The thermal averaging also improved the comparison of the theoretical results to previously published data for $HeBr_2$. This confirms that IVR plays an important role in the $HeBr_2$ dynamics for $v' \geq 41$. Thus $HeBr_2$ is the second triatomic rare gas-halogen van der Waals molecule for which IVR dynamics has been shown to be important. In addition, it is perhaps the first system where the transition between a direct to an IVR regime in the vibrational predissociation is traced out in detail.

Although the agreement between theory and experiment is quite good in most respects, there remain several details to be worked out. In particular, the dynamics in the energy region near the $\Delta v = -1$ and $\Delta v = -2$ channel closing is very sensitive to the potential, and will provide a key test for further improvements of the PES. It would be especially useful if data with a better initial state resolution could be obtained, since this would enhance the dependence of the data on the potential. Suggestions for future work along these lines was suggested. In this regard, $HeBr_2$ possibly provides the most favorable case for an eventual determination of a complete three dimensional potential energy surface.

ACKNOWLEDGMENTS

The work in Irvine was supported by the National Science Foundation and by the Air Force Office of Scientific Research. T.R. acknowledges financial support from the Ciba-Geigy Jubilaeumsstifung. The work in Madrid was supported by the D.G.I.C.Y.T. Grant No. PB95-0071 and European TMR Network (Contract No. ERBFMRX-CT96-0088). Project INTAS-93-1809-ext between Moscow and Madrid groups is also acknowledged. A.A.B. also thanks partial support from the Russian Fund of Fundamental Natural Science (SPb).

[1] See, for example, K. C. Janda and C. R. Bieler, in *Atomic and Molecular Clusters*, edited by E. R. Berstein (Elsevier, Amsterdam, 1990), p. 455.
[2] (a) F. M. Tao and W. Klemperer, J. Chem. Phys. **97**, 440 (1992); (b) G. Chalasinski, M. Gutowski, M. M. Szczesniak, J. Sadlej, and S. Scheiner, *ibid.* **100**, 6800 (1994); (c) S. S. Huang, C. R. Bieler, K. C. Janda, F. Tao, W. Klemperer, P. Casavecchia, G. Volpi, and N. Halberstadt, *ibid.* **102**, 8846 (1995).
[3] D. D. Evard, C. R. Bieler, J. I. Cline, N. Sivakumar, and K. J. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 2829 (1988).
[4] N. Halberstadt, J. A. Beswick, O. Roncero, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **96**, 2404 (1992).
[5] N. Halberstadt, S. Serna, O. Roncero, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **97**, 341 (1992).
[6] O. Roncero, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, N. Halberstadt, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **99**, 1035 (1993).
[7] K. C. Janda, N. Halberstadt, and O. Roncero, J. Chem. Phys. **105**, 5830 (1996).
[8] O. Roncero, D. Caloto, K. C. Janda, and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **107**, 1406 (1997).
[9] S. K. Gray and O. Roncero, J. Phys. Chem. **99**, 2512 (1995).
[10] O. Roncero and S. K. Gray, J. Chem. Phys. **104**, 4999 (1996).
[11] E. M. Goldfield and S. K. Gray, Chem. Phys. Lett. **276**, 1 (1997).
[12] L. J. van de Burgt, J.-P. Nicolai, and M. C. Heaven, J. Chem. Phys. **81**, 5514 (1984).
[13] D. J. Jahn, S. G. Clement, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **101**, 283 (1994).
[14] G. E. Ewing, J. Chem. Phys. **71**, 3143 (1979).
[15] J. A. Beswick and J. Jortner, Adv. Chem. Phys. **47**, 363 (1981).
[16] D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, A. Rohrbacher, T. J. Slotterback, J. Williams, K. C. Janda, and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **104**, 3501 (1996).
[17] N. Sivakumar, J. I. Cline, C. R. Bieler, and K. C. Janda, Chem. Phys. Lett. **147**, 561 (1988).
[18] T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, A. A. Buchachenko, and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **105**, 7454 (1996).
[19] P. J. Krause and D. C. Clary, Chem. Phys. Lett. **271**, 171 (1997).
[20] A. A. Buchachenko, T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and N. F. Stepanov, Chem. Phys. Lett. **269**, 448 (1997).
[21] T. González-Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **106**, 3216 (1997).
[22] (a) I. H. Gersonde and H. Gabriel, J. Chem. Phys. **98**, 2094 (1993); (b) V. S. Batista and D. F. Coker, *ibid.* **105**, 4033 (1996).
[23] (a) A. A. Buchachenko and N. F. Stepanov, J. Chem. Phys. **104**, 9913 (1996); (b) Chem. Phys. Lett. **261**, 591 (1996); (c) F. Yu Naumkin, Chem. Phys. **226**, 319 (1998).
[24] B. L. Grigorenko, A. V. Nemukhin, A. A. Buchachenko, N. F. Stepanov, and S. Ya. Umanskii, J. Chem. Phys. **106**, 4575 (1997).
[25] P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, P. Mareca, and J. A. Beswick, J. Mol. Struct. **120**, 303 (1985).
[26] G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Mareca, and J. A. Beswick, Int. J. Quantum Chem. **27**, 173 (1985).
[27] O. Roncero, J. Campos-Martínez, A. M. Cortina, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, Chem. Phys. Lett. **148**, 62 (1988).
[28] R. F. Barrow, T. C. Clark, J. A. Coxon, and K. K. Lee, J. Mol. Spectrosc. **51**, 428 (1974).
[29] T. Ishiwata, A. Tokunaga, T. Shinzawa, and I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 1317 (1984).
[30] J. I. Cline, B. P. Reid, D. D. Evard, N. Sivakumar, N. Halberstadt, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 3535 (1988).
[31] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure (Van Nostrand Reinhold, New York, 1950), Vol. I, p. 208.
[32] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **92**, 3348 (1990).
[33] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993), pp. 17 and 282.
[34] J. I. Cline, N. Sivakumar, D. D. Evard, C. R. Bieler, B. P. Reid, N. Halberstadt, S. R. Hair, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **90**, 2605 (1989).
[35] S. K. Gray and C. E. Wozny, J. Chem. Phys. **94**, 2817 (1991).
[36] M. Nejad-Sattari and T. A. Stephenson, J. Chem. Phys. **106**, 5454 (1997).
[37] (a) F. Thommen, D. D. Evard, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **82**, 5295 (1985); (b) J. I. Cline, D. D. Evard, B. P. Reid, N. Sivakumar, F. Thommen, and K. C. Janda, in *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes*, edited by A. Weber (Reidel, Dordrecth, 1987), pp. 533–551.
[38] (a) J. M. Skene and M. I. Lester, Chem. Phys. Lett. **116**, 93 (1985); (b) J. M. Skene, J. C. Drobits, and M. I. Lester, J. Chem. Phys. **85**, 2329 (1986); (c) R. L. Waterland, M. I. Lester, and N. Halberstadt, *ibid.* **92**, 4261 (1990).
[39] D. M. Willberg, M. Gutmann, J. J. Breen, and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **96**, 198 (1992).
[40] A. A. Buchachenko and N. F. Stepanov, J. Chem. Phys. **106**, 10134 (1997).

In L. Montero, editor, *Introductory Topics of Current Computational Chemistry*, Kluwer Academic Publishers (1999).

Stabilization calculations for highly excited vibrational levels of the $HeBr_2$ van der Waals cluster

Tomás González–Lezana, Marta I. Hernández, Gerardo Delgado–Barrio and Pablo Villarreal
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental (C.S.I.C.)
Serrano 123, E-28006-Madrid (SPAIN)

Resonant structure of the continuum of the $HeBr_2(B, v = high)$ cluster, with vibrational states from $v = 42$ up to $v = 45$, is studied by means of the stabilization method which uses $\mathcal{L}^2$ representation of continuum wave functions and allows to extract energies and line shapes of the resonances. Use of the stabilization method enables the analysis of resonances in terms of zero order states associated to each vibrational manifold and explains the intramolecular dynamics of the system prior to fragmentation.

I. INTRODUCTION

Rare gas-halogen van der Waals (vdW) complexes are suitable systems to study a great variety of energy transfer processes. For these molecules, vibrational predissociation (VP) is the main mechanism after the laser excitation from the ground (X) to an upper electronic state (B): transfer of vibrational energy from the streching motion of the halogen diatomic partner produces the break of the weak vdW bond between the rare gas atom and the diatom. This process can proceed via direct coupling between the initial vibrational state and dissociative continua or through some intermediate (doorway) state. It has been found that this last mechanism of intramolecular vibrational redistribution (IVR) drives the fragmentation of several vdW complexes such as ArI_2 [1], $ArCl_2$ [2,3], NeI_2 [4] and $HeBr_2$ [5–7]. For ArI_2 [1], large oscillations of VP rate constants with initial I_2 vibrational state, v, were explained by means of a few-state IVR effect. The same interpretation was given [3] for highly structured rotational distributions experimentally found [2] in the fragmentation of $ArCl_2$ within the $\Delta v = -2$ regime (where at least two vibrational quanta are transferred to the vdW bond). For NeI_2, a configuration interaction of a few zero-order quasibound levels was attributed as the responsible effect of the erratic dependence of resonance widths with the diatomic vibrational state [4]. Strong dependence of lifetimes and spectral shifts with v, complicated structures in fragmentation cross sections [5,6] and rotational distributions [7] for high vibrational levels suggest a similar IVR effect for $HeBr_2$. The study of these levels where the $HeBr_2$ dissociation shifts from a direct mechanism to one involving IVR is the aim of this work.

Since its first experimental detection by van der Burgt *et al*, [8] $HeBr_2$ has been the subject of several experimental [9–11] as well as theoretical [5–7,12,13] works. Pioneering van der Burgt's laser induced fluorescence study [8] allowed the determination of a preferred T–shaped geometry and also the measurement of VP linewidths and lifetimes. The authors observed a strong dependence of these magnitudes on the Br_2 vibrational excitation, v. A later analysis of product state distributions extracted from unresolved bands [9] allowed to conclude that $HeBr_2$ dissociation is mainly a vibrational to translational, V $\rightarrow$ T, process which involves little excitation of the rotational motion of the diatomic fragment. Jahn *et al* [10] studied B state vibrational levels $v = 34 - 48$ using the pump–probe technique. This work enabled the determination of B and X vdW binding energies, lifetimes

and spectral blueshifts for the levels under study. The latter presented an erratic behavior for high vibrational states as v increases. Closing of the $\Delta v = -1$ channel for VP was found to occur at $v = 44$. This result was later confirmed by three dimensional calculations performed by González-Lezana *et al* [5]. More data for linewidths and blueshifts have been recently published by Jahn *et al* [11] for the region $v = 8 - 12$. These low vibrational states were also the subject of wavepacket calculations performed by Krause and Clary [13]. Good agreement with Golden Rule (GR) calculations was achieved for resonance energies and lifetimes. Three dimensional line shape (LS) calculations also gave good agreement with GR results for low Br_2 vibrational levels. Using both (GR and LS) approaches, almost identical half widths and spectral shifts were obtained up to $v = 24$ [5]. For higher v's, deviations for the shifts were explained as a consequence of the neglected bound–bound coupling terms within the GR approach, whereas differences between LS and GR half widths were justified in terms of the energy gap law [14].

Special emphasis on the study of high vibrational levels near the closing of the $\Delta v = -1$ dissociation channel has been made in recent works [5–7,12]. Stabilization and close–coupling studies were carried out to study in detail the VP dynamics for $v = 45$ [6], the first vibrational level for which dissociation through the $\Delta v = -1$ channel is not possible. An IVR process was suggested to explain the dynamics at such vibrational regime. That possibility has also been confirmed in a combined experimental–theoretical study of $HeBr_2$ product rotational distributions [7]. The aim of this paper is the study of those high vibrational levels previous to the closing of the above commented $\Delta v = -1$ exit channel, $v = 42, \underline{43}, 44$, which are suspected to exhibit to some extent IVR effects. vdW zero order states (ZOS) corresponding to different v manifolds presented in a previous work [6] to describe mixing effects found for $v = 45$-resonances are used again. Theoretical foundation for these states is similar to as vdW modes introduced by Halberstadt and collaborators [3] to explain IVR mechanism in $ArCl_2$ cluster. Limits of description in terms of these ZOS will be discussed in next sections.

In this work, the stabilization method is used to extract LS and resonance energies for $v = 42 - 45$. The method was initially proposed by Taylor *et al* [15] for calculating energies and widths of resonances in electron-atom (or molecule) collisions and has been extensively used in a great variety of processes and systems, such as reactive scattering [16–32] dissociative photoabsortion [33], and vdW complexes [6,34–37]. Concerning to the idea of stabilizing a root to obtain resonant energies, Taylor and collaborators [15,17,18] pointed out the close relationship between stabilization and some other techniques, as the scaling-variation orthogonalization procedure of Holöien [38] and the truncated diagonalization method of Lipsky and Russek [39]. The stabilization method uses $\mathcal{L}^2$ (or 'bound state' type) representations of continuum wave functions which, despite their approximative nature, provide an useful and quite accurate picture of quasibound states involved in scattering resonances. The key argument to justify the use of a square-integrable representation of continuum states is to consider the Hilbert space partitioned into P space (which refers to the asymptotic behavior of scattering functions) and Q space (the region of the space where resonance wave functions are thought to be localized) [15,23]. It can be shown [15] that diagonalizing the Hamiltonian, H, in Q space is equivalent to diagonalizing the pseudo Hamiltonian QHQ in the full Hilbert space, so basis sets with no inclusion of specific asymptotic scattering exit channels are adequate to calculate resonances.

The method basically consists on carrying out succesive diagonalizations of the Hamiltonian oper-

ator in slighty different basis sets which depend on a parameter (α). Differences among these sets correspond to variations on values of this so-called stabilization parameter. Those energy levels presenting a stable behavior with this parameter can be properly considered as bound states or resonances of the system under study. Other levels strongly depend of the stabilization parameter and do not present the quasi-vertical behavior of a proper resonance in a stabilization diagram, where the α parameter is plotted versus energy. In earlier works [15,17–22,27] what was really varied was the size of the basis set and possible stable behavior of the energy levels was studied as the number of basis functions was increased.

At this point, it is interesting to mention the methods summarized by Thompson *et al* [31] for the calculation of the resonance widths, depending on the kind of information required from the stabilization calculation. Basically some of them [19,35] use various versions of Fermi's GR as the formula proposed by Miller [40]. Fels *et al* [20] used the fact that the slope of a stable root as a function of the basis size can be related to the resonance energy and width to extract both magnitudes. A procedure which involves only integrals of the stabilized function was employed by Taylor *et al* [22]. Some other methods allow to obtain the width directly from the stabilization diagram [31,36]. In particular, the formula obtained by Simons [36] only uses the resonant root and a non-resonant one with which exhibits an avoided crossing.

Succesive refinements of the original idea were made in order to obtain resonance parameters. Mandelshtam *et al* [23] proposed an averaging procedure to calculate the density of states based on the idea of that P and Q contribute separately to this function. As long as the Q contribution can be fitted by a Lorentzian profile, parameters such as resonance positions and widths are straightforward to calculate. The same autors included in other work [33] the overlap between some convenient wave function and the stabilization one in the calculation of the density of states. This procedure was also used in the study of the $v = 45$ level of $HeBr_2$ by González–Lezana *et al* [6]. A later contribution [34] consisted in a modification which enables to avoid the calculation of derivatives of the eigenvalues with respect to the stabilization parameter. Resonance parameters are extracted from a fit to the phase shift. More recently it has been suggested to substract the background phase in order to improve this last method [37].

In this paper, the underlying theory and basic equations of the stabilization method are given in Section II. Results are presented and discussed in Section III and, finally, a brief conclusion is given in Section IV.

II. THEORY

The cross section for the transition from a bound rovibrational level i of the ground (X) electronic state to a final f level in an excited (B) electronic state, within first order perturbation theory, is expressed as:

$$\sigma_i(E) \propto \omega \sum_f |< \Psi_{fE}(B) \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e} \mid \Psi_i(X) >|^2, \tag{1}$$

where ω and $\mathbf{e}$ are the frequency and polarization vector of the incident photon, respectively; $\boldsymbol{\mu}$ is the transition dipole moment for the $X \rightarrow B$ transition, while $\Psi_i(X)$ and $\Psi_{fE}(B)$ are bound and

dissociative nuclear wave functions with energies E_i and $E = E_i + \hbar\omega$, respectively. Both of them are eigenfunctions of total Hamiltonians of the form:

$$H^{\epsilon} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} + V^{\epsilon}_{Br_2}(r) + W^{\epsilon}_{HeBr_2}(r, R, \theta) \tag{2}$$

expressed in Jacobi coordinates, where $\mathbf{r}$ is the vector joining the two Br nuclei, $\mathbf{R}$ is the vector going from the center of mass of Br_2 to the helium nucleus, and θ is the angle between $\mathbf{r}$ and $\mathbf{R}$. Reduced masses of Br_2 and $HeBr_2$ are written as μ and m, while $\mathbf{l}$ and $\mathbf{j}$ are angular momenta associated with vectors $\mathbf{R}$ and $\mathbf{r}$, respectively. Intramolecular and intermolecular interaction potentials are described by $V^{\epsilon}_{Br_2}$ and $W^{\epsilon}_{HeBr_2}$ for ground ($\epsilon = X$) and excited ($\epsilon = B$) electronic states. As in previous works [5,6] both potential energy surfaces (PES) were constructed as a sum of pairwise Br-Br and He-Br interactions given by Morse functions, except for the B electronic state of Br_2 where an RKR potential extracted from spectroscopy data [41] was used. Parameters for the PES are shown in Table I.

The stabilization method uses a discrete representation of continuum wave functions. Square-integrable functions, $\mathcal{L}^2$- type, normally reserved to describe discrete states, are used to represent continuum states. In our study, they depend on a dimensionless parameter α, and are expanded in an analogous way as it is often used for the bound X-state [5,6]. The dissociative wave function in the B state is thus written as

$$\Phi_m^{JMp_ip_j}(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}; \alpha) = \sum_{vkj\Omega} b^m_{vkj\Omega}(\alpha)\, \varphi_k(R;\alpha)\, \chi_v(r)\, \Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}), \tag{3}$$

where $\chi_v(r)$ are eigenfunctions of the effective diatomic Hamiltonian $-(\hbar^2/2\mu)(\partial^2/\partial r^2) + V_{Br_2}(r)$, $\left\{\Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}\right\}$ is a free rotor basis set [5,42], with J as the total angular momentum, M and Ω its projections onto the space and body fixed z axes, respectively; p_i is the parity under inversion of nuclear coordinates, and p_j is the parity under bromine nuclei exchange. $\varphi_k(R;\alpha)$ functions contain the dependence of the basis on the stabilization parameter, α. They have been chosen to constitute an orthonormal basis set of discrete variable representation (DVR) functions, obtained from diagonalization of R-coordinate operator in an harmonic oscillator (HO) basis set, with a characteristic frequency depending on the α parameter:

$$\omega = \sqrt{\alpha}\ \omega_0, \tag{4}$$

ω_0 being a reference frequency. The DVR points for an HO set N functions are precisely the nodes of the $(N+1)$-th HO function. For a given value of α, $\Phi_m(\alpha)$ functions, defined in Eq.(3), and associated eiegenvalues $E_m(\alpha)$ are calculated by diagonalization of the Hamiltonian matrix. Variations of values of α affect the length of the R–coordinate space spanned by the DVR points. As the frequency ω increases, for instance, the DVR points will be localized in a shorter region, as the corresponding HO functions become more compact. So a proper range of values of the stabilization parameter must be considered. This range will contain those α's that generate spreaded enough DVR eigenvalues to describe discretized continuum wave functions of our molecular system and that guarantee an adequate density of points in the region of interest.

A discrete expression for the photofragmentation cross section is given by

$$\sigma_i(E;\alpha) \propto \sum_m |< \Phi_m(\alpha) \mid \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{e} \mid \Psi_i(X) >|^2\ \delta(E_m(\alpha) - E), \tag{5}$$

but analogously to Mandelshtam and coworkers' suggestions [23–25,33], we define an average cross section by

$$< \sigma_i(E) > \approx (\Delta\alpha)^{-1} \int_{\alpha_0}^{\alpha_0+\Delta\alpha} d\alpha\, \sigma_i(E;\alpha), \tag{6}$$

where α_0 and $\alpha_0 + \Delta\alpha$ limit the range of α's mentioned above.

Inserting Eq.(5) into Eq.(6), the average cross section is written as [23]:

$$< \sigma_i(E) > \approx (\Delta\alpha)^{-1} \sum_m \left| \frac{dE_m}{d\alpha} \right|^{-1}_{\alpha^*_m} < \Phi_m(\alpha^*_m) \mid \mathcal{P}_\mathcal{X} \mid \Phi_m(\alpha^*_m) > \tag{7}$$

where $\mathcal{P}_X$ is the projector operator into X electronic state defined by

$$\mathcal{P}_X = \mid \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}\Psi_i(X) >< \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}\Psi_i(X) \mid \tag{8}$$

and where the $E_m(\alpha)$ curve intersects the straight line $E = constant$. The calculation of photofragmentation cross sections from (7) for the most populated $X \rightarrow B$ vibronic transitions allows a realistic simulation of experimental excitation spectra. Such a simulation has been recently carried out by us using the close–coupling method [7]. In this work, however, we are rather interested in studying the resonance structure of the $HeBr_2(B, v = high)$ continuum. To this end, the stabilization calculations are carried out at $J = 0$ (with $p_j = +1$, $p_i = +1$) and, instead of computing the initial bound state $\Psi(X)$ and the effect of operator $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}$ in Eq.(7), we consider the operator

$$\mathcal{P}_{v_0} = \mid \chi_{v_0} >< \chi_{v_0} \mid \tag{9}$$

that projects out the stabilization wave function onto a $v = v_0$ manifold:

$$\mathcal{P}_{v_0} \mid \Phi_m > = \mid \Phi^{v_0}_m > = \chi_{v_0}(r) \sum_{kj\Omega} b^m_{v_0 kj\Omega}(\alpha)\, \varphi_k(R;\alpha)\, \Theta^{JMp_ip_j}_{j\Omega}(\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{R}}). \tag{10}$$

The total cross section can be finally written in a more compact way as

$$< \sigma_{v_0}(E) > \approx (\Delta\alpha)^{-1} \sum_m \left| \frac{dE_m}{d\alpha} \right|^{-1}_{\alpha^*_m} w^{v_0}_m(\alpha^*_m) \tag{11}$$

where $w^{v_0}_m(\alpha^*_m)$ is the weight of the v_0 state within the total wave function:

$$w^{v_0}_m(\alpha) = < \Phi_m \mid \Phi^{v_0}_m > = \sum_{kj\Omega} \mid b^m_{v_0 kj\Omega}(\alpha) \mid^2 . \tag{12}$$

Another goal of this work is the assignment of the resonance structures appearing in $< \sigma_{v_0}(E) >$. To do so we define a set of ZOS

$$\Psi^v_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}; \alpha) = \chi_v(r)\phi_{vn}(\mathbf{r}, \mathbf{R}; \alpha). \tag{13}$$

where ϕ_{vn} is an eigenstate of the projected Hamiltonian $H_v = \mathcal{P}_v H \mathcal{P}_v$. As the corresponding PES $W_v(r, R) = < \chi_v \mid W \mid \chi_v >$ exhibits a well, ϕ_{vn} will correspond to bound states for the lower n-range whereas such wave functions will constitute "discretizations" of the continuum states for higher values of n. ZOS defined in Eq.(13) will be abreviately called (v, n) in the discussion below. Alternative cross sections can be obtained by defining the projection operator

$$\mathcal{P}_{v_0 n} = \mid \Psi_n^{v_0} >< \Psi_n^{v_0} \mid, \tag{14}$$

therefore

$$< \sigma_n^{v_0}(E) > \approx (\Delta\alpha)^{-1} \sum_m \left| \frac{dE_m}{d\alpha} \right|^{-1}_{\alpha_m^*} w_m^{v_0 n}(\alpha_m^*) \tag{15}$$

where $w_m^{v_0 n}(\alpha)$ is the weight of the ZOS within the total wave function and is written as,

$$w_m^{v_0 n}(\alpha) = < \Phi_m(\alpha) \mid \mathcal{P}_{v_0 n} \mid \Phi_m(\alpha) > = | < \Phi_m(\alpha) \mid \Psi_n^{v_0}(\alpha) > |^2 . \tag{16}$$

Finally, assuming that $\mid \Psi_{v_0 n} >$ constitutes a complete basis within the $v = v_0$ manifold, it can be easily shown that

$$w_m^{v_0}(\alpha) = \sum_n w_m^{v_0 n}(\alpha). \tag{17}$$

Plotting eigenvalues $E_m(\alpha)$ (obtained by diagonalization at each given α), as functions of α provides the so–called stabilization diagram. Quasibound states can be distinguished from this diagram because of their stable behavior, *i.e.*, very pronounced slope $|dE_m/d\alpha|^{-1}$. So when non negligible overlaps are involved in the expression for the cross section, important peaks will appear when plotting $< \sigma(E) >$. On the other hand, energies of continuum states present a higher variation with α–parameter.

The aim of using the stabilization method in this context is to obtain resonance parameters (energy positions and widths) and study the "intrinsic" structure (nodal patterns, overlaps with vdW ZOS, rotational and radial distributions [5,6]) of the associated wave functions in those regions of the stabilization diagram where the most stable behavior is found. In addition, a qualitative description of cross section profiles can be achieved for the high vibrational levels under study.

In this work two types of calculations were conducted. First, zero order stabilization wave functions were obtained by diagonalizing the v–block Hamiltonian H_v using the same basis expansion as in the complete wave function from Eq.(3) but including just one vibrational function $\chi_v(r)$. Second, the full stabilization wave functions were computed including five vibrational levels $(v-3, v-2, v-1, v, v+1)$ in the expansion of Eq.(3).

In both calculations 12 rotational basis functions and 30 DVR functions for the vdW streching mode were included. The HO reference frequency was chosen to be the corresponding one to an harmonic approximation of the interaction potential at the T-shape configuration, *i.e.*, $\hbar\omega_0 = 22.45\, cm^{-1}$.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Zero order states

Figs.1 (a), (b) and (c) show the zero order stabilization diagrams for $v_0 = 43, 44, 45$ respectively. All energies are referred to the bottom of the B-electronic PES. In each panel, free diatomic vibrational energies are indicated with vertical dashed lines. First four $E_n(\alpha)$ curves, those below the diatomic levels mentioned above, represent (quasi)bound vdW states found for each vibrational state. Their energies referred to the Br_2 vibrational level are negative. The other eigenvalue–curves constitute

discretized continuum states. It must be noted that the first ones still present a quasi–stable behavior (or at least not so unstable as the rest), as their energies do not undergo dramatic variations with the α–parameter. Fig.1 also illustrates the fact that $(v_0, n \leq 3)$ levels are inmersed in the continuum of $(v < v_0, n > 3)$ ZOS. Interaction between these two kinds of states explains the existence of quasibound states (resonances).

The calculation of the ZOS also serves to define the optimal range of α values to be used in the full calculations. We have chosen this range to be between 0.08 and 1.10. Deviations from the expected stable behavior of $(v_0, n = 0)$ level for $\alpha > 1.10$ are attributed to the limit of validity of the DVR basis used here.

In Table II, zero order energies for $42 \leq v_0 \leq 45$ are presented. They are measured with respect to the diatomic v_0 level. It should be noted that, due to the anharmonicity of the Br_2 vibration, (v_0, n)–states become closer to the diatomic level $v_0 - 1$ when increasing v. Thus, $(v_0 = 45, n = 0)$ is the closest state to the diatomic $(v_0 - 1)$–level with a value of $1.478\, cm^{-1}$.

We will show below that, despite of their approximative validity, these zero order calculations can bring some help in understanding the intrinsic dynamics of photodissociation from such high vibrational levels: LS for cross section profiles in a concrete vibrational level $v = v_0$ can be explained as the result of interaction among ZOS from v_0 and $v < v_0$.

B. Full calculations

In Fig.2, the stabilization diagram for $v = 44$ is shown. Now, a completely stable behavior for the whole range of α at the energy of the resonances is not achieved any more. Interactions of the quasibound stateswith continua belonging to lower vibrational levels only allow small regions of the $E_n(\alpha)$ curve to behave in a more stable way. Positions of quasibound states can be extracted from these stabilization diagrams searching the stable regions, as the largest values for $|dE_m/d\alpha|^{-1}$ are associated to them (provided that overlaps considered in Eq.(11) are not too small). In particular from Fig.2, two stable levels are found around -12.75 and -13.25 cm^{-1}. The region of the smallest values of α seems to be the most diffuse in order to notice a stable behavior of these levels.

Profiles obtained in the way described in the previous section(11) are shown in Fig.3 (a), (b), (c) and (d) for v =42, 43, 44 and 45 respectively. In these figures, Br_2 vibrational levels are also indicated by vertical dashed lines. It is noticeable from the figure that whereas maxima for v =42 and 43 are located between v and $v-1$ diatomic levels, the first peak for $v = 44$ is partially below the $Br_2(v = 43)$ level. For $v = 45$, this effect is even stronger as the first two peaks are totally inmersed below the $v = 44$ diatomic vibrational level. This feature is the closing of the $\Delta v = -1$ channel for the VP of $HeBr_2$. As it was first experimentally observed [10] and later theoretically reproduced by means of three dimensional quantum calculations [5], for vibrational excitations $v \geq 44$ of the cluster the vdW binding energy is larger than the difference between adjacents levels of the halogen fragment. Thus two vibrational quanta are required to break the bond between the He atom and the diatomic partner. For these levels a direct mechanism of fragmentation where the initial state, (B, v_0, n), directly couples to the $(v-1)$ dissociative continuum is not longer possible and an indirect process where $(v_0 - 1, n \leq 3)$ states play the role of doorway states seems to be more adequate.

From Fig.3 it can be noted that for each vibrational level, cross section peaks can be arranged in two groups: first group involves three (even four for $v = 45$) peaks clustered at energies just below the v diatomic levels, and a second group with one principal and two or three secondary maxima located at lower energies, closer to the corresponding $(v-1)$-Br_2 levels. Disposition of these two groups keeps some resemblance with the structure observed for the bound ZOS in the previous zero order stabilization diagrams. This feature seems to suggest that the peaks can be assigned to the $(v_0, n \leq 3)$-ZOS. That conjeture is confirmed by calculating cross sections expressed in Eq.(15), that is, those which involve overlaps of wave functions obtained in every diagonalization with ZOS $(v = v_0, n)$ defined in Eq.(16).

In Fig.4, the v_0–projected cross section for $v = 43$ is compared with the overlaps with the different ZOS $(v = 43, n = 0-3)$. The results confirm the direct association of resonance peaks with the ZOS. $< \sigma_{v_0} >$ cross sections obtained from Eq.(10) is shown with solid line, whereas $< \sigma_n^{v_0} >$ cross sections where n =0,1,2 and 3 are presented with diamonds, crosses, squares and X−shaped crosses respectively. Zero state energies are marked with vertical dashed lines. All energies, in cm^{-1}, are negative as they are referred to the $v_0 = 43$ vibrational level. In this figure, it can be noted the complete agreement achieved between the calculations performed with $\Psi_{n=0}^{v_0=43}$ and $\Phi_m^{v_0=43}$ in the region between -15.0 and $-10\,cm^{-1}$. It is also noticeable that calculations with every particular ZOS $\Psi_n^{v_0=43}$, where $n = 1, 2, 3$, perfectly determine positions of resonances found considering the projection within the total vibrational state $v = 43$. Nevertheless contributions of these three excited n-states need to be consider in order to reproduce intensities of the peaks at intermediate regions among them. This interference effect seems to become stronger in the highest levels studied, $v = 44, 45$, where (v_0, n) states, with $n > 0$, were found to contribute even at the $(v_0, n+1)$–maximum position. Despite there are overlappings, the three peaks have Lorentzian shapes, and appear to be totally assigned by the $(v_0 = 43, n = 1, 2, 3)$ ZOS. The situation is different for the peaks of the lower energy region. The more complex shape of the cross section in this region suggest that there might be interactions with ZOS belonging to a different vibrational manifold (i.e. $v < v_0$). This issue is discussed in more detail below.

Results on resonance energies for all the vibrational levels studied in this work are listed in Table III. In this table, first column corresponds to the zero order level associated to each peak. Such an assignment was done through calculations performed to compute $< \sigma_{n\leq 3}^{v_0} >$ cross sections defined in Eq.(15). The energies, E, of the different peaks found for each v, referred to Br_2 levels, are listed in the second column, while the third and the last columns correspond to the differences with the associated zero order levels, $\Delta_0 = E - E_0$, and with the $Br_2 - (v-1)$ level, $\Delta_{v-1} = E - E_{v-1}$ respectively. Notice that all maxima are red–shifted (*i.e.* shifted to lower energies), with respect to the ZOS positions. This feature confirms the limited validity of a zero order description of our problem; diagonalizations involving several vibrational levels are seriously needed in order to consider the existing interactions among them.

In Table III, the two more important peaks associated to the ground ZOS $(v_0, n = 0)$ are indicated by L (left) and R (right). As it is pointed out at the table, one of these peaks is clearly more intense than the other. An interesting feature is the alternance between L and R resonances in being the most intense peak. Thus, whereas for $v = 42$ and $v = 44$ the L resonance is the most intense (see Figs.3(a)

and (c) respectively), for $v = 43$ and $v = 45$ the R resonance plays the role of the most intense of both (see Figs.3(b) and (d) respectively).

In order to study more carefully the R and L resonances, adequate values of α were chosen from stabilization diagrams for $v = 42, 43, 44$ and 45 and overlaps $w_m^{vn}(\alpha_m)$ defined by Eq.(16) with $v \leq v_0$ and $n \leq 50$ were calculated. This decomposition in ZOS is shown in Fig.5. Weights corresponding to different v levels are shown in various shades and are labelled at the figure.

As can be seen from Fig.5, the most intense peak always corresponds to the resonance with the highest component on the $(v_0, n = 0)$ state, being this ZOS the one receiving the major overlap in all the cases studied, whereas for the secondary maximum a higher presence of $(v_0 - 1, n)$ states is found. All levels show a strong mixing among (at least) v and $v - 1$ levels for the most intense peak; thus, in particular for $v = 42$ and 44 (for which this peak corresponds to the R resonance) although the ZOS with the highest overlap is $(v_0, n = 0)$ in both cases, the total component on $v = v_0 - 1$, $w_m^{v_0-1}$, is about 55 % while $w_m^{v_0}$ is approximately 35 %. For $v = 43$ and 45 (for which L resonance is the most intense peak) the situation is a bit different in the sense that although $w_m^{v_0}$ is the highest in both levels (about 48 % and 32 % respectively) $v_0 - 2$ level takes part in the mixing with similar values as $w_m^{v_0-1}$. More precisely, $w_m^{v_0-1} = 22\%$ and $w_m^{v_0-2} = 21\%$ for $v_0 = 43$ and $w_m^{v_0-1} = 28\%$ and $w_m^{v_0-2} = 31\%$ for $v_0 = 45$. For the less intense peaks, ZOS from the $v_0 - 1$ level always present the highest overlaps and for all the v_0 studied $w_m^{v_0-1}$ is greater than the component from any other vibrational level. $w_m^{v_0}$ takes values about a 10 % (always accounted for the $(v_0, n = 0)$ state) in all cases.

On the other hand, it can be noticed that, the higher the level v, the lower the n levels of the $v_0 - 1$ manifols showing important contributions to the resonances. This constitutes an expectable result in view of the anharmonicity of the Br_2 vibration (see also Δ_{v-1} values in Table III). In other words, $(v_0, n = 0)$ faces lower $(v_0 - 1, n)$ states when increasing v's are considered. Thus, while the most important ZOS in the decomposition of the most intense peak is $n = 10$ for $v_0 = 42$, for $v_0 = 43$ is $n = 6$, and $n = 4$ for $v_0 = 44$. $v_0 = 45$ is the first level for which a discrete ZOS, $n \leq 3$, of the $v_0 - 1$ level is found to be facing the corresponding $(v_0, n = 0)$ state. The same set of $(v_0 - 1, n)$ states are the ZOS contributing to the secondary peak. In summary, it appears that for $v \leq 44$ levels, for which the $\Delta v = -1$ channel is still open, an IVR mechanism is also important, where the "bright" state $(v, n = 0)$ couples with one or more "quasibound" states $(v - 1, n > 3)$ (intermediate states) before coupling with continuum states causes the molecular fragmentation. The nature of these quasibound states (whether they can be understood of shape of orbiting resonances, for instance) could be the subject of a future investigation.

The origin of the remaining peak associated to $n = 0$ but with lower intensity than those of the R and L peaks could be explained from the followings considerations: they are located close to $(v_0, n = 0)$–zero order positions (so the overlap with that state must not be negligible) and are crossed by some $(v_0 - 1, n)$ states, with n not too high (so $|dE_m/d\alpha|^{-1}$ values are still large enough not to neglect them). This interpretation explains as well the absence of secondary and 'residual' minima associated to $(v_0, n = 0)$ resonances in lower vibrational levels: energy differences with the $(v_0 - 1)$–diatomic level are much larger and $(v < v_0, n)$–discretized continua crossing the $(v_0, n = 0)$ resonance region usually are much more unstable.

In a previous work [6], the stabilization $(v_0 = 45, n = 0)$ cross section profiles were compared with

close–coupling calculations: agreement describing the two main peaks was achieved while the interaction region between them is better described by the close–coupling procedure. For $v < 45$, however, intrinsic difficulties involving an accurate description of the continuum states near threshold of the $v - 1$ channel made it harder a satisfactory comparison with the close–coupling LS. This problem disappears for v's further from the closing of the one quantum channel ($v < 40$). Nevertheless, the stabilization method continues to be a powerful tool in determining resonance energies. In Fig.6 spectral shifts $E_v(B) - E_i(X)$, measured in cm^{-1}, derived from stabilization (dashed lines and diamonds) and close–coupling calculations (solid lines and squares) are compared. The figure includes the result for $v = 41$ although a more detailed study of that level has not been presented in this work. As it was explained before [5], $E_v(B)$ and $E_i(X)$ are vdW energies considered respect to the He+$Br_2(B, v)$ and He+$Br_2(X, v = 0)$ dissociation limits. The ground state energy for X–electronic state was $E_i(X, v = 0) = -17.573\, cm^{-1}$. Agreement with previous close–coupling calculations from the reference [6] is extremely good as the oscillatory behavior of the blue shifts found there is perfectly described.

IV. CONCLUDING REMARKS

Stabilization calculations have been carried out to study the vibrational predissociation of the $HeBr_2$ molecule for highly excited vibrational levels ($42 \leq v \leq 45$). The method offers an extremely appreciable help to study the intrinsic dynamics of the complex coming from such high levels. A zero order description facilitates the understanding of the cross section profiles obtained in each level. Assignment of peaks found for a given level to (v, n)-discrete vdW states was possible within this method. A typical double–peaked structure associated to $(v, n = 0)$ was explained by means of the stability of zero order states of the $v - 1$ manifold. It is concluded that the most intense peak always arises from a strong interaction between v_0 and $v_0 - 1$ levels ($v_0 - 2$ also contributes when the R resonance is the most intense peak), while the secondary peak is basically assigned to the $v_0 - 1$. In this way, we have found that an indirect mechanism of dissociation, where resonances of the $v - 1$ manifold play the role of intermediate states, is important for these high levels. So for lower vibrational levels,$v < 40$, absence of a double–peaked pattern is an expectable result in light of the present analysis, as the corresponding states $(v < v_0, n)$ are highly unstable and have not a considerable contribution to the cross section profile.

The closing of the $\Delta v = -1$ channel is perfectly reproduced by the stabilization method. As a matter of fact, $v = 45$ is the first level where the interaction between zero order states might be properly called 'discrete–discrete', as $(v_0 = 45, n = 0)$ and $(v_0 = 44, n = 3)$ are the states involved.

Comparison of spectral shifts deduced from stabilization results with some previous close–coupling calculations [5] confirms the strength of the method in order to determinate resonance positions.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been partially supported by the DGICYT Grant PB95-0071 (Spain) and the European TMR Network ERBFMRX-CT96-0088.

[1] S. K. Gray and O. Roncero, J. Phys. Chem. **99**, 2512 (1995); O. Roncero and S. K. Gray, J. Chem. Phys. **104**, 4999 (1996).
[2] D. D. Evard, C. R. Bieler, J. I. Cline, N. Sivakumar, and K. C. Janda, J. Chem. Phys. **89**, 2829 (1988).
[3] N. Halberstadt, J. A. Beswick, O. Roncero, K. C. Janda, J. Chem. Phys. **96**, 2404 (1992); N. Halberstadt, S. Serna, O. Roncero, K. C. Janda, J. Chem. Phys. **97**, 341 (1992); O. Roncero, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, N. Halberstadt, K. C. Janda, J. Chem. Phys. **99**, 1035 (1993); K. C. Janda, O. Roncero and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **105**, 5830 (1996); O. Roncero, D. Caloto, K. C. Janda and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **107**, 1406, (1997).
[4] O. Roncero, J. Campos-Martínez, A. M. Cortina, P. Villarreal and G. Delgado–Barrio, Chem. Phys. Lett. **148**, 62 (1988).
[5] T. González–Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado–Barrio, A. A. Buchachenko and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **105**, 7454 (1996).
[6] T. González–Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado–Barrio and P. Villarreal, J. Chem. Phys. **106**, 3216 (1997).
[7] A. Rohrbacher, T. Ruchti, K. Janda, A. A. Buchachenko, M. I. Hernández, T. González–Lezana, P. Villarreal and G. Delgado–Barrio (submitted).
[8] L. J. van de Burgt, J. P. Nicolai, M. C. Heaven, J. Chem. Phys. **81**, 5514 (1984).
[9] N. Sivakumar, J. I. Cline, C. R. Bieler, K. C. Janda, Chem. Phys. Lett. **147**, 561 (1988).
[10] D. G. Jahn, S. G. Clement, K. C. Janda, J. Chem. Phys. **101**, 283 (1994).
[11] D. G. Jahn, W. S. Barney, J. Cabalo, S. G. Clement, A. Rohrbacher, T. J. Slotterback, J. Williams, K. C. Janda and N. Halberstadt, J. Chem. Phys. **104**, 3501 (1996).
[12] T. González–Lezana, M. I. Hernández, G. Delgado–Barrio and P. Villarreal, J. Molec. Struc. (Theochem) **433** 107 (1998).
[13] P. J. Krause and D. C. Clary, Chem. Phys. Lett. **271**, 171 (1997).
[14] J. A. Beswick and J. Jortner, Adv. Chem. Phys. **47**, 363 (1981).
[15] H. S. Taylor, G.V. Nazaroff and A.Golebieswki, J. Chem. Phys. **45**, 2872 (1966).
[16] I. Eliezer, H. S. Taylor and J. K. Williams, J. Chem. Phys. **47**, 2165 (1967).
[17] H. S. Taylor, Adv. in Chem. Phys. **18**, 91 (1970).
[18] A. U. Hazi and H. S. Taylor, Phys. Rev. A J. Chem. Phys. **1**, 1109 (1970).
[19] M. F. Fels and A. U. Hazi, Phys. Rev. A **4**, 662 (1971); Chem. Phys. Lett. **8**, 582 (1971)
[20] M. F. Fels and A. U. Hazi, Phys. Rev. A **5**, 1236 (1972).
[21] H. S. Taylor and L. D. Thomas, Phys. Rev. Lett. **28**, 1091 (1972).
[22] H. S. Taylor and A. U. Hazi, Phys. Rev. A **14**, 2071 (1976).
[23] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, and H. S. Taylor, Phys. Rev. Lett. **70**, 1932 (1993).
[24] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **99**, 222 (1993).
[25] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **101**, 8792 (1994).
[26] V. A. Mandelshtam, H. S. Taylor, C. Jung, H. F. Bowen and D. J. Kouri, J. Chem. Phys. **102**, 7988 (1995).
[27] T. C. Thompson and D. G. Thrular, J. Chem. Phys. **76**, 1790, (1982).
[28] T. C. Thompson and D. G. Thrular, Chem. Phys. Lett. **101**, 235 (1983); T. C. Thompson and D. G. Thrular, J. Phys. Chem. **88**, 210 (1984); J. G. Lauderdale and D. G. Thrular, J. Chem. Phys. **84**, 192 (1986).
[29] M. I. Hernández and D. C. Clary, J. Chem. Phys. **101**, 2779 (1994).
[30] T. González–Lezana and D. E. Manolopoulos, Farad. Discuss. **110** (1998) (in press).
[31] T. C. Thompson and D. G. Thrular, Chem. Phys. Lett. **92**, 71 (1982).
[32] B. Gazdy and J. M. Bowman, Adv. in Mol. Vib. and Coll. Dyn., **1B**, 105 (1991).
[33] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, and H. S. Taylor, Phys. Rev. **A48**, 818 (1993).
[34] V. Ryaboy, N. Moiseyev, V. A. Mandelshtam, and H. S. Taylor, J. Chem. Phys. **101**, 5677 (1994).
[35] Z. Bačlć and J. Simons, J. Phys. Chem. **86**, 1192 (1982).
[36] J. Simons, J. Chem. Phys. **75**, 2465 (1981).
[37] R. F. Salzgeber, U. Manthe, Th. Weiis and Ch. Schlier, Chem. Phys. Lett. **249** 237 (1995).
[38] E. Holöien and J. Midtdal, J. Chem. Phys. **45**, 2209, (1966) (*and earlier works referenced therein*).
[39] L. Lipsky and A. Russek, Phys. Rev. **142**, 59 (1966).

[40] W. H. Miller, Chem. Phys. Lett. **4**, 627 (1970).
[41] R. F. Barrow, T. C. Clark, J. A. Coxon, and K. K. Yee, J. Mol. Spectroscopy **51**, 428 (1974).
[42] O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal, G. Delgado–Barrio, J. Chem. Phys. **92**, 3348 (1990).

CAPTIONS TO FIGURES

FIG.1: Zero order stabilization diagrams for (a) $v = 43$, (b) $v = 44$ and (c) $v = 45$ respectively. Energies, in cm^{-1}, are referred to the bottom of the B-electronic state. Diatomic vibrational energies for these vibrational states are marked with vertical dashed lines.

FIG.2: Stabilization diagram for $v = 44$. Energies are measured in cm^{-1} and are referred to Br_2–$(v = 44)$ level.

FIG.3: $< \sigma_{v_0}(E) >$ cross section profiles from expression (7) for (a) $v_0 = 42$, (b) $v_0 = 43$, (c) $v_0 = 44$ and (d)$v_0 = 45$. Zero energy is defined as in Fig.1 Arbitrary units were considered for intensities of the line shapes.

FIG.4: Comparison among $< \sigma_{v_0}(E) >$ (solid line) and $< \sigma_n^{v_0}(E) >$ cross section profiles with $v_0 = 43$ and $n = 0$ (diamonds), $n = 1$ (crosses), $n = 2$ (squares) and $n = 3$ ($X-$shaped crosses). Zero state energies are marked with vertical dashed lines. All the energies, in cm^{-1}, are negative as they are referred to the $v_0 = 43$ vibrational level.

FIG.5: Weights $w_m^{v_0 n}$, defined by Eq.(16), as function of n, of the ZOS (v_0, n),$(v_0 - 1, n)$,$(v_0 - 2, n)$ and $(v_0 - 3, n)$ on the L and R resonances associated to $(v_0, n = 0)$. The values for $\alpha_m^{(L,R)}$ and associated energies $E_m^{(L,R)}$ corresponding to the stabilization wave functions Φ_m chosen for this decomposition are the followings: (a) corresponds to $v = 42$ with $\alpha_m^{(L)} = 0.9000$ and $E_m^{(L)} = -13.54\, cm^{-1}$, and $\alpha_m^{(R)} = 0.8325$ and $E_m^{(R)} = -12.09\, cm^{-1}$, (b) is for $v = 43$ $\alpha_m^{(L)} = 0.8000$ and $E_m^{(L)} = -14.35\, cm^{-1}$, and $\alpha_m^{(R)} = 0.7010$ and $E_m^{(R)} = -12.89\, cm^{-1}$, (c) is for $v = 44$ $\alpha_m^{(L)} = 0.7550$ and $E_m^{(L)} = -13.63\, cm^{-1}$, and $\alpha_m^{(R)} = 0.7550$ and $E_m^{(R)} = -12.70\, cm^{-1}$ and finally (d) is for $v = 45$ $\alpha_m^{(L)} = 0.4715$ and $E_m^{(L)} = -14.28\, cm^{-1}$, $\alpha_m^{(R)} = 0.4265$ and $E_m^{(R)} = -12.82\, cm^{-1}$. At each panel, overlaps on $\Psi_n^v(\alpha)$ functions corresponding to different v levels are separately labelled.

FIG.6: Spectral shifts $E_v(B) - E_i(X)$ (in cm^{-1}). Comparison between results from close–coupling (solid line and squares) and stabilization calculations (dashed line and diamonds) is presented.

Table I. Parameters of the $HeBr_2(X,B)$ potential energy surfaces.

		$D(cm^{-1})$	$\alpha(\AA^{-1})$	$\rho_e(\AA)$
Br–Br	X	24557.674	1.588	2.281
	B	RKR potential (Ref. [41])		
He–Br	X	19.62	1.55	3.81
	B	17.00	1.55	3.92

Table II. Energies (in cm^{-1}) of the bound zero order states $\Psi_n^{v_0}$, referred to the $Br_2(B,v_0)$ level.

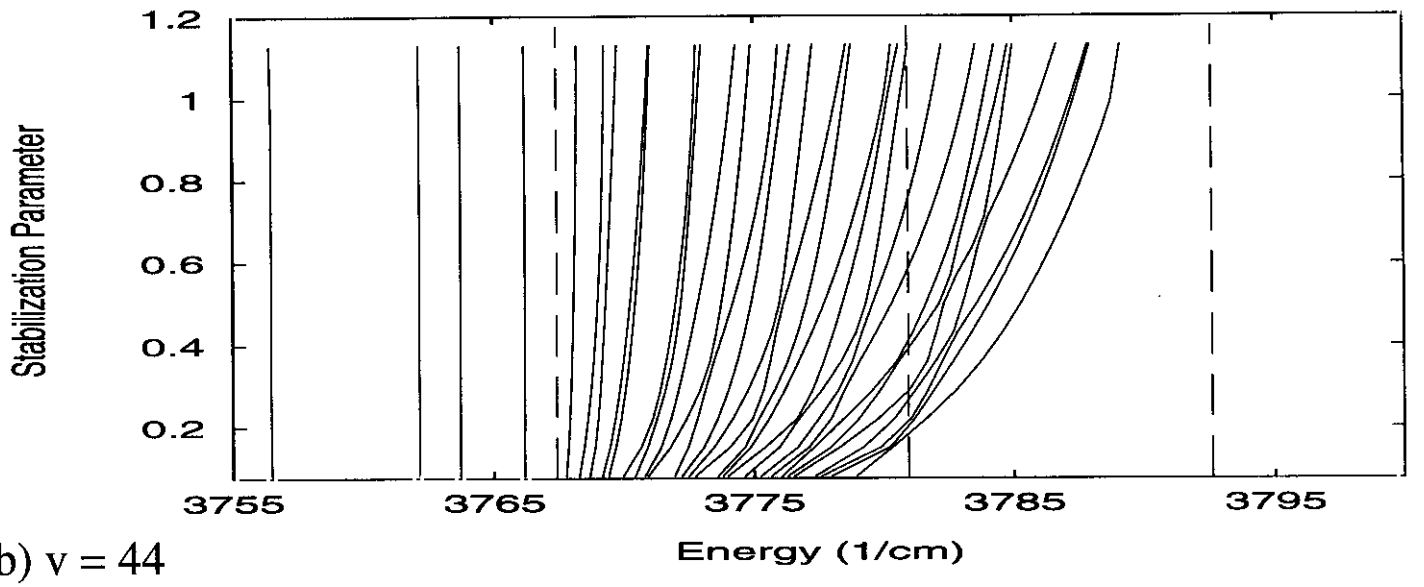
n	$v_0=41$	$v_0=42$	$v_0=43$	$v_0=44$	$v_0=45$
0	-11.5001	-11.2394	-10.9350	-10.5800	-10.1587
1	-5.3480	-5.3090	-5.2715	-5.2280	-5.1861
2	-3.7350	-3.7181	-3.7030	-3.6777	-3.6561
3	-1.1490	-1.1891	-1.2310	-1.2600	-1.3016

Table III. Results obtained in full calculations for v_0 =42, 43, 44 and 45. First column indicates the n–label of the zero order associated to the peak. In cm^{-1}, the first entry of the column for each vibrational level corresponds to the energy of the resonance E (referred to the $Br_2(B,v)$ level), the second to the difference between the resonance and the zero order level, $\Delta_0 = E - E_0$, and the third shows the energy difference between the resonance and $Br_2(B,v-1)$ level, $\Delta_{v-1} = E - E_{v-1}$.

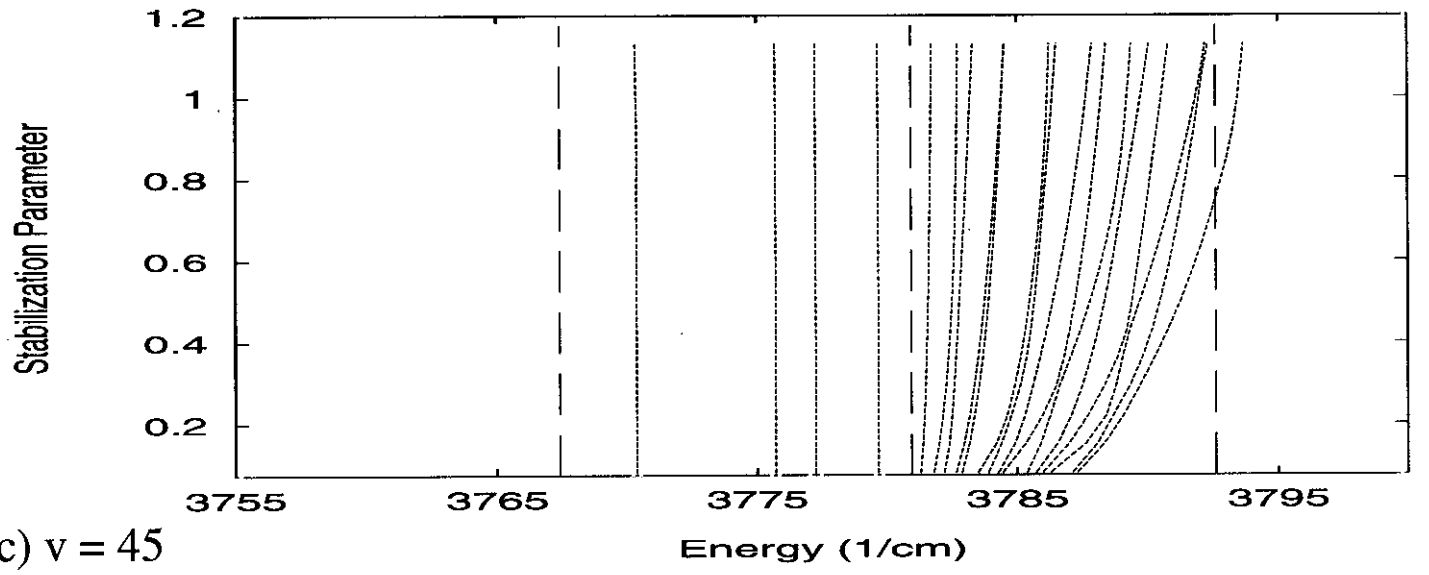
	v_0=42			v_0=43			v_0=44			v_0=45		
n	E	Δ_0	Δ_{v-1}	E	Δ_0	Δ_{v-1}	E	Δ_0	Δ_{v-1}	E	Δ_0	Δ_{v-1}
0	-13.60†	-2.36	4.02	-14.43	-3.49	1.03	-13.67†	-3.09	-0.13	-14.17	-4.01	-2.54
0	-12.18	-0.95	5.43	-12.76†	-1.82	2.70	-12.77	-2.18	0.77	-12.80†	-2.64	-1.17
0				-10.69	0.24	4.77	-11.86	-1.28	1.67			
1	-5.68	-0.37	11.93	-5.95	-0.68	9.51	-5.72	-0.49	7.82	-5.68	-0.50	5.95
2	-4.32	-0.60	13.30	-4.47	-0.77	10.98	-4.45	-0.77	9.08	-4.51	-0.85	7.13
3	-1.86	-0.67	15.75	-2.33	-1.10	13.13	-2.46	-1.20	11.08	-2.93	-1.63	10.33
3							-0.69	0.57	12.85	-1.33	-0.03	10.30

† Most intense peak.

a) v = 43



b) v = 44



c) v = 45

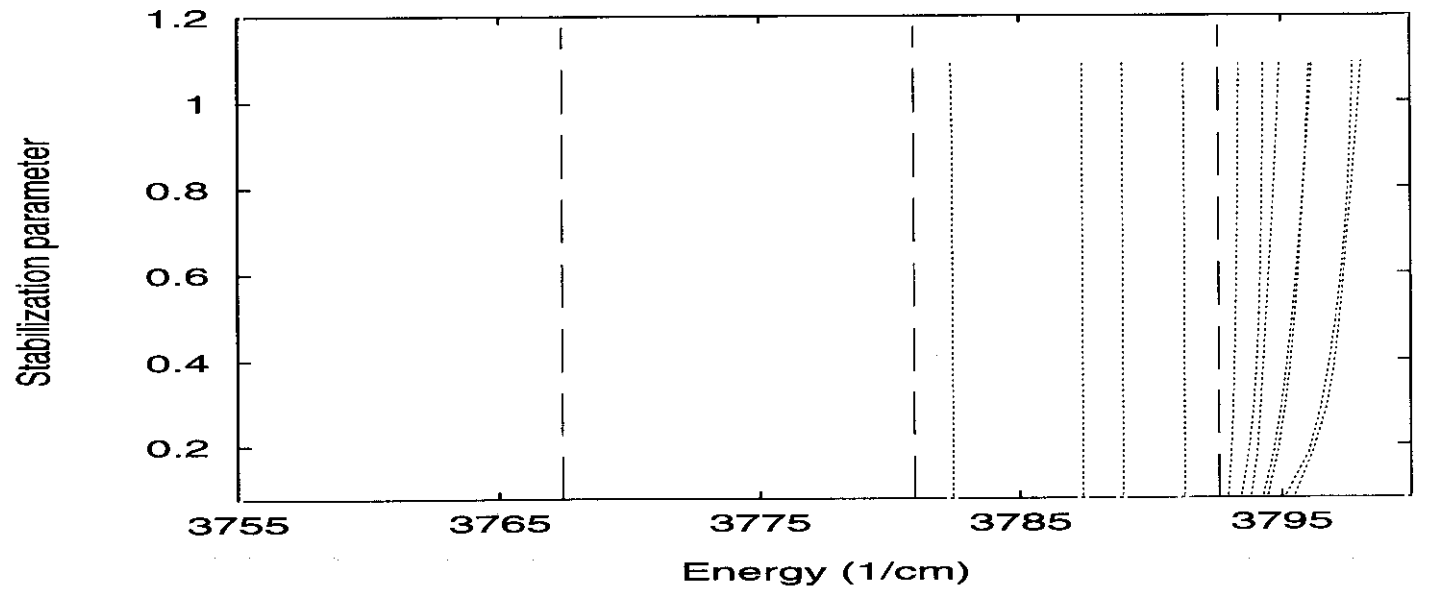


Fig. 1

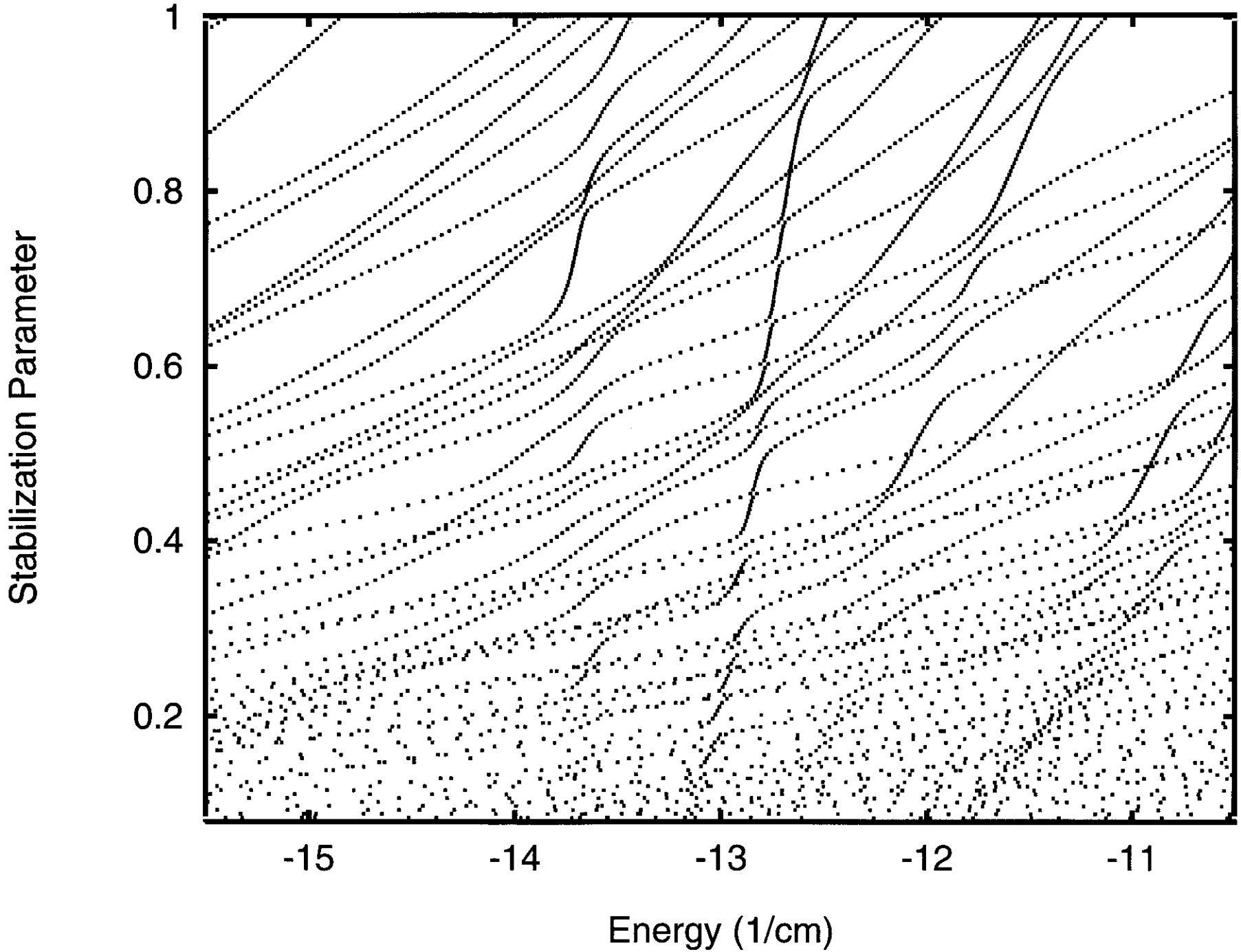
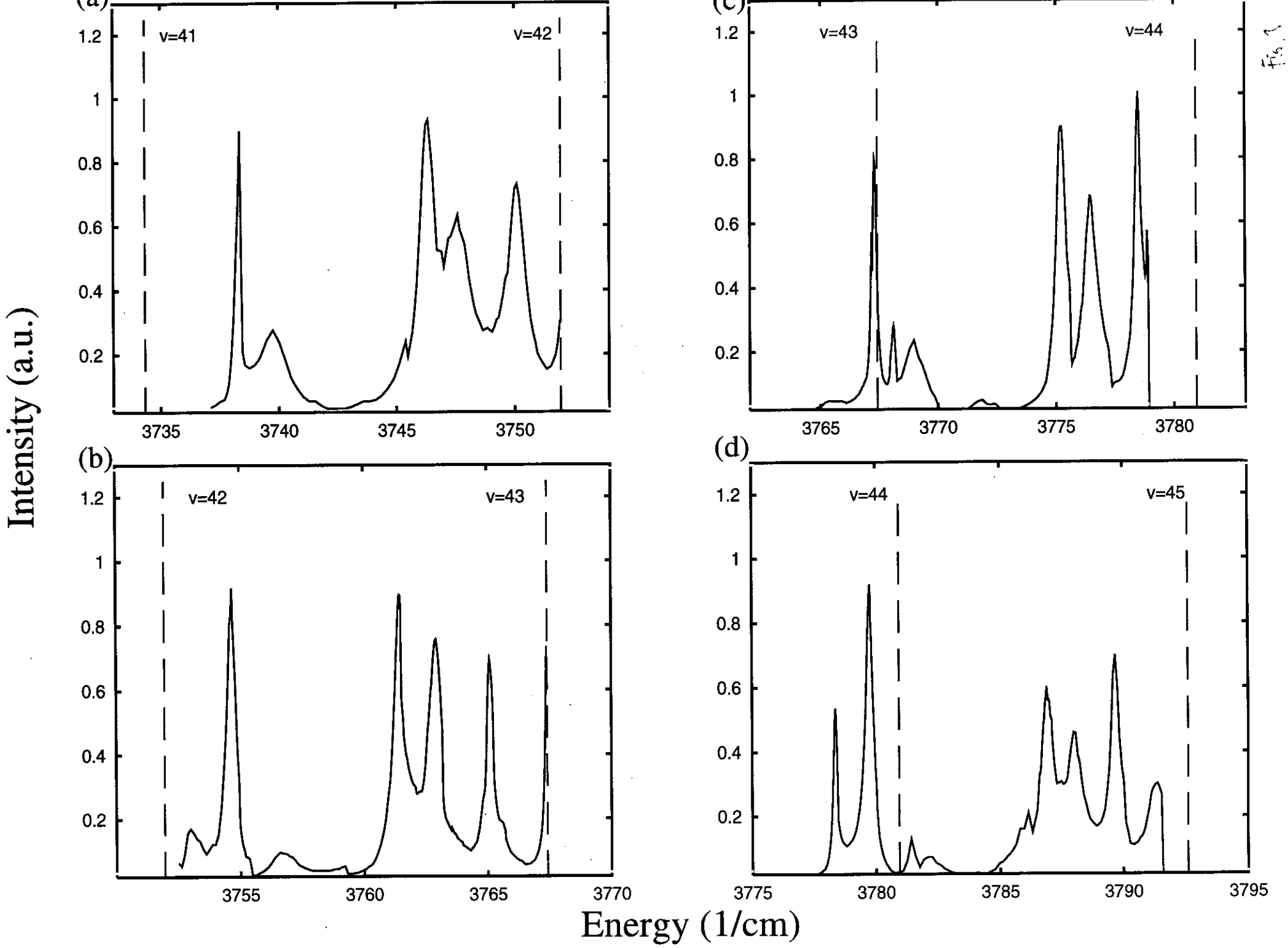

Stabilization Parameter
1
0.8
0.6
0.4
0.2
-15
-14
-13
-12
-11
Energy (1/cm)

Fig. 2


(a)
v=41
v=42
(b)
v=42
v=43
(c)
v=43
v=44
(d)
v=44
v=45
Intensity (a.u.)
Energy (1/cm)

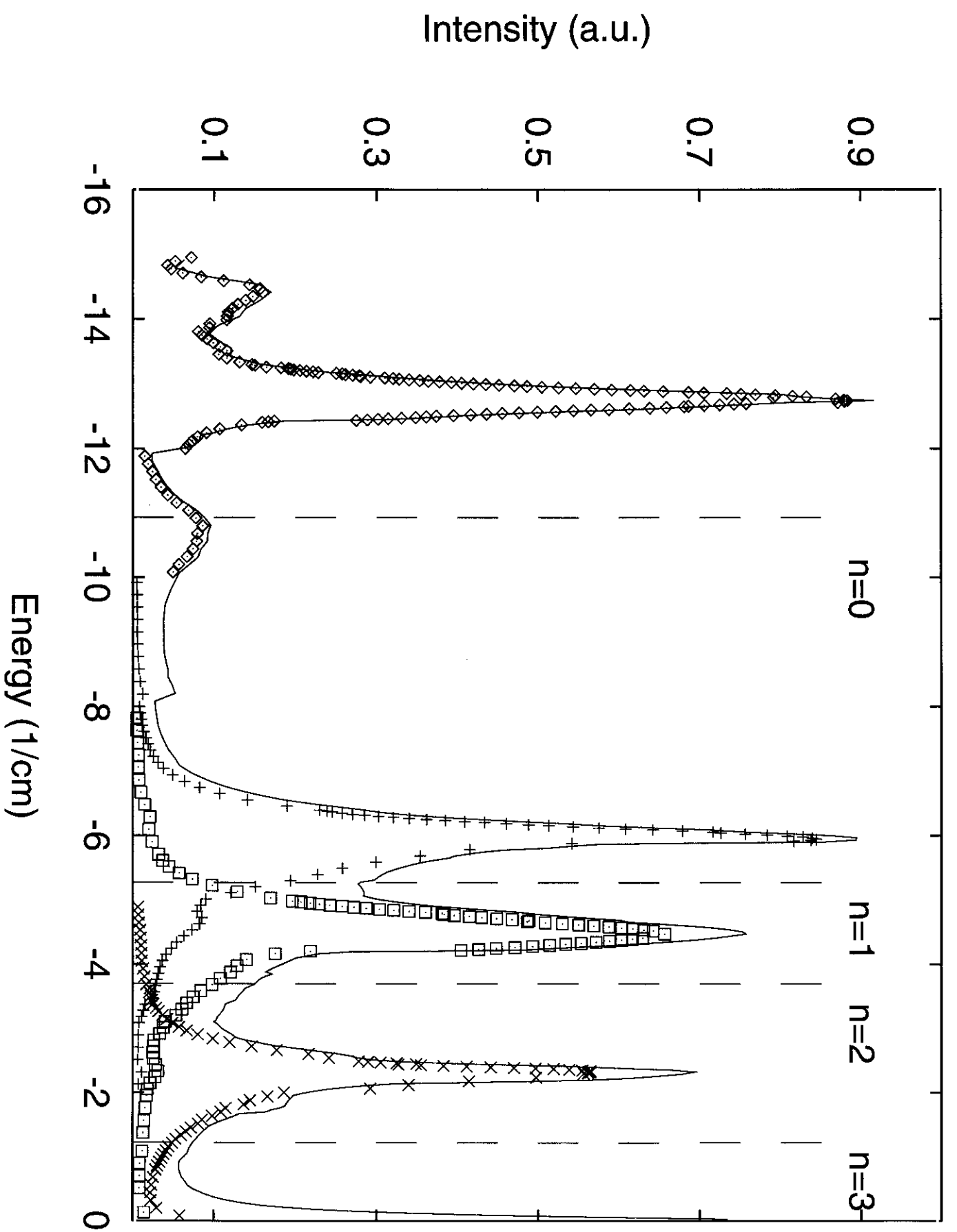

Intensity (a.u.)
0.1
0.3
0.5
0.7
0.9
Energy (1/cm)
-16
-14
-12
-10
-8
-6
-4
-2
0
n=0
n=1
n=2
n=3

Fig. 4

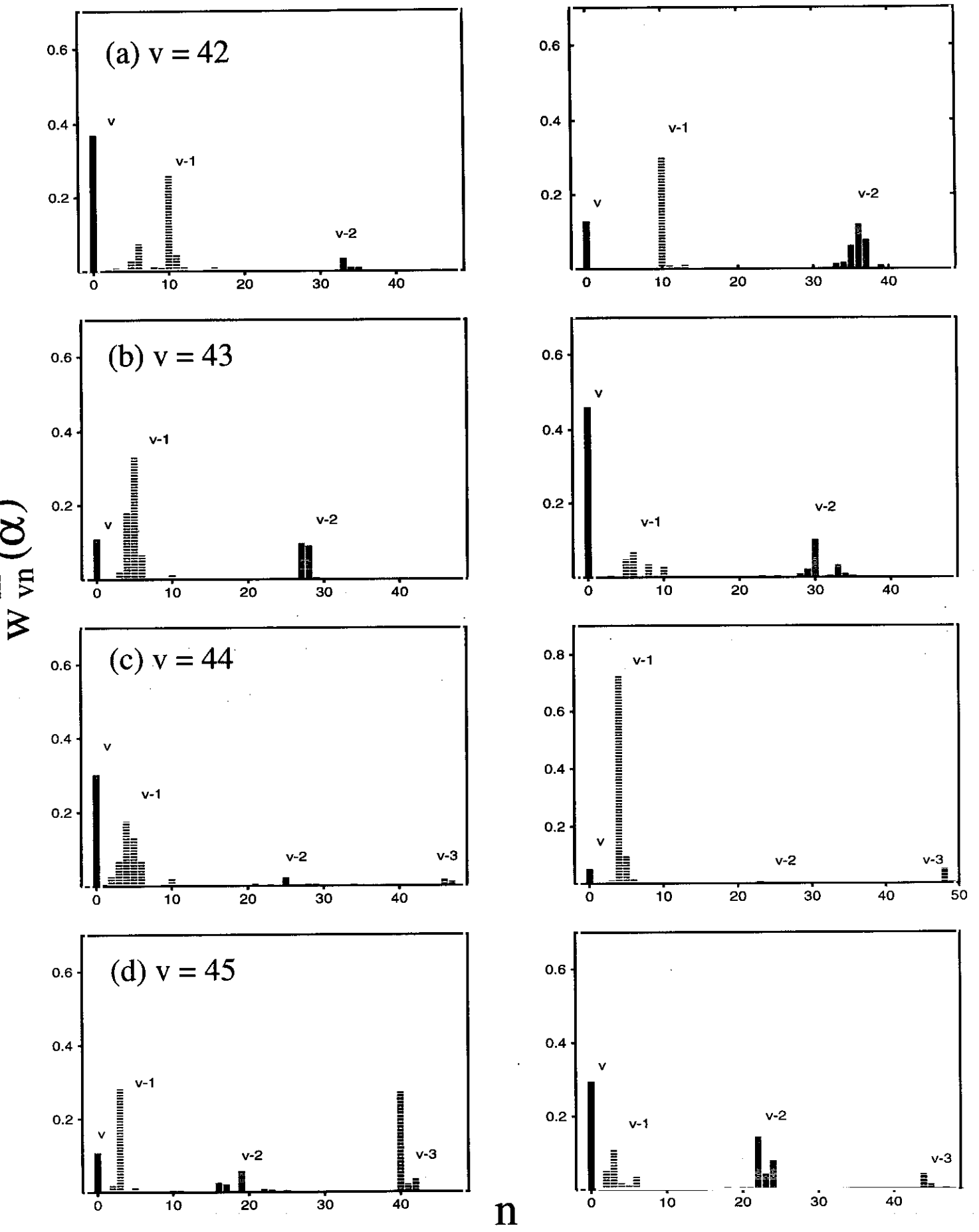
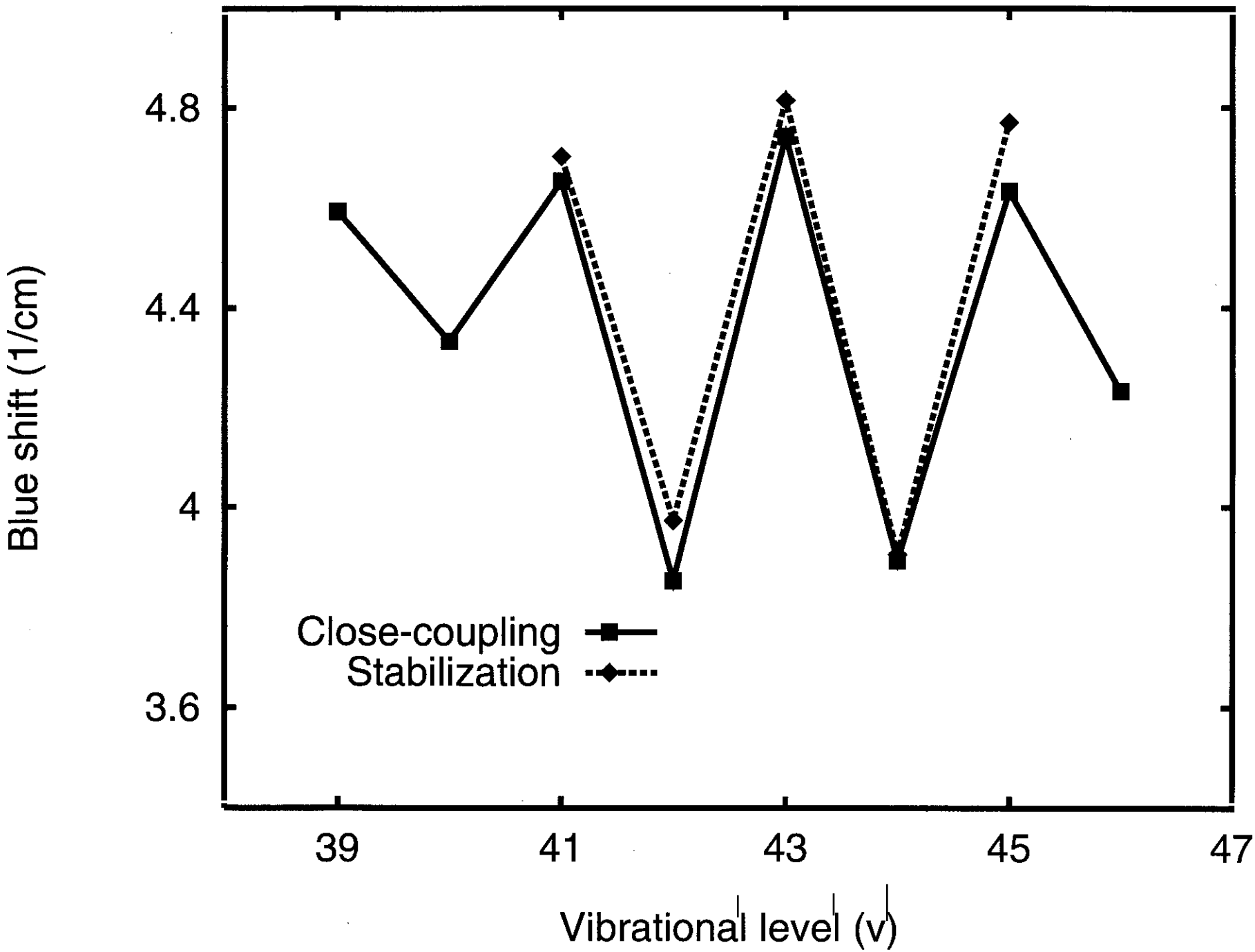


Fig. 5

Fig 6


Blue shift (1/cm)
4.8
4.4
4
3.6
Close-coupling
Stabilization
39
41
43
45
47
Vibrational level (v)

Efimov States for ^{4}He Trimers?

T. González-Lezana,[1] J. Rubayo-Soneira,[2] S. Miret-Artés,[1] F. A. Gianturco,[3] G. Delgado-Barrio,[1] and P. Villarreal[1,*]

[1]*Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 123, 28006 Madrid, Spain*

[2]*Instituto Superior de Ciencia y Tecnología Nucleares, Ciudad de La Habana, 6163 Cuba*

[3]*Department of Chemistry, The University of Rome, Cittá Universitaria, I-00185 Rome, Italy*

(Received 3 April 1998)

Helium trimer bound states are calculated with a variational method described in terms of pair atom coordinates and distributed Gaussian functions by assuming zero total angular momentum. With the two-body interaction potential used, a weakly bound state for the dimer and only two bound states for the trimer are found. Although strictly speaking the first excited trimer state is not an Efimov state, we show that this state presents several characteristics of the Efimov behavior which are extensively discussed in the present work. Special emphasis is placed on the main geometrical configurations contributing to the two bound trimer states, and suggestions are made on the possible ways of experimentally detecting the Efimov-type state. [S0031-9007(99)08513-0]

PACS numbers: 36.40.–c, 03.65.Ge, 21.45.+v, 21.60.Gx

Small ^{4}He clusters (in particular, dimers and trimers) present a series of unusual quantum properties of fundamental interest. These properties can play a role not only in connection with the statistical behavior of collective modes of ^{4}He gas at low temperatures [1], but also with the Bose-Einstein condensation [2,3] as well as with the appearance of the so-called Efimov states in three body interactions [4]. A lot of theoretical work concerning these special states has been done in order either to confirm or to disprove their existence [5–8]. However, much of the controversy about their existence is chiefly due to uncertainties on the two-body (2B) interaction potential and only in part to the different dynamical methods applied.

In this Letter, our purpose is twofold. First, to apply a variational method based on pair coordinates leading to a more suitable way to discuss configurations and symmetrization of the ground and excited states of the trimer; and, second, to discuss whether or not Efimov states can be observed. Concerning the first point, it is obvious that even using the same 2B interaction, the theoretical model applied to solve the trimer discrete spectrum can be crucial for bound states very near to the three-body threshold, as is the case for the Efimov states. Moreover, using this kind of coordinate the weight of the different geometrical configurations can be estimated allowing one to know which of them would dominantly contribute to those special states. As far as we know, this is the first "exact" variational calculation including the proper symmetry of the problem. Finally, from our knowledge of the pair distribution function and of the main geometrical configurations, it becomes possible to determine the average size of this floppy system, and therefore to envisage different ways to observe them.

Considering a zero total angular momentum state, using atom-atom pair coordinates (R_1, R_2, R_3) and including a scale factor $(R_1R_2R_3)^{1/2}$ to attain the standard normalization in the total wave function, a totally symmetric Hamiltonian is obtained

$$H = \sum_{i=1}^{3}\left\{\frac{-\hbar^2}{m}\left[\frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + t_i\right] + V(R_i)\right\}, \tag{1}$$

with V being the 2B-interaction potential (which corresponds in this work to that of Ref. [9]), and where the effective kinetic energy operators t_i are expressed as

$$t_i = \frac{1}{R_i}\frac{\partial}{\partial R_i} - \frac{1}{4R_i^2} + \frac{R_j^2 + R_k^2 - R_i^2}{2R_jR_k} \times \left(\frac{\partial^2}{\partial R_j \partial R_k} - \frac{1}{2R_j}\frac{\partial}{\partial R_k} - \frac{1}{2R_k}\frac{\partial}{\partial R_j} + \frac{1}{4R_jR_k}\right), \tag{2}$$

with $i \neq j \neq k$. As can be clearly seen from Eq. (1), these t_i operators reflect the deviations in the total Hamiltonian from that formed by the sum of pair Hamiltonians.

The eigenfunctions of the total Hamiltonian given by Eq. (1) are expanded in terms of basis functions as

$$\Phi_k(R_1, R_2, R_3) = \sum_j a_j^{(k)} \phi_j(R_1, R_2, R_3), \tag{3}$$

where j denotes a collective index, $j = (l \leq m \leq n)$. The ϕ_j functions, in turn, are built up as symmetrized products of pair functions given by

$$\phi_j(R_1, R_2, R_3) = N_{lmn}^{-1/2} \sum_{P \in S_3} P[\varphi_l(R_1)\varphi_m(R_2)\varphi_n(R_3)], \tag{4}$$

where the coefficients

$$N_{lmn} = 6(s_{ll}s_{mm}s_{nn} + s_{ll}s_{mn}^2 + s_{mm}s_{ln}^2 + s_{nn}s_{lm}^2 + 2s_{lm}s_{ln}s_{mn}) \tag{5}$$

define a normalization factor expressed in terms of the overlap integrals written as

$$s_{pq} = \langle \varphi_p \mid \varphi_q \rangle. \tag{6}$$

 0031-9007/99/82(8)/1648(4)$15.00 © 1999 The American Physical Society

The one-dimensional functions φ_p are chosen here to be distributed Gaussian functions (DGF) [10] centered at $R_{(p)}$ positions

$$\varphi_p(R_i) = \sqrt[4]{\frac{2A_p}{\pi}}\, e^{[-A_p(R_i - R_{(p)})^2]}. \quad (7)$$

In order to fulfill the triangular requirement

$$|R_1 - R_2| \le R_3 \le R_1 + R_2, \quad (8)$$

the product $\varphi_l \varphi_m \varphi_n$ is taken into the basis set as long as the corresponding DGF centers verify that

$$R_{(n)} \le R_{(l)} + R_{(m)}. \quad (9)$$

Because of the fact that our method provides the total wave function, averages and fluctuations of triangular magnitudes are closely related to the nature of the proper bound states.

The basis set given by Eq. (4) is not orthonormal but the pseudoeigenvalue problem can be transformed to a standard eigenvalue problem by using the method developed originally by Löwdin [11]. Starting with 39 Gaussian functions φ_p, 17 of them equally spaced in the region of the 2B potential well (say, between 3–11 Å) and the rest ranging up to 139 Å with increasingly larger spacings, a number of about 3000 symmetrized Φ_k functions is included. This is equivalent to considering a basis set of approximately 18 000 nonsymmetrized functions. The quality of the numerical calculations is controlled via the moments of the radial and angular distributions. Moreover, this method has been also successfully applied to the trimer systems Ar_3 and Ne_3 [12].

In Fig. 1 we present the 2B interaction potential (dashed line, and expressed in cm^{-1}) together with the two-pair distribution functions corresponding to the ground ($k = 0$) and first ($k = 1$) excited trimer states (solid lines) as well as the square value of the diatomic wave function (dot-dashed line). As can be seen, for the ground state, the pair distribution function is mainly located in the region limited by the 2B interaction potential and presents an average distance of 7.88 Å and standard deviation of 3.72 Å. The relative magnitude of the spread of this pair distribution function about the mean value is therefore 47% indicating that the fluctuation is quite important. Two maxima are also found, the first one more pronounced than the second in a ratio of about 2 to 1. This bimodal distribution can be interpreted as being due to the presence of quasilinear configurations, as will be discussed below. Concerning the pair distribution function for the excited state, the average distance is 50 Å with a standard deviation of 28 Å. Here the fluctuation is even larger, of the order of 60%. In Table I, some statistical quantities extracted from the total wave functions for the ground and first excited trimer states are collected. Furthermore, the percentage of the pair distribution function in the excited state inside the 2B potential well is about 3% when taking an effective radius of the 2B-interaction potential of $r_0 = 7.35$ Å and a scattering length of $a = 100.13$ Å. Compared to the square modulus of the 2B wave function, both behaviors are quite similar at very large distances where the interaction potential is now negligible. Therefore, this excited state could be considered as a good candidate for an Efimov state.

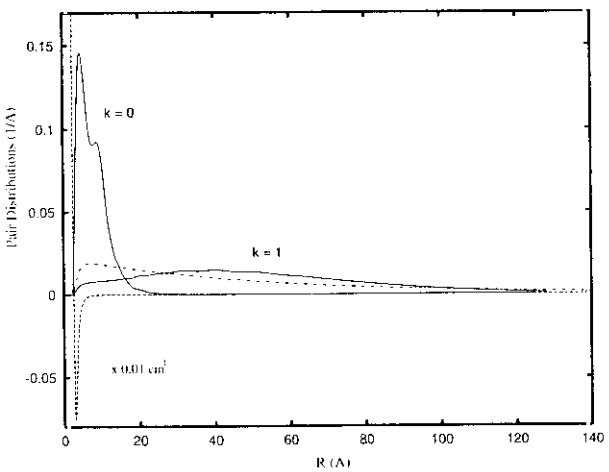


FIG. 1. Pair distribution functions (in $Å^{-1}$) for the ground ($k = 0$) and first ($k = 1$) excited trimer states (solid lines) together with the square modulus of the dimer wave function (dot-dashed line) and the two-body interaction potential (dashed line) multiplied by a factor of 0.01 and expressed in cm^{-1}. R (in Å) stands for any of the three-pair distances.

According to the 2B interaction potential which we have employed [9], the dimer presents, through the DGF method, a weakly bound state at -0.8×10^{-3} cm^{-1} versus -0.91×10^{-3} cm^{-1} obtained from a direct numerical integration of the Schrödinger equation. The bound energy values found for the trimer are -0.15 cm^{-1} (ground state) and -1.24×10^{-3} cm^{-1} (first excited state). These energy values are quite close to those reported in the literature (see, for example, Ref. [8] which utilizes the same 2B-interaction potential but an approximate adiabatic method). Recently, quantum Monte Carlo (DMC) methods have been also applied to the trimer ground state [13,14]. Very similar results have been obtained for the ground state by using slightly different 2B interactions. As it is well known, the DMC method does not yield excited states. However, some discrepancies have been found about the main geometrical configurations contributing to the ground state. Moreover, after the formula to estimate the number of Efimov states

TABLE I. Average ($\langle x \rangle_k$) and root mean square ($\langle x^2 \rangle_k^{1/2}$) of several magnitudes, x, obtained from the ground ($k = 0$) and Efimov-type ($k = 1$) trimer states. The cos θ is any of the three cosines of a triangle.

Magnitude (x)	$\langle x \rangle_0$	$\langle x^2 \rangle_0^{1/2}$	$\langle x \rangle_1$	$\langle x^2 \rangle_1^{1/2}$
Distance (Å)	7.9	8.7	50	57.3
cos θ	0.396	0.82	0.398	0.789
Area ($Å^2$)	15	26	684	994
Diameter (Å)	6.7	7.4	44.7	50.3

($N \approx (1/\pi)\, ln \mid a/r_0 \mid$), we obtain in our case $N \approx 0.8$. Therefore, as the number of Efimov states is very sensitive to the 2B binding energy [15], the usual way to characterize such states is to carry out an analysis of the discrete spectrum by varying the strength of the 2B interaction potential through a factor λ. In Fig. 2, the bound states (in cm^{-1}) for the dimer (solid line) and trimer (dashed lines; He3(0) for $k = 0$ and He3(1) for $k = 1$) are plotted as a function of λ covering the range [0.8, 1.15]. Several regions in λ can be considered: (i) Between $\lambda_{halo} = 0.8942$ and $\lambda_{2B} = 0.9755$, where only a trimer bound state exists but not a dimer state; this type of trimer bound states are usually called halo states; (ii) between $\lambda_{2B} = 0.9755$ and $\lambda_{Efimov} = 0.9849$, where the first excited state for the trimer begins to appear; this state could be characterized as a virtual state since it becomes a bound state as the interaction increases; (iii) between $\lambda_{Efimov} = 0.9849$ and $\lambda_{ghost} = 1.0256$, where the Efimov-type state is below the 2B continuum threshold and finally is overrun by this threshold; and (iv) $\lambda_{ghost} > 1.0256$ where the first excited state for the trimer is above the 2B continuum threshold and is generally called a ghost state.

In the inset of Fig. 2 an enhancement of the critical λ region is shown. The limiting values of the parameter λ are slightly different from those estimated in Ref. [8]. However, the ratio $\lambda_{halo}/\lambda_{2B} = 0.92$ is quite close in both methods and should be independent on the shape of the pairwise potential (in nuclear physics this ratio is instead of ~0.8, probably due to the different nature of nuclear and molecular interactions). It should be stressed at this point that in region (iii) only one Efimov-type state appears (according to the estimate $N \approx 0.8$) but no more. The striking result in our case is that this region includes $\lambda = 1$, i.e., the case for which we consider the 2B interaction to be the actual physical interaction. This fact implies that the Efimov states must be quite elusive because very small fluctuations or uncertainties in the 2B interaction potential can lead to different conclusions about their existence.

In the coordinates used here the kinetic energy operators of the total Hamiltonian, Eq. (2), *do not present* a clear behavior of an effective attractive long-range interaction of the $1/R^2$ type, with R being one of the given coordinates. It would be instead the balance among all the terms involved in these kinetic operators which should be responsible for the long-range interaction, at least for distances larger than r_0.

An additional advantage of the coordinates used in this work is that they permit us to make a quantitative analysis

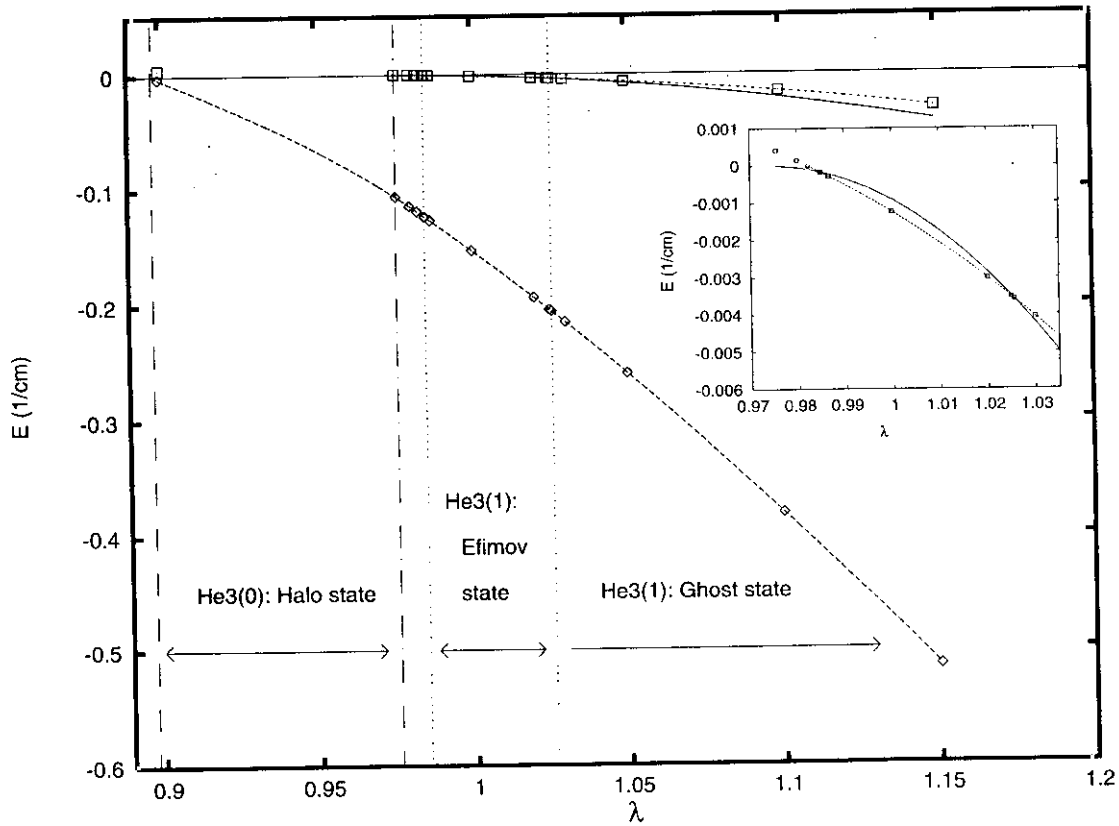


FIG. 2. Evolution of the bound states for the dimer and trimer (in cm^{-1}) as a function of the factor strength λ. The solid line corresponds to the two-body bound state and the dashed lines to the two-trimer bound states. In each region of λ values (see text) the character of the bound states [He3(0), ground state and, He3(1), first excited state] is marked: halo, Efimov-type, and ghost states. The inset shows an enhancement of the critical region.

of the different geometrical configurations contributing to each triatomic bound state. Thus, averages and root mean squares of the area and cosine of any of the three angles for both trimer states can be easily obtained from the total wave function via the Heron formula and the cosine theorem, respectively (see Table I). The following considerations can be made from the present analysis: the ground state is formed by about 30% of quasilinear configurations and a negligible contribution from equilateral triangles. Moreover, if these quasilinear configurations are not taken into account in the total wave function the ground level disappears. According to the ground pair distribution function plotted in Fig. 1, the two peaks placed at 4.53 and 8.81 Å can be understood as quasilinear configurations presenting two sides of about 4.5 Å and the third side of about 9 Å resulting in a ratio between the two maxima of nearly two. The existence of quasilinear structures was also pointed out in an earlier DMC calculation [14] and we interpret such an existence as due to intermediate configurations among all the possible triangular ones. Concerning the Efimov-type state, a preference of scalene configurations (about 70%) is found, with negligible contributions of quasilinear and equilateral configurations.

Finally, our next point here is to suggest possible ways of observing Efimov-type states. Recently, He dimers and trimers have been detected by diffraction from a transmission grating [16]. The signal corresponding to He trimers has not been resolved in terms of the two different bound states of this system which we found here. The diffraction grating was built with a period of 200 nm with bars and slits of equal size. According to our estimates trimers can pass through this kind of gratings independently of the bound states which are populated in the experiment. The question now is to envisage a way to select or discriminate one of these two bound states. Moreover, the average diameter of the circumscribed circumference for all of the triangular configurations (see Table I) is ~7 Å for the ground state and ~45 Å for the first excited state. Because of this difference, if the grating is tilted with respect to the incident orientation of the He beam, the effective slit can be smaller than the average diameter of the Efimov-type state and therefore it would be possible to filter it. From the different populations (and if the experimental resolution in intensity is good enough) it could therefore be possible to discriminate it. Alternative ways to isolate such states could also come from the kinetics of formation of dimers and trimers in He beams [17], three-body recombination of ultracold atoms [18], and from the properties of liquid helium. In this last case, a complete different dynamics could be developed by considering that the He dimer interaction potential is affected by the surroundings in many ways similar to what we have simulated by varying the λ value and, therefore, dimers and trimers could play a very important role when one analyzes the well known properties of liquid He.

This work has been supported in part by DGICYT (Spain) under Contract No. PB95-0071, by the Spanish-Cuban Project between CSIC and Agencia de Ciencia y Tecnologia Cubana, by an E.C. Research Network with Contract N0. FMRX-CT96-0088, and by a COST Chemistry Project. We would like to thank W. Schöllkopf, M. Lewerenz, and J.P. Toennies for many interesting and fruitful discussions.

*Author to whom correspondence should be addressed.

[1] S.Y. Larsen, Phys. Rev. **130**, 1426 (1963).
[2] J.P. Toennies and K. Winkelmann, J. Chem. Phys. **66**, 3965 (1977).
[3] B.D. Esry, C.H. Greene, Y. Zhon, and C.D. Lin, J. Phys. B **29**, L51 (1996).
[4] V. Efimov, Phys. Lett. **33B**, 563 (1970); Nucl. Phys. **A210**, 157 (1973).
[5] T.K. Lim, S.K. Duffy, and W.C. Damert, Phys. Rev. Lett. **38**, 341 (1977).
[6] H.S. Huber and T.K. Lim, J. Chem. Phys. **68**, 1006 (1978); S. Nakaichi-Maeda and T.K. Lim, Phys. Rev. A **28**, 692 (1983).
[7] Th. Cornelius and W. Glöckle, J. Chem. Phys. **85**, 3906 (1986).
[8] B.D. Esry, C.D. Lin, and C.H. Greene, Phys. Rev. A **54**, 394 (1996).
[9] R.A. Aziz and M.J. Slaman, J. Chem. Phys. **94**, 8047 (1991).
[10] I.P. Hamilton and J.C. Light, J. Chem. Phys. **84**, 306 (1986).
[11] P.O. Löwdin, Adv. Phys. **5**, 1 (1956).
[12] T. Gonzalez-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F.A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal (to be published).
[13] R.N. Barnett and K.B. Whaley, Phys. Rev. A **47**, 4082 (1993); M.V. Raman Krishna and K.B. Whaley, J. Chem. Phys. **93**, 6738 (1990).
[14] M. Lewerenz, J. Chem. Phys. **106**, 4596 (1997).
[15] S. Huber, Phys. Rev. A **31**, 3981 (1985).
[16] W. Schöllkopf and J.P. Toennies, Science **266**, 1345 (1994).
[17] L.W. Bruch, S. Miret-Artés, W. Schöllkopf, and J.P. Toennies (unpublished).
[18] P.O. Fedichev, M.W. Reynolds, and G.V. Shlyapnikov, Phys. Rev. Lett. **77**, 2921 (1996).

JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 110, NUMBER 18 8 MAY 1999

Comparative configurational study for He, Ne, and Ar trimers

T. González-Lezana
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 123, 28006 Madrid, Spain

J. Rubayo-Soneira
Instituto Superior de Ciencia y Tecnología Nucleares, Ciudad de La Habana, 6163 Cuba

S. Miret-Artés
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 123, 28006 Madrid, Spain

F. A. Gianturco
Department of Chemistry, The University of Rome, Cittá Universitaria, I-00185 Rome, Italy

G. Delgado-Barrio and P. Villarreal[a)]
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 123, 28006 Madrid, Spain

(Received 26 October 1998; accepted 10 February 1999)

Helium trimer bound states are calculated by means of a variational method described in terms of atom pair coordinates and distributed Gaussian basis functions for zero total angular momentum. To show the feasibility of this method, we also apply it to the calculation of the first vibrational levels of the Ar_3 and Ne_3 clusters. Special emphasis is made on the study of the possible Efimov behavior of the first excited state found in the $^4He_3$ trimer. Geometrical configurations of the ground and first excited states of these rare gas trimers have been exhaustively studied owing to the proper symmetry of the coordinates chosen. © *1999 American Institute of Physics.* [S0021-9606(99)00218-4]

I. INTRODUCTION

Since the early studies in Nuclear Physics by Efimov on three-body (3B) systems built using nearly resonant two-body (2B) forces,[1] a lot of work has been carried out in order to analyze the physical implications of systems presenting this particularity, in case they do exist. The so-called Efimov effect appears whenever all the three pairs involved in a 3B system have no bound states but zero-energy resonances; then it is said that such a system supports infinitely many bound states which accumulate at the dissociation threshold. The same is true if any of the following criteria is satisfied:[2] (a) none of the pairs has bound states at all, (b) two of the pairs have zero-energy resonances, or (c) certain inequalities of the masses are satisfied. If the total 3B interaction potential is assumed to be the sum of the three 2B interactions affected by a strength parameter, λ, the number of bound states of the 3B system increases as this parameter is increased, eventually becoming infinite at a certain value of λ. However, some general comments should be made at this point. There is a rough evaluation of the number of such states for a 3B system, which depends on intrinsic properties of the 2B subsystems, given by[1,3]

$$N=\frac{1}{\pi}\ln\frac{|a|}{r_0}. \tag{1}$$

where a and r_0 are the scattering length and the effective range of the 2B potential, respectively. Only when the ratio between those two parameters is very large, would the system tend to show an infinite number of Efimov states. As far as we know, only some theoretical predictions on model 3B systems displaying this tendency have been reported.[4] The other point which one would need to further analyze is the disappearance of these 3B states when the λ parameter increases. Strengthening of the potential produces, in fact, a new (2B+1B) threshold which moves downward below the total fragmentation threshold. The Efimov states finally move to the continuum spectrum as they are overrun by the former threshold and become not real bound states any longer. They are usually called ghost states since they have no real existence.

In Molecular Physics, the most favorable candidates to present this effect are small He clusters; the dimer $^4He_2$, with the weakest bond ever observed, has a nearly zero-energy bound state and can lead to trimer formation where the Efimov states could in principle occur and be eventually observed.[5–8] $^4He_2$ was firstly detected by Luo *et al.*[9] collecting ion dimers after electron impact ionization. This finding was followed by some controversy about the likely sources of error in the interpretation of the possible neutral parents of the formed ions.[10–12] More recently, a nondestructive detection of ^4He_n with $n=2-10$ was conducted by Schöllkopf and Toennies[12] using diffraction techniques from a transmission grating.

A large number of theoretical studies has also been devoted to the study of He dimers and trimers.[5–7,13–19] Different results and conclusions concerning the total number of bound states and their main properties were found for the

[a)]Author to whom correspondence should be addressed to.

0021-9606/99/110(18)/1/11/$15.00

© 1999 American Institute of Physics

trimer. Huber and Lim,[13] by using Faddeev equations, predicted one or two Efimov states depending on the 2B interaction potential employed. The Efimov behavior was found through the disappearance of these states as the strength of the potential was increased. In a further work, Huber[16] compared the number of Efimov states obtained in Ref. 13 with the estimate given by Eq. (1). Although this comparison was fairly good, the author recognized that his previous results were not conclusive. Lim *et al.*[5] found an Efimov state through similar calculations performed with one of the potentials used by Huber and Lim.[13] In fact, they reported two excited states above the ground level. The lowest of these excited states disappeared when the strength of the potential was increased only 1.01 times. Cornelius and Glöckle[6] used an old version of the Aziz *et al.* potential[20] within a Faddeev scheme as well. They concluded that the existence of one Efimov state could be surmised. Similar conclusions were achieved by Greene *et al.*[7] who, using an adiabatic approach in hyperspherical coordinates, established upper and lower limits to the energies of the ground and first excited states of $^4He_3$. In spite of all these results however, the presence of a single bound state has also been reported in the literature,[21,22] and even negative results about the existence of such Efimov states were found from scattering calculations.[14,23] Uang and Stwalley[14] obtained a value for N [from Eq. (1)] equal to 0.89, claiming the nonexistence of Efimov states. Huber[16] questioned such a conclusion and suggested to "round up" the results to the nearest appropriate integer. We could finally say that much of the controversy about the existence of Efimov states is mainly due to the uncertainties in our knowledge of the 2B interaction potential and only in part to the different theoretical methods applied to calculate the relevant bound states.

Properties of rare gas clusters have been the goal of several studies[21,22,24,25] (which in some cases did not include the ^{4}He trimer because of its extremely weak bond[21] and boson character). One of the conclusions usually drawn from such studies is the extreme floppiness of He clusters when compared with Ne and Ar clusters.[22] In the Monte Carlo (MC) calculations performed by Raman Krishna and Whaley,[19] average bond angles close to 60° were obtained, suggesting an equilateral triangle as the main geometrical configuration for the He trimer ground state. A similar result was reached by Rick *et al.*[22] and by Nielsen *et al.*[26] in their recent work. Nevertheless, recent MC studies have revealed a noticeable contribution coming from nearly linear geometries.[17] As will be shown below, our results agree with this last finding.

In this work, we present an alternative, more versatile, variational treatment to study boson triatomic systems. The procedure is developed using atom pair coordinates which provide a suitable way to tackle configurational studies. The same coordinates were already used to calculate variationally the rotation-vibration energies of H_3^+ and D_3^+.[27] Depending on the system under study, our procedure uses distributed Gaussian functions (DGF),[28] or standard orthonormal functions, to construct the corresponding symmetrized basis sets. These latter basis functions are inadequate to describe quasilinear configurations. On the contrary, the DGF set allows us a partial analytical representation of our Hamiltonian and facilitates the description of all types of contributing structures. For comparison, a detailed analysis for Ar, Ne, and He trimers is carried out by presenting bidimensional distribution functions and angular distributions. For Ar and Ne complexes, a comparative calculation using Jacobi coordinates has also been performed. On the other hand, the extremely diffuse nature of the He trimer precludes a similar calculation. We find in the latter case the existence of two 3B bound states; the excited level, while strictly speaking not a true Efimov state, we think presents several characteristics of the Efimov behavior which are extensively discussed in the present work. Moreover, special emphasis is addressed to the main geometrical configurations contributing to the He trimer bound states. From this kind of study, it is possible to envisage indirect ways to observe them.

II. METHOD

A. Hamiltonian

The Hamiltonian for zero total angular momentum, using atom–atom pair coordinates R_1, R_2, R_3, can be straightforwardly derived to be

$$H=\sum_{i=1}^{3}\left\{\frac{-\hbar^2}{m}\left[\frac{1}{R_i^2}\frac{\partial}{\partial R_i}R_i^2\frac{\partial}{\partial R_i}+\frac{R_j^2+R_k^2-R_i^2}{2R_jR_k}\frac{\partial^2}{\partial R_j\partial R_k}\right]+V(R_i)\right\};\quad i\neq j\neq k. \tag{2}$$

In these coordinates, the volume element is given by

$$d\tau=R_1R_2R_3dR_1dR_2dR_3. \tag{3}$$

Let Ψ be one of the eigenstates of the Hamiltonian (2). Then the transformation

$$\Phi=\sqrt{R_1R_2R_3}\Psi \tag{4}$$

leads to the standard normalization condition,

$$\int\int\int dR_1dR_2dR_3|\Phi|^2=1. \tag{5}$$

After the transformation given by Eq. (4), Φ becomes an eigenfunction of the effective Hamiltonian operator[8]

$$H=\sum_{i=1}^{3}\left\{\frac{-\hbar^2}{m}\left[\frac{\partial^2}{\partial R_i^2}+t_i\right]+V(R_i)\right\}, \tag{6}$$

where $V(R_i)$ is the 2B-interaction potential, with the t_i operators being

$$t_i=\frac{1}{R_i}\frac{\partial}{\partial R_i}-\frac{1}{4R_i^2}+\frac{R_j^2+R_k^2-R_i^2}{2R_jR_k}\left(\frac{\partial^2}{\partial R_j\partial R_k}-\frac{1}{2R_j}\frac{\partial}{\partial R_k}-\frac{1}{2R_k}\frac{\partial}{\partial R_j}+\frac{1}{4R_jR_k}\right) \tag{7}$$

with $i\neq j$, $j\neq k$, and $i\neq k$.

Notice that the Hamiltonian of Eq. (6) is totally symmetric under the change of any pair of particles and, by excluding the t_i operators, this Hamiltonian would strictly correspond to the sum of three 2B Hamiltonians.

BLE I. Parameters for Morse potentials.

	D (cm^{-1})	α (Å^{-1})	R_e (Å)
Ar–Ar	99.00	3.091	3.757
Ne–Ne	29.36	2.088	1.717

B. The potential energy surface (PES)

As usual, in this type of work, the PES for the system is described as the simple addition of realistic atom–atom interactions. For the ^{4}He trimer, the pairwise interaction was taken from Ref. 29. As regards the Ne and Ar trimers, simple Morse functions are used

$$V(R_i)=D[e^{-2\alpha(R_i-R_e)}-2e^{-\alpha(R_i-R_e)}]. \tag{8}$$

Values of the parameters for both clusters are shown in Table I. They come from numerical fittings, in the region of the well, of the potentials given by Aziz and Slaman for Ne–Ne (Ref. 30) and Ar–Ar (Ref. 31) and were previously obtained in Ref. 32.

The Lennard-Jones (LJ) potential is most commonly employed in the literature to describe the atom–atom interaction in Ne and Ar clusters.[21,22,24,25] For Ar_3, an alternative potential suggested by Aziz and Slaman[31] has also been used.[24] Nevertheless, our study on Ne and Ar clusters does not intend to achieve results which crucially depend on using a highly accurate interaction potential since our goal is to compare the main features of the lowest levels of these clusters with those obtained for $^4He_3$. Due to the likely existence of only two bound states for that cluster, a fairly precise description of the first levels is all we require. Moreover, a comparison between results obtained using a LJ potential[25] and the potential suggested by Aziz previously noted[31] did not reveal a particularly good agreement.[24]

Absence of many-body contributions to the potential for He clusters, as it was previously pointed out,[7] is justified by *ab initio* and MC calculations carried out by Parish and Dykestra and Bhattacharya and Anderson,[33] respectively. Similar calculations were conducted to study the role of the 3B forces in Ar_3.[24] The final conclusion was that long-range 3B interactions affect the vibrational spectrum of this cluster and inclusion of Axilrod–Teller and double-dipole-quadrupole terms should be considered. As very high accuracy for the calculations involving Ne and Ar clusters is not our main aim at the moment, those terms were not included in the present calculations.

Finally, for a comparison of a number of modern helium–helium potentials, see Ref. 34.

C. Basis functions

In most of the previous works, orthonormal basis sets were considered. However, it is difficult to describe linear configurations using such basis sets, and since the He trimer seems to also explore this type of arrangements, we have to resort to nonorthogonal basis functions to account for such situations. The eigenfunctions of the total Hamiltonian are expanded in terms of basis functions as

$$\Phi_k(R_1,R_2,R_3)=\sum_j a_j^{(k)}\phi_j(R_1,R_2,R_3), \tag{9}$$

where k stands for the ordering number of the bound states and j denotes a collective index, $j=(l\leqslant m\leqslant n)$. The ϕ_j functions are built up as symmetrized products of pair functions as follows:

$$\phi_j(R_1,R_2,R_3)=N_{lmn}^{-1/2}\sum_{P\in S_3} P[\varphi_l(R_1)\varphi_m(R_2)\varphi_n(R_3)], \tag{10}$$

where the coefficients

$$N_{lmn}=6(s_{ll}s_{mm}s_{nn}+s_{ll}s_{mn}^2+s_{mm}s_{ln}^2+s_{nn}s_{lm}^2+2s_{lm}s_{ln}s_{mn}) \tag{11}$$

define normalization factors expressed in terms of overlaps written as

$$s_{pq}=\langle\varphi_p|\varphi_q\rangle. \tag{12}$$

Basically, each $\phi_j(R_1,R_2,R_3)$ function describes a triangular configuration in such a way that it represents the six possible triangular arrangements formed when the R_1, R_2, and R_3 sides are equal to the centers of the Gaussian functions R_l, R_m, R_n, respectively. Although the basis set given by Eq. (10) is not orthogonal, the pseudoeigenvalue problem originated by this procedure can be transformed to a standard eigenvalue problem by using the method developed by Löwdin.[35]

As suggested by Hamilton and Light,[28] the one-dimensional function φ_p is chosen to be a DGF centered at the R_p position

$$\varphi_p(R_i)=\sqrt[4]{\frac{2A_p}{\pi}}e^{-A_p(R_i-R_p)^2}. \tag{13}$$

The coefficients A_p are defined in terms of the distance between centers of consecutive Gaussian functions as follows

$$A_p=\frac{4\beta}{(R_{p+1}-R_{p-1})^2}, \tag{14}$$

where β is a dimensionless parameter close to one. In order to fulfill the triangular requirement

$$|R_1-R_2|\leqslant R_3\leqslant R_1+R_2, \tag{15}$$

the product $\varphi_l\varphi_m\varphi_n$ will belong to the basis if the corresponding DGF centers verify that

$$R_n\leqslant R_l+R_m. \tag{16}$$

The scheme of construction of the $\phi_j(R_1,R_2,R_3)$ basis functions is based on the following steps. First, three Gaussian functions satisfying the triangle requirement (16) are chosen, one for each center placed in the R_i coordinate; thus, the first values of each R grid are taken for R_1, R_2, and R_3 in the ϕ_1 function. Second, ϕ_2 is built with R_1, R_2 fixed and the next value of the grid for R_3; this is successively repeated until a nonacceptable value [in the sense of Eq. (16)] for R_3 is reached. Third, R_2 changes its value from the old one to the next point in the grid, while R_3 is running through all the values of the grid until it reaches again another nonacceptable value. Finally, the same procedure is followed for the remaining points of the R_1 grid.

This procedure should provide exact results in the limit of infinite δ functions as starting basis functions.[28] In practice, however, one has to deal with a finite number of Gaussian functions of nonzero width. So some tests to guarantee the quality of the variational calculation need to be verified. Due to the fact that the total wave function is finally obtained, three tests based on the evaluation of statistical quantities have been carried out:

(1) The values of $\langle \cos\theta \rangle_k$ and $\langle \cos^2\theta \rangle_k$ has to be within the limits $[\frac{1}{3}, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4}, 1]$, respectively. The θ angle is here any of the three angles of a triangle.

(2) The values of $\langle S \rangle_k$ and $\langle S^2 \rangle_k$, S being the area of the triangle, should be always positive and fulfill the condition $\langle S^2 \rangle_k \geq \langle S \rangle_k^2$.

(3) The deviations from the triangle requirement (DTR) defined as

$$\mathrm{DTR}^{(k)} = 1 - \int_0^\infty dR_1 \int_0^\infty dR_2 \int_{|R_1-R_2|}^{R_1+R_2} |\Phi_k(R_1,R_2,R_3)|^2 dR_3 \tag{17}$$

should be very small. While the first two tests provide the necessary constraints to reject the ill-behaving basis sets, the last one allows us to decide among the different acceptable basis sets that minimize DTR.

Once the basis set is finally selected, several distribution functions can be evaluated in order to have some geometrical indicators about the bound states. Thus, the pair distribution $D^{(k)}(R_1)$ function, for each k-bound state, is defined as

$$D^{(k)}(R_1) = \int\int |\Phi_k(R_1,R_2,R_3)|^2 dR_2 dR_3, \tag{18}$$

and, analogously, the bidimensional probability density function, $\mathcal{D}^{(k)}(R_1,R_2)$, as

$$\mathcal{D}^{(k)}(R_1,R_2) = \int |\Phi_k(R_1,R_2,R_3)|^2 dR_3. \tag{19}$$

D. Statistical quantities and angular distributions

An additional advantage of using such pair coordinates resides in the fact that averages and fluctuations (and higher momenta) of any quantity associated with a triangle configuration are easily obtained. As has been said before, each ϕ_j basis function is related to a triangular configuration and, therefore, quantities such as the area (from the Heron formula), cosine values of any angle of a triangle (from the cosine theorem) or the diameter of the circumscribed circumference (from the sine theorem) can be evaluated in order to extract the angular distributions and most probable geometries of the corresponding bound states of the trimer system under study. However, starting with the values for each side of a triangle, the evaluation of the area involves a square root and therefore its average value over all possible configurations, calculated from the total wave function, can not be easily carried out. In general, the evaluation of any other statistical quantity with the same procedure is very time consuming and cumbersome due to the large number of configurations contributing to the bound states for very floppy systems. An alternative and easier way to proceed has been developed leading to similar results.

From the normalization condition of the total wave function and its definition in Eq. (9), a sort of weight, $P_j^{(k)}$, can be extracted for each j configuration as follows:

$$1 = \langle \Phi_k | \Phi_k \rangle = \sum_j a_j^{(k)} \langle \Phi_k | \phi_j \rangle = \sum_j P_j^{(k)}, \tag{20}$$

where, although the sum of the quantities $P_j^{(k)}$ is effectively equal to one, they are not always positive values prevent them from being considered as proper statistical weights. Despite this drawback, they enable us to estimate the number and type (linear, isosceles, equilateral, and scalene) of triangle configurations present in the triatomic system. In order to classify them, a certain minimum variation on the sides of the triangles has to be accepted. Obviously, the minimum step size of the R_i grid is the natural choice for such dispersion.

Thus with these pseudoweights, the momenta of a given magnitude x for the k bound state can be calculated as (resorting to the mean value theorem)

$$\langle x^n \rangle_k = \sum_j a_j^{(k)} \langle \Phi_k | x^n | \phi_j \rangle \approx \sum_j P_j^{(k)} x_j^n, \tag{21}$$

where in the integrals involved we have assumed that the magnitude x depending on the three pair coordinates has been replaced by a mean value corresponding to the triangle configuration described by the ϕ_j function. In particular, some derivative magnitudes such as the root mean square $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ and the mean-square deviation or dispersion $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ can be easily extracted.

III. RESULTS

We start this section by showing the results (some levels of the vibrational spectrum and geometrical configurations) for the Ar_3 and Ne_3 trimers in order to illustrate the applicability of the method proposed in this work. The success of this test will permit us to extend the same procedure to boson triatomic systems like the He_3 trimer. A different treatment for the He clusters when comparing with other rare gas systems has been discussed.[21,22] Leitner *et al.*[21] could not study $^4He_3$ using the equally spaced discrete variable representation (DVR) as they did with Ne, Ar, Kr, and Xe, and Rick *et al.*[22] had to use different trial functions in their MC calculations in order to study He, Ne, and Ar clusters, because of the differences found in the rigidity of their corresponding ground states.

A. Numerical details

The calculations for He_3 clusters have been performed employing 39 Gaussian functions, 17 of them equally spaced with intervals of 0.5 Å in the region of the 2B potential well (3–11 Å) and the rest covering up to 139 Å with increasingly larger spacing; in all we used 2944 total symmetrized ϕ_j functions. However, some of the details need to be further explained. The numerical convergence is quite critical for this system and the statistical magnitudes mentioned above have been used as criteria to choose a good basis set. Thus, for example, if one additional Gaussian function is included at 11.5 Å, although the ground level is found to be reason-

TABLE II. First energy levels for Ar_3 expressed with respect to the bottom of the potential well (297 cm^{-1}). First column is taken from Ref. 24 with the assigned hyperspherical vibrational modes in parenthesis, second column is obtained from Jacobi coordinates, and third and fourth columns come from using pair coordinates with orthogonal basis functions (OBF) and DGF (see text), respectively. In the last two columns, only totally symmetric levels are listed. The ± signs stand for a basis including even or odd diatomic rotational quantum numbers, respectively.

	Ref. 24	Jacobi	OBF	DGF
(000)	43.72	44.55 (+)	44.56	44.57
(001)	66.49	67.62 (−)		
(010)	66.76	67.88 (+)		
(100)	76.64	75.95 (+)	76.08	76.09
(002)	82.21	82.02 (+)		
(020)	87.76	88.80 (+)	88.81	88.83
(011)	88.90	89.20 (−)		
		90.23 (+)		
(110)	97.61	95.59 (−)		
(101)	97.66	96.41 (+)		
(200)	106.49	103.59 (+)	103.50	103.55
(003)	106.56	106.51 (−)		
(030)	107.33	107.76 (+)	108.11	108.20
(012)	108.56	111.59 (−)		
(021)	109.19	112.17 (+)		
(120)	116.71	114.73 (−)		
(111)	117.18	115.11 (+)		
(102)	117.90	117.89 (+)	116.19	116.88
		119.52 (−)		

ably described, the average value of the area associated can be negative and, therefore, this particular point can not be included in our basis set. An additional parameter to adjust is β which controls the width of the Gaussian function given by Eq. (14). Obviously, different values of this parameter can make acceptable that point discarded before. By using $\beta = 1.10$ with the present extended basis, similar statistical magnitudes for the ground level are reproduced, although a slightly unbound first excited state is obtained. Finally, a value of $\beta = 1.05$ for the original points mentioned above yielded an acceptable basis set for which the DTR values defined by Eq. (17) are lower than 2%.

For Ne_3, 15 Gaussian functions have been taken, from 2.6 to 5.4 Å, equally spaced with intervals of 0.2 Å, which generated 678 symmetrized ϕ_j functions. Similarly, 11 Gaussian functions, centered from 3.0 to 5.0 Å with the same interval as Ne_3 have been used for Ar_3 with a total number of 286 symmetrized ϕ_j functions. Thus the numerical convergence for both trimers with all of the requirements above mentioned is easily achieved.

B. Ar_3 and Ne_3 clusters

In Table II, a comparison of the first energy levels for Ar_3 measured from the bottom of the potential well ($3 \times 99.0\ cm^{-1}$) is presented when different coordinates and basis sets are used. In the first column, the levels reported in Ref. 24, obtained through a self-consistent-field-configuration-interaction (SCF-CI) treatment in hyperspherical coordinates, are listed and assigned to different vibrational modes. The second column corresponds to our variational levels obtained using Jacobi coordinates. The ± signs stand for a basis including either even or odd diatomic rotational states, respectively. Finally, in the third and fourth columns, our results in terms of pair coordinates are presented when orthogonal basis functions (OBF) and DGF are employed, respectively. In these three last columns, the levels are listed following a criterion of proximity in energy with respect to the values of the first column. The calculations of Ref. 24 were performed using the Aziz's potential[31] and also included 3B interactions. As one can be see, the agreement is fairly good for the first levels of the vibrational spectrum. Due to the proper construction of the basis functions, our results in the third and fourth columns only correspond to totally symmetric vibrational motions. Notice also that the levels of energies 90.23 and 119.52 cm^{-1} coming from the variational Jacobi calculation were not reported by the SCF-CI treatment.

Other methods applied to this system are those based on MC calculations [diffuse (DMC) and variational (VMC) MC methods[22]] and on the successive diagonalization-truncation (SDT) method[21] within a DVR scheme. As is well known, MC calculations only provide the first vibrational state. The DMC result was 36.94 cm^{-1} and the VMC result 38.40 cm^{-1} which are less deep than our results for the ground state. The result for the DVR calculations[22] was a first level of 37.09 cm^{-1}. The LJ potential well depth used in both calculations was 82.99 cm^{-1}.

For a further comparison, energies for the ground ($k = 0$) and first ($k = 1$) excited vibrational states as well as average triangle sides, areas, and cos θ are reported in Table III for the three trimers: Ar_3, Ne_3, and He_3. In parenthesis, the corresponding root mean square is also included. The value obtained for $\langle R \rangle_0$, being R any side of the triangle in the ground state of the trimer Ar_3, compares well with 3.91 ± 0.20 Å given by Rick *et al.*[22] and the area of the equilateral triangle calculated with this side, 6.35 $Å^2$, is really close to our result for $\langle S \rangle_0$. The same calculation furnishes a value of 6.59 $Å^2$ for the first excited state, only slightly higher than

TABLE III. Results for the ground ($k=0$) and first ($k=1$) excited vibrational states of the Ar_3, Ne_3, and He_3 systems: energy, average triangle side, area, and cos θ. In parenthesis, the root mean square of the last three magnitudes.

	Ar_3		Ne_3		He_3	
	$k=0$	$k=1$	$k=0$	$k=1$	$k=0$	$k=1$
E (cm^{-1})	−252.43	−220.91	−50.23	−33.81	−0.1523	−0.0012
$\langle R \rangle$ (Å)	3.83(3.83)	3.90(3.91)	3.31(3.32)	3.61(3.66)	7.88(8.71)	50.03(57.28)
$\langle S \rangle$ ($Å^2$)	6.33(6.34)	6.56(6.59)	4.68(4.71)	5.26(5.32)	15.03(26.23)	684.31(994.01)
$\langle \cos\theta \rangle$	0.499(0.502)	0.498(0.503)	0.496(0.507)	0.480(0.553)	0.396(0.818)	0.402(0.739)

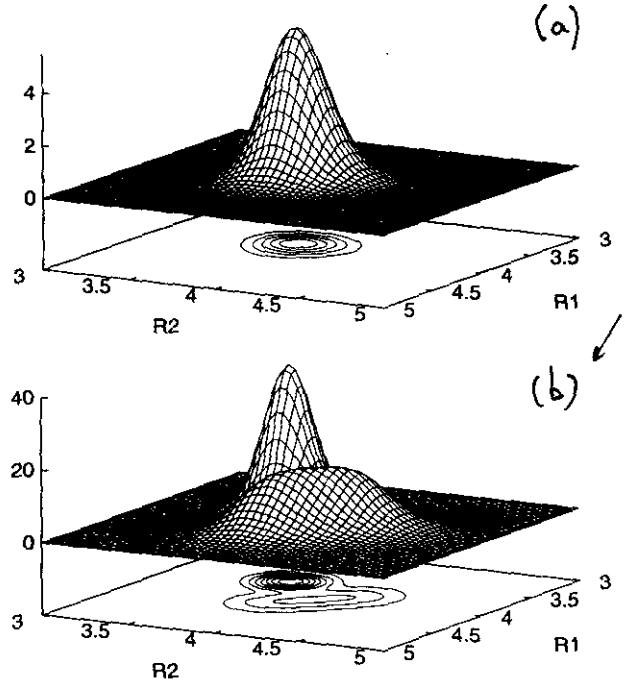


FIG. 1. Ar_3 three-dimensional plots, $\mathcal{D}^{(k)}(R_1,R_2)$, for (a) the ground ($k=0$), and (b) first excited ($k=1$) states. Units for R_1 and R_2 are in Å. For the first excited state, the function has been multiplied by 10.

ours. Average values of cos θ for both states also suggest the predominance of the equilateral arrangement.

In Figs. 1(a) and 1(b), the three-dimensional and contour plots of the $\mathcal{D}^{(k)}(R_1,R_2)$ functions for the ground ($k=0$) and first ($k=1$) excited states are shown, respectively. $\mathcal{D}^{(0)}(R_1,R_2)$ is clearly centered at $R_1=R_2=3.80$ Å, whereas $\mathcal{D}^{(1)}(R_1,R_2)$ has a maximum peak at 3.73 Å with a suggested shoulder around 4.10 Å. The pair distribution function showed by Horn *et al.*[24] for the ground level was sharply peaked at 3.76 Å, indicating the good agreement with our result. Notice that both densities are very much compressed in a small region of the (R_1,R_2) space.

Finally, also for comparison, the pseudoweights $P_j^{(k)}$ of the different triangular configurations are presented in Table IV for the three trimers. In the first column, the results correspond to the Ar_3 cluster. According to this table, a clear dominance of the equilateral structure, 71.1%, for the ground state, is found again. For the first excited state, we have: 52.5% for the equilateral structures and only 32.9% for the isosceles configurations. Rick *et al.*[22] also reported an average bond angle equal to 60° for the ground level. Predominance of equilateral configurations was also suggested by

TABLE IV. Percentages (pseudoweights) on the different types of triangular arrangements, $P_j^{(k)}$.

	Ar_3		Ne_3		He_3	
	$k=0$	$k=1$	$k=0$	$k=1$	$k=0$	$k=1$
Quasilinear	0.0	0.0	0.0	0.0	27.1	3.7
Scalene	16.2	14.6	23.4	38.8	48.3	74.3
Isosceles	12.7	32.9	45.0	51.7	23.6	21.7
Equilateral	71.1	52.5	31.6	9.5	1.0	0.3

TABLE V. First Ne_3 vibrational bound states (in cm^{-1}). In the first column, results from DVR and hyperspherical coordinates calculations by Leitner *et al.* (see Ref. 21) are listed, the second and third columns come from diffusion (DMC) and variational (VMC) Monte Carlo calculations by Rick *et al.* (see Ref. 22), respectively. Last two columns correspond to our calculations with Jacobi coordinates and the DGF basis set.

k	Ref. 21	DMC (Ref. 22)	VMC (Ref. 22)	E_k^{Jacobi}	E_k^{DGF}
0	−42.51	−42.58	−42.18	−49.88	−50.23
1	−30.19			−33.75	−33.81
2	−28.16			−29.56	−27.53

Horn *et al.*[24] as they found a similarity of the hyperspherical modes used in their study with the degenerate normal modes of an equilateral X_3 system.

Results for the first vibrational levels of the spectrum of the Ne trimer are presented in Table V with different coordinates and methods. Our DGF energies (last column) correspond to totally symmetric states deeper than those from the previously mentioned MC[22] and SDT[21] calculations. This finding is due to the smaller Ne–Ne potential depth, 24.74 cm^{-1}, employed in that work. The comparison between results from internal and Jacobi coordinates calculations is fairly good. In Table III, triangular statistical magnitudes for the two first energy levels, $k=0$ and $k=1$, are listed in the third and fourth columns. In Figs. 2(a) and 2(b), the $\mathcal{D}^{(k)}(R_1,R_2)$ functions are also displayed for the ground ($k=0$) and first ($k=1$) excited states, respectively. The probability density for the ground level, $\mathcal{D}^{(0)}(R_1,R_2)$, is clearly centered at $R_1=R_2=3.23$ Å with $\langle R\rangle_0=3.31$ Å (which compares quite well with the result obtained by Rick *et al.*, 3.37 ± 0.34 Å), whereas the first excited level shows a bimodal behavior with maxima at 3.20 and 4.24 Å, respectively,

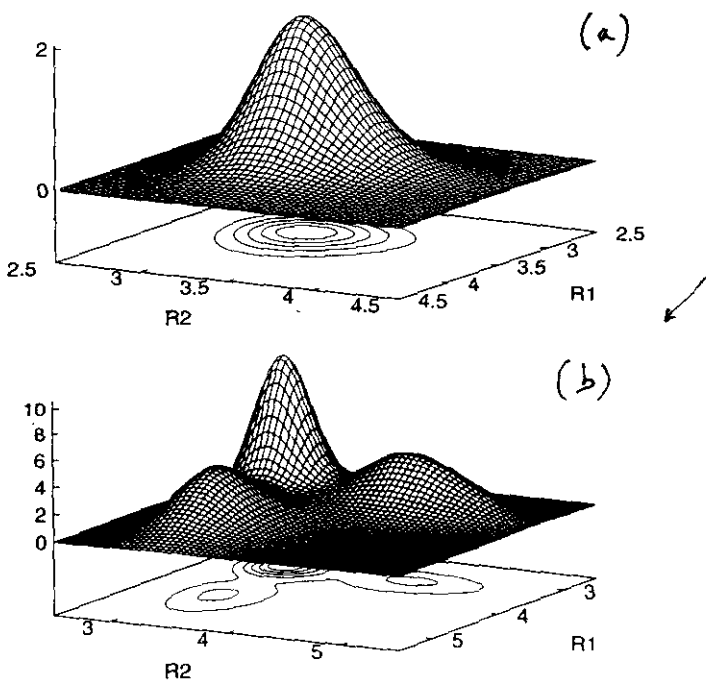


FIG. 2. Same as in Fig. 1 for Ne_3. The $\mathcal{D}^{(1)}(R_1,R_2)$ function has been multiplied by 10.

with $\langle R\rangle_1 = 3.61$ Å. As expected, both bound levels present a less compressed spatial distribution with respect to the line $R_1 = R_2$ suggesting a less rigid geometry compared with that for Ar_3 case.

From Table IV, the analysis of the different triangular arrangements for $k=0$ reveals a clear dominance of isosceles configurations and a decreasing contributions from equilateral structures. Nevertheless, the area of an equilateral triangle with sides equal to the value obtained for $\langle R\rangle_0$ is 4.68 Å^2, close to the value shown in Table III. Moreover, the value obtained for $\langle \cos\theta\rangle_0$ stresses the equilateral contribution. It should be also noted that an equilateral configuration has been previously predicted for the Ne_3 ground state.[21,22] Rick *et al.*[22] again obtained an average bond angle of 60 degrees and found the peak of the wave function localized at this triangular configuration. Similar conclusions were reported by Leitner *et al.*[21] The first excited state presents a considerably lower contribution from such structures although the area calculated from the side $\langle R\rangle_1 = 3.61$ Å and the value of $\langle \cos\theta\rangle_1$ nearly equal to 0.5 would indicate a geometry not very far from the equilateral one. This apparent contradiction is attributed to the fact that most of the isosceles structures are very nearly equilateral.

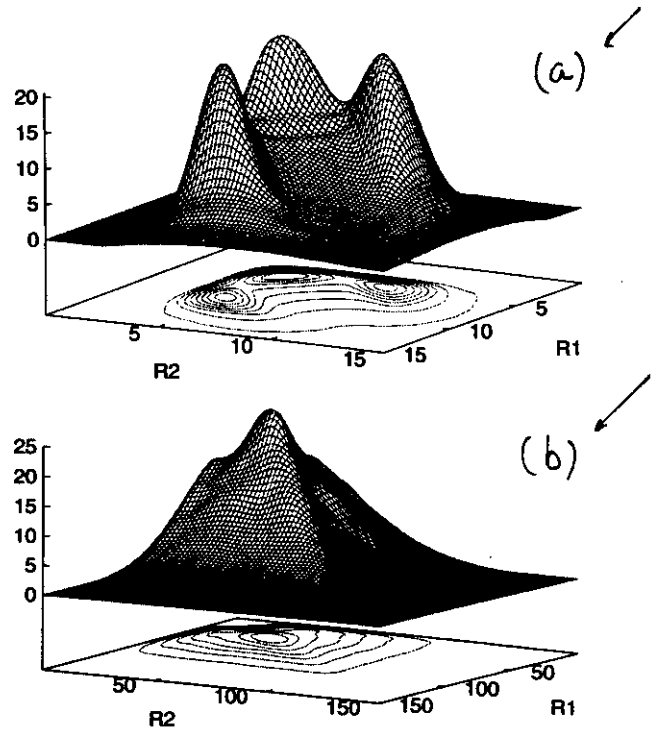


FIG. 3. Same as Fig. 1 for He_3. The $\mathcal{D}^{(0)}(R_1,R_2)$ function has been multiplied by 10^3 and $\mathcal{D}^{(1)}(R_1,R_2)$ by 10^5.

C. He_3 clusters

The He_3 cluster has already been subject of several studies in order to detect possible Efimov states.[5–8,13,15,16,23] According to Eq. (1), the predicted number of Efimov states for this system is ≈0.8, with $a = 100.13$ Å and $r_0 = 7.35$ Å issued from to the potential used in this work. Our previous analysis of this problem[8] concluded the existence of two bound states with energies -0.15 cm^{-1} for the ground state and -1.24×10^{-3} cm^{-1} for the excited level. Values of the main characteristic features are shown in the last two columns of Table III. From this table, the $\langle R\rangle_0$ value for the ground state is slightly smaller than the results previously reported: 9.22 ± 4.73 (Ref. 22) and 9.9 ± 5.3 Å.[19]

In Figs. 3(a) and 3(b), three dimensional probability distributions for both states, $k=0$ and $k=1$, respectively, confirm the great difference between the spatial extension of the two states. Compared with the two other trimers, the He trimer clearly reveals a more dispersed nature with higher values of the standard deviations for almost all the magnitudes calculated. Spatial extension is considerably large for the $k=1$ state as may be expected from the weakly bound 2B system (-0.91×10^{-3} cm^{-1}). The striking feature is found to be the average distance for the excited state, 50.03 Å, while the mean root square is 57.28 Å. As it was previously noted,[1,8] this is one of the main aspects of systems with an Efimov behavior. The $\mathcal{D}^{(0)}(R_1,R_2)$ distribution function for the ground state [in Fig. 3(a)] shows a bimodal structure with maxima located at 4.53 and 8.81 Å. This bimodal distribution can be interpreted as being due to the presence of quasilinear geometrical configurations as will be discussed below. Both distributions are spatially orthogonal in the sense that $\mathcal{D}^{(1)}(R_1,R_2)$ has negligible values in the region where $\mathcal{D}^{(0)}(R_1,R_2)$ is defined. This extremely diffuse and delocalized nature of the He trimer was also reported in some MC calculations (see Table V).[19,22]

In Table VI, the 3B energies are compared with previous works. Although the energy of the trimer ground state is one of the deepest, it is clearly between the limits reported by

TABLE VI. Different He trimer and dimer levels reported in the literature are listed. E_0^{3B} and E_1^{3B} correspond to energies of the ground and first excited levels of the trimer, respectively, whereas E_0^{2B} is the energy of the ground level for the dimer. Results in the fourth column are expressed in powers of 10 in parenthesis. As explained in the text, (*) means that another excited state was found although nothing is said about its possible Efimov behavior, and (**) means that two Efimov states are found for the potential used. Small letters in parenthesis refer to the potential used in each calculation: [a]See Ref. 36, [b]see Ref. 37, [c]see Ref. 38, [d]1.00098 times the potential from Ref. 39, [e]1.001 times the potential from Ref. 40, [f]Aziz's 1979-version from Ref. 20, [g]Aziz's 1987 version from Ref. 41, [h]latest Aziz's version from Ref. 29 and [i]from Ref. 42. Values in parenthesis from Greene's results are lower limits to the energies of the trimer.

Ref.	E_0^{3B} (cm^{-1})	E_1^{3B} (cm^{-1})	E_0^{2B} (cm^{-1})
5	−0.0598	−0.0066*	[a]
13	−0.1043	−0.0047	−3.8 (−3)[b]
	−0.0605	−0.0008	−0.3 (−3)[a]
	−0.0487	−0.0002**	−7.3 (−6)[c]
	−0.0459	−0.0002**	−3.7 (−6)[d]
	−0.0466	−0.0001**	−9.0 (−8)[e]
23	−0.0639	−0.0007	−0.58 (−3)[f]
6	−0.0764	−0.0011	−0.58 (−3)[f]
19	−0.0799		[g]
7	−0.0737 (−0.2041)	−0.0015 (−0.0024)	−0.91 (−3)[h]
	−0.0692 (−0.1925)	−0.0011 (−0.0019)	−0.58 (−3)[f]
17	−0.0829		−0.76 (−3)[i]
15	−0.0584	−0.0010	−0.58 (−3)[f]
	−0.0667	−0.0017	−1.17 (−3)[g]
8	−0.1523	−0.0012	−0.91 (−3)[h]

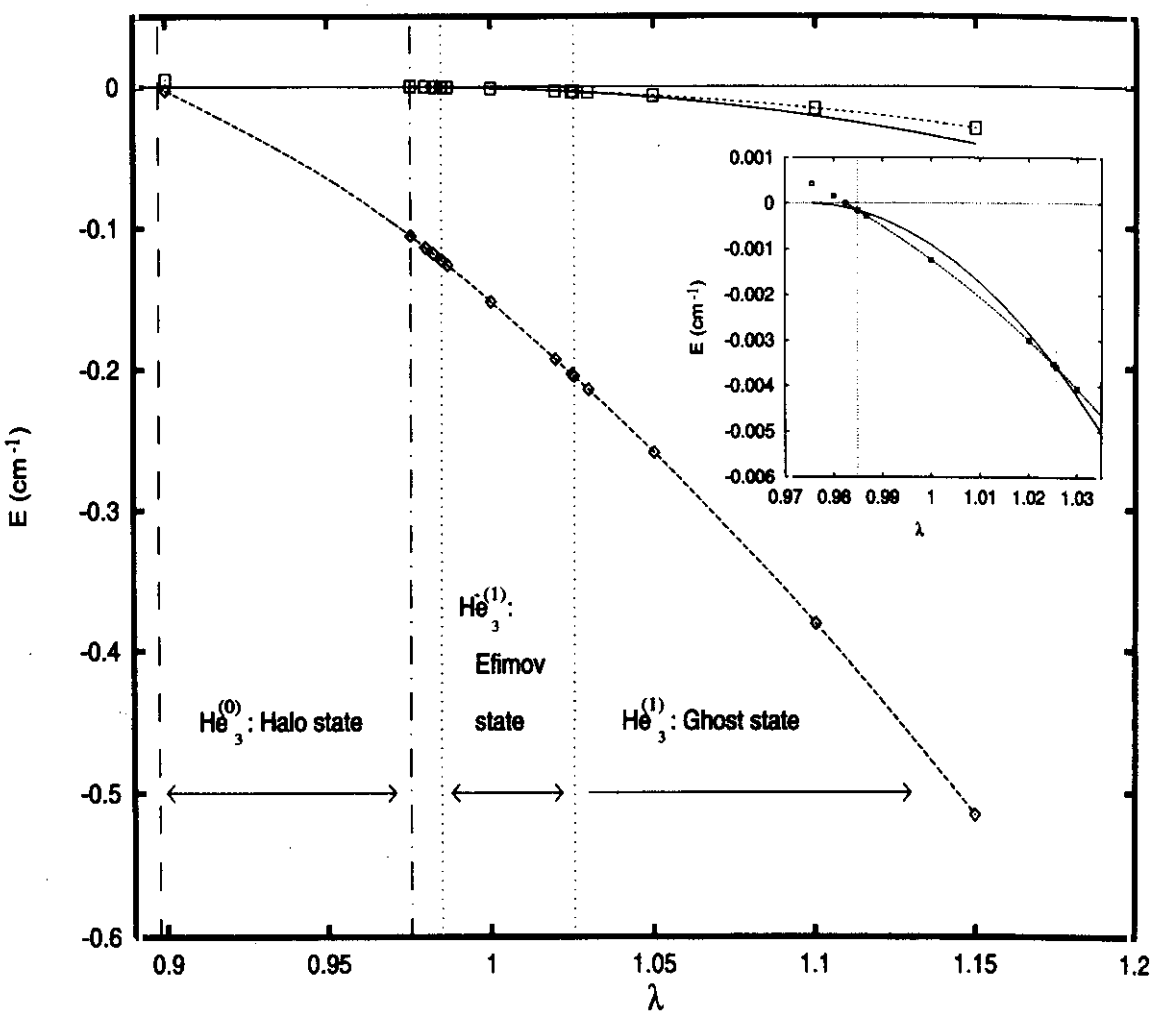


FIG. 4. Evolution of the bound states for the dimer and trimer (in cm^{-1}) as a function of the strength parameter, λ. The solid line corresponds to the dimer bound state and the dashed lines to the two trimer bound states. In each region of λ values (see text) the character of the bound states [He_3 ($k=0$), ground state and, He_3 ($k=1$), first excited state] is marked: halo, Efimov-type, and ghost state.

Greene *et al.*[7] in his adiabatic hyperspherical study. The value for the excited state is similar to the energy found in the most recent works.[6,7,15,23]

Figure 4 shows the values of the energies for the He_2 and He_3 ($k=0,1$) states when λ varies around one. In the inset of this figure an enhancement of the critical λ region is shown. Several regions in λ can be considered:

(i) between $\lambda_{halo}=0.8942$ and $\lambda_{2B}=0.9755$, where only a trimer bound state exists but not a dimer state; this type of trimer bound states are usually called halo states;

(ii) between $\lambda_{2B}=0.9755$ and $\lambda_{Efimov}=0.9849$, where the first excited state for the trimer begins to appear; this state could be characterized as a virtual state since it becomes bound state as the interaction increases;

(iii) between $\lambda_{Efimov}=0.9849$ and $\lambda_{ghost}=1.0256$, where the Efimov-type state is below the 2B continuum threshold and finally is overrun by this threshold; and

(iv) $\lambda>1.0256$ where the first excited state for the trimer is above the 2B continuum threshold and is generally called a ghost state.

The double crossing between the $E(He_3^{(1)})$ and $E(He_2)$ curves has been previously found.[7] Although the same potential[29] was employed in that case, the appearance of the excited state through the 2B continuum threshold was thought to occur for weakener values of the interaction, $\lambda_{Efimov}=0.9741$. Our λ_{Efimov} is close to the value found by Nakaichi-Maeda and Lim.[23] The limiting values of the λ parameter are slightly different from those suggested in Ref. 7 with a similar ratio $\lambda_{halo}/\lambda_{2B}=0.92$. In the literature of Nuclear Physics, this ratio is about 0.8. This discrepancy should be attributed to the long range nature of the molecular 2B interaction potential which behaves asymptotically differently from that of the nuclear interactions. It should be stressed at this point that in region (iii) only one Efimov-type state appears but no more. The striking result in our case is that this region includes $\lambda=1$, i.e., the case for which we consider the 2B interaction to be the correct physical interaction. This fact implies that the Efimov states must be quite elusive because very small fluctuations or uncertainties in the 2B interaction potential can lead to different conclusions about their existence. Furthermore, the different behavior with λ of the energies observed for the two states is ex-

plained as follows: from Fig. 3(a) it can be seen that the ground state is located in a region closer to the potential well than the first excited state. This makes perfectly reasonable to find that tiny changes in the potential depth have a stronger effect on the ground level.

The analysis of the different triangular configurations (see Table IV) as described in Eq. (20) seems to reveal the clear predominance of scalene arrangements for both states (48.3% for the ground level and 74.3% for the excited level). However, for the ground state, the corresponding percentage comes from very small contributions of a high number of such basis functions. The second main configuration participating in the structure for this state is the quasilinear arrangement with 27.1%. Two more features allow us to conclude that the quasilinear arrangements play a decisive role in the geometry of the He_3 ground state. First, the level disappears if quasilinear ϕ_j functions are eliminated from the basis used in the calculation. And second, from the localization of the two maxima of $\mathcal{D}^{(0)}(R_1,R_2)$, its ratio being nearly equal to 2, we can deduce that they are strongly related to triangles with sides R_1, R_2 around 4.5 Å and R_3 being approximately equal to 8.8 Å. This preference for quasilinear disposition was also suggested through diffusion quantum MC calculations.[17] The need to include collinear arrangements in order to describe the floppy geometry of the ground state of He_3 may come from the fact that they can play the role of intermediate configurations among all of the possible triangular arrangements. Predictions concerning the geometrical shape of the excited state are not so clear since the contributions of isosceles configurations seem to be quite important. In any case, the equilateral configuration represents a negligible contribution.

The values of $\langle \cos\theta \rangle_0$ (see Table III) do not lead one to think of an equilateral configuration as the main arrangement for the ground level of the trimer. In this sense, our results are in total disagreement with some of the conclusions from previous MC calculations,[22,19] where the value for the bond angle was 60°. In Fig. 5, the angular distributions for both states ($k=0$ and $k=1$) are plotted. For comparison, in the inset of this figure, the angular distributions for the Ar_3 and Ne_3 clusters are also plotted but only for the ground state. These angular distributions have been calculated from the first seven momenta of $\cos\theta$. Whereas for Ar_3 and Ne_3 the cosine distribution is peaked near 0.5, indicating again an equilateral configuration a completely different behavior is observed for the ground state of He_3. We have two peaks (with a ratio of 1 to 2) for cosine values of -1 and $+1$, respectively, and a non-negligible probability of finding other types of angular arrangements. The distribution for the Efimov-type state is strongly peaked at $+1$ but again all the remaining angular arrangements are more or less equally probable, indicating the contribution of a great variety of triangular geometries, as confirmed by Table IV.

An additional intrinsic difference among the clusters under study in this work is seen comparing the corresponding energies of trimers and dimers. Table VII shows these energy values for Ar (first column), Ne (second column), and He (last column). Energies for ground and first excited states of the dimers are shown in the first two rows. Notice the absence of an excited state for He_2. In the third and fourth rows, energies for the two first levels of the trimers are shown. Although they have already been listed in Table III, their inclusion here will facilitate comparison with the rest of entries of Table VII. The last three rows are for some combinations of ground and first excited state energies. In particular, the fifth row shows the value of three times the ground energy level of the dimers, while two times the dimer ground energy level plus the first excited energy level and vice-versa are shown in the sixth and seventh rows, respectively. Analysis of this table allows us to deduce the following relations for the ground levels of the different clusters:

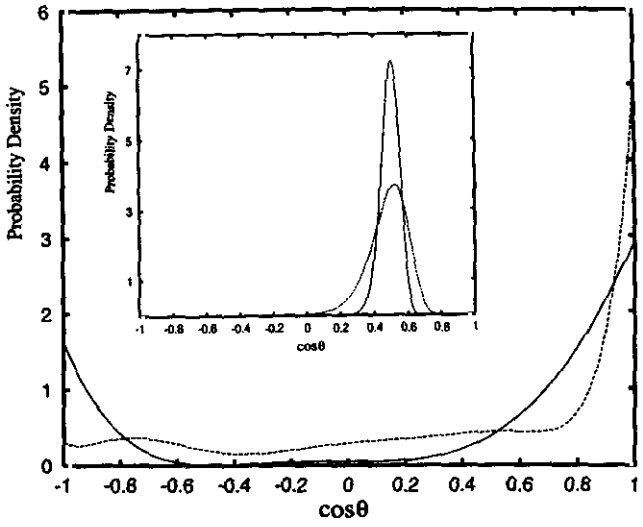


FIG. 5. Angular distributions for the ground $k=0$ (solid line) and first excited $k=1$ (dashed line) states of He_3. In the inset, the corresponding angular distributions for the ground states of Ar_3 (solid line) and Ne_3 (dashed line) are shown.

$$E(\mathrm{Ar}_3^{(0)}) \sim 3\times E(\mathrm{Ar}_2^{(0)}),$$
$$E(\mathrm{Ne}_3^{(0)}) \sim 3\times E(\mathrm{Ne}_2^{(0)}), \tag{22}$$
$$E(\mathrm{He}_3^{(0)}) \ll 3\times E(\mathrm{He}_2^{(0)}),$$

and for the first excited states,

$$2\times E(\mathrm{Ar}_2^{(0)})+E(\mathrm{Ar}_2^{(1)}) < E(\mathrm{Ar}_3^{(1)}) < E(\mathrm{Ar}_2^{(0)})+2\times E(\mathrm{Ar}_2^{(1)})$$
$$2\times E(\mathrm{Ne}_2^{(0)})+E(\mathrm{Ne}_2^{(1)}) < E(\mathrm{Ne}_3^{(1)}) < E(\mathrm{Ne}_2^{(0)})+2\times E(\mathrm{Ne}_2^{(1)})$$
$$2\times E(\mathrm{He}_2^{(0)}) < E(\mathrm{He}_3^{(1)}) < E(\mathrm{He}_2^{(0)}), \tag{23}$$

TABLE VII. Energies (in cm^{-1}), $E(X_n^{(k)})$, of the ground ($k=0$) and ($k=1$) excited states for the dimers ($n=2$) and trimers ($n=3$) of Ar (first column), Ne (second column) and He (third column). In the following rows, different combinations of the dimer levels are shown.

	Ar	Ne	He
$E(X_2^{(0)})$	−83.93	−16.56	−0.0009
$E(X_2^{(1)})$	−57.52	−1.88	
$E(X_3^{(0)})$	−252.43	−50.23	−0.1523
$E(X_3^{(1)})$	−220.91	−33.81	−0.0012
$3\times E(X_2^{(0)})$	−251.79	−49.68	−0.0027
$2\times E(X_2^{(0)})+E(X_2^{(1)})$	−225.38	−35.00	
$E(X_2^{(0)})+2\times E(X_2^{(1)})$	−198.97	−20.32	

whereas the energy for the ground level of Ar and Ne clusters is found to correspond approximately to three times the energy of the dimer ground level, such a description is not possible for the He system: $E(He_3^{(0)})$ is about 50 times deeper than the value obtained considering the sum of three $E(He_2^{(0)})$.

IV. CONCLUSIONS

As a result of the study carried out with this variational method in terms of pair coordinates, two bound states have been found for the He_3 cluster. The excited state presents an Efimov-type behavior in the sense that it is overrun by the 2B continuum threshold when the parameter λ multiplying the pairwise potential is varied and the associated bidimensional probability density function, $\mathcal{D}^{(1)}(R_1,R_2)$, presents large spatial extension. A non-negligible presence of the pair distribution function inside the potential well and the difficulties found to obtain unequivocally such an excited state (independent of the 2B potential and theoretical method used in the calculation) leads us to the conclusion that the possible Efimov state for the He_3 cluster is quite elusive and cannot as yet be definitely settled. Moreover, in the coordinates used here the kinetic energy operators of the total Hamiltonian, Eq. (7), do not present the clear behavior of an effective attractive long-range interaction of the $1/R^2$ type, with R being one of the given coordinates. We feel however that it should be instead the balance among all the terms involved in these kinetic operators which is responsible for the long-range interaction, at least for distances larger than r_0, the effective range of the 2B potential.

The quantitative analysis of the different geometrical configurations contributing to each triatomic bound state leads us to the following conclusion about the He_3 system: the ground state is found to be formed by a considerable component of quasilinear arrangements, whereas contributions from a large number of different triangular configurations seem to be necessary in order to explain the geometry of the first excited state. Those quasilinear arrangements are thought to play the role of intermediate configurations in the transit to other triangular arrangements in the case of the ground state. The importance of equilateral configurations increases when the Ne_3 and specially Ar_3 systems are considered. A marked difference concerning the rigidity of the trimers is found when the He_3 system is compared with the two other systems in this work: while dispersions or fluctuations extracted from the helium trimer about its spatial extension (average triangle side and area) have high values, the results for the Ar_3 and Ne_3 allow us to conclude the presence of more compact and rigid structures for these systems. In this sense we find a clear connection between the equilateral condition and rigidity, whereas the importance of quasilinear arrangements in the geometry of the ground state of the He_3 system seems to be related to its extremely floppiness. We would also like to point out that by using this kind of coordinates one can estimate the weight of the different geometrical configurations and therefore it is possible to know their contributions to each bound state. As far as we know, this is the first "exact" variational calculation including the proper symmetry of the problem.

The final point is to suggest from our results some possible ways of detecting Efimov-type states. Recently, He dimers and trimers have been detected by diffraction from a transmission grating leading to a nondestructive mass selection.[12] The signal corresponding to He trimers has not been resolved in terms of different bound states of the system. The diffraction grating was built with a period of 200 nm with bars and slits of equal size. According to our estimates, trimers can pass through this kind of gratings independently of the bound states which are populated in the experiment. The question now is to envisage a way to select or discriminate one of these two bound states. The average diameter of the circumscribed circumferences for all of the triangular configurations is 10.87 ± 3.55 Å for the ground state and 69.11 ± 25.95 Å for the excited state (for the quasilinear configurations, such a diameter is chosen to be equal to the largest side). Due to this difference, if the grating is tilted at different incident angles from the He beam, the effective slit can be of the order of the average diameter of the Efimov-type state and therefore it would be possible to filter such a state. From the different population (and if the experimental resolution in intensity is good enough) it could be possible to detect it in an indirect way. Alternatively, such states could also be indirectly measured or observed from the kinetics of formation of the dimers and trimers in He beams,[43] three-body recombination of ultracold atoms[44] and from the properties of liquid helium. In this last case, a complete different dynamics could be developed considering that the He dimer interaction potential is affected by the surroundings in many ways similar to those which we have simulated by varying the λ value and therefore dimers and trimers could play a very important role when one analyzes the well known properties of He liquid.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported in part by DGICYT (Spain) under Contract No. PB95-0071, Spanish-Cuban Project between CSIC and Agencia de Ciencia y Tecnologia Cubana, and the Research Network with Contract No. FMRX-CT96-0088. We would like to thank to W. Schöllkopf, M. Lewerenz, and J. P. Toennies for many interesting and fruitful discussions.

[1] V. Efimov, Phys. Lett. **33B**, 563 (1970); Nucl. Phys. **A210**, 157 (1973); Sov. J. Nucl. Phys. **12**, 589 (1971).
[2] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1982).
[3] R. D. Amado and J. B. Noble, Phys. Lett. **35B**, 25 (1971).
[4] A. C. Fonseca, E. F. Redish, and P. E. Shanley, Nucl. Phys. **A320**, 273 (1979).
[5] T. K. Lim, S. K. Duffy, and W. C. Damert, Phys. Rev. Lett. **38**, 341 (1977).
[6] Th. Cornelius and W. Glöckle, J. Chem. Phys. **85**, 3906 (1986).
[7] B. D. Esry, C. D. Lin, and C. H. Greene, Phys. Rev. A **54**, 394 (1996).
[8] T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, Phys. Rev. Lett. (~~to be published~~) **82**, 1648 (1999).
[9] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry, J. Chem. Phys. **98**, 3564 (1993).
[10] F. Luo, J. Chem. Phys. **100**, 4023 (1994); ~~F. Luo, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *ibid.* **104**, 1151 (1996).~~
G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry

ME: Using JCP format PAGE: 11 SESS: 6 OUTPUT: Wed Mar 17 20:13:30 1999
/journals2/jcp/8may99/002918jcpi

innodata REV: jane@jupiter/second/CLS_journals2/GRP_jcp/JOB_8may99/DIV_002918jcpi ♦ 002918jcp
INK:

[11] E. S. Meyer, J. C. Mester, and I. F. Silvera, J. Chem. Phys. **100**, 4021 (1994).
[12] W. Schöllkopf and J. P. Toennies, Science **266**, 1345 (1994); J. Chem. Phys. **104**, 1155 (1996).
[13] H. S. Huber and T. K. Lim, J. Chem. Phys. **68**, 1006 (1978).
[14] Y.-H. Uang and W. C. Stwalley, J. Chem. Phys. **76**, 5069 (1982).
[15] A. K. Motovilov, S. A. Sofianos, and E. A. Kolganova, Chem. Phys. Lett. **275**, 168 (1997).
[16] S. Huber, Phys. Rev. A **31**, 3981 (1985).
[17] M. Lewerenz, J. Chem. Phys. **106**, 4596 (1997).
[18] R. N. Barnett and K. B. Whaley, Phys. Rev. A **47**, 4082 (1993).
[19] M. V. Raman Krishna and K. B. Whaley, J. Chem. Phys. **93**, 6738 (1990).
[20] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor, and G. T. McConville, J. Chem. Phys. **70**, 4330 (1979).
[21] D. M. Leitner, J. D. Doll, and R. M. Whitnell, J. Chem. Phys. **94**, 6644 (1991).
[22] S. W. Rick, D. L. Lynch, and J. D. Doll, J. Chem. Phys. **95**, 3506 (1991).
[23] S. Nakaichi-Maeda and T. K. Lim, Phys. Rev. A **28**, 692 (1983).
[24] T. R. Horn, R. B. Gerber, J. J. Valentini, and M. A. Ratner, J. Chem. Phys. **94**, 6728 (1991).
[25] D. M. Leitner, R. S. Berry, and R. M. Whitnell, J. Chem. Phys. **91**, 3470 (1989).
[26] E. Nielsen, D. V. Fedorov, and A. S. Jensen, J. Phys. B **31**, 4085 (1998).
[27] V. Spirko, P. Jensen, P. R. Bunker, and A. Čejchan, J. Mol. Spectrosc. **112**, 183 (1985); J. K. G. Watson, Can. J. Phys. **72**, 238 (1994); Chem. Phys. **190**, 291 (1995).
[28] I. P. Hamilton and J. C. Light, J. Chem. Phys. **84**, 306 (1986).
[29] R. A. Aziz and M. J. Slaman, J. Chem. Phys. **94**, 8047 (1991).
[30] R. A. Aziz and M. J. Slaman, Chem. Phys. **130**, 187 (1989).
[31] R. A. Aziz and M. J. Slaman, Mol. Phys. **58**, 679 (1986).
[32] A. García-Vela, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **94**, 7868 (1991); A. García-Vela, R. B. Gerber and U. Buck, *ibid.* **98**, 3518 (1994). J. Phys. Chem.
[33] A. Bhattacharya and J. B. Anderson, J. Chem. Phys. **100**, 8999 (1994); C. A. Parish and C. E. Dykstra, *ibid.* **98**, 437 (1993).
[34] A. R. Janzen and R. A. Aziz, J. Chem. Phys. **103**, 9626 (1995).
[35] P. O. Löwdin, Adv. Phys. **5**, 1 (1956).
[36] L. W. Bruch and I. J. McGee, J. Chem. Phys. **52**, 5884 (1970).
[37] A. J. Thakkar and V. H. Smith, Mol. Phys. **27**, 593 (1974).
[38] D. E. Beck, Mol. Phys. **14**, 311 (1968); **15**, 332 (1968).
[39] Y. C. Tang and R. C. Herndon, Physica (Utrecht) **31**, 1143 (1965); J. De Boer and A. Michels, *ibid.* **5**, 332 (1938).
[40] L. J. Burgmans, J. M. Farrar, and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **64**, 1345 (1976).
[41] R. A. Aziz, F. R. W. McCourt, and C. C. K. Wong, Mol. Phys. **61**, 1487 (1987).
[42] K. T. Tang, J. P. Toennies, and C. L. Yiu, Phys. Rev. Lett. **74**, 1546 (1995).
[43] L. W. Bruch, S. Miret-Artés, W. Schöllkopf, and J. P. Toennies (unpublished).
[44] P. O. Fedichev, M. W. Reynolds, and G. V. Shlyapnikov, Phys. Rev. Lett. **77**, 2921 (1996).

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha acordó calificar la presente Tesis Doctoral con la censura de -
SOBRESALIENTE CUM LAUDE

Madrid, 23 de Junio de 1995.-