

ESTUDIO DE LA DINÁMICA CUÁNTICA Y CLÁSICA DE LOS COMPLEJOS BrHBr, IHI y BrHI EN LA REGIÓN DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

MATEO PESCADOR ARBOLEDA

Tesis de Maestría presentada como requisito parcial
para aspirar al título de Magister en Ciencias-Química

Director

JOSÉ GUILLERMO LÓPEZ SOTELO

Grupo de Investigación de
Química Teórica y Computacional

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CALI-COLOMBIA
2025

RESUMEN

El estudio de la dinámica del estado de transición de una reacción química permite hacer predicciones de los estados cuánticos de los productos a partir del estado inicial del sistema. Su estudio no solo posibilita anticipar el resultado de una reacción, sino también diseñar estrategias de control para obtener productos con características específicas. En esta tesis se presentan los resultados de una investigación teórica sobre la dinámica de fragmentación, tanto cuántica como clásica, de los complejos BrHBr , IHI y BrHI , localizados en la región del estado de transición. Estos sistemas se han obtenido experimentalmente mediante fotoionización de sus precursores iónicos estables. La dinámica cuántica se simuló mediante el método Split-Operator, mientras que la dinámica clásica se modeló utilizando el método de trayectorias clásicas. En este último enfoque se evaluó además la influencia de la forma de la distribución de condiciones iniciales, comparando entre una distribución cuasi-clásica y la distribución de Wigner. Estudios previos han mostrado tendencias cualitativamente similares entre las dinámicas cuántica y clásica del complejo IHI , sin embargo, las diferencias cuantitativas entre ambos enfoques siguen siendo notables. En este trabajo realizamos un análisis más detallado de los mecanismos involucrados en la dinámica de estos complejos, empleando un esquema de dimensionalidad reducida y bajo costo computacional. Además, nuestro método incorpora la rotación del átomo de hidrógeno alrededor de los átomos de halógeno, lo que proporciona una descripción más realista del sistema.

Los resultados obtenidos replican las transiciones hacia las resonancias reactivas que se reflejan en los picos de mayor intensidad de los espectros de fotoelectrones experimentales de los complejos, obteniendo una buena similitud en las poblaciones relativas y en los tiempos de vida reportados. También se encontró que ambas metodologías basadas en mecánica clásica reproducen características cualitativas de la morfología de la distribución cuántica. Sin embargo, el uso de muestreos de Wigner proporciona un excelente

acuerdo entre los resultados cuánticos y clásicos. En particular, se reprodujo con alta precisión los valores cuánticos de la dinámica de los complejos BrHBr y IHI por fuera de la región del estado de transición, aunque con algunas desviaciones dentro de la misma, mientras que, para BrHI, la metodología basada en mecánica clásica fue optima tanto fuera como dentro de la región del estado de transición. Finalmente, se observó que los valores obtenidos con la distribución cuasi-clásica se aproximan significativamente a los obtenido con funciones de Wigner en el caso de los halógenos, pero divergen para el hidrógeno, lo que resalta la importancia de la forma de la distribución para reproducir efectos de deslocalización cuántica mediante el uso de métodos basados en mecánica clásica.

Dedicado a mi familia y amigos, presentes en cada aspecto de quien soy.

A mi abuelo, por enseñarme la nobleza.

A mi abuela, por creer en mis pasiones.

A mi mamá, por su ejemplo de valentía.

A mi papá, por inspirarme con su constancia.

Y a mi novia, por su amor incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos especiales al profesor José Guillermo López, quien no solo ha sido mi guía y mi principal referente durante mi formación académica en la Universidad del Valle, incentivando en mí la curiosidad científica y enseñándome este fascinante mundo de la química teórica, sino también un ejemplo de profesionalismo y vocación. Al profesor Rodolfo Moreno, por su confianza y apoyo en los diferentes proyectos en los que me he embarcado. A la profesora Styliani Conostas y a la organización MITACS, por permitirme explorar las fronteras de la ciencia a través de su grupo de investigación en Western University. Finalmente, a la Universidad del Valle, mi alma mater, por permitirme ser parte de este espacio en donde los sueños se materializan.

VITA

2022 Químico, Universidad del Valle
2023 Pasante de Investigación, The University of Western Ontario
2023–presente Estudiante de Maestría en Ciencias-Química, Universidad del Valle

PUBLICACIONES

Shi, J.; Nguyen, H.; Pescador-Arboleda, M.; Consta, S. "*From Spheres to Cones: Structural Instabilities and Acidity at Conical Regions in Trivalent Metal Ion Nano-clusters*", J. Am. Chem. Soc. (2025), doi: 10.1021/jacs.5c06879.

CONFERENCIAS

ACS Spring Meeting & Expo, 2025. Co-autor, poster.
IX Encuentro Nacional de Químicos Teóricos y Computacionales, 2025. Ponencia oral.
VIII Encuentro Nacional de Químicos Teóricos y Computacionales, 2023. Poster.
1er Encuentro Internacional de Semilleros de Investigación, 2021. Ponencia oral.

CAMPO DE ESTUDIO

Campo Principal: Química Física

CONTENIDO

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. METODOLOGÍA	7
2.1. Coordenadas y Hamiltoniano	7
2.2. Estados Iniciales	10
2.3. Propagación de la Dinámica	11
2.4. Análisis y Métodos	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
3.1. Configuración Inicial y Resonancias Cuánticas	18
3.2. Espectro de Fotoelectrones	27
3.3. Poblaciones Cuánticas	29
3.4. Distribución de Probabilidad	37
3.5. Valores Esperados	50
4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	59
BIBLIOGRAFÍA	61

LISTA DE TABLAS

- 3.1. Energías (E), Poblaciones iniciales (P_0), y tiempos de vida (τ) de las resonancias reactivas más representativas para los tres complejos en estudio. 32

LISTA DE FIGURAS

1.1.	Esquema del proceso de fotoionización del precursor iónico XHY^- empleado para alcanzar la región del TS del complejo neutro XHY y obtener el espectro de PE.	3
2.1.	Sistema de coordenadas planas empleado en la simulación de la dinámica del complejo neutro XHY	7
2.2.	Sistema de coordenadas de modos normales empleado en el modelamiento del precursor iónico XHY^- . El sistema corresponde a una molécula triatómica lineal con cuatro grados de libertad ($3N-5$). Para reducir la dimensionalidad, se consideran únicamente los tres modos normales que permanecen en un mismo plano molecular.	8
3.1.	Proyección de la distribución de probabilidad inicial sobre las coordenadas yz (líneas gruesas) para los complejos neutros (a-c) BrHBr , (d-f) IHI , y (g-i) BrHI . Los paneles superiores son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos. Se incluyen curvas de nivel de la PES de cada complejo (líneas delgadas) y la superficie divisoria (líneas discontinuas).	18
3.2.	Lo mismo que en la Figura 3.1 pero sobre las coordenadas zR . Las estrellas rojas indican el punto silla de cada PES.	19
3.3.	Curvas adiabáticas de energía calculadas sobre una geometría colineal (a y b) y planar (c y d) de los complejos neutros simétricos. Los paneles superiores son para el BrHBr y los inferiores para el IHI . Las líneas discontinuas indican la distancia de equilibrio entre los átomos de halógeno (R_{eq}).	21

3.4.	Lo mismo que la Figura 3.3 pero para una geometría (a) colineal y (b) planar del complejo neutro asimétrico BrHI.	22
3.5.	Proyección de la distribución de probabilidad cuántica sobre las coordenadas yz de las resonancias reactivas más representativas para los complejos neutros simétricos (a-c) BrHBr y (d-f) IHI en la región del TS. Los paneles superiores son los estados con número cuántico $\nu_z = 0$, los intermedios con $\nu_z = 2$, y los paneles inferiores con $\nu_z = 4$, asociados al movimiento del complejo sobre la coordenada z del átomo de hidrógeno.	24
3.6.	Lo mismo que la Figura 3.5 pero para los estados con (a) $\nu_z = 0$, (b) $\nu_z = 1$, (c) $\nu_z = 2$, y (d) $\nu_z = 3$ del complejo neutro asimétrico BrHI. La posición de equilibrio del átomo de Bromo se ubica del lado positivo de la coordenada z , y la del átomo de Yodo del lado negativo.	24
3.7.	Diagrama de niveles de energía de las resonancias reactivas más representativas del complejo neutro (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI en la región del TS. Se ha incluido la proyección de las distribuciones de probabilidad cuánticas sobre la coordenada R para cada nivel de energía.	25
3.8.	Comparación de los espectros de PE del (a) BrHBr^- , (b) IHI^- , y (c) BrHI^- desde el estado basal. Las líneas negras son el espectro simulado en este trabajo y las líneas grises los espectros experimentales tomados de la referencia [1].	27
3.9.	Módulo de la función de autocorrelación obtenida de la propagación de la dinámica cuántica de los complejos neutros (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI.	30
3.10.	Poblaciones en el tiempo de las resonancias reactivas más representativas de los complejos neutros (a-c) BrHBr, (d-f) IHI, y (g-i) BrHI.	32

3.11. Estabilidad de la frecuencia tipo-Rabi de las poblaciones mostradas en la Figura 3.10 para los complejos neutros (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI.	35
3.12. Proyección de la distribución de probabilidad sobre las coordenadas yz del complejo neutro BrHBr a (a-c) 0 fs, (d-f) 100 fs, y (g-i) 180 fs. Los paneles superiores muestran las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos. Los puntos rojos y las flechas rojas indican el valor esperado de posición de los átomos de halógeno y la dirección de su movimiento.	37
3.13. Lo mismo que la Figura 3.12 pero para el complejo IHI a (a-c) 0 fs, (d-f) 200 fs, y (g-i) 350 fs.	38
3.14. Lo mismo que la Figura 3.12 pero para el complejo BrHI a (a-c) 0 fs, (d-f) 100 fs, y (g-i) 160 fs.	39
3.15. Proyección de la distribución de probabilidad sobre las coordenadas yz atrapada en la región del TS del sistema (a-c) BrHBr a 100 fs, (d-f) IHI a 200 fs, y (g-i) BrHI a 100 fs. Los paneles superiores son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos.	42
3.16. Proyección de la distribución de probabilidad sobre las coordenadas yz al final de la simulación para los complejos neutros (a-c) BrHBr, (d-f) IHI, y (g-i) BrHI. Los paneles superiores son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos.	45

3.17. Proyección de la distribución de probabilidad sobre la coordenada R para el complejo BrHBr a (a) 0 fs, (b) 100 fs, (c) 180 fs, y (d) 600 fs. Las líneas negras son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, las azules mediante muestreos basados en la función de Wigner, y las rojas mediante muestreos cuasi-clásicos.	46
3.18. Lo mismo que la Figura 3.17 pero para el complejo IHI a (a) 0 fs, (b) 200 fs, (c) 350 fs, y (d) 1500 fs.	47
3.19. Lo mismo que la Figura 3.17 pero para el complejo BrHI a (a) 0 fs, (b) 100 fs, (c) 160 fs, y (d) 600 fs.	47
3.20. Evolución de la probabilidad de encontrar al átomo de hidrógeno dentro de una caja de $4 \text{ \AA}^2$ centrada en las coordenadas de equilibrio del átomo de hidrógeno del precursor iónico para los complejos (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI. Las líneas negras son los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica cuántica, las líneas azules los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales basados en la función de distribución de Wigner y las líneas rojas los resultados obtenidos a través de simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales cuasi-clásicos.	50

3.21. Evolución en el tiempo del valor esperado de la coordenada z^2 del átomo de hidrógeno del sistema (a y b) BrHBr, (c y d) IHI, y (e y f) BrHI. Los paneles superiores son los valores esperados calculados por fuera de la caja de $4 \text{ \AA}^2$ y los inferiores por dentro de la misma caja. Las líneas negras son los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica cuántica, las líneas azules los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales basados en la función de distribución de Wigner y las líneas rojas los resultados obtenidos a través de simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales cuasi-clásicos.	52
3.22. Lo mismo que la Figura 3.21 pero para la coordenada R de los átomos de halógeno.	53
3.23. Evolución en el tiempo del valor esperado de la coordenada z^2 del átomo de hidrógeno del sistema (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI. Las líneas negras son los valores esperados obtenidos mediante mecánica cuántica, las azules mediante muestreos basados en la función de Wigner, y las rojas mediante muestreos cuasi-clásicos.	55
3.24. Lo mismo que la Figura 3.23 pero para la coordenada R de los átomos de halógeno.	55
3.25. Evolución en el tiempo del valor esperado de la energía del átomo de hidrógeno del sistema (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI. Las líneas negras son los valores esperados obtenidos mediante mecánica cuántica, las azules mediante muestreos basados en la función de Wigner, y las rojas mediante muestreos cuasi-clásicos.	57
3.26. Lo mismo que la Figura 3.25 pero para la energía de los átomos de halógeno.	58

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la dinámica de sistemas que evolucionan en la región del estado de transición constituye un tema central en la comprensión de las reacciones químicas [2–5]. La teoría del estado de transición introduce la noción de estado de transición (TS, por sus siglas en inglés) como un complejo activado que se localiza en el punto de silla de la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en inglés), y se encuentra sobre la superficie divisoria que separa la región de los reactivos de la de los productos [6]. Esta teoría, de naturaleza estadística, permite estimar la constante de velocidad de una reacción sin necesidad de describir explícitamente la dinámica del complejo activado. Sin embargo, para estudios de reactividad química orientados a comprender y controlar [4,7,8] la estructura de los productos finales en función del estado inicial del sistema, es necesario un análisis detallado de la dinámica en la región próxima al TS.

En particular, en sistemas de tipo pesado-liviano-pesado (HLH por sus siglas en inglés) se han identificado resonancias reactivas [1,2,9], estados cuasi-ligados de larga vida en la región del TS que influyen significativamente en la dinámica y permiten estrategias de control coherente [7,8] o control químico [4,10]. Cuando los átomos pesados corresponden a halógenos y el átomo liviano es el hidrógeno, hablamos de los complejos XHY [1,7,11], donde X y Y representan los halógenos. Estos sistemas forman parte de la región del TS de la reacción de intercambio de hidrógeno



y constituyen un campo de estudio amplio tanto teórico cómo experimental. Neumark y colaboradores [1,12,13] han obtenido estos complejos experimentalmente mediante la técnica de fotoionización del ion negativo XHY⁻. En este procedimiento, primero se prepara el precursor iónico estable XHY⁻, y luego, la fotoionización de dicho anión

permite alcanzar la región del TS, generando el complejo neutro inestable XHY, el cual se fragmenta en el tiempo para dar lugar a las moléculas XH y HY, cómo se muestra en las reacciones 1.2 y 1.3.



El fotoelectrón ionizado contiene información sobre las resonancias reactivas que se solapan con el estado inicial del ion, de acuerdo con la aproximación de Franck–Condon. Mediante esta técnica, se ha obtenido el espectro de fotoelectrones (PE por sus siglas en inglés) de varios complejos de tipo XHY [14–16], entre los que se incluyen los complejos simétricos BrHBr e IHI (donde X=Y), así como el complejo asimétrico BrHI (donde X ≠ Y). Los complejos BrHBr e IHI presentan canales de reacción simétricos que conducen a la formación de los haluros de hidrógeno correspondientes, mientras que el complejo BrHI se caracteriza por la asimetría de dichos canales, como se ilustra en la Figura 1.1.

Se han observado sucesiones de picos en los espectros de PE de los tres iones bihaluro, atribuidas al modo antisimétrico del complejo neutro. Diversos estudios teóricos [1, 3, 11, 17] han corroborado esta asignación, la cual surge como consecuencia de la formación de estados cuasi-ligados en la región del TS.

Algunos de los principales retos en el estudio teórico de estos sistemas es la existencia de múltiples canales de reacción y la necesidad de un espacio de simulación suficientemente grande que cubra la región asintótica de la PES [4, 18]. Esta complejidad hace que las simulaciones basadas en mecánica cuántica se vuelvan rápidamente intratables cuando se busca propagar la dinámica hasta la formación de los productos de reacción. Una alternativa consiste en emplear un tratamiento basado en la mecánica clásica [19–22], el cual ofrece una mayor eficiencia en el tiempo de cómputo requerido para las simu-

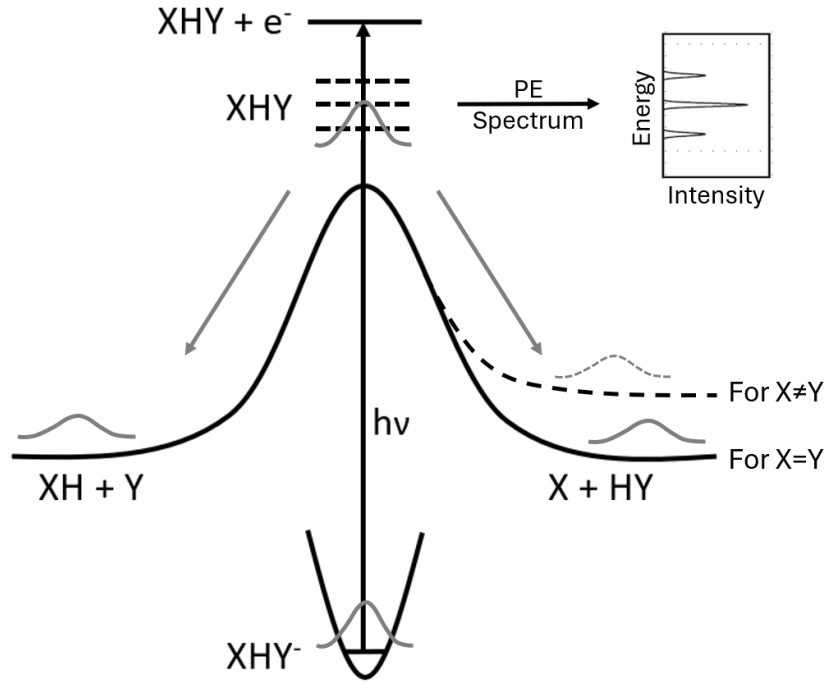


Figura 1.1. Esquema del proceso de fotoionización del precursor iónico XHY^- empleado para alcanzar la región del TS del complejo neutro XHY y obtener el espectro de PE.

laciones. A partir de este enfoque han surgido diversos métodos híbridos, por ejemplo, aquellos que combinan la propagación clásica de condiciones iniciales muestreadas a partir de distribuciones de probabilidad cuánticas. En este contexto, la distribución de cuasi-probabilidad de Wigner, $W(q, p)$, se ha utilizado ampliamente [4, 23–25]. Esta función constituye una representación del estado cuántico situada sobre las variables de posición y momento. Además, a diferencia de otras representaciones como la de Husimi o Glauber–Sudarshan, las integrales sobre la posición y el momento de la distribución de Wigner producen las funciones de distribución cuánticas en el espacio de momento y posición, respectivamente, como se muestra en las Ecuaciones 1.4 y 1.5 [23, 26].

$$\int W(q, p) dq = |\Phi(p)|^2 \quad (1.4)$$

$$\int W(q, p) dp = |\Psi(q)|^2 \quad (1.5)$$

La evolución temporal de la función de Wigner incluye términos no clásicos que reflejan la naturaleza cuántica del sistema [26–28]:

$$\frac{\partial W_{NCL}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{24} \frac{\partial^3 H}{\partial q^3} \frac{\partial^3 W}{\partial p^3} + \frac{\hbar^4}{1920} \frac{\partial^5 H}{\partial q^5} \frac{\partial^5 W}{\partial p^5} + \dots \quad (1.6)$$

Sin embargo, es posible obtener una aproximación semiclásica eliminando los términos no clásicos de orden superior en $\hbar$. De este modo, su evolución temporal se reduce a la dinámica clásica de un conjunto de condiciones iniciales muestreadas a partir de la función de Wigner. A este procedimiento se le conoce como aproximación truncada discreta de Wigner (DTWA por sus siglas en inglés) [27], la cual reproduce con alta fidelidad la dinámica cuándo los efectos cuánticos son de tiempos cortos o son débiles. López y McCoy [4, 24] han usado estos esquemas basados en mecánica clásica para estudiar sistemas débilmente ligados. Particularmente, analizaron el sistema $\text{Ar}_n \cdot (\text{IHI})$ ($n=0-20$) [4] y encontrando un notable acuerdo entre los resultados cuánticos y clásicos con muestreo de Wigner para cuantificar el confinamiento del átomo de hidrógeno en la región del TS. No obstante, sus comparaciones se centran en las inmediaciones del TS, lo que deja abierta la posibilidad a que el enfoque clásico presente desviaciones cuando los efectos asociados al tunelamiento o a la interferencia cuántica desempeñen un papel relevante en la dinámica hacia las regiones alejadas al TS. En esta tesis complementamos ese panorama extendiendo la propagación a tiempos más largos, acercándonos a la zona de formación de productos y evaluando valores esperados de distancias interatómicas. De este modo damos mayor información sobre el dominio de validez de las aproximaciones clásicas.

En nuestro grupo de investigación se inició el estudio de los sistemas XHY mediante simulaciones de dinámica clásica con muestreos cuasi-clásicos [29], con el objetivo de dilucidar el efecto de excitaciones iniciales del ion sobre la redistribución de la energía

vibracional intramolecular (IVR por sus siglas en inglés) y los estados rovibracionales de los diátomos formados. Posteriormente, se llevó a cabo un estudio de la dinámica cuántica del complejo IHI empleando el método MCTDH [18,30], centrado en analizar el efecto de excitaciones iniciales del ion sobre el espectro de PE y en buscar correspondencias entre los resultados obtenidos mediante dinámica cuántica y dinámica clásica. Hasta ese momento, se identificaron tendencias cualitativamente similares entre ambos enfoques, aunque cuantitativamente las diferencias seguían siendo notables. Más adelante, se realizaron dos nuevos estudios. El primero [31], orientado a refinar el método clásico para el IHI, introduciendo mejoras como una cuantización más precisa, parámetros optimizados en la PES y una metodología más robusta para el cálculo de la energía rovibracional del diátomo, y el segundo [32], enfocado en aplicar esta metodología refinada del IHI pero incorporando muestreos de Wigner, en ambos casos con el propósito de lograr comparaciones más cercanas con la dinámica cuántica. En este último estudio, también se reveló que el método cuántico previamente empleado no era equivalente con la posterior formulación clásica, por este motivo los enfoques clásicos no lograban el acercamiento esperado a los valores cuánticos.

En esta tesis nos proponemos desarrollar un esquema computacionalmente eficiente para describir, con un mejor nivel de detalle, el comportamiento inherentemente cuántico de los complejos XHY. Asimismo, buscamos establecer hasta qué punto la dinámica clásica puede reproducir los resultados obtenidos mediante dinámica cuántica, evaluando si el uso de la distribución de Wigner contribuye a reducir la brecha entre ambas metodologías y lograr una mejor reproducción de la dinámica cuántica de los complejos triatómicos. Para ello, empleamos un método de dinámica cuántica que permite trabajar con Hamiltonianos cuya formulación es equivalente en las descripciones cuántica y clásica. Adicionalmente, se propuso un esquema de muestreo más eficiente para la distribución de Wigner y se amplió el análisis más allá del complejo IHI, abarcando

también BrHBr y BrHI.

Por último, esta tesis se estructura de la siguiente manera: en la Sección 2 se describe la teoría y la metodología empleada en las simulaciones, en la Sección 3 se presentan los resultados obtenidos y su discusión, y en la Sección 4 se exponen las conclusiones y perspectivas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Coordenadas y Hamiltoniano

Se estudiaron dos sistemas simétricos, el BrHBr y el IHI, y un sistema asimétrico, el BrHI. Se empleó un sistema de coordenadas planas para simular la dinámica cuántica y clásica de la fragmentación del complejo neutro XHY, que se relaciona con el precursor iónico XHY^- mediante la suposición de una transición vertical basada en la aproximación Franck-Condon [29,31]. Aquí, el par de coordenadas yz describen el movimiento el átomo de hidrógeno y la coordenada R la separación de los átomos de halógenos, cómo se muestra en la Figura 2.1.

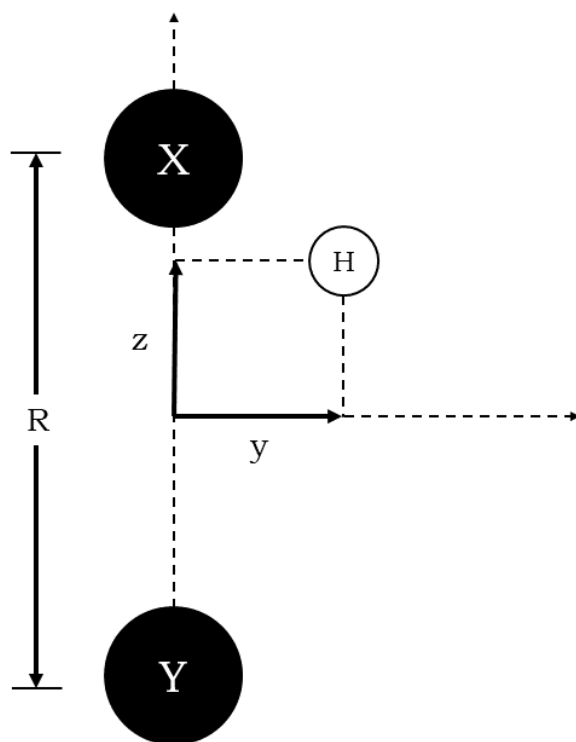


Figura 2.1. Sistema de coordenadas planas empleado en la simulación de la dinámica del complejo neutro XHY.

En este sistema de coordenadas, el hamiltoniano cuántico ($\hat{H}_Q$) y clásico (H_{CL}) están

dados por

$$\hat{H}_Q = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(R, z, y) \quad (2.1)$$

$$H_{CL} = \frac{P_R^2}{2\mu_R} + \frac{P_z^2 + P_y^2}{2\mu} + V(R, z, y) \quad (2.2)$$

donde μ_R y μ son las masas reducidas de X-Y y H-XY, respectivamente, y $V(R, z, y)$ es la PES del sistema de tres cuerpos XHY. Para el anión, se empleó la aproximación armónica en la construcción de la PES, tal que

$$V_{ion} = \frac{1}{2}\mu_R\omega_R^2(R - R_{eq})^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_z^2(z - z_{eq})^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_y^2(y - y_{eq})^2 \quad (2.3)$$

donde $\omega_k = 2\pi\lambda_k$, con λ_k la frecuencia del modo normal asociado a cada coordenada plana, Figura 2.2; es decir, ω_R el modo simétrico, ω_z el modo asimétrico, y ω_y el modo de flexión.

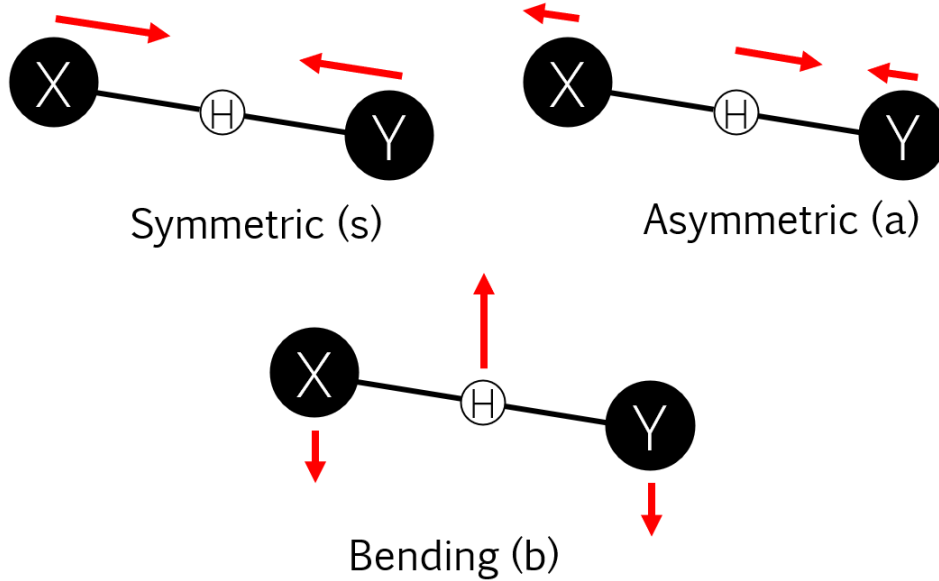


Figura 2.2. Sistema de coordenadas de modos normales empleado en el modelamiento del precursor iónico XHY⁻. El sistema corresponde a una molécula triatómica lineal con cuatro grados de libertad (3N-5). Para reducir la dimensionalidad, se consideran únicamente los tres modos normales que permanecen en un mismo plano molecular.

Los valores de las distancias de equilibrio y de los parámetros λ_k fueron tomados de la referencia [16]. Por otra parte, para el complejo neutro empleamos el potencial LEPS (London–Eyring–Polanyi–Sato), el cual es función de las distancias interatómicas del sistema triatómico, que se obtienen mediante la siguiente transformación de coordenadas:

$$r_1^2 = y^2 + \left(\frac{R}{2} - z\right)^2 \quad (2.4)$$

$$r_2^2 = y^2 + \left(\frac{R}{2} + z\right)^2 \quad (2.5)$$

$$r_3 = R \quad (2.6)$$

donde r_1 , r_2 , y r_3 , son las distancias X-H, H-Y, y X-Y, respectivamente. Una vez se han calculado las distancias interatómicas, el potencial LEPS se obtiene mediante

$$V_{XHY} = \frac{K_{XH}}{1 + S_{XH}} + \frac{K_{HY}}{1 + S_{HY}} + \frac{K_{XY}}{1 + S_{XY}} - \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\alpha_{XH}}{1 + S_{XH}} - \frac{\alpha_{HY}}{1 + S_{HY}} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_{HY}}{1 + S_{HY}} - \frac{\alpha_{XY}}{1 + S_{XY}} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_{XY}}{1 + S_{XY}} - \frac{\alpha_{XH}}{1 + S_{XH}} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

donde cada parametro K_{ij} y α_{ij} se obtienen de una combinación de potenciales de Morse de enlace (Ec. 2.8) y antienlace (Ec. 2.9),

$$\frac{K_{ij} + \alpha_{ij}}{1 + S_{ij}} = D_{ij} \left[e^{-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{e,ij})} - 2e^{-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{e,ij})} \right] \quad (2.8)$$

$$\frac{K_{ij} - \alpha_{ij}}{1 - S_{ij}} = \frac{D_{ij}}{2} \left[e^{-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{e,ij})} + 2e^{-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{e,ij})} \right] \quad (2.9)$$

con r_{ij} las distancias interatómicas, y $r_{e,ij}$, D_{ij} y β_{ij} parámetros asociados al potencial de morse de cada pareja de átomos ij . Los diferentes valores de los parámetros involucrados

se tomaron de las referencias [33] [17] [16].

2.2. Estados Iniciales

En la aproximación armónica del precursor iónico XHY^- , la función de onda propia en el estado basal, Ψ_0^{ion} , obtenida de la solución de la Ecuación de Schrödinger Independiente del Tiempo (ESIT) fue el estado inicial de la dinámica cuántica del complejo neutro XHY en la región de Franck-Condon. Así, el estado cuántico inicial es [34]

$$\Psi_0^{ion}(R, z, y) = \psi_0(R)\psi_0(z)\psi_0(y) \quad (2.10)$$

$$\psi_0(q) = \left(\frac{\alpha_k}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha_k(q-q_{eq})^2/2} \quad (2.11)$$

Donde $\alpha_k = 2\pi\lambda_k m/\hbar$. Luego, se empleó la función de onda cuántica para calcular la función de Wigner, que se obtiene mediante el cálculo de las componentes de Fourier de la función de solapamiento entre la función de onda atrasada por $q - r/2$ y su conjugada adelantada por $q + r/2$, siendo r la separación entre ellas [21, 26, 35].

$$W(q, p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \Psi^* \left(q + \frac{r}{2}\right) \Psi \left(q - \frac{r}{2}\right) e^{\frac{ipr}{\hbar}} dr \quad (2.12)$$

Una vez se obtuvo la función de Wigner para cada estado cuántico, se empleó el método Monte Carlo de aceptación y rechazo [32, 36, 37] para generar muestreos de condiciones iniciales de la dinámica clásica de los complejos neutros. Cabe mencionar que las funciones de Wigner obtenidas presentan una forma gaussiana que es positiva en todo el espacio de fases. Este comportamiento se explica por el teorema de Hudson [38], el cual establece que los estados cuánticos gaussianos son los únicos estados puros cuya función de Wigner es no negativa en todo el espacio de fases. De manera paralela, se generó otro conjunto de condiciones iniciales a partir de una distribución cuasi-clásica

construida mediante la selección de tiempos aleatorios uniformemente distribuidos y su posterior evaluación en las ecuaciones de movimiento del oscilador armónico clásico correspondiente

$$q = q_{max} \cos(\omega_k t) \quad (2.13)$$

$$\dot{q} = -\dot{q}_{max} \sin(\omega_k t) \quad (2.14)$$

con $q_{max} = \sqrt{2E_0/m\omega_k}$ y $\dot{q}_{max} = \sqrt{2mE_0}$, donde E_0 es el valor propio de la energía del estado cuántico inicial. Cada conjunto de condiciones iniciales tuvo un total de 5×10^4 muestras, asegurando con este tamaño de muestreo un error relativo menor al 0.5 % en el valor esperado de la energía para el muestreo basado en la función de Wigner [32,39].

2.3. Propagación de la Dinámica

Una vez determinado el estado cuántico inicial, la dinámica cuántica del complejo neutro XHY fue propagada resolviendo la Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo (ESDT) mediante el método Split-Operator [8]. En este enfoque, la función de onda $\Psi(R, z, y, t + \Delta t)$ evoluciona en el tiempo a través del operador de evolución temporal $\hat{U}(t)$, según

$$\Psi(R, z, y, t + \Delta t) = \hat{U}(t)\Psi(R, z, y) \quad (2.15)$$

$$\hat{U}(t) \approx e^{-i\Delta t \hat{V}/2\hbar} e^{-i\Delta t \hat{T}} e^{-i\Delta t \hat{V}/2\hbar} \quad (2.16)$$

donde el operador de energía cinética, $\hat{T}$, y de energía potencial, $\hat{V}$, se definen como

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (2.17)$$

$$\hat{V} = V_{LEPS} \quad (2.18)$$

Este método permite obtener la evolución temporal de la función de onda en pasos alternos en los espacios de posición y momento, utilizando la Transformada de Fourier Rápida (FFT, por sus siglas en inglés), tanto directa (F) como inversa (F^{-1}). Definiendo los operadores intermedios como $\hat{U}_V = e^{-i\Delta t \hat{V}/2\hbar}$ y $\hat{U}_T = e^{-i\Delta t \hat{T}/\hbar}$, la función de onda en el tiempo $t + \Delta t$ se expresa como

$$\Psi(R, z, y, t + \Delta t) = \hat{U}_V \left(\frac{dt}{2} \right) F^{-1} \left[\hat{U}_T(dt) F \left[\hat{U}_V \left(\frac{dt}{2} \right) \Psi(R, z, y) \right] \right] \quad (2.19)$$

Se empleó un paso de tiempo de $\Delta t = 10$ a.u. sobre una grilla tridimensional de $256 \times 256 \times 64$ puntos, con rangos definidos en Angstroms como $R \in [2, 12]$, $z \in [-8, 8]$, y $y \in [-2, 2]$. El valor esperado de la energía se tomó como referencia para evaluar la estabilidad numérica, verificando que, con este paso de tiempo, permaneciera aproximadamente constante y sin perder resolución en las oscilaciones de los demás valores esperados calculados. Asimismo, el tamaño de la grilla resultó suficiente para evitar una pérdida significativa de densidad de probabilidad en los bordes durante el tiempo de simulación, garantizando la conservación del valor esperado de la energía. Para evitar reflexiones artificiales de la función de onda en los bordes, se introdujo un potencial absorbente a partir del 80 % del límite superior de la coordenada R .

Por otra parte, la dinámica clásica del conjunto de condiciones iniciales generados a partir de la función de Wigner y de la distribución cuasi-clásica, se propagó integrando las ecuaciones clásicas de movimiento de Newton [20, 40], en las cuales las fuerzas

derivan del gradiente negativo del potencial total

$$\mathbf{F} = -\nabla V_{total} \quad (2.20)$$

donde $V_{total} = V_{LEPS}$ corresponde al potencial utilizado para describir la interacción en los complejos triatómicos inestables considerados en este estudio. Para mantener la consistencia temporal con la dinámica cuántica, se utilizó el mismo valor de Δt y un integrador tipo Gear de 5to orden [31,32,41], que ofrece una alta precisión y estabilidad en la integración de las ecuaciones de movimiento particularmente cuando se desea describir dinámicas que ocurren en escalas de tiempo cortas.

2.4. Análisis y Métodos

El movimiento del átomo de hidrógeno es entre ~ 4 y ~ 9 veces más rápido que el de los átomos de halógeno en los sistemas estudiados [16]. Así, en la aproximación adiabática [8], el movimiento rápido del átomo de hidrógeno se separa del movimiento lento de los átomos de halógeno. Bajo esta suposición, el Hamiltoniano del sistema puede escribirse como la suma de dos términos, el primero corresponde al movimiento del átomo de hidrógeno:

$$\hat{H}_H(R) = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V(z, y; R) \quad (2.21)$$

$$\hat{H}_H \phi_{\nu_z, \nu_y}(z, y; R) = E_{\nu_z, \nu_y}(R) \phi_{\nu_z, \nu_y}(z, y; R) \quad (2.22)$$

donde $V(z, y; R)$ representa el potencial parametrizado en la coordenada R . Las curvas adiabáticas $E_{\nu_z, \nu_y}(R)$, junto con las funciones $\phi_{\nu_z, \nu_y}(z, y; R)$ del átomo de hidrógeno, se obtienen al resolver la Ecuación 2.22 para distintos valores de la coordenada R .

El segundo término describe el movimiento de los átomos de halógeno:

$$\hat{H}_{XY} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_{\nu_z, \nu_y}(R) \quad (2.23)$$

$$\hat{H}_{XY} \chi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}(R) = E_{\nu_R, \nu_z, \nu_y} \chi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}(R) \quad (2.24)$$

donde la resolución de la Ecuación 2.24 da las funciones nucleares $\chi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}(R)$ para el sistema diatómico XY sujeto a la interacción adiabática con el átomo de hidrógeno. De esta manera, la función de onda total del complejo neutro puede calcularse como:

$$\Psi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}^{adiab}(R, z, y) \approx \chi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}(R), \phi_{\nu_z, \nu_y}(z, y; R) \quad (2.25)$$

donde ν_R , ν_z y ν_y son los números cuánticos asociados al movimiento del complejo en las coordenadas R , z y y , respectivamente. Utilizando esta aproximación, se calcularon 80 estados $\phi_{\nu_z, \nu_y}(z, y; R)$, y para cada uno de ellos, 5 estados $\chi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}(R)$, resultando en un total de 400 funciones propias del complejo neutro XHY y sus correspondientes valores propios de energía. El conjunto de 80 estados del hidrógeno cubre la ventana energética muestreada en los espectros experimentales, mientras que considerar 5 estados de los halógenos por cada estado del hidrógeno resulta suficiente para describir las transiciones de mayor intensidad observadas, en particular la absorción hacia los estados cuasi-ligados. Para estos cálculos, se empleó el método de la Representación de Variable Discreta (DVR por sus siglas en inglés) [42], utilizando una grilla bidimensional de 51×51 puntos para el cálculo de las funciones $\phi_{\nu_z, \nu_y}(z, y; R)$, y una grilla unidimensional de 101 puntos para el cálculo de las funciones $\chi_{\nu_R}(R)$, con rangos definidos en unidades atómicas como $R \in [6, 9]$, $z \in [-3, 3]$, y $y \in [-3, 3]$. Notoriamente, se empleó un nivel de detalle más fino en el cálculo de las funciones χ_{ν_R} , con el fin de representar con mayor precisión las variaciones y acoplamientos sobre las curvas adiabáticas, ya que es a lo

largo de la coordenada lenta de los átomos de halógeno (R) donde se define el carácter adiabático del sistema.

La simulación del espectro de PE de los complejos XHY^- se realizó empleando la aproximación de Franck–Condon. En este enfoque, la intensidad de los picos en el espectro se determina mediante el cálculo de los factores de Franck–Condon [3, 30].

$$I \propto \left| \langle \Psi_0^{ion} | \Psi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}^{adiab} \rangle \right| \quad (2.26)$$

Un enfoque conceptual alternativo y equivalente para analizar el espectro de PE se basa en la perspectiva dependiente del tiempo, en la cual el espectro se expresa como una función $\sigma(E)$ obtenida a partir de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación temporal $C(t)$ [16, 43],

$$\sigma(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{iEt/\hbar} dt \quad (2.27)$$

$$C(t) = \langle \Psi(t=0) | \Psi(t) \rangle \quad (2.28)$$

Aunque el espectro simulado mediante la Ecuación (2.26) es idéntico al obtenido con la Ecuación (2.27) cuando el proceso ocurre bajo la aproximación de Franck–Condon, es decir, sin una reorganización del hidrógeno significativa durante la transición, el uso de la función de autocorrelación ofrece información adicional sobre el tiempo de vida, τ , de las resonancias, el cual se relaciona con la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés), ΔE , de cada pico del espectro, de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg [43]

$$\tau = \frac{\hbar}{\Delta E} \quad (2.29)$$

En esta misma línea, un análisis más detallado de las resonancias reactivas se puede realizar mediante el cálculo de la población dependiente del tiempo [30], que se define

como

$$P_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}(t) = |\langle \Psi_{\nu_R, \nu_z, \nu_y}^{adiabatic} | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (2.30)$$

así, se calcularon las poblaciones de las resonancias reactivas más representativas, es decir, aquellas con mayor intensidad en el espectro de PE simulado y experimental [1]. Para los complejos simétricos BrHBr e IHI las transiciones hacia estados con ν_z impar están prohibidas por simetría, luego, las resonancias más representativas son aquellas con $\nu_z = 0, 2$, y 4 , mientras que para el complejo asimétrico BrHI no existe dicha resonancia, y las resonancias más representativas tienen $\nu_z = 0, 1, 2$, y 3 .

En la región del TS, los efectos de tres cuerpos del potencial LEPS se vuelven relevantes dada la proximidad del átomo de hidrógeno a ambos halógenos simultáneamente, luego, al excitarse coordenadas angulares se inducen acoplamientos no-adiabáticos en el sistema [3, 4, 44]. En este contexto, el hamiltoniano se aproxima como:

$$H = H_0 + W \quad (2.31)$$

donde H_0 representa la parte no acoplada del sistema, mientras que W incluye los acoplamientos no-adiabáticos [43, 45]. Bajo esta última suposición, dos resonancias reactivas acopladas pueden presentar oscilaciones de tipo-Rabi [45, 46], donde, en el límite de dos niveles, la población del estado excitado b en el tiempo se aproxima a

$$P_{a \rightarrow b}(t) = A \sin^2 \frac{\Omega t}{2} \quad (2.32)$$

siendo Ω la frecuencia de Rabi, una medida de la velocidad en que oscila la población entre dos niveles a y b que se encuentran acoplados [43, 45, 47]. Se midió la estabilidad en el tiempo de la frecuencia de Rabi de las poblaciones de las resonancias más representativas con el objetivo de identificar los mecanismos responsables de la dispersión

de las resonancias reactivas.

Una vez analizado en detalle el comportamiento de la dinámica cuántica de los complejos, y dada la naturaleza estadística de la teoría cuántica, se realizaron comparaciones con el enfoque clásico mediante el cálculo de valores esperados

$$\langle \hat{A} \rangle_Q = \langle \Psi_t | \hat{A}_Q | \Psi_t \rangle \quad (2.33)$$

$$\langle A \rangle_{CL} = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r A_{CL}^i \quad (2.34)$$

donde $\langle \hat{A} \rangle_Q$ y $\langle A \rangle_{CL}$ son los valores esperados del observable A obtenidos mediante mecánica cuántica y mecánica clásica, respectivamente. En la Ecuación 2.34, el valor de r está dado por el número de total de trayectorias clásicas evaluadas. En particular, dado que el potencial asociado a un solo átomo dentro del potencial LEPS no está bien definido, se empleó la partición usada por López y McCoy [4] para estimar la energía asociada a los átomos de halógeno (E_{X-Y}) y al átomo de hidrógeno (E_H)

$$E_{X-Y} = K_R + \frac{m_H}{m_T} V_{LEPS} \quad (2.35)$$

$$E_H = K_z + K_y + \frac{m_X + m_Y}{m_T} V_{LEPS} \quad (2.36)$$

donde K_R , K_z , y K_y son las energías cinéticas correspondientes a las coordenadas R , z y y , respectivamente; y m_H , m_X , m_Y , y m_T representan las masas del átomo de hidrógeno, del halógeno X, del halógeno Y, y la masa total del sistema.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Configuración Inicial y Resonancias Cuánticas

Los estados iniciales de los precursores iónicos XHY^- , proyectados sobre las coordenadas yz y Rz , así como su ubicación sobre la PES del complejo neutro XHY , se presentan en las Figuras 3.1 y 3.2.

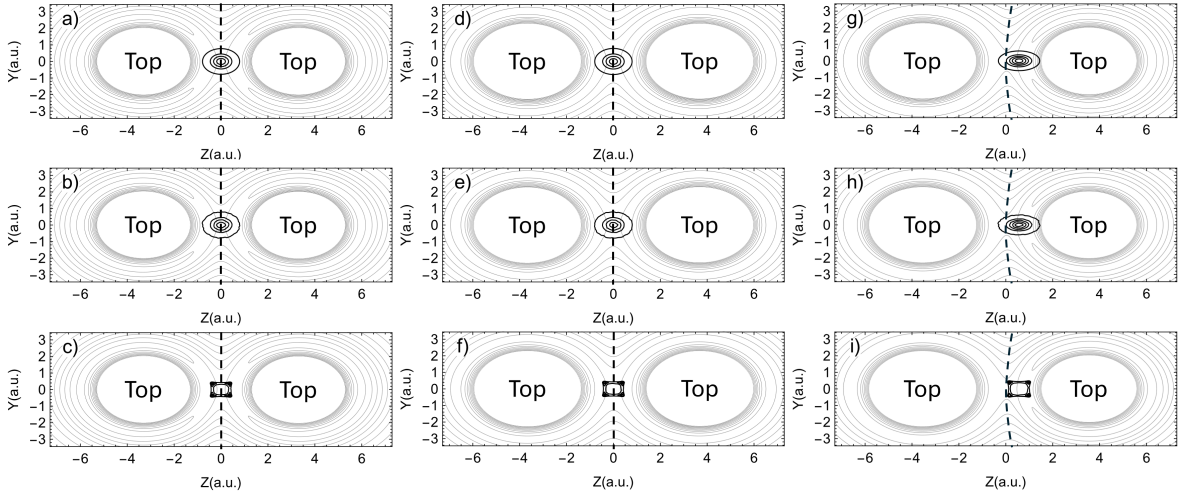


Figura 3.1. Proyección de la distribución de probabilidad inicial sobre las coordenadas yz (líneas gruesas) para los complejos neutros (a-c) BrHBr , (d-f) IHI , y (g-i) BrHI . Los paneles superiores son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos. Se incluyen curvas de nivel de la PES de cada complejo (líneas delgadas) y la superficie divisoria (líneas discontinuas).

Las funciones de Wigner (Figs. 3.1 y 3.2-paneles intermedios) muestran, como es de esperarse a partir de las propiedades discutidas en las Ecuaciones 1.4 y 1.5, una distribución que reproduce adecuadamente la densidad probabilidad cuántica (Figs. 3.1 y 3.2-paneles superiores) proyectada en el espacio de coordenadas. En contraste, las distribuciones cuasi-clásicas (Figs. 3.1 y 3.2-paneles inferiores) presentan su comportamiento característico, mayor concentración de densidad cerca de los puntos de retorno clásicos y ausencia en las regiones clásicamente prohibidas. De acuerdo con la aproximación de

Franck-Condon, estos estados se transfieren sin reorganización nuclear hacia la PES del sistema neutro.

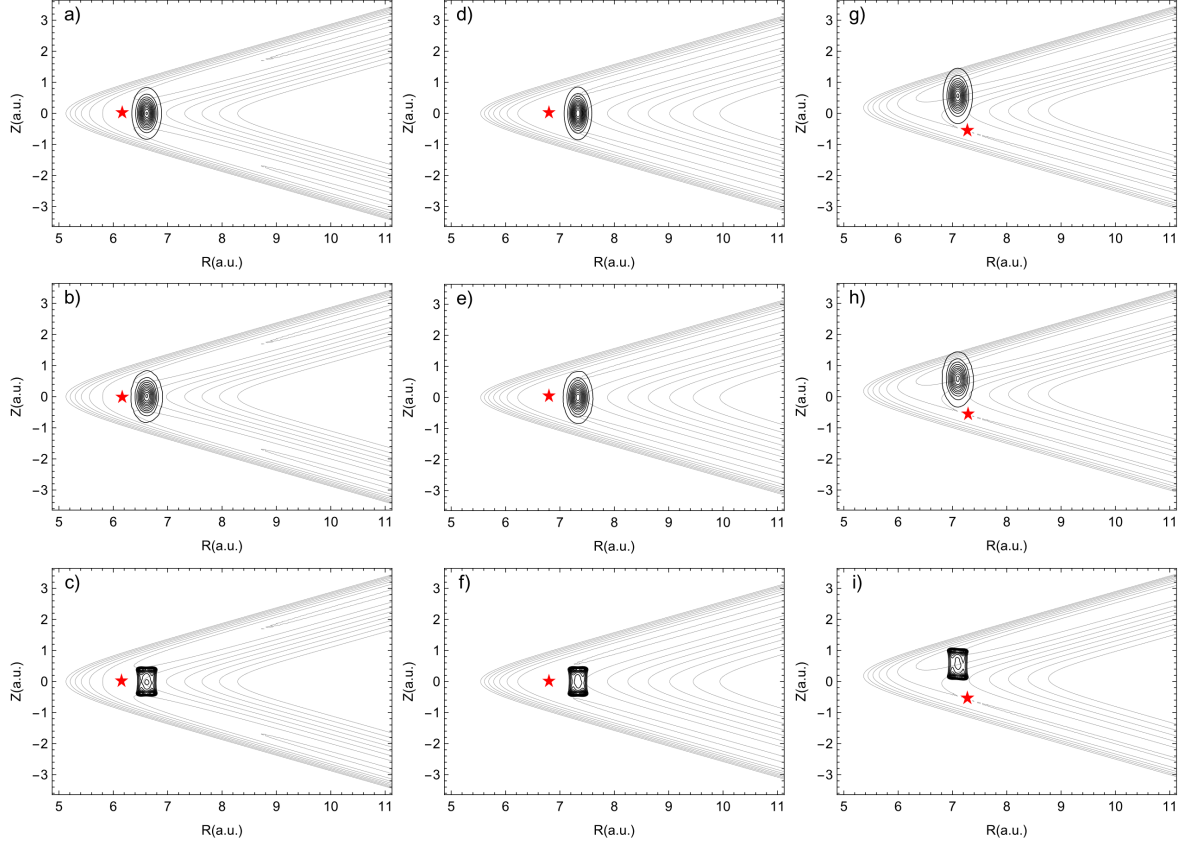


Figura 3.2. Lo mismo que en la Figura 3.1 pero sobre las coordenadas zR . Las estrellas rojas indican el punto silla de cada PES.

Como mostraron Metz y Neumark [1], los sistemas XHY presentan resonancias reactivas, las cuales corresponden a estados cuasi-ligados de larga vida situados en la región del TS. Una forma intuitiva de entender estas resonancias es desde una perspectiva dinámica [2], en la que el concepto de adiabaticidad vibracional proporciona una interpretación basada en las escalas de tiempo involucradas. En sistemas de tipo HLH, como los considerados en este estudio, el átomo liviano (H) se mueve significativamente más rápido que los átomos pesados (Br o I). Por lo tanto, es razonable esperar que el átomo liviano atraviese la región del TS en un tiempo mucho menor que el tiempo ca-

racterístico de colisión entre los átomos pesados. Esta diferencia de escalas temporales da lugar a una separación adiabática.

En particular, el análisis de las curvas adiabáticas bajo una restricción colineal resulta útil, ya que explica el éxito de la aproximación al no exhibir cruces evitados [16]. En esta configuración, se restringe $y = 0$ y el Hamiltoniano se reduce a

$$\hat{H}_{coll} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(R, z) \quad (3.1)$$

En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran las curvas adiabáticas de los sistemas simétricos BrHBr e IHI, y del complejo asimétrico BrHI, tanto en configuración colineal como en la planar. Es importante mencionar que solo se han graficado las curvas con $\nu_z = 0, 2$ y 4 para la configuración colineal de los complejos simétricos. Esto debido a que la función de onda del ion, Ψ_0^{ion} , tiene paridad par, por lo que solo las resonancias con igual paridad deben ser considerados [8]. En cambio, en el caso del complejo asimétrico no existe esta restricción de simetría, y pueden ocurrir transiciones a estados de paridad par o impar.

La curva adiabática colineal con $\nu_z = 0$ del complejo BrHBr (Fig. 3.3-a) es puramente repulsiva. En este caso, los estados asociados corresponden a funciones de onda de dispersión en el continuo [48]. Las curvas con $\nu_z = 2$ y 4 presentan pequeños pozos que pueden soportar resonancias de forma o de Feshbach [3, 49–51] de larga vida. Las resonancias de Feshbach se asocian a estados atrapados por acoplamientos entre diferentes curvas adiabáticas y decaen únicamente por predisociación, mientras que las de forma se producen dentro de una sola superficie, atrapadas por una barrera de potencial, y pueden decaer además por efecto túnel. En el espectro de PE, las primeras se manifiestan como picos estrechos y bien definidos, mientras que las segundas aparecen como estructuras más anchas debido a su menor tiempo de vida. En contraste con el

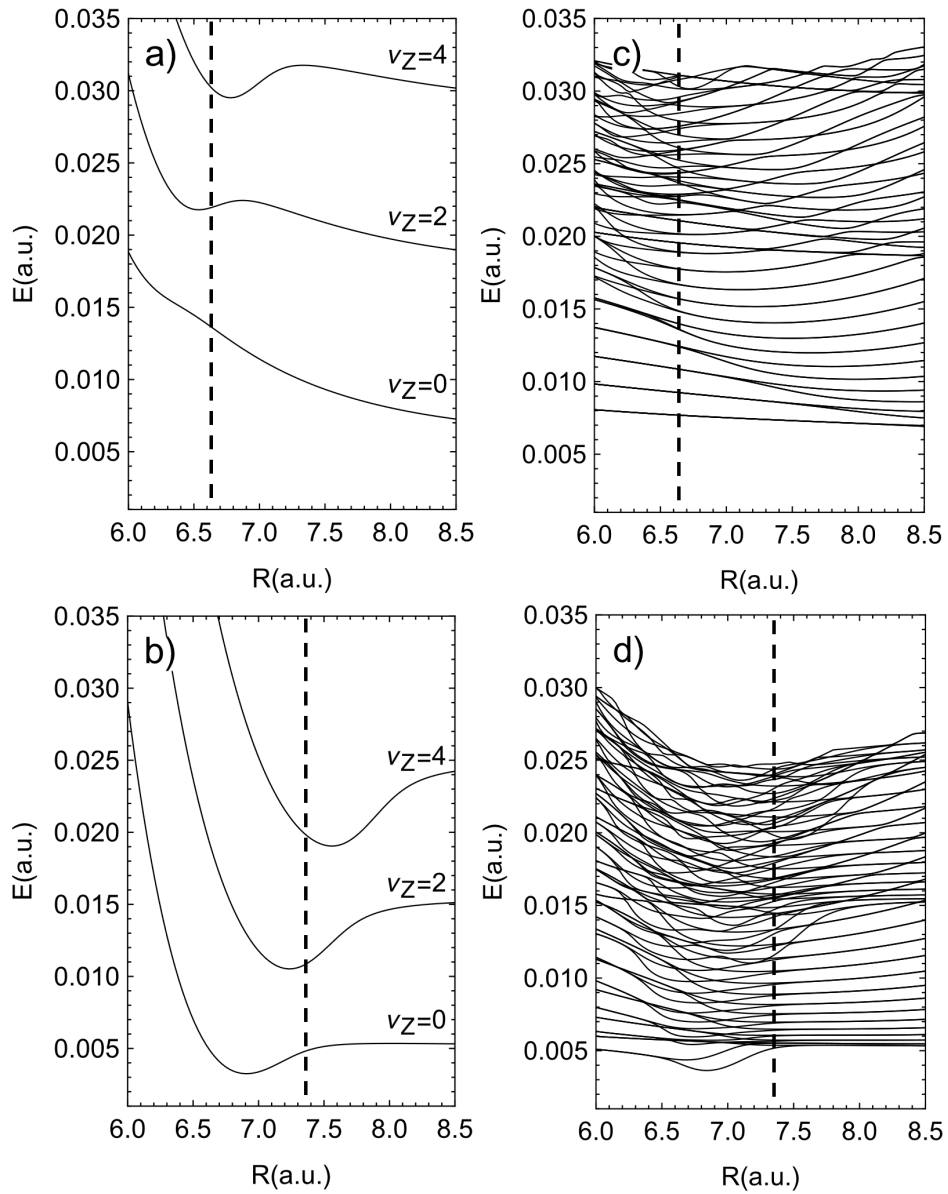


Figura 3.3. Curvas adiabáticas de energía calculadas sobre una geometría colineal (a y b) y planar (c y d) de los complejos neutros simétricos. Los paneles superiores son para el BrHBr y los inferiores para el IHI . Las líneas discontinuas indican la distancia de equilibrio entre los átomos de halógeno (R_{eq}).

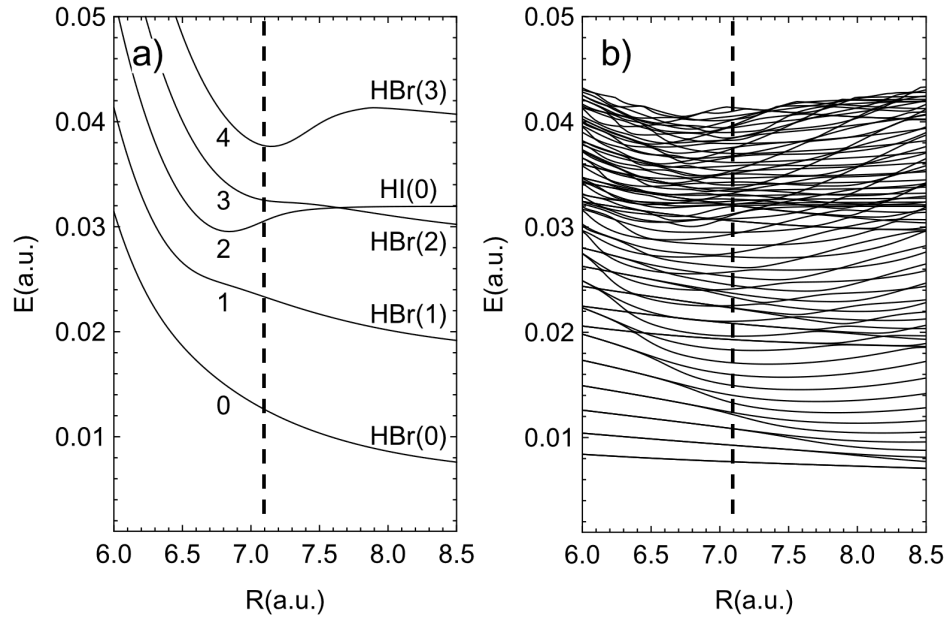


Figura 3.4. Lo mismo que la Figura 3.3 pero para una geometría (a) colineal y (b) planar del complejo neutro asimétrico BrHI.

complejo BrHBr, el complejo IHI en configuración colineal (Fig. 3.3-b) exhibe solamente curvas con pozos bien definidos y barreras más altas que en el BrHBr, lo que favorece la formación de resonancias de Feshbach con tiempos de vida aún más largos.

Por su parte, el complejo colineal asimétrico BrHI (Fig. 3.4-a) presenta un cruce evitado entre las curvas $\nu_z = 2$ y $\nu_z = 3$, una característica ausente en los sistemas simétricos [1]. No obstante, al igual que estos, puede soportar estados cuasi-ligados en las curvas con $\nu_z = 2$ y 4, y estados de dispersión asociados a las curvas con $\nu_z = 0, 1$ y 3.

Las curvas en configuración planar (Figs. 3.3-c, 3.3-d y 3.4-b) difieren de sus contrapartes colineales, ya que presentan numerosos cruces evitados, especialmente a altas energías [16]. Esto se debe a que, al incluir el movimiento de flexión del átomo de hidrógeno, se introduce una barrera rotacional a medida que crece la separación R entre los halógenos, seguida por una rotación libre del diátomo HX o HY en la región asintótica de la PES. En esta región, las rotaciones del diátomo ocurren en escalas de tiempo mucho mayores que el movimiento relativo de los átomos pesados. Por tanto, no se cumple

la separación adiabática basada en escalas temporales, y la aproximación adiabática pierde validez para describir la evolución dinámica del sistema.

Aún así, la aproximación adiabática sigue siendo útil, ya que permite construir una base de estados cuánticos sobre la cual proyectar el estado total del sistema y analizar fenómenos que emergen de la formación de resonancias de larga vida, como lo es la interferencia cuántica o el tunelamiento. Además, la inclusión del movimiento rotacional permite obtener curvas adiabáticas dentro del régimen energético y con el mismo número cuántico ν_z , cuyos mínimos pueden soportar estados cuasi-ligados en regiones que, en la configuración colineal, eran puramente repulsivas. Esto posibilita la aparición de verdaderas resonancias reactivas, ligadas en todos sus grados de libertad.

Estrictamente hablando, las resonancias reactivas son estados cuasi-ligados en los tres modos normales de vibración del complejo triatómico, incluyendo la coordenada de reacción, a pesar de la energía potencial repulsiva en la región del TS que debe atravesar [2]. Las resonancias reactivas de los tres complejos en estudio fueron calculadas a partir de la Ecuación 2.25, empleando las curvas adiabáticas planares. Su proyección sobre las coordenadas yz se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6.

La proyección de las resonancias reactivas sobre las coordenadas yz revelan la presencia de rotaciones libres del hidrógeno alrededor de los átomos de halógeno, tal como evidencian trabajos previos que incluyen rotaciones por fuera del plano [3, 16]. En el caso de los complejos simétricos BrHBr e IHI, también se observa una concentración significativa de densidad en la región central del enlace halógeno-halógeno para los estados con $\nu_z = 2$ (Figs. 3.5-b y 3.5-e) y $\nu_z = 4$ (Figs. 3.5-c y 3.5-f), mientras que exhiben comportamientos contrastantes en el estado con $\nu_z = 0$. En el caso del BrHBr (Fig. 3.5-a), la densidad en el centro del complejo es casi nula en este último estado, lo que indica que la resonancia posee un carácter predominante de estado rovibracional del diátomo HBr [16]. En cambio, en el IHI (Fig. 3.5-d) no se observa una acumulación de densidad

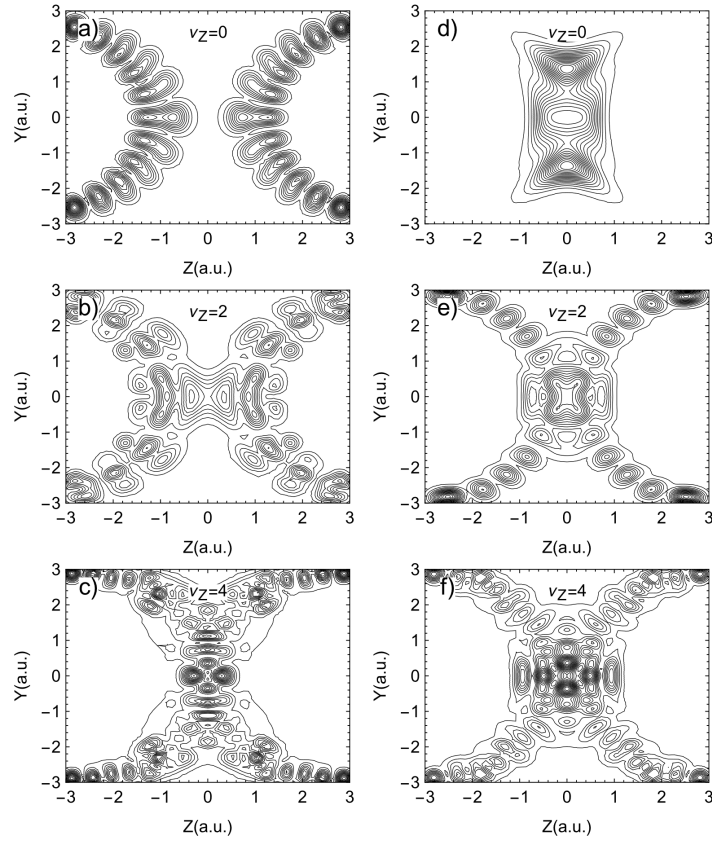


Figura 3.5. Proyección de la distribución de probabilidad cuántica sobre las coordenadas yz de las resonancias reactivas más representativas para los complejos neutros simétricos (a-c) BrHBr y (d-f) IHI en la región del TS. Los paneles superiores son los estados con número cuántico $\nu_z = 0$, los intermedios con $\nu_z = 2$, y los paneles inferiores con $\nu_z = 4$, asociados al movimiento del complejo sobre la coordenada z del átomo de hidrógeno.

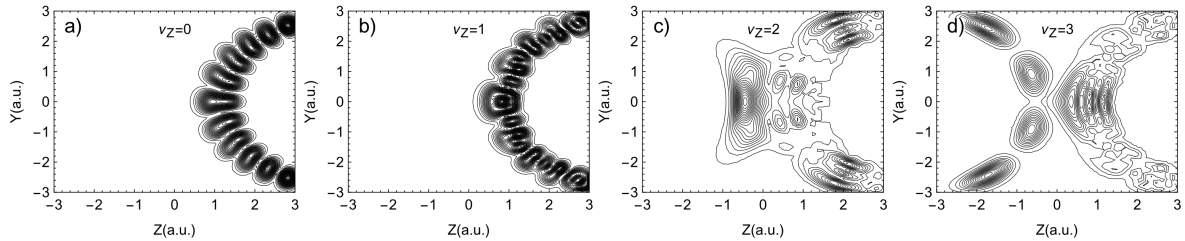


Figura 3.6. Lo mismo que la Figura 3.5 pero para los estados con (a) $\nu_z = 0$, (b) $\nu_z = 1$, (c) $\nu_z = 2$, y (d) $\nu_z = 3$ del complejo neutro asimétrico BrHI. La posición de equilibrio del átomo de Bromo se ubica del lado positivo de la coordenada z , y la del átomo de Yodo del lado negativo.

en las inmediaciones de los átomos de yodo, sino un fuerte confinamiento alrededor del centro del complejo. Este comportamiento sugiere que el movimiento rovibracional del hidrógeno está fuertemente restringido, lo que limita su libre rotación alrededor de los halógenos respecto a la observada para el BrHBr.

El caso del complejo asimétrico BrHI es particularmente distintivo. Las resonancias asociadas con $\nu_z = 0$ (Fig. 3.6-a) y $\nu_z = 1$ (Fig. 3.6-b) de este complejo, presentan un claro carácter de estado rovibracional del diátomo HBr. En cambio, la resonancia correspondiente a $\nu_z = 2$ (Fig. 3.6-c) exhibe, además de rotaciones libres alrededor del átomo de bromo, una alta concentración de densidad en las proximidades del centro del enlace halógeno-halógeno, con un leve desplazamiento hacia el átomo de yodo, aunque sin llegar a mostrar un comportamiento típico de estado rovibracional alrededor de este último. Finalmente, la resonancia con $\nu_z = 3$ (Fig. 3.6-d), corresponde a un estado que exhibe un marcado carácter rovibracional alrededor de ambos átomos pesados.

En la Figura 3.7 se muestra la proyección de las resonancias sobre la coordenada R , así como su ubicación en un diagrama de energías.

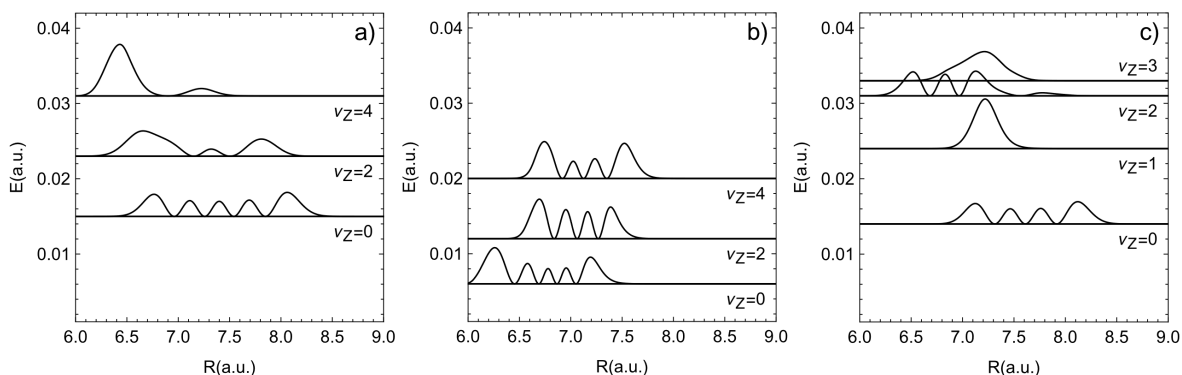


Figura 3.7. Diagrama de niveles de energía de las resonancias reactivas más representativas del complejo neutro (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI en la región del TS. Se ha incluido la proyección de las distribuciones de probabilidad cuánticas sobre la coordenada R para cada nivel de energía.

La proyección de las resonancias reactivas sobre la coordenada R confirma su carácter cuasi-ligado en los tres grados de libertad. Mientras que en una configuración colineal se

esperan estados de dispersión en el continuo, en la configuración planar emergen como estados cuadrado integrables con densidades bien definidas. Particularmente, para los complejos simétricos BrHBr (Fig. 3.7-a) e IHI (Fig. 3.7-b), se observa una tendencia a la disminución del número de nodos conforme aumenta el nivel de energía. Dado que la posición de equilibrio del ion está desplazada respecto a los mínimos de las curvas adiabáticas, se requiere una mayor excitación en la coordenada R para mejorar el solapamiento entre el estado inicial y los estados del complejo neutro. Sin embargo, esta necesidad disminuye a medida que aumenta la energía del estado del átomo liviano, ya que el mínimo de la curva adiabática asociada se desplaza hacia valores de R más cercanos a la posición del ion.

Si bien ambos sistemas simétricos comparten esta tendencia general, difieren en la extensión espacial de las resonancias y en el corrimiento aparente de su probabilidad máxima. En BrHBr, las funciones de onda muestran una mayor extensión a lo largo de R y un desplazamiento de los máximos hacia la izquierda al aumentar la energía de excitación, lo que sugiere un corrimiento del mínimo de la curva adiabática hacia la izquierda, diferenciándose del comportamiento observado en la configuración colineal. En contraste, las resonancias del complejo IHI aparecen más confinadas y desplazadas hacia la derecha, en concordancia con las curvas adiabáticas colineales, cuyos pozos son más profundos y se desplazan hacia la derecha con el estado energético.

El comportamiento del complejo asimétrico BrHI (Fig. 3.7-c) es notablemente distinto. Aunque se observan estados claramente confinados en R , no se identifica una tendencia uniforme en cuanto al número de nodos ni al corrimiento de los máximos. Esta falta de regularidad se puede atribuir a la propia asimetría del sistema, pues dependiendo del nivel energético, se pueden favorecer o inhibir las rotaciones alrededor del átomo de yodo, lo cual altera la localización efectiva del mínimo en la coordenada R .

3.2. Espectro de Fotoelectrones

La simulación de los espectros de PE se realizó mediante el cálculo de los factores de Franck-Condon, Ecuación 2.26. Para facilitar su comparación con el espectro experimental se ha aplicado un corrimiento hacia energías cinéticas más bajas, y una convolución con funciones Gaussianas a una resolución de 5 meV, la misma empleada por Metz y Neumark [16], ya que permite observar los picos claramente resueltos. Además, la energía cinética (eKE) del fotoelectrón ionizado se calculó mediante su relación con la energía de la resonancia reactiva (E_{XHY}) como:

$$eKE = hv - [E_{\text{XHY}} + D_0(\text{XHY}^-) + EA(\text{X}^-) - ZPE(\text{HY})] \quad (3.2)$$

Donde hv es la energía el fotón, $D_0(\text{XHY}^-)$ es la energía requerida para la reacción de disociación $\text{XHY}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{HY}$, $EA(\text{X}^-)$ es la afinidad electrónica de X^- , y $ZPE(\text{HY})$ es la energía de punto cero del diátomo HY. Los parámetros para el cálculo de eKE fueron tomados de la referencia [16]. En la Figura 3.8 se muestran los espectros de PE de los tres complejos en estudio, tanto los simulados en este trabajo como los experimentales.

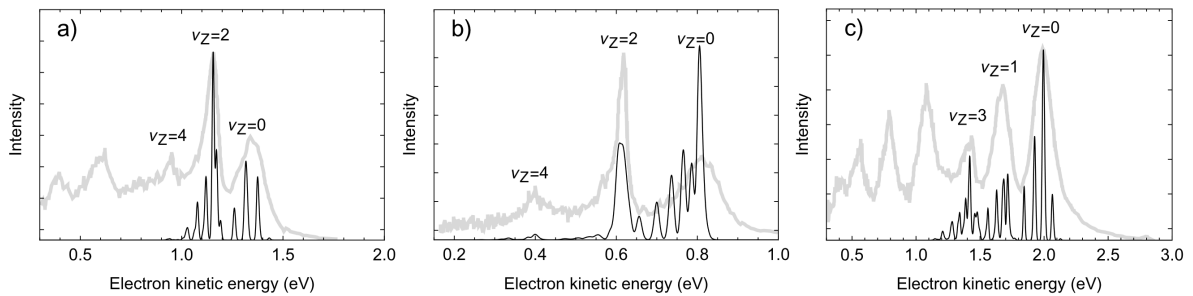


Figura 3.8. Comparación de los espectros de PE del (a) BrHBr^- , (b) IHI^- , y (c) BrHI^- desde el estado basal. Las líneas negras son el espectro simulado en este trabajo y las líneas grises los espectros experimentales tomados de la referencia [1].

Se obtuvo una buena reproducción de la separación de los picos en el espectro experimental a partir del espectro simulado, aunque con ciertas discrepancias en las intensi-

dades relativas de algunos picos. Para el complejo BrHBr (Fig. 3.8-a), se logró un buen acuerdo tanto en la intensidad como en el ancho de banda de las transiciones hacia los estados con $\nu_z = 0$ y $\nu_z = 2$. Cabe aclarar que en el espectro experimental, el ancho de banda comprende el solapamiento de varios picos con energías cercanas que no logran ser resueltos con la resolución del equipo. Aunque la intensidad simulada para el pico en $\nu_z = 4$ no coincidió con la observada experimentalmente, se logró poblar dicho estado. Un comportamiento similar se presentó en el complejo IHI (Fig. 3.8-b), aunque en este caso se evidenció una inversión en las intensidades relativas de los picos en $\nu_z = 0$ y $\nu_z = 2$, ya que el primero resultó más intenso en el espectro simulado que en el experimental. A pesar de ello, se obtuvieron poblaciones en los tres estados que presentan mayor absorción en el espectro, y se logró reproducir la progresión de picos entre $\nu_z = 0$ y $\nu_z = 2$, atribuida a transiciones hacia estados con carácter rotacional del diátomo HI, tal como ha sido reportado en trabajos anteriores [16]. Esta última característica no se obtiene mediante un tratamiento colineal [1], lo que refuerza nuestro tratamiento mediante un modelo planar. En el caso del complejo asimétrico BrHI (Fig. 3.8-c), también se logró reproducir el ancho de banda y las intensidades relativas. Sin embargo, las transiciones hacia estados con $\nu_z = 1$ mostraron una intensidad más baja en comparación con la observada experimentalmente. Aun así, el modelo permitió capturar poblaciones en los estados que contribuyen a la absorción del espectro experimental.

La incorporación del movimiento rotacional fuera del plano en modelos tridimensionales enriquece la descripción del sistema, ocasionando la aparición de ciertas resonancias predichas en tratamientos de dimensionalidad reducida, debido a la inestabilidad inducida por los grados de libertad adicionales [3, 52]. Aún así, nuestro modelo planar logra capturar las características más relevantes de los sistemas XHY observadas en los espectro de PE, y resulta tan eficiente como otros enfoques que incorporan rotaciones fuera del plano, como los propuestos por Metz y Neumark [16]. Existen también

modelos que reproducen con mayor precisión los espectros experimentales, los cuales emplean representaciones en su completa dimensionalidad sin recurrir a la aproximación adiabática [3], incluyen efectos de ambientes microsolvatados [3], o incluso con PES *ab-initio* [50]. En dichos estudios, se argumenta que la aproximación adiabática puede subestimar la intensidad de ciertos picos o generar señales que no se corresponden con observaciones experimentales.

Dado que el propósito de este trabajo es esclarecer el comportamiento clásico de los sistemas XHY dentro de un entorno donde también emergen fenómenos cuánticos, el modelo planar utilizado resulta adecuado. Su capacidad para capturar tanto las poblaciones como las energías de las principales resonancias demuestra que es suficiente para alcanzar los objetivos de esta investigación. Además, al emplear una PES analítica y una representación de dimensionalidad reducida, el modelo ofrece una alternativa computacionalmente eficiente frente a tratamientos cuánticos en su completa dimensionalidad [3] y PES de tipo *ab initio* [50, 53], los cuales suelen implicar un costo considerablemente mayor.

3.3. Poblaciones Cuánticas

La función de autocorrelación permite analizar las componentes del paquete de ondas inicial que resultan más importantes para el espectro de PE. En la Figura 3.9 se muestra la función de autocorrelación para los tres complejos triatómicos en estudio, obtenidas mediante la Ecuación 2.28.

Para los tres complejos se observa un primer decaimiento rápido de la función de autocorrelación, correspondiente a la salida del paquete de ondas de la región de Franck–Condon. Sin embargo, incluso después de 1000 fs, los tres sistemas continúan exhibiendo oscilaciones, lo cual refleja la presencia de resonancias reactivas de larga vi-

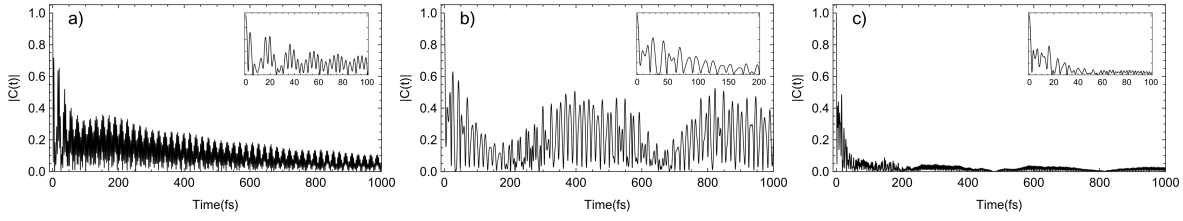


Figura 3.9. Módulo de la función de autocorrelación obtenida de la propagación de la dinámica cuántica de los complejos neutros (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI.

da que permanecen localizadas en la región del complejo y contribuyen a la coherencia temporal de la dinámica.

Las diferencias entre los complejos se manifiestan principalmente en la forma y amplitud de las oscilaciones. En el caso del complejo BrHBr (Fig. 3.9-a), se observa un amortiguamiento inicial en los primeros 100 fs, seguido por un nuevo crecimiento de la amplitud y un posterior decaimiento suave. En contraste, el complejo IHI (Fig. 3.9-b) presenta un decaimiento rápido hasta los 200 fs, tras el cual la amplitud vuelve a crecer y se mantiene modulada por una envolvente senoidal de mayor intensidad que en el complejo BrHBr, persistiendo incluso más allá de los 1000 fs. Por su parte, la función de autocorrelación del complejo BrHI (Fig. 3.9-c) decae rápidamente en los primeros 50 fs y mantiene oscilaciones de muy baja amplitud a lo largo del resto del intervalo de propagación, siendo la más débil de los tres sistemas.

Los periodos de oscilación también varían entre los complejos. Tanto el complejo BrHBr como el BrHI exhiben oscilaciones más rápidas (con periodos más cortos), mientras que el IHI muestra oscilaciones más lentas. Esta diferencia se asocia a las frecuencias de oscilación del movimiento del átomo de hidrógeno en la coordenada z , las cuales tienden a ser menores para el IHI debido a la mayor separación entre los átomos de halógeno, particularmente por el tamaño del yodo.

Desde el punto de vista físico, la función de autocorrelación permite estimar la contribución de los estados cuasi-ligados al valor esperado de los observables [1]. En el caso

del BrHI, la baja amplitud sugiere que las poblaciones asociadas a resonancias reactivas tendrán un efecto limitado en la dinámica cuántica promedio. Por el contrario, en BrHBr e IHI, se espera una mayor contribución de dichos estados, especialmente en el IHI, donde las oscilaciones sostenidas y de gran amplitud reflejan una mayor coherencia cuántica. Esta persistencia sugiere la existencia de interferencias constructivas y destructivas periódicas entre las resonancias y otros estados accesibles [43, 47], en contraste con el comportamiento con mayor decoherencia observado en BrHBr y, en mayor medida, en BrHI, donde el estado inicial se dispersa más rápidamente.

Con el objetivo de analizar en detalle el efecto de las resonancias reactivas sobre la evolución promedio del paquete de ondas, se calcularon los tiempos de vida (τ) de las resonancias más representativas de cada complejo. Para ello, se realizó la transformada de Fourier de la función de autocorrelación que se enseña en la Ecuación 2.27 y luego se usó la relación con τ de la Ecuación 2.29. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 3.1. Además, se empleó la Ecuación 2.30 para proyectar la función de onda total de cada complejo sobre los estados adiabáticos asociados a cada resonancia, permitiendo visualizar la evolución temporal de las poblaciones en dichos estados, como se muestra en la Figura 3.10.

Las resonancias asociadas a $\nu_z = 4$ en los complejos simétricos y a $\nu_z = 3$ en el complejo asimétrico (Fig. 3.10-paneles inferiores), presentan poblaciones muy bajas, del orden de 10^{-3} . En particular, en el complejo BrHBr, esta resonancia se distingue por tener un tiempo de vida notablemente mayor que el resto, alcanzando 2.310 ps. No obstante, dada su baja población y la ausencia de un crecimiento sostenido en el tiempo, su influencia sobre el valor esperado de los observables es despreciable.

En el caso del complejo BrHI, las resonancias correspondientes a $\nu_z = 0, 1$ y 2 (Fig. 3.10-paneles de la derecha) también muestran poblaciones reducidas, aunque destaca la resonancia con $\nu_z = 2$, que presenta el tiempo de vida más largo entre las resonancias del

Tabla 3.1. Energías (E), Poblaciones iniciales (P_0), y tiempos de vida (τ) de las resonancias reactivas más representativas para los tres complejos en estudio.

Complex	ν_z	$E(\text{Hartree})$	P_0	τ (ps)
BrHBr	0	0.015	0.066	0.011
	2	0.023	0.170	0.076
	4	0.031	0.002	2.310
IHI	0	0.006	0.108	0.498
	2	0.012	0.051	0.952
	4	0.020	0.002	0.388
BrHI	0	0.014	0.014	0.023
	1	0.024	0.007	0.026
	2	0.031	0.009	0.117
	3	0.033	0.003	0.069

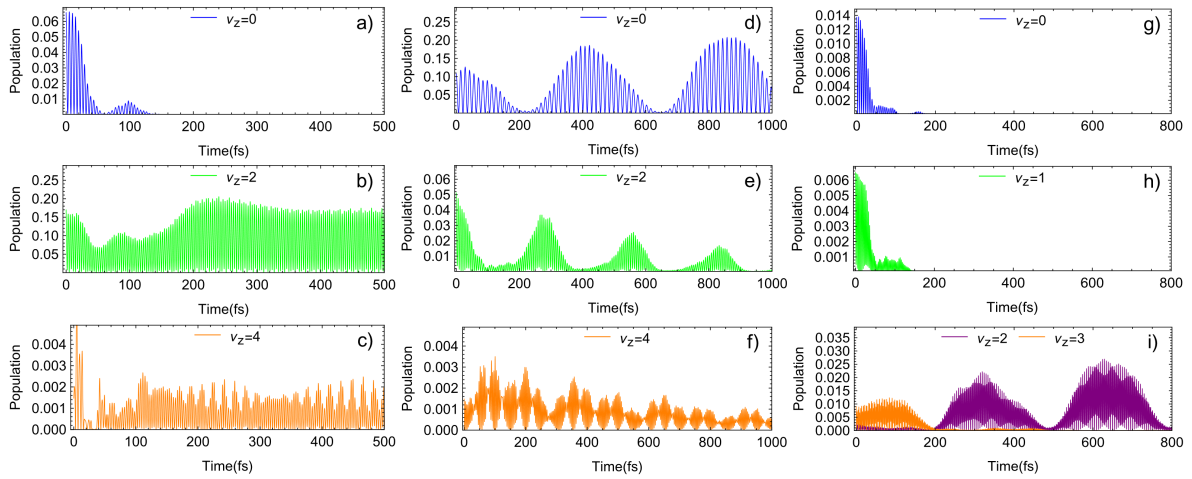


Figura 3.10. Poblaciones en el tiempo de las resonancias reactivas más representativas de los complejos neutros (a-c) BrHBr, (d-f) IHI, y (g-i) BrHI.

complejo, con 0.117 ps. Esta resonancia exhibe además un crecimiento modulado por una envolvente senoidal cuya amplitud aumenta con el tiempo. De manera significativa, este crecimiento está acompañado por un marcado decaimiento en la población de $\nu_z = 3$, lo que sugiere un proceso de transferencia de población entre ambas resonancias. Cabe recordar que estas dos curvas presentan un cruce evitado evidente en las curvas adiabáticas colineales. Aunque la población en $\nu_z = 2$ no alcanza valores suficientemente altos como para afectar de forma significativa el promedio de la dinámica total, sí refleja la presencia de mecanismos de acoplamiento y redistribución de población en la región del TS del complejo BrHI. Estos procesos favorecen una dispersión más rápida de las poblaciones cuánticas y, en consecuencia, una tendencia hacia un comportamiento más clásico [47, 54].

Las otras dos resonancias de los complejos simétricos, correspondientes a $\nu_z = 0$ y $\nu_z = 2$, presentan una contribución más significativa a la dinámica del paquete de ondas. En el complejo BrHBr, la población en $\nu_z = 0$ (Fig. 3.10-a) alcanza un valor de 0.066, superior a las poblaciones observadas en todos los estados del complejo BrHI. No obstante, la resonancia con mayor influencia en este sistema es la correspondiente a $\nu_z = 2$ (Fig. 3.10-b), que presenta la población más alta del complejo, con un valor de 0.170 y un tiempo de vida de 0.076 ps. Aunque este tiempo es relevante en comparación con las escalas de la dispersión del paquete de ondas, sigue siendo considerablemente inferior a los tiempos de vida asociados a las resonancias del complejo IHI.

En el caso del IHI, la resonancia en $\nu_z = 0$ (Fig. 3.10-d) posee la mayor población del complejo, con un valor de 0.108 y un tiempo de vida de 0.498 ps. Por su parte, la resonancia en $\nu_z = 2$ (Fig. 3.10-e) presenta una población más moderada, de 0.051, pero con un tiempo de vida significativamente más prolongado, de 0.952 ps. Este último constituye el mayor tiempo de vida entre las resonancias en $\nu_z = 0$ y $\nu_z = 2$ de los dos complejos simétricos.

Las poblaciones y los tiempos de vida de las resonancias reactivas desempeñan roles distintos pero complementarios en la dinámica de los complejos. Una población elevada combinada con un tiempo de vida corto genera un impacto cuántico significativo en las etapas iniciales de la evolución, particularmente en la región del TS, seguido por un decaimiento progresivo de estos efectos debido a la transferencia de población entre los distintos estados accesibles [43]. Este comportamiento es característico del complejo BrHBr. En cambio, cuando las poblaciones son más reducidas pero los tiempos de vida son largos, como ocurre en el complejo IHI, los efectos cuánticos asociados a las resonancias reactivas se mantienen activos durante intervalos de tiempo prolongados. Aunque su contribución al valor esperado no es tan inmediata como en el caso anterior, su influencia se vuelve más notoria conforme avanza la dinámica, reflejando una coherencia sostenida a lo largo del tiempo. Los largos tiempos de vida de las resonancias reactivas en los complejos XHY también han sido previamente determinados por Metz y Neumark [1] mediante un modelo adiabático, por López y McCoy [4] considerando microsolvatación con átomos de argón, y más recientemente por Takayanagi quién empleó un modelo electrónico no-adiabático [50].

Como se discutió previamente, el modelo adiabático nuclear aplicado a nuestros complejos revela acoplamientos no-adiabáticos que se manifiestan cómo cruces evitados en las curvas adiabáticas. Este comportamiento es consecuencia de interacciones internas del sistema, que se traduce en elementos no-diagonales del hamiltoniano. Así, las oscilaciones observadas en la evolución temporal de las poblaciones se deben a procesos de transferencia coherente de población entre estados cuánticos acoplados [43, 47]. Con el acoplamiento entre resonancias, estos estados cuasi-ligados ya no son funciones propias del hamiltoniano total del sistema, y el paquete de ondas pasa a ser una superposición coherente donde dichos estados se interconvierten por el acoplamiento, lo que genera oscilaciones periódicas en las poblaciones. La probabilidad de encontrar al sistema en

un determinado estado varía en el tiempo según una relación tipo-Rabi, descrita por la Ecuación 2.32, donde Ω es la frecuencia de Rabi y representa la frecuencia con la que la población oscila entre dos estados acoplados [43, 45, 55]. Las transiciones entre las resonancias de los complejos que se estudian en esta tesis pueden ocurrir entre dos o más estados, debido a los cruces evitados que se manifiestan al introducir la rotación del átomo de hidrógeno al rededor de los átomos de halógeno. En este contexto, un comportamiento tipo-Rabi sostenido en el tiempo es un indicio de adiabaticidad y coherencia cuántica, mientras que la pérdida de este comportamiento concuerda con una mayor dispersión del estado cuántico inicial entre más de dos estados y una tendencia hacia un comportamiento más clásico [56]. En la Figura 3.11 se presenta la evolución temporal de la frecuencia de Rabi asociada a las oscilaciones de población en los estados adiabáticos de cada complejo, con el objetivo de analizar la estabilidad de dichas frecuencias y determinar la presencia de comportamientos tipo-Rabi sostenidos en el tiempo.

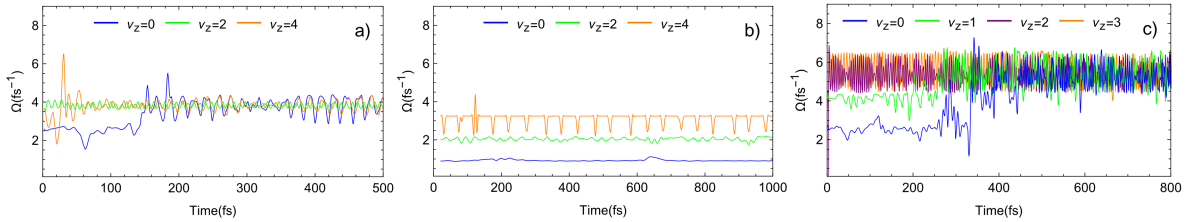


Figura 3.11. Estabilidad de la frecuencia tipo-Rabi de las poblaciones mostradas en la Figura 3.10 para los complejos neutros (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI.

En los complejos BrHBr (Fig. 3.11-a) y BrHI (Fig. 3.11-c) se observa una variación notable de la frecuencia tipo-Rabi a lo largo del tiempo [47]. Esta inestabilidad se asocia al acoplamiento simultáneo con múltiples estados y a la interferencia cuántica entre ellos, lo cual conlleva una pérdida progresiva de coherencia en la evolución del sistema. Este efecto es particularmente más pronunciado en el complejo BrHI, donde la asimetría estructural favorece la dispersión de población entre distintos estados adiabáticos,

reduciendo la persistencia de efectos cuánticos en los valores esperados. En contraste, aunque el complejo BrHBr también presenta fluctuaciones en su frecuencia tipo-Rabi, estas son más suaves, lo que sugiere un mecanismo de dispersión más contenido y, por tanto, una mayor retención de coherencia cuántica [47].

De acuerdo con Bonacci [56], las oscilaciones de las poblaciones pueden entenderse como resultado del acoplamiento entre estados resonantes accesibles, y la estabilidad temporal de dichas oscilaciones es señal de un régimen tipo-Rabi coherente. Cuando la transferencia de población ocurre predominantemente entre un único par de estados adiabáticos, la frecuencia de Rabi se mantiene bien definida. Por el contrario, cuando varios acoplamientos compiten simultáneamente, las oscilaciones muestran una mezcla de frecuencias, y se manifiesta como una frecuencia Ω inestable. En ambos complejos se observa que, tras una etapa inicial caracterizada por oscilaciones irregulares, las frecuencias tipo-Rabi tienden a estabilizarse en torno a un mismo valor. Para BrHBr, dicha estabilización ocurre alrededor de $\Omega = 4 \text{ fs}^{-1}$, mientras que para BrHI lo hace cerca de $\Omega = 5 \text{ fs}^{-1}$. Este comportamiento puede interpretarse como una sincronización dinámica entre los estados involucrados, en la que las transferencias de población se vuelven múltiples pero más distribuidas y sostenidas en el tiempo.

Por otro lado, el complejo IHI (Fig. 3.11-b) exhibe un comportamiento claramente distinto. Las frecuencias tipo-Rabi se mantienen estables durante toda la evolución, lo que refleja un régimen adiabático más robusto y una propagación coherente del paquete de ondas. A diferencia de los complejos con bromo, en el IHI las frecuencias asociadas a los diferentes valores de ν_z se mantienen bien separadas y sostenidas a lo largo del tiempo. Para $\nu_z = 0$ se mantiene cercana a $\Omega = 1 \text{ fs}^{-1}$, la de $\nu_z = 2$ a $\Omega = 2 \text{ fs}^{-1}$, y la de $\nu_z = 4$ en $\Omega = 3 \text{ fs}^{-1}$. Esta última presenta picos periódicos que evidencian cierta pérdida de adiabaticidad en los estados de mayor energía, probablemente por interacción con modos rotacionales adicionales. Aun así, el comportamiento global del

complejo IHI resulta mucho más regular y coherente que el de BrHBr y BrHI.

3.4. Distribución de Probabilidad

En las Figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se muestran las distribuciones de probabilidad cuánticas y clásicas proyectadas sobre las coordenadas yz del átomo de hidrógeno, evaluadas en distintos tiempos de la etapa inicial de la dinámica de los complejos BrHBr, IHI, y BrHI, respectivamente.

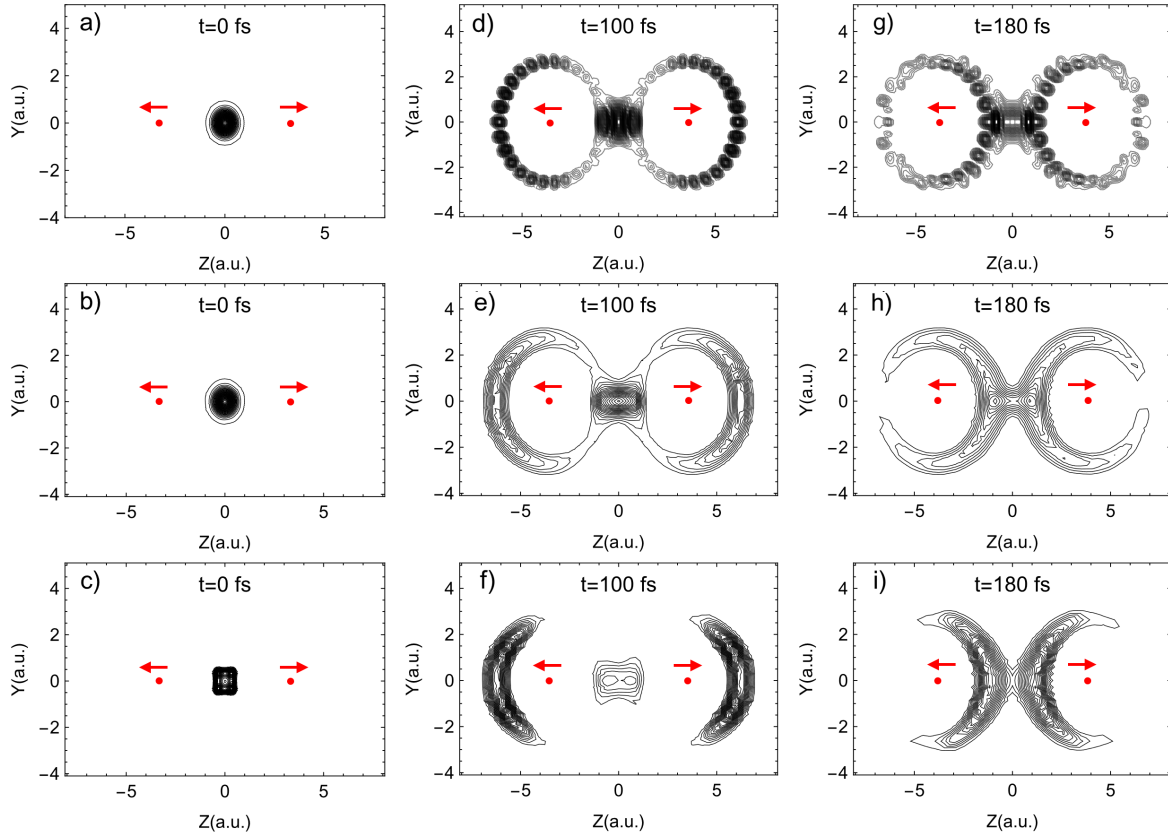


Figura 3.12. Proyección de la distribución de probabilidad sobre las coordenadas yz del complejo neutro BrHBr a (a-c) 0 fs, (d-f) 100 fs, y (g-i) 180 fs. Los paneles superiores muestran las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos. Los puntos rojos y las flechas rojas indican el valor esperado de posición de los átomos de halógeno y la dirección de su movimiento.

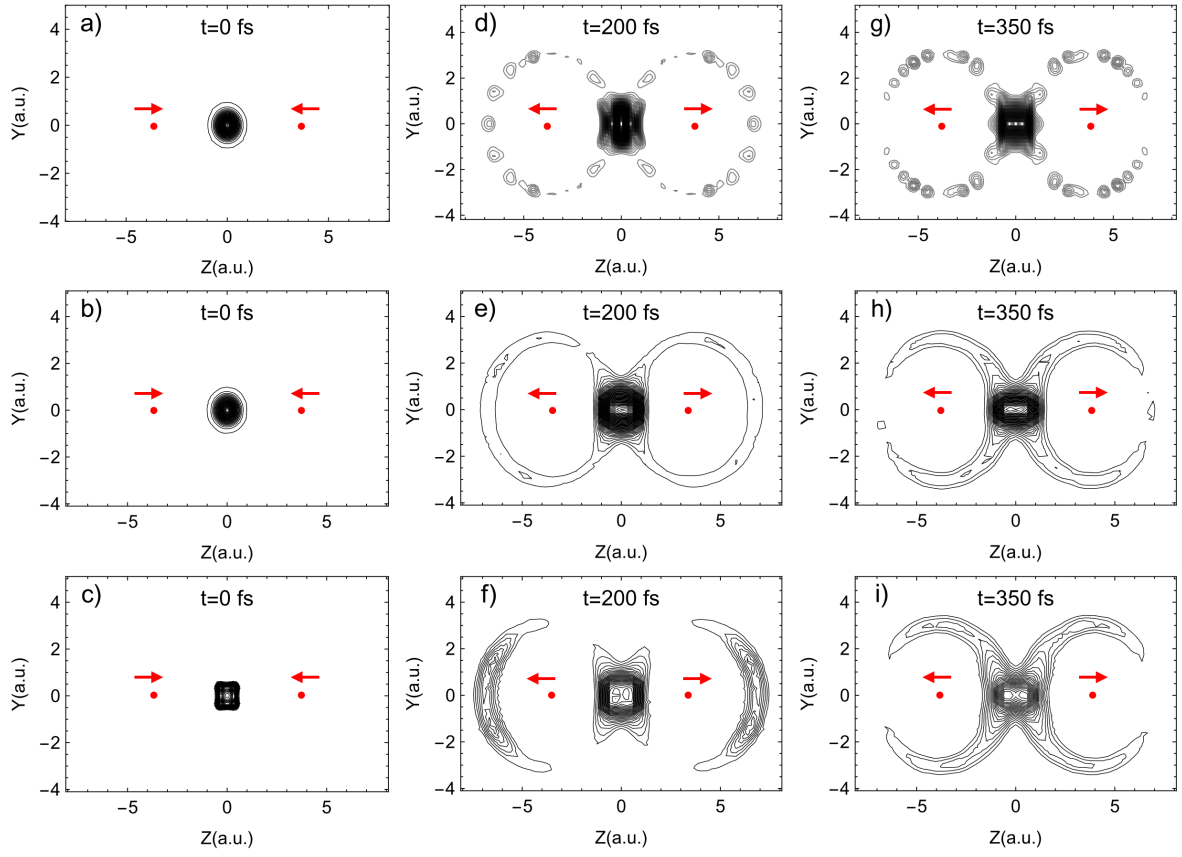


Figura 3.13. Lo mismo que la Figura 3.12 pero para el complejo IHI a (a-c) 0 fs, (d-f) 200 fs, y (g-i) 350 fs.

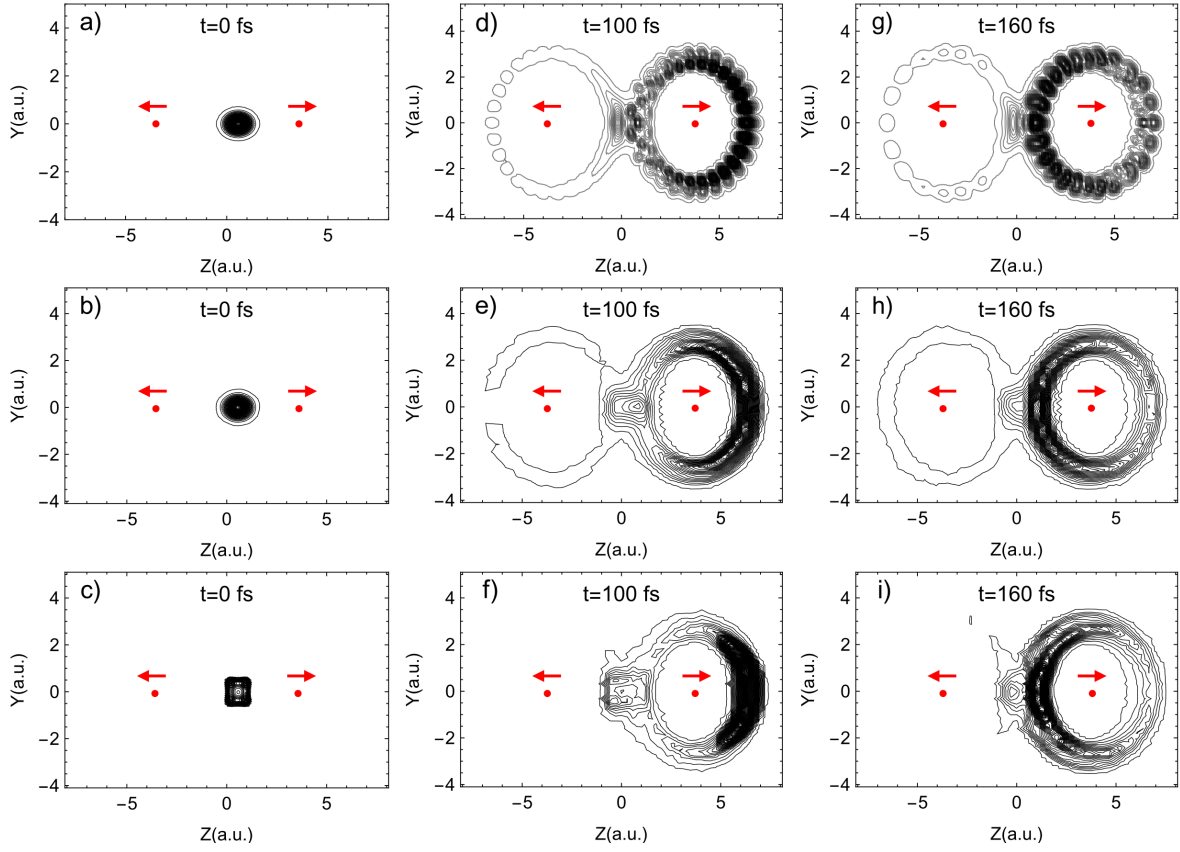


Figura 3.14. Lo mismo que la Figura 3.12 pero para el complejo BrHI a (a-c) 0 fs, (d-f) 100 fs, y (g-i) 160 fs.

El complejo BrHBr, en comparación con el complejo IHI, presenta una fragmentación más rápida de la distribución inicial durante la etapa temprana de la dinámica, así como un periodo de oscilación fuera de la región del TS cercano a los 180 fs. En el caso del IHI, este periodo es considerablemente mayor, alcanzando aproximadamente 350 fs. Ambos periodos han sido determinados con buena precisión mediante los dos esquemas de evolución basados en dinámica clásica. En contraste con estos complejos simétricos, el complejo BrHI muestra una fragmentación más rápida y un periodo de oscilación aún más corto, del orden de 160 fs, acompañado por una distribución espacial marcadamente asimétrica. En este último caso, la densidad se concentra principalmente en la región del átomo de bromo y es mucho menor en los alrededores del átomo de yodo. Este comportamiento se alinea con la asimetría inherente del potencial LEPS, el cual es más profundo en la región del bromo debido a la diferencia de tamaño entre ambos halógenos. Es importante señalar que la distribución cuasi-clásica no logra mantener una densidad de probabilidad apreciable cerca del yodo a lo largo de la dinámica, mientras que tanto la evolución cuántica como los muestreos basados en la función de Wigner sí reproducen adecuadamente la presencia de densidad de probabilidad en esa región.

En general, ambas distribuciones de condiciones iniciales para las simulaciones de mecánica clásicas logran capturar aspectos relevantes de la dinámica cuántica, como las regiones de alta y baja densidad de probabilidad, así como las oscilaciones espaciales de la distribución a lo largo de la coordenada z , que se expanden y contraen con el tiempo. Además, tanto en las distribuciones cuánticas como en las clásicas se distinguen dos regiones de concentración de densidad de probabilidad, la primera localizada cerca del estado inicial, en la región del TS, y otra alrededor de los átomos de halógeno, tal cómo muestra Takayanagi con la dinámica del IHI [50]. Estas dos zonas parecen evolucionar de forma independiente, presentando cambios localizados que no necesariamente están

acoplados entre sí, lo que sugiere mecanismos distintos de dispersión espacial dentro del sistema. Vale la pena mencionar que no solo las simulaciones de dinámica cuántica muestran un comportamiento cuasi-ligado en la región del TS, de hecho las simulaciones de dinámica clásica muestran trayectorias atrapadas en esta región. Son los mecanismos por los cuales decaen estos estados lo que diferencia estas metodologías.

El uso de la función de Wigner como la distribución de condiciones iniciales permite capturar con mayor precisión los detalles observados en las simulaciones de dinámica cuántica. En particular, se observan regiones que carecen de densidad de probabilidad en la evolución cuasi-clásica, pero que sí están pobladas en la distribución cuántica, y que son efectivamente exploradas por las trayectorias generadas a partir del muestreo de Wigner. Además, mientras que los muestreos cuasi-clásicos evolucionan con una densidad de probabilidad muy baja en la región del TS, los muestreos de Wigner conservan una densidad significativa en esa zona, reproduciendo con mayor fidelidad el comportamiento de la distribución cuántica. En el trabajo previo de López y McCoy sobre la dinámica clásica del sistema $\text{Ar}_n\cdot(\text{IHI})$ [4], se propone el uso de muestreos de Wigner, sin embargo, dejan abierta la posibilidad de que el método falle si los efectos cuánticos son importantes en el tiempo. El resultado mostrado en este trabajo responde a dicha cuestión, mostrando la importancia de la forma inicial de la distribución de probabilidad para reflejar fenómenos cuánticos como la deslocalización del paquete de ondas. En otras palabras, los muestreos de Wigner permiten acceder a regiones inaccesibles para los enfoques cuasi-clásicos y mejoran la representación de la densidad de probabilidad local en cada zona del espacio que interviene en la dinámica.

Al centrar la atención en la región del TS, se observa que también se replican con notable precisión ciertas características locales de la distribución de probabilidad cuántica. La Figura 3.15 presenta con mayor detalle las densidades de probabilidad cuánticas y clásicas en esta región, evaluadas en un tiempo correspondiente a la mitad del periodo

de oscilación. En ese instante, la densidad fuera del TS se encuentra en fase de expansión, lo que permite visualizar con claridad las diferencias en la retención de densidad de probabilidad entre los distintos enfoques.

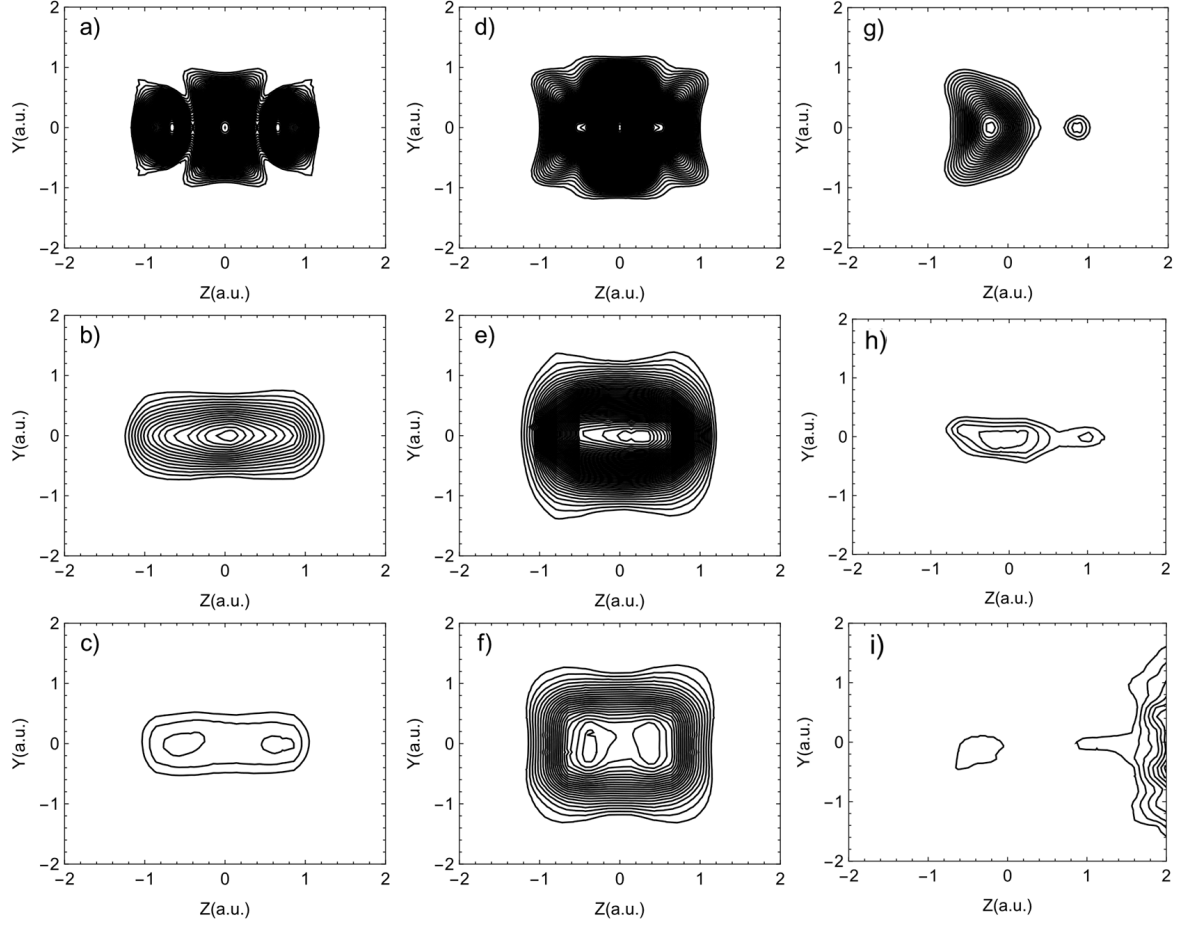


Figura 3.15. Proyección de la distribución de probabilidad sobre las coordenadas yz atrapada en la región del TS del sistema (a-c) BrHBr a 100 fs, (d-f) IHI a 200 fs, y (g-i) BrHI a 100 fs. Los paneles superiores son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos.

Para los complejos simétricos BrHBr (Fig. 3.15-a) e IHI (Fig. 3.15-d), las distribuciones de probabilidad cuánticas en la región del TS exhiben una morfología coherente con la combinación de estados que dominan la dinámica, según lo predicho mediante la proyección sobre estados adiabáticos. En ambos casos, se observan dos nodos a lo

largo de la coordenada z , con una modulación aparente que sigue una forma gaussiana unimodal. La diferencia principal entre los dos complejos radica en la intensidad de estas estructuras. En el BrHBr, los nodos son más marcados y la modulación es menos pronunciada, mientras que en el IHI los nodos aparecen más difusos y la modulación resulta más intensa. Esta observación refuerza la predicción de que en el BrHBr la dinámica está dominada principalmente por la resonancia con $\nu_z = 2$, seguida por la de $\nu_z = 0$, mientras que en IHI ocurre lo contrario. Cabe resaltar que las distribuciones de probabilidad fueron obtenidas a partir de una evolución no-adiabática en el sentido nuclear, aunque el análisis en términos de estados adiabáticos sirve como herramienta conceptual para interpretar la dinámica y visualizar las resonancias reactivas. Por esta razón, las formas observadas en la región del TS presentan ciertos detalles que difieren de los perfiles de los estados adiabáticos puros. Aún así, el análisis basado en el marco adiabático ha resultado útil y predictivo, permitiendo anticipar correctamente el comportamiento del sistema en todos sus grados de libertad.

En el caso del complejo asimétrico BrHI (Fig. 3.15-g), no resulta apropiado guiarse únicamente por el número de nodos visibles en la distribución, ya que estos pueden estar afectados por el solapamiento e interferencia con los estados rotacionales del diátomo HBr. Además, con el objetivo de presentar una figura más clara, se han omitido algunas características estructurales de la resonancia, lo que dificulta una lectura detallada de su morfología. A pesar de estas limitaciones, la distribución muestra una notable similitud con la del estado adiabático correspondiente a $\nu_z = 2$, lo que indica la influencia relevante de esta resonancia en la dinámica del sistema. Aunque su intensidad de absorción en el espectro de PE es baja, esta resonancia presenta un crecimiento sostenido en el tiempo y posee el mayor tiempo de vida entre las resonancias analizadas, lo que refuerza su papel como contribuyente significativo en la evolución del paquete de ondas.

Llama la atención el hecho de que los enfoques clásicos dan resultados que se acer-

can a las características espaciales de los estados cuasi-ligados en la región del TS. En particular, los muestreos de Wigner permite aumentar la densidad de probabilidad en comparación con los muestreos cuasi-clásicos, especialmente para esta región donde la distribución cuántica predice valores significativos de densidad de probabilidad. Para los complejos simétricos, los muestreos cuasi-clásicos (Fig. 3.15-panes c y f) tienden a generar distribuciones bimodales a lo largo de la coordenada z , mientras que los muestreos de Wigner (Fig. 3.15-panes b y e) conservan una estructura unimodal, en mejor concordancia con la densidad cuántica. Aunque estos últimos no son capaces de reproducir la presencia de nodos, su forma general se aproxima más a la distribución obtenida mediante la evolución cuántica. Este comportamiento sugiere que las distribuciones clásicas tienden a preservar su estructura inicial dentro de la región de los estados cuasi-ligados, lo cual podría reflejar una dinámica regular o cuasi-periódica dentro de la región de resonancia, donde las trayectorias permanecen confinadas en el pozo de potencial durante tiempos largos. Esta observación abre la puerta a explorar el caos en estos sistemas.

En el caso del complejo asimétrico BrHI, la distribución inicial evoluciona de forma distinta respecto a los complejos simétricos, cambiando su morfología inicial y dando lugar a dos regiones de alta densidad que se asemejan notablemente a la distribución cuántica. Con los muestreos de Wigner (Fig. 3.15-h), se observa un lóbulo principal a la izquierda de la coordenada z y un lóbulo secundario más pequeño a la derecha, reflejando la asimetría que se observa en el comportamiento cuántico. Este patrón, sin embargo, no es reproducido por los muestreos cuasi-clásicos (Fig. 3.15-i), que únicamente muestran un pequeño lóbulo a la izquierda y una región continua que se extiende hacia los estados rotacionales del diátomo HBr.

En la Figura 3.16 se presentan las distribuciones de probabilidad evaluadas en tiempos finales, definidos como el instante en que la densidad clásica en la región del TS,

desciende a valores cercanos a cero.

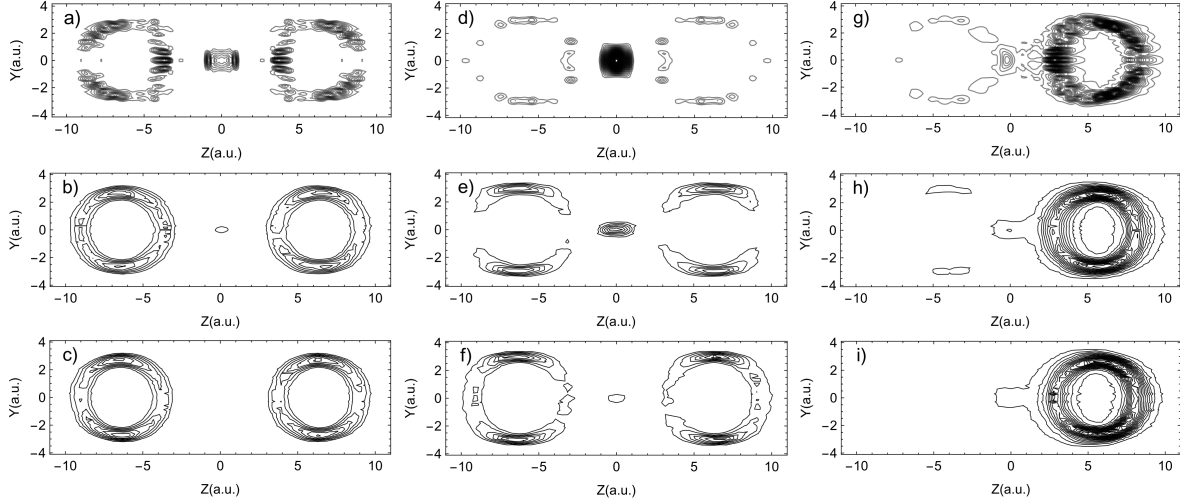


Figura 3.16. Proyección de la distribución de probabilidad sobre las coordenadas yz al final de la simulación para los complejos neutros (a-c) BrHBr, (d-f) IHI, y (g-i) BrHI. Los paneles superiores son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, los intermedios mediante muestreos basados en la función de Wigner, y los inferiores mediante muestreos cuasi-clásicos.

Se puede observar que, aunque al inicio de la dinámica una parte de las distribuciones clásicas queda atrapada en la región del TS, es la dinámica cuántica la que logra mantener densidad en dicha región durante tiempos significativamente más prolongados que los alcanzados por los enfoques clásicos. Este comportamiento se presenta en los tres complejos analizados, y las tendencias observadas al inicio de la evolución se mantienen aún en estos tiempos finales. Este resultado sugiere que los fenómenos cuánticos que rigen el decaimiento de la densidad de probabilidad en la región del TS permiten su existencia en esta región a lo largo del tiempo.

Mientras que en la descripción clásica la energía interna del complejo se redistribuye gradualmente a lo largo de cada trayectoria hasta que esta supera la barrera energética y el sistema se fragmenta [20, 30, 57], en la descripción cuántica la función de onda evoluciona como un todo [43]. En este marco, una parte del estado puede transmitirse no solo por encima de la barrera, sino también mediante procesos de tunelamiento, mien-

tras que otra parte es reflejada y puede interferir constructivamente o destructivamente con los estados cuasi-ligados en el pozo de potencial. De este modo, aunque intuitivamente se podría pensar que el tunelamiento o la predisociación aceleran la dispersión del paquete de ondas, los fenómenos locales asociados a la interferencia cuántica y a la superposición de estados permitiría estabilizar en el tiempo la fracción de la función de onda que permanece atrapada, como se ha observado en estudios recientes de sistemas tipo HLH [58–61].

Las proyecciones de las distribuciones sobre la coordenada R refuerzan la descripción hecha, al ofrecer una perspectiva centrada en el movimiento lento de los átomos de halógeno, coordenada sobre la cual se construyeron las curvas adiabáticas. En las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se muestran las proyecciones de las distribuciones de probabilidad sobre R para los complejos BrHBr, IHI y BrHI, respectivamente, evaluadas en distintos tiempos a lo largo de la evolución dinámica.

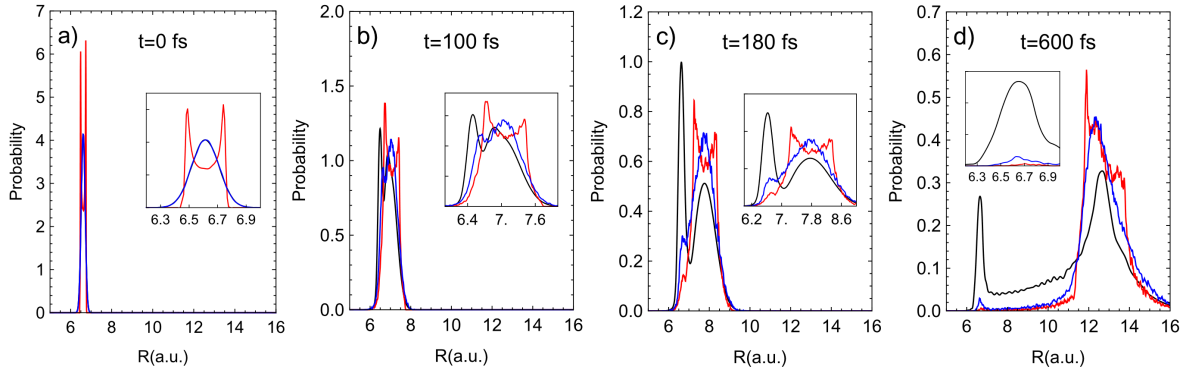


Figura 3.17. Proyección de la distribución de probabilidad sobre la coordenada R para el complejo BrHBr a (a) 0 fs, (b) 100 fs, (c) 180 fs, y (d) 600 fs. Las líneas negras son las distribuciones obtenidas mediante mecánica cuántica, las azules mediante muestreos basados en la función de Wigner, y las rojas mediante muestreos cuasi-clásicos.

En los tres casos, la distribución de Wigner se superpone a la distribución cuántica a $t = 0$, por este motivo no se logra observar la curva negra de la distribución cuántica en este instante. Al igual que en la proyección sobre las coordenadas yz del átomo de hidrógeno, aquí también se generan dos regiones de alta densidad a lo largo de la

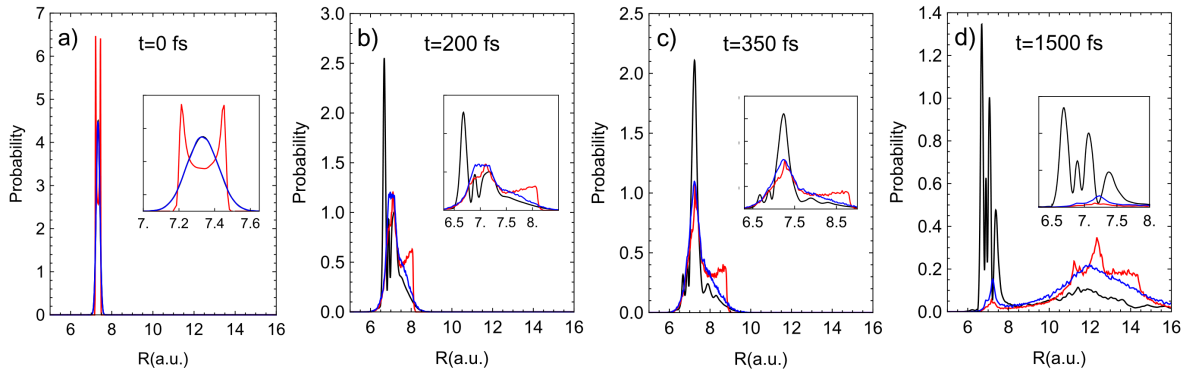


Figura 3.18. Lo mismo que la Figura 3.17 pero para el complejo IHI a (a) 0 fs, (b) 200 fs, (c) 350 fs, y (d) 1500 fs.

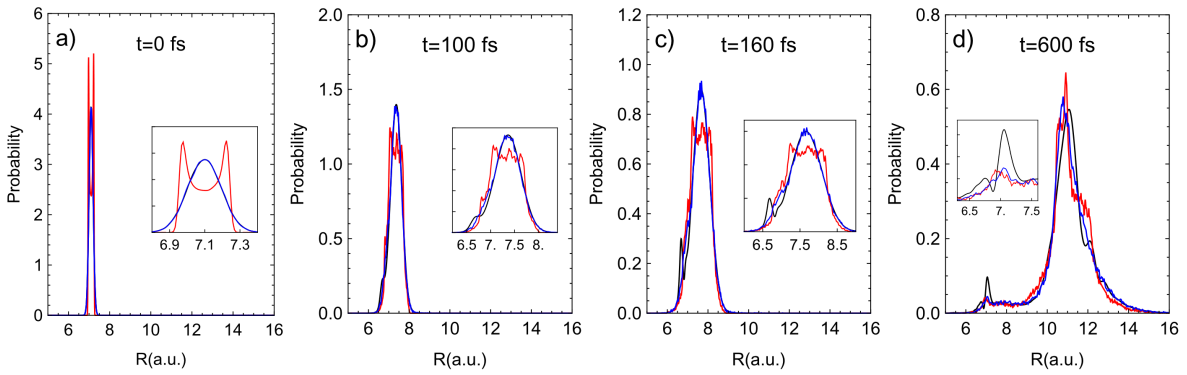


Figura 3.19. Lo mismo que la Figura 3.17 pero para el complejo BrHI a (a) 0 fs, (b) 100 fs, (c) 160 fs, y (d) 600 fs.

dinámica, una cerca de la región inicial, y otra por fuera de esta región. La primera corresponde a la manifestación de los estados cuasi-ligados en la región del TS, y la otra a la fragmentación del complejo y la formación de las moléculas diatómicas correspondientes.

En el caso del complejo BrHBr (Fig. 3.17), la distribución cuántica proyectada no presenta nodos en la región del TS, lo que indica que los estados predominantes en la dinámica corresponden a los estados fundamentales de las curvas adiabáticas. La distribución obtenida mediante el muestreo de Wigner reproduce adecuadamente los máximos y mínimos de la distribución cuántica, aunque ya a los 180 fs se observa una disminución significativa de la densidad en la región del TS, acompañada por un aumento de la densidad fuera de esta zona. Por su parte, la distribución cuasi-clásica muestra únicamente un pequeño hombro en la región cercana al TS, con una magnitud aún menor que la distribución de Wigner, y se mantiene con un perfil bimodal más marcado en las regiones externas. A los 600 fs, las diferencias entre las metodologías se vuelven más evidentes. En las tres distribuciones, la mayor parte de la densidad se ha desplazado fuera de la región inicial, sin embargo, la distribución cuántica conserva una densidad de probabilidad significativamente mayor dentro del TS que la obtenida mediante el muestreo de Wigner, y esta a su vez, más que la distribución cuasi-clásica, que presenta densidades cercanas a cero en dicha región. También se identifica una zona intermedia entre el pozo y la región asintótica donde la distribución cuántica muestra una densidad de probabilidad apreciable. Esta característica puede asociarse al proceso de tunelamiento, por lo que resulta esperable que las metodologías basadas en la mecánica clásica no registren una probabilidad significativa en esa región.

En contraste con el comportamiento observado en el BrHBr, la distribución de probabilidad cuántica del complejo IHI (Fig. 3.18) presenta varios nodos, lo que indica la participación de estados excitados dentro del pozo de la curva adiabática. En este caso,

las dos regiones características de la dinámica solo comienzan a diferenciarse claramente hacia los 1500 fs. A este tiempo, la distribución cuántica es notablemente mayor dentro de la región del TS que fuera de ella, a diferencia de las metodologías clásicas, que siguen una tendencia similar a la observada para el complejo BrHBr. Otra diferencia relevante se encuentra en la región intermedia entre el pozo y la zona asintótica. En este caso, la densidad de probabilidad cuántica es muy baja, comparable a la obtenida mediante mecánica clásica, lo que sugiere que los procesos de tunelamiento no desempeñan un papel significativo en la dinámica de este complejo. Esta ausencia de densidad de probabilidad en la región intermedia en comparación con el complejo BrHBr, es consistente con la mayor estabilidad y confinamiento observados previamente para el IHI en el análisis de las curvas adiabáticas y resonancias.

El complejo BrHI (Fig. 3.19) se diferencia de los complejos simétricos por conservar únicamente una densidad mínima en la región del TS después de 600 fs. En esta zona, la distribución cuántica presenta un nodo, y aunque los máximos de densidad de probabilidad son más pronunciados que los obtenidos mediante los métodos clásicos, su contribución al promedio total resulta poco significativa en las tres metodologías analizadas. Asimismo, se observa una región intermedia que, si bien mantiene valores bajos de probabilidad, es comparable a la de la región del TS. Este efecto se puede atribuir a que los pozos adiabáticos del sistema están ubicados dentro del pozo más profundo del diátomo HBr, lo que genera una extensión natural de la densidad hacia esta zona. Es importante destacar la alta similitud entre las tres metodologías, especialmente fuera de la región del TS. Este comportamiento sugiere que, para este complejo asimétrico, la evolución de la distribución se encuentra menos influenciada por efectos cuánticos locales, lo que resulta consistente con las observaciones previas sobre su tendencia hacia un comportamiento más clásico.

3.5. Valores Esperados

Un análisis enfocado exclusivamente en la densidad de probabilidad dentro de la región del TS proporciona información valiosa sobre los fenómenos cuánticos que tienen lugar en esta zona, así como sobre qué aspectos de dicha dinámica pueden ser reproducidos mediante enfoques basados en mecánica clásica. En la Figura 3.20 se muestra la evolución de la probabilidad de encontrar el átomo de hidrógeno dentro de una región cuadrada de $4 \text{ \AA}^2$, centrada en las coordenadas de equilibrio del hidrógeno en el precursor iónico.

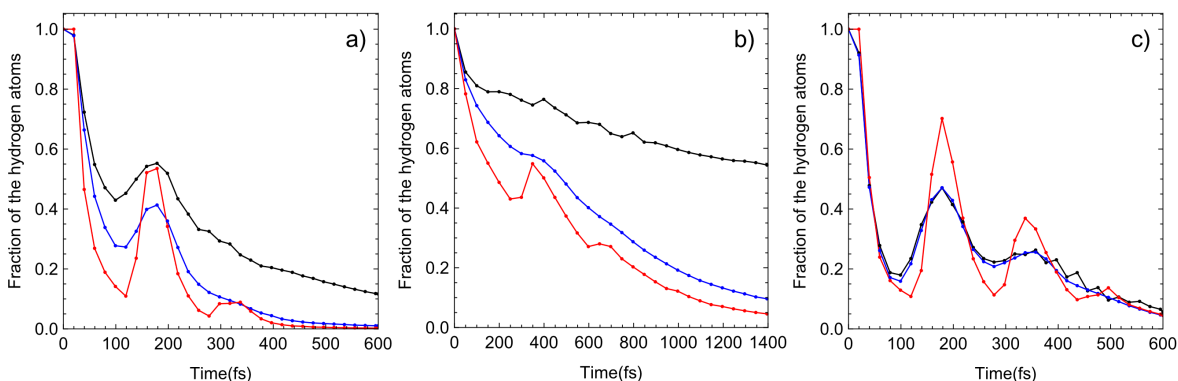


Figura 3.20. Evolución de la probabilidad de encontrar al átomo de hidrógeno dentro de una caja de $4 \text{ \AA}^2$ centrada en las coordenadas de equilibrio del átomo de hidrógeno del precursor iónico para los complejos (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI. Las líneas negras son los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica cuántica, las líneas azules los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales basados en la función de distribución de Wigner y las líneas rojas los resultados obtenidos a través de simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales cuasi-clásicos.

La evolución de la densidad de probabilidad dentro de la región cuadrada muestra diferencias notables entre los tres complejos. En el BrHBr (Fig. 3.20-a) y BrHI (Fig. 3.20-c) se observan oscilaciones marcadas que se amortiguan con el tiempo, mientras que en IHI (Fig. 3.20-b) las oscilaciones son más irregulares y de menor amplitud. El caso del BrHI destaca por la buena coincidencia entre los resultados de las simulaciones de dinámica cuántica y los resultados de las simulaciones de dinámica clásica basadas en la

función de Wigner, lo que indica que este esquema de simulación de la mecánica clásica logra reproducir adecuadamente la dinámica del hidrógeno en la región del TS para este complejo asimétrico. Con los complejos simétricos ocurre diferente. En el BrHBr, la probabilidad presenta una primera caída alrededor de los 100 fs, momento en el que se abre una brecha entre los resultados de las simulaciones de dinámica cuántica y los de dinámica clásica con muestreo de Wigner. Posteriormente, la probabilidad aumenta brevemente y luego desciende de forma suave. Esta diferencia inicial entre ambos métodos se mantiene aproximadamente constante durante el resto de la evolución, con curvas que siguen tendencias similares. En el complejo IHI, en cambio, ambas metodologías exhiben un decaimiento continuo desde el inicio, pero con comportamientos distintos. Aquí, la caída cuántica es más lenta que la del muestreo de Wigner, lo que provoca que la diferencia entre ambas aumente progresivamente en el tiempo. En el estudio de López y McCoy [4] sobre la dinámica del complejo $\text{Ar}_n \cdot (\text{IHI})$, se reporta que la fracción de probabilidad de átomos de hidrógeno atrapados a 363 fs es aproximadamente 0.4. Este valor disminuye hasta alrededor de 0.3 cuando el complejo interacciona con uno o dos átomos de argón, pero vuelve a incrementarse al aumentar el número de átomos de argón por encima de tres, alcanzando valores cercanos a 0.8. En nuestro trabajo, al sustituir el enfoque tridimensional empleado por López y McCoy por un esquema planar sin solvente, obtenemos fracciones cercanas a 0.8 a los mismos 363 fs.

Las curvas obtenidas mediante muestreos cuasi-clásicos presentan un mayor número de oscilaciones, con variaciones más abruptas que las observadas en los otros dos enfoques. Aunque en promedio siguen una tendencia similar a la de los muestreos de Wigner, en los complejos BrHBr y BrHI estas oscilaciones alternan por debajo y por encima de la curva obtenida con la función de distribución de Wigner, convergiendo únicamente hacia el final, cuando la densidad desciende a valores cercanos a cero. En contraste, para el complejo IHI, las curvas cuasi-clásicas se mantienen consistentemente por debajo de

las obtenidas mediante la función de distribución Wigner durante toda la evolución. Prosiguiendo con el análisis de la dinámica interna en la región del estado de transición (TS), se calcularon los valores esperados de z^2 y R , y se compararon con los obtenidos por fuera de esta región. La elección de z^2 en lugar de z se debe a que, en los sistemas simétricos BrHBr e IHI, el valor promedio de z se mantiene nulo por simetría, mientras que su cuadrado permite evidenciar las oscilaciones de esta coordenada en el tiempo. Los resultados se presentan en las Figuras 3.21 y 3.22, correspondientes a los valores esperados de z^2 y R , respectivamente.

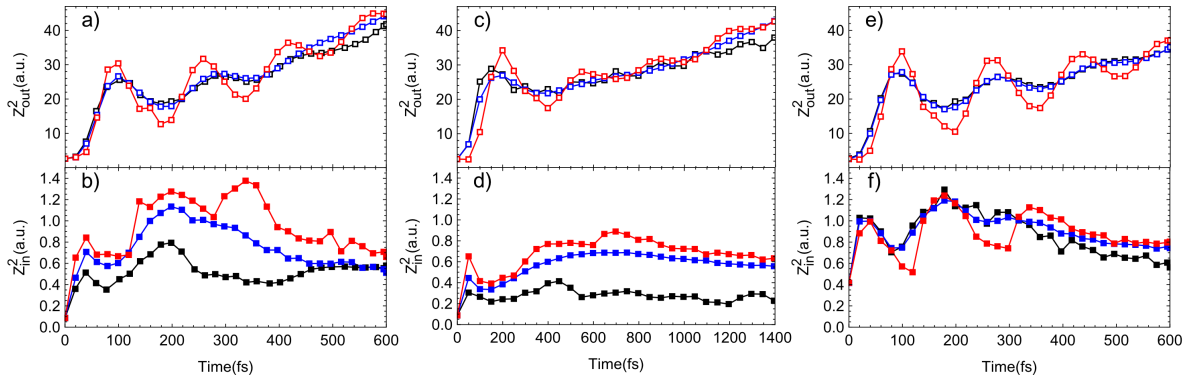


Figura 3.21. Evolución en el tiempo del valor esperado de la coordenada z^2 del átomo de hidrógeno del sistema (a y b) BrHBr, (c y d) IHI, y (e y f) BrHI. Los paneles superiores son los valores esperados calculados por fuera de la caja de $4 \text{ \AA}^2$ y los inferiores por dentro de la misma caja. Las líneas negras son los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica cuántica, las líneas azules los resultados obtenidos mediante simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales basados en la función de distribución de Wigner y las líneas rojas los resultados obtenidos a través de simulaciones de mecánica clásica con muestreos de condiciones iniciales cuasi-clásicos.

El valor esperado de z^2 fuera de la región del TS (Fig. 3.21-paneles superiores), para los tres complejos en estudio, vuelve a poner en evidencia la efectividad del muestreo de Wigner para reproducir con alta fidelidad la dinámica cuántica, especialmente en una región donde los efectos cuánticos debido a las resonancias reactivas ya no son apreciables. Este enfoque logra ajustarse con precisión a los valores cuánticos, al tiempo que atenúa las oscilaciones marcadas que caracterizan a los resultados cuasi-clásicos.

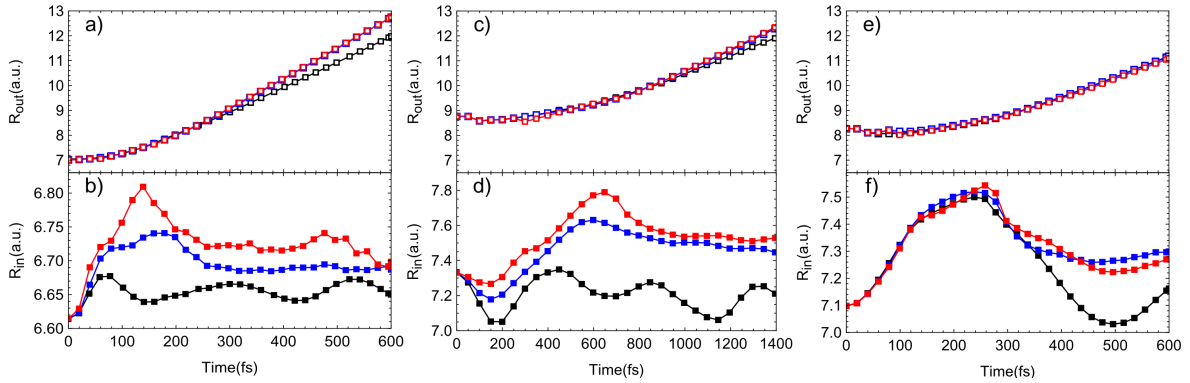


Figura 3.22. Lo mismo que la Figura 3.21 pero para la coordenada R de los átomos de halógeno.

Hacia el final de la evolución de los complejos simétricos, se observan pequeñas desviaciones, atribuible al ensanchamiento de la región intermedia que es poco poblada por las trayectorias clásicas. No obstante, la aproximación basada en esta distribución sigue mostrando una notable capacidad para reflejar el comportamiento cuántico del hidrógeno con alta precisión, incluso en los complejos simétricos BrHBr e IHI, que poseen resonancias reactivas con largos tiempos de vida.

Dentro de la región del TS (Fig. 3.21-paneles inferiores), el uso de aproximaciones clásicas resulta menos preciso debido a la presencia de efectos cuánticos que influyen significativamente en la dinámica. En particular, los complejos simétricos presentan desviaciones notables respecto al resultado cuántico, con tendencias que coinciden con las observadas en la Figura 3.20 para la fracción de probabilidad del hidrógeno atrapado. En cambio, el complejo asimétrico muestra un mejor acuerdo en esta región, donde el uso de muestreos de Wigner mejora claramente la aproximación en comparación con los resultados obtenidos mediante muestreos cuasi-clásicos. Un aspecto importante es que la dinámica dentro de la región del TS mostró cambios en sus observables que reflejan una estructura interna no estática en los complejos.

Los resultados para el valor esperado de R muestran un comportamiento general similar al observado para z^2 aunque con algunas diferencias notables. Fuera de la región

del TS (Fig. 3.22-paneles superiores), se aprecia que el valor esperado de R deja de presentar las oscilaciones observadas en z^2 , y ambos esquemas clásicos ahora coinciden estrechamente en sus valores. Desde el punto de vista clásico, esta disparidad se debe a la diferencia de masas entre los átomos de halógeno y el hidrógeno, lo que aumenta la inercia y reduce el ancho de la distribución [43, 45]. Sin embargo, dentro de la región del TS (Fig. 3.22-paneles inferiores), las metodologías vuelven a diferenciarse, tal como ocurre con z^2 , siendo el muestreo de Wigner el que presenta mayor cercanía con los valores cuánticos. Un detalle adicional se observa en el complejo BrHI, donde se presenta una caída marcada en la amplitud de las oscilaciones del valor esperado de R , caída que no se manifiesta en los otros complejos ni en el comportamiento de z^2 . Esta caída de la oscilación podría estar asociada a una redistribución rápida de la densidad fuera del TS, coherente con la mayor dispersión observada en la evolución del sistema asimétrico. La evolución de los valores esperados para z^2 y R resalta la importancia de emplear muestreos de Wigner en situaciones donde los efectos cuánticos de deslocalización son significativos, como ocurre con el átomo de hidrógeno. En estos casos, la forma inicial de la distribución clásica influye de manera determinante en la capacidad de reproducir la dinámica cuántica. En contraste, cuando la deslocalización cuántica es más limitada, como en el caso de los átomos de halógeno, la elección de la distribución clásica es aceptable, y ambos enfoques son igualmente eficaces para describir comportamientos cuánticos de los complejos triatómicos [62, 63].

Una vez establecido el alcance de las metodologías clásicas propuestas para reproducir los valores esperados de la dinámica cuántica en las dos regiones características de los sistemas, nos interesa analizar en qué medida las diferencias entre la evolución dentro y fuera del TS afectan la dinámica global y los valores esperados. Con este objetivo, en las Figuras 3.23 y 3.24, se enseñan los valores esperados de z^2 y R , esta vez calculados considerando toda la extensión de la distribución de probabilidad.

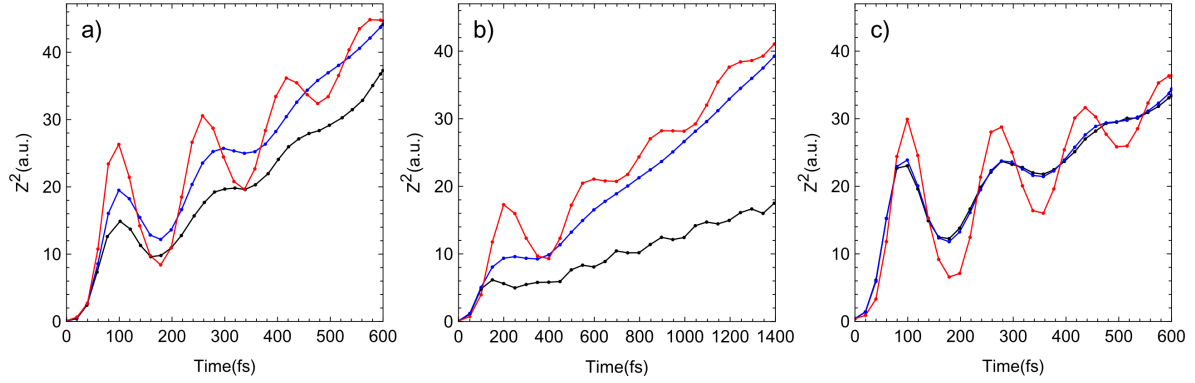


Figura 3.23. Evolución en el tiempo del valor esperado de la coordenada z^2 del átomo de hidrógeno del sistema (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI. Las líneas negras son los valores esperados obtenidos mediante mecánica cuántica, las azules mediante muestreos basados en la función de Wigner, y las rojas mediante muestreos cuasi-clásicos.

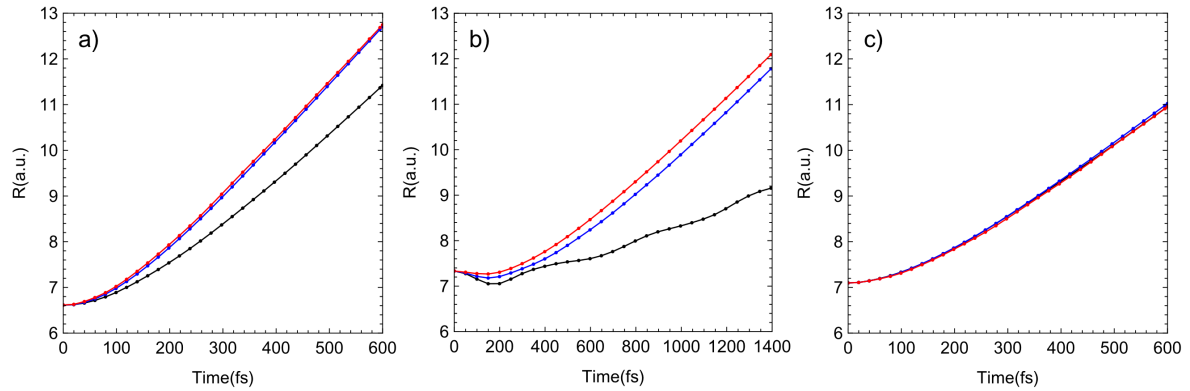


Figura 3.24. Lo mismo que la Figura 3.23 pero para la coordenada R de los átomos de halógeno.

En el BrHBr, como se discutió anteriormente, las poblaciones cuánticas asociadas a las resonancias reactivas son menores en comparación con el IHI, lo que reduce la influencia de la región del TS sobre la dinámica global. Por ello, las desviaciones observadas en los valores esperados de z^2 (Fig. 3.23-a) y R (Fig. 3.24-a) entre las metodologías cuánticas y clásicas, si bien presentes, resultan menos pronunciadas en este complejo. En contraste, en el IHI (Figs. 3.23-b y 3.24-b), la mayor contribución de las resonancias en la región del TS aumenta las discrepancias con los esquemas basados en mecánica clásica, lo que se refleja en una mayor desviación de los valores esperados globales. Al revisar los resultados en regiones locales discutidos previamente, esto es, por dentro y por fuera de la región del estado de transición, se puede apreciar cómo las características específicas de la dinámica dentro del TS se trasladan proporcionalmente a la evolución de los valores esperados en toda la extensión del sistema, evidenciando el peso relativo de esta región en la dinámica total de cada complejo.

Las oscilaciones iniciales en el valor esperado de z^2 presentan periodos de aproximadamente 180 fs, 350 fs y 160 fs para los complejos BrHBr, IHI y BrHI, respectivamente, acortándose a medida que avanza la dinámica. Estos valores contrastan con los periodos vibracionales fundamentales de HBr y HI, de 12.6 fs y 14.5 fs [64], lo que indica que el sistema aún está lejos de la región donde pueden asumirse que se han generado los productos de reacción, reafirmando la necesidad y utilidad de los muestreos de Wigner para estudios que se concentren en la formación de las moléculas diatómicas a partir de los complejos triatómicos mediante simulaciones de dinámica clásica. Por su parte, López y McCoy [4] reportaron una caída inicial de aproximadamente 0.1 Å en el valor esperado de R cuando suficientes moléculas de solvente rodean al complejo IHI, un resultado cercano al obtenido en nuestro enfoque planar. Esta coincidencia, junto con la similitud en la fracción de probabilidad átomos de hidrógeno atrapados, sugiere que la restricción geométrica impuesta por el solvente en su estudio es, al menos matemá-

ticamente, comparable a la utilizada en este trabajo.

Por otra parte, los valores esperados obtenidos de la dinámica cuántica del complejo BrHI (Figs. 3.23-c y 3.24-c) fueron reproducidos con notable eficacia por el esquema clásico propuesto. Aunque se identificaron algunas desviaciones localizadas en la región del TS, la baja población de las resonancias reactivas en este complejo hace que su contribución a la dinámica global sea prácticamente insignificante. Como resultado, la evolución de los valores esperados a lo largo de toda la distribución refleja principalmente las características previamente observadas en la dinámica fuera del TS, lo que explica el buen acuerdo entre las metodologías cuántica y clásica en este caso.

Otro aspecto relevante a considerar es la IVR del complejo entre sus distintos grados de libertad [18,30,41]. En las Figuras 3.25 y 3.26, se muestra la evolución del valor esperado de la energía correspondiente al movimiento del átomo de hidrógeno y al de los átomos de halógeno, respectivamente. Para este análisis se utilizó la partición establecida en las Ecuaciones 2.35 y 2.36.

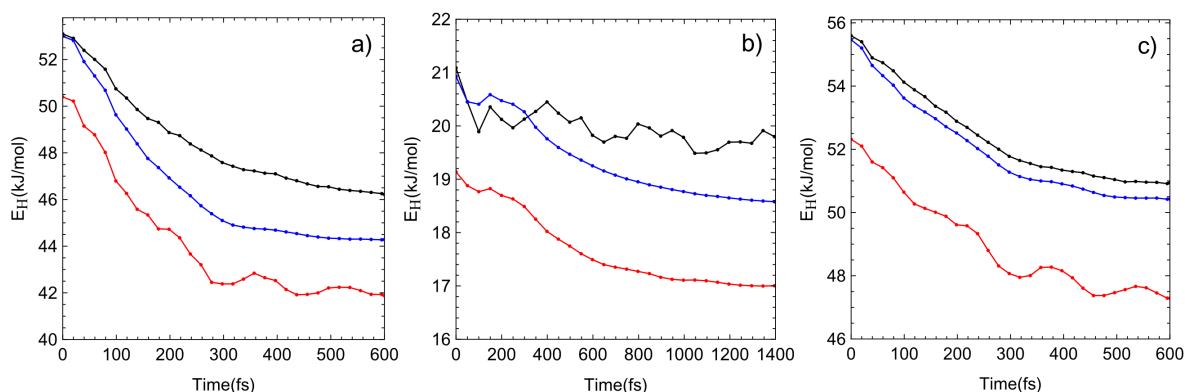


Figura 3.25. Evolución en el tiempo del valor esperado de la energía del átomo de hidrógeno del sistema (a) BrHBr, (b) IHI, y (c) BrHI. Las líneas negras son los valores esperados obtenidos mediante mecánica cuántica, las azules mediante muestreos basados en la función de Wigner, y las rojas mediante muestreos cuasi-clásicos.

Se observa que, mientras los átomos de halógeno ganan energía, el átomo de hidrógeno la pierde, lo que refleja una transferencia vibracional entre los grados de libertad del

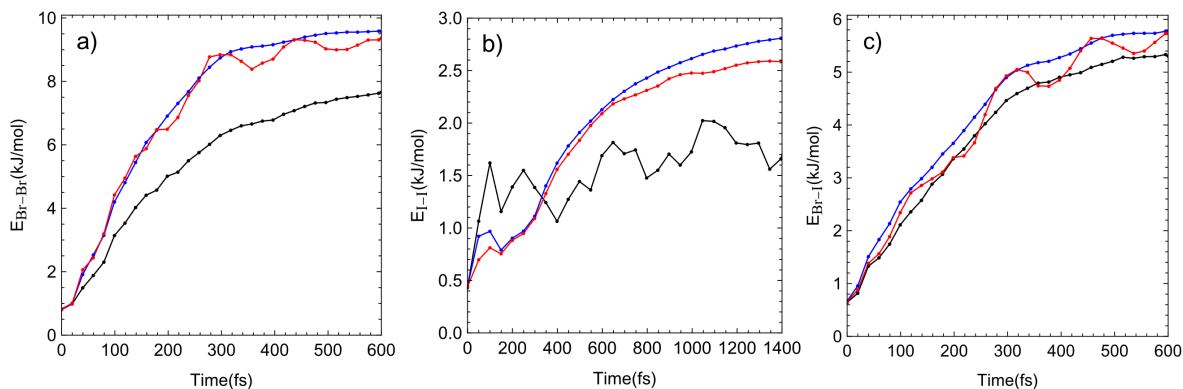


Figura 3.26. Lo mismo que la Figura 3.25 pero para la energía de los átomos de halógeno.

sistema. Este análisis permite identificar con mayor claridad la brecha que se genera entre las metodologías clásicas, dependiendo del grado de libertad considerado. En general, la discrepancia entre los métodos basados en muestreos de Wigner y cuasi-clásicos es más pronunciada al analizar la energía asociada al hidrógeno, en comparación con los resultados obtenidos para los halógenos. Esto evidencia la mayor sensibilidad del hidrógeno a la forma de la distribución inicial, debido a su menor masa relativa.

Aunque las tendencias generales son consistentes con las observadas en los valores esperados de z^2 y R , en el caso del complejo asimétrico BrHI (Figs. 3.25-c y 3.26-c) aparece una nueva diferencia, una brecha entre el método de Wigner y el resultado cuántico, que no se había manifestado con claridad en otros observables. Aunque esta diferencia es considerablemente menor que la observada en los complejos simétricos, su origen puede atribuirse al aporte energético de la resonancia con $\nu_z = 2$, que posee tanto la mayor población como el mayor tiempo de vida en este complejo. Cabe recordar que esta resonancia se ubica por encima de la región asintótica de la PES. Su energía, cercana a los 83.0 kJ/mol, representa una contribución significativa, incluso si proviene de una fracción pequeña del paquete de ondas. Esta característica amplifica su efecto en el valor esperado de la energía, y provoca una leve desviación respecto al comportamiento previamente observado.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Esta tesis analiza qué aspectos de la dinámica de los complejos BrHBr, IHI y BrHI son intrínsecamente cuánticos, cuáles pueden reproducirse con aproximaciones clásicas y cómo diferentes muestreos de condiciones iniciales para las simulaciones de mecánica clásica influyen en su precisión. Asimismo, se propone un esquema de dimensionalidad reducida, basado en una PES analítica, capaz de reproducir las principales características espectroscópicas y dinámicas del sistema real.

Nuestro esquema planar, basado en una PES tipo LEPS, reproduce las absorciones del espectro de PE asociadas a transiciones hacia resonancias reactivas, con un detalle superior al de modelos colineales gracias a la inclusión de rotaciones planas alrededor de los átomos de halógeno, y con un nivel de precisión comparable al de los enfoques tridimensionales.

Se identificaron resonancias reactivas de larga vida y alta población, cuyo equilibrio entre ambos factores determina la manifestación del comportamiento cuántico del sistema. En los complejos simétricos, las poblaciones en $\nu_z = 0$ y $\nu_z = 2$ son las más determinantes, siendo esta última la de mayor influencia. En el BrHBr, la resonancia con $\nu_z = 2$ alcanza la mayor población (0.170), mientras que en el IHI presenta el mayor tiempo de vida (0.952 ps). Así, en el BrHBr los efectos cuánticos generan una brecha inicial con respecto a la dinámica clásica que luego se mantiene estable, mientras que en el IHI la brecha crece de forma más lenta pero continua a lo largo de la dinámica. En contraste, aunque el complejo BrHI también presenta una resonancia con un tiempo de vida largo (0.117 ps), su población es muy baja (0.009), haciendo que su influencia sobre los valores promedio sea menor.

Se encontró que las simulaciones de dinámica clásica con muestreos cuasi-clásicos y de Wigner reproducen adecuadamente las tendencias y características generales de la di-

námica cuántica, como las oscilaciones del átomo de hidrógeno o los valores esperados de distintos observables. No obstante, la dinámica del hidrógeno es especialmente sensible a la forma de la distribución de las condiciones iniciales, siendo la de Wigner la que logra acercarse a los resultados cuánticos. En cambio, para los átomos de halógeno, ambos esquemas clásicos son igualmente efectivos. Los valores esperados de la dinámica cuántica fuera de la región del TS se reproducen bien con los métodos clásicos, pero con imprecisiones dentro de esta región. Por tanto, la precisión del enfoque clásico depende de la porción de densidad de probabilidad dentro de la región del TS. En concordancia con el comportamiento de sus resonancias reactivas, nuestro esquema clásico reprodujo con alta fidelidad los valores esperados de la dinámica cuántica en todo la región del espacio simulado del BrHI, pero mostró diferencias apreciables para el BrHBr y el IHI. Nuestro trabajo también reveló que la dinámica clásica en la región del TS presenta un comportamiento regular en los complejos BrHBr e IHI, lo que abre la posibilidad de explorar el caos en estos sistemas. Además, el esquema propuesto para las simulaciones de dinámica clásica con muestreos de Wigner permite simular la evolución de los complejos hasta su completa fragmentación y la formación de moléculas diatómicas, algo que resulta poco práctico si se emplean métodos de simulación de dinámica cuántica debido a su alto costo computacional. Desde esta perspectiva, es posible extender el análisis a estudios que consideren estados excitados del ion, la influencia de campos externos o la inclusión de ambientes microsolvatados. También resulta interesante la similitud entre los valores obtenidos con nuestra geometría planar y los reportados en estudios tridimensionales que incluyen microsolvatación. Conviene un estudio detallado que identifique los mecanismos físicos responsables de esa correspondencia.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Metz, R. B.; Bradforth, S. E.; Neumark, D. M. *Transition State Spectroscopy of Bimolecular Reactions Using Negative Ion Photodetachment*; John Wiley & Sons: 2007.
- [2] Liu, K. Quantum Dynamical Resonances in Chemical Reactions: From A + BC to Polyatomic Systems. In ; John Wiley & Sons, Ltd: 2012.
- [3] López, J. G.; McCoy, A. B. *Journal of Physical Chemistry A* 2006 *110*, 5450–5457.
- [4] López, J. G.; McCoy, A. B. *Journal of Physical Chemistry A* 2005 *109*, 1272–1278.
- [5] Grayce, B. B.; Skodje, R. T. *The Journal of Chemical Physics* 1991 *95*, 7249–7262.
- [6] Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1st ed.; 1989 First Edition.
- [7] Delgado-Granados, L. H.; Arango, C. A.; López, J. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022 *24*, 21250–21260.
- [8] Garzón-Ramírez, A. J.; López, J. G.; Arango, C. A. *International Journal of Quantum Chemistry* 2018 *118*, 1–8.
- [9] Skodje, R. T. Chapter 3 - Resonances in Bimolecular Chemical Reactions. In *Advances in Quantum Chemistry*, Vol. 63; Nicolaides, C. A.; Brändas, E.; Sabin, J. R., Eds.; Academic Press: 2012.
- [10] Gómez, H.; Meloni, G.; Madrid, J.; Neumark, D. M. *The Journal of Chemical Physics* 2003 *119*, 872–879.
- [11] Manz, J.; Sato, K.; Takayanagi, T.; Yoshida, T. *Journal of Chemical Physics* 2015 *142*.

- [12] Neumark, D. M. *Annual Review of Physical Chemistry* 1992 *43*, 153–176.
- [13] Neumark, D. M. *Accounts of Chemical Research* 1993 *26*, 33–40.
- [14] Schatz, G. C.; Florance, S.; Lee, T. J.; Bauschlicher, C. W. *Chemical Physics Letters* 1993 *202*, 495–500.
- [15] Weaver, A.; Metz, R. B.; Bradforth, S. E.; Neumark, D. M. *Journal of Physical Chemistry* 1988 *92*, 5558–5560.
- [16] Metz, R. B.; Neumark, D. M. *The Journal of Chemical Physics* 1992 *97*, 962–977.
- [17] Manz, J.; Römelt, J. *Chemical Physics Letters* 1981 *81*, 179–184.
- [18] Sánchez, J. B. P. *Theoretical studies of the intramolecular energy redistribution in triatomic systems*, Thesis, Universidad del Valle, 2018.
- [19] Bonacci, D. “A Genertial Framework Approach: Deriving Special Relativity and Quantum Mechanics from Newton’s Laws”, 2025.
- [20] Baer, M. *Theory of Chemical Reaction Dynamics Vol.3*; CRC Press: 1985.
- [21] Kapral, R.; Ciccotti, G. *The Journal of Chemical Physics* 1999 *110*, 8919–8929.
- [22] Milburn, G. J. *Physical Review A* 1986 *33*, 674.
- [23] Sun, L.; Hase, W. L. *Journal of Chemical Physics* 2010 *133*.
- [24] López, J. G.; McCoy, A. B. *Chemical Physics* 2005 *308*, 267–276.
- [25] Kapral, R.; Sergi, A. *Ukrainian Mathematical Journal* 2005 *57*, 891–899.
- [26] Wyatt, R. E. *Quantum Dynamics with Trajectories: Introduction to Quantum Hydrodynamics*; Springer: 2005.

- [27] Czischek, S. Discrete Truncated Wigner Approximation. In *Neural-Network Simulation of Strongly Correlated Quantum Systems*; Springer International Publishing: Cham, 2020.
- [28] Gray, J. C.; Truhlar, D. G. *The Journal of Chemical Physics* 1982 76, 5350–5355.
- [29] Ocampo-Restrepo, V. K.; Arce, J. C.; López, J. G. *Revista de Ciencias* 2014 17, 67–79.
- [30] Pérez, J. B.; Arce, J. C. *Journal of Chemical Physics* 2018 148.
- [31] Enríquez, K. G.; López, J. G. *Estudio mediante trayectorias clásicas del efecto del estado vibracional del precursor iónico sobre la dinámica de disociación de IHI y BrHI*, Thesis, Universidad del Valle, 2020.
- [32] Pescador-Arboleda, M.; López, J. G. *Estudio de la Dinámica de Descomposición del Complejo Inestable IHI Mediante Muestreos Basados en la Función de Wigner*, Thesis, Universidad del Valle, 2022.
- [33] Broida, M.; Persky, A. *Chemical Physics* 1989 133, 405–413.
- [34] Levine, I. N. *Molecular Spectroscopy*; Wiley-Interscience: New York and London, 1975.
- [35] Wigner, E. *Physical Review* 1932 40, 749–759.
- [36] Tuckerman, M. E. M. E. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*; Oxford University Press: 2010.
- [37] Kube, S.; Lasser, C.; Weber, M. *Journal of Computational Physics* 2009 228, 1947–1962.
- [38] Hudson, R. *Reports on Mathematical Physics* 1974 6(2), 249–252.

- [39] Kossoski, F.; Barbatti, M. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2018 *14*, 3173–3183.
- [40] Robinett, R.; Robinett, R. *Quantum mechanics: Classical results, modern systems, and visualized examples.*; Oxford University Press: 2006.
- [41] Adriana, C. T. K. *Dinámica Clásica de la Redistribución Intramolecular de la Energía Vibracional en el OCS Colineal*, Thesis, Universidad del Valle, 2020.
- [42] Colbert, D. T.; Miller, W. H. *The Journal of Chemical Physics* 1992 *96*, 1982–1991.
- [43] Tannor, J., D. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*; volume 319 2007.
- [44] Laganà, A.; Riganelli, A., Eds.; *Reaction and Molecular Dynamics: Proceedings of the European School on Computational Chemistry, Perugia, Italy, July (1999)*; volume 75 of *Lecture Notes in Chemistry* Springer: Berlin, Heidelberg, 2000.
- [45] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*; 2006.
- [46] Molano, J. S.; Pérez, K. D.; Arce, J. C.; López, J. G.; Zambrano, M. L. *Physical Review A* 2019 *100*, 063407.
- [47] Schlosshauer, M. *Decoherence and the Quantum-to-Classical Transition*; Springer: 2007.
- [48] Metz, R. B.; Weaver, A.; Bradforth, S. E.; Kitsopoulos, T. N.; Neumark, D. M. *Journal of Physical Chemistry* 1990 *94*, 1377–1388.
- [49] Babin, M. C.; DeWitt, M.; Lau, J. A.; Weichman, M. L.; Kim, J. B.; Song, H.; Guo, H.; Neumark, D. M. *Nature Chemistry* 2023 *15*, 194–199.
- [50] Takayanagi, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2017 *19*, 29125–29133.

- [51] Wang, T.; Yang, T.; Xiao, C.; Sun, Z.; Zhang, D.; Yang, X.; Weichman, M. L.; Neumark, D. M. *Chemical Society Reviews* 2018 *47*, 6744–6763.
- [52] Skodje, R. T. *The Journal of Chemical Physics* 1991 *95*, 7234–7248.
- [53] Lu, X.; tao Zhang, M.; ting Cai, Z.; min Sun, X. *Chemical Research in Chinese Universities* 2013 *29*, 1159–1163.
- [54] Al-Khalili, J. *Lectures on Quantum Decoherence*; 2023.
- [55] Silva, A. H. D.; Napolitano, R. D. J.; Fanchini, F. F.; Bellomo, B. *Physical Review A* 2024 *109*, 032611.
- [56] Bonacci, D. “Rabi spectra – a simple tool for analyzing the limitations of RWA in modelling of the selective population transfer in many-level quantum systems”, 2025.
- [57] Pollak, E.; Child, M. S. *Chemical Physics* 1981 *60*, 23–32.
- [58] Tuckerman, M. E.; Marx, D. *Physical Review Letters* 2001 *86*, 4946.
- [59] Fang, W.; Heller, E. R.; Richardson, J. O. *Chemical Science* 2023 *14*, 10777–10785.
- [60] Stefanini, A. M.; Montagnoli, G.; Fabbro, M. D.; Corradi, L.; Fioretto, E.; Szilner, S. *Scientific Reports* 2024 *14*, 1–13.
- [61] Bisseling, R. H.; Gertitschke, P. L.; Kosloff, R.; Manz, J. *The Journal of Chemical Physics* 1988 *88*, 6191–6199.
- [62] Wang, L.; McCoy, A. B. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1999 *1*, 1227–1235.
- [63] Habershon, S.; Manolopoulos, D. E. *Journal of Chemical Physics* 2009 *131*.

- [64] McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical chemistry: a molecular approach*; University Science Books: Sausalito, Calif., 1997.
- [65] Hummel, Q.; Schlagheck, P. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 2022 *55*, 384009.
- [66] Liu, Z.; Gómez, H.; Neumark, D. M. *Chemical Physics Letters* 2000 *332*, 65–72.
- [67] Otto, F. *Journal of Chemical Physics* 2014 *140*.