

DINÁMICA CUÁNTICA *AB INITIO* DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA VIBRACIONAL EN EL OCS

GILBERTO ALEXANDER ZAPATA ROMERO



UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2010

DINÁMICA CUÁNTICA *AB INITIO* DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA VIBRACIONAL EN EL OCS

GILBERTO ALEXANDER ZAPATA ROMERO

Proyecto de trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico

Director Julio César Arce Clavijo, Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

2010

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. REDISTRIBUCIÓN INTRAMOLECULAR DE LA ENERGÍA VIBRACIONAL (IVR) . . .	1
1.2. QUÍMICA SELECTIVA	2
1.3. REACCIONES UNIMOLECULARES	3
1.4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
2. ANTECEDENTES	5
2.1. HARTREE MULTICONFIGURACIONAL DEPENDIENTE DEL TIEMPO (MCTDH) . . .	5
2.2. SULFURO DE CARBONILO (OCS)	5
3. TEÓRIA	11
3.1. SISTEMA DE COORDENADAS	11
3.2. HAMILTONIANO NUCLEAR	12
3.2.1. OPERADOR DE ENERGÍA CINÉTICA	12
3.2.2. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL	14
3.3. MECANISMOS DE EXCITACIÓN Y CONDICIONES INICIALES	14
3.3.1. EXCITACIONES ÓPTICAS	15

3.3.2. EXCITACIONES COLISIONALES	15
3.4. HAMILTONIANOS DIABÁTICOS	16
3.4.1. ACOUPLE RESIDUAL	17
3.5. MCTDH	20
3.6. ANÁLISIS	21
4. ASPECTOS COMPUTACIONALES	22
4.1. REPRESENTACIÓN DE VARIABLE DISCRETA (DVR)	22
4.2. ESPECTRO DIABÁTICO	24
4.3. CONDICIONES DVR DE PROPAGACIÓN	27
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
5.1. ACOUPLE RESIDUAL	30
5.2. INTERPRETACIÓN DE LA IVR	33
5.2.1. EXCITACIÓN LOCALIZADA EN EL MODO VIBRACIONAL CS	34
5.2.2. EXCITACIÓN LOCALIZADA EN EL MODO VIBRACIONAL OC	41
5.2.3. DINÁMICA EN EL MODELO COLINEAL	44
5.2.4. EXCITACIÓN LOCALIZADA EN EL MODO VIBRACIONAL θ	46

5.2.5. EXCITACIONES COLISIONALES MULTI-MODO	47
6. CONCLUSIONES	55

RESUMEN

En esta tesis se dilucida la redistribución de la energía vibracional intramolecular (IVR) en el sulfuro de carbonilo (OCS). Esta molécula lineal posee tres modos de vibración locales, definidos en coordenadas de valencia como las dos distancias de enlace y el ángulo entre dichos enlaces. Empleando condiciones iniciales que simulan excitaciones ópticas y colisionales localizadas en dichos modos, se determina el mecanismo de la transferencia de energía en el rango dentro del cual ésta no es clásicamente caótica. La dinámica del proceso se simula integrando numéricamente la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, mediante el método de Hartree multiconfiguracional dependiente del tiempo (MCTDH), utilizando una superficie de energía potencial *ab initio* completa reportada en la literatura. Se encuentran diferencias en la dinámica con estudios reportados previamente, lo cual se atribuye a que en los últimos se usan superficies de energía potencial inexactas. Los resultados muestran que la cantidad de energía transferida entre modos de enlace no depende del modo excitado inicialmente. El modo angular transfiere cantidades iguales de energía hacia ambos modos de enlace, aunque aparentemente la energía ganada por el modo OC fluye a través del modo CS. La disminución de energía promedio en el modo excitado es independiente del modo y sólo depende de la energía total. Estos resultados también son de interés para la comprensión de la dinámica de las reacciones unimoleculares y la química selectiva.

ABSTRACT

In this thesis the intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) in the carbonyl sulfide (OCS) molecule is elucidated. This linear molecule possesses three degrees of freedom, defined using valence coordinates as the two bond lengths and the angle between such bonds. Employing initial conditions that simulate mode-selective optical and collisional excitations, the mechanism of energy transfer is determined within the range in which this is not classically chaotic. The dynamics of the process is simulated by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation, employing the multiconfiguration time-dependent Hartree method (MCTDH) and a complete *ab initio* potential-energy surface reported in the literature. Differences are found in the dynamics in comparison with previous reports, which is attributed to their use of inaccurate potential-energy surfaces. The results show that the amount of energy transferred between bond modes does not depend of which mode is initially excited. The angular mode transfers equal amounts of energy to the bond modes, although apparently the energy gained by the OC mode flows through the CS mode. The average energy lost by the excited mode is independent of the excited mode and depends only on the total energy. These results are of interest also for the understanding of the dynamics of unimolecular reactions and selective chemistry.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. REDISTRIBUCIÓN INTRAMOLECULAR DE LA ENERGÍA VIBRACIONAL (IVR)

Cuando una molécula colisiona con otra molécula del medio o interactúa con la radiación electromagnética puede sufrir una excitación puramente rotacional, rotacional-vibracional (rovibracional), o rotacional-vibracional-electrónica (rovibrónica). El estado final puede ser estacionario o no estacionario. El último consiste en una superposición de estados estacionarios y, cuando ésta es coherente, tiene la forma espacial de un paquete de ondas.

Una colisión o la interacción con radiación electromagnética puede excitar una vibración que esté aproximadamente asociada a un modo normal o a un modo local específico. El estado vibracional resultante no es estacionario debido a que los modos vibracionales normales o locales típicamente están fuertemente acoplados. Por lo tanto, la energía de excitación puede fluir hacia otros modos, fenómeno llamado redistribución intramolecular de energía vibracional (IVR por sus siglas en ingles').

Varias recopilaciones realizadas en la década de 1990 muestran estudios en los que se concibió por primera vez al fenómeno de IVR como objeto de estudio. A continuación se mencionan los tópicos que se trataron en estas investigaciones: (1) Modelos teóricos enfocados en la descripción detallada de la IVR en estados electrónicos excitados. En estos modelos se utilizaron métodos mecanocuánticos apoyados en medidas experimentales de espectroscopia de fluorescencia.¹ (2) Análisis de la IVR por medio de teorías mecanoclásicas y mecanocuánticas basadas en el espacio de fases. (3) Estudios experimentales enfocados a la caracterización de estados vibracionales altamente excitados y al estudio de la influencia que presenta la IVR en el decaimiento unimolecular, en la relajación col-

¹ Intramolecular **V**ibrational-energy **R**edistribution

isional, y en las reacciones bimoleculares.² (4) Diseño de experimentos específicos para cada región de energía (energía baja, media y cercana al límite de disociación o energía de activación) con el fin de aumentar el rigor de los resultados experimentales sobre la IVR en el estado electrónico fundamental.³ (5) Métodos computacionales para el manejo del hamiltoniano molecular, aspecto clave en el análisis teórico de la IVR. (6) Control de la IVR direccionado al control de la reactividad química.⁴

1.2. QUÍMICA SELECTIVA

En general, por medio de una excitación rovibracional en el estado electrónico fundamental sólo es posible obtener rupturas homolíticas de los enlaces químicos. Por otro lado, si la excitación incluye un cambio de estado electrónico el rompimiento de los enlaces puede ser heterolítico. Estas rupturas ocurren a través del movimiento nuclear a lo largo de la coordenada de reacción, la cual involucra uno o varios modos vibracionales locales. Por lo tanto, una excitación vibracional selectiva en uno de los reactivos puede ser una opción viable para influenciar el rompimiento de un enlace específico y, por ende, para el control de una reacción hacia un determinado producto. En el contexto de la química selectiva la excitación vibracional selectiva sólo es el primer paso para lograr el control deseado. Posteriormente a la excitación existen dos diferentes procesos⁵: (1) Debido a la característica de una transición tipo Frank-Condon, se puede lograr una disociación unimolecular selectiva enviando un segundo fotón infrarrojo a la molécula excitada selectivamente para lograr una excitación electrónica que conlleve a la disociación. Este método se conoce como fotodisociación mediada vibracionalmente. (2) Luego de la excitación selectiva de una molécula, esta puede colisionar con otra para llevar a cabo una reacción bimolecular selectiva.

Para efectos de la química selectiva, la preparación de un estado vibracional excitado localizado en una vibración específica puede realizarse de dos formas: La primera involucra la excitación a un estado estacionario cuya vibración esté localizada principalmente en dicho vibración. Si tal estado no existe, la segunda alternativa implica la creación de un paquete de ondas relativamente localizado⁵. Para llevar a cabo este proceso primero se utilizaron pulsos de láser⁶ obteniéndose resultados prometedores⁷, lo que impulsó el desarrollo de técnicas cada vez mejores para la excitación vibracional selectiva^{8,9}.

Esto también ayudó a motivar el desarrollo de métodos de control cuántico, como las teorías del control óptimo y del control coherente¹⁰. Actualmente también se logran excitaciones selectivas por medio de la microscopia de barrido por tunelamiento, la cual fue desarrollada originalmente para la toma de imágenes en el espacio real con resolución atómica^{11, 12}.

La IVR es el enemigo natural de la química selectiva cuando su escala de tiempo es igual o menor que la de la reacción. Por ejemplo, en la química de superficies la capacidad de cuantificar la reactividad de especies preparadas en estados vibracionales seleccionados ha permitido mostrar que la velocidad y el mecanismo de la reacción no sólo dependen de la energía total de la molécula sino también de la naturaleza de la excitación vibracional. En efecto, se ha encontrado que la selectividad solo es posible cuando la IVR en el complejo de reacción es más lenta que la reacción¹³.

1.3. REACCIONES UNIMOLECULARES

Otro aspecto en el que la IVR juega un papel importante es en la rapidez de las reacciones unimoleculares. La teoría RRKM^{II}, la cual es una teoría estadística basada en la teoría del estado de transición, presume que la IVR rápidamente conlleva a una distribución micro-canónica de la energía de excitación. Solo después de este proceso una fluctuación estadística concentra suficiente energía en el modo de reacción para superar la barrera de activación.

Esta presunción de una IVR rápida y completa es una de las limitaciones principales de la teoría RRKM¹⁴, puesto que se han observado comportamientos lentos, modo-selectivos y no estadísticos donde esta teoría no aplica. A las reacciones limitadas por la IVR se les conoce como de comportamiento intrínseco no RRKM, para diferenciarlas de las de comportamiento no estadístico, donde la transferencia colisional de energía es lenta¹⁵ (es usual encontrar en la literatura el término “no estadístico” aplicado a comportamiento limitado por la IVR, pero el contexto evita cualquier confusión).

Con el descubrimiento de las reacciones limitadas por la IVR han surgido diferentes

^{II} Por sus creadores **R**ice, **R**amsperger, **K**assel y **M**arcus.

teorías que incluyen el tiempo de este proceso, basadas en tratamientos clásicos, semi-clásicos y cuánticos.^{16, 17, 18}

1.4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El propósito general de esta investigación es analizar la IVR en el sulfuro de carbonilo (OCS), iniciada por excitaciones ópticas y colisionales de modos vibracionales locales en el estado electrónico fundamental. Específicamente se desea conocer en detalle la ruta y velocidad que sigue la energía a través de los diferentes modos vibracionales (mecanismo y cinética de la IVR), cuando la energía es inicialmente depositada en un modo vibracional local.

Aún cuando existen varios estudios previos sobre la IVR en el OCS, el enfoque y la metodología utilizados en este trabajo hacen de él un aporte significativo en el tema. En particular, se empleará un método puramente mecano-cuántico para tratar la dinámica, incluyendo todos los modos de vibración de la molécula, y se empleará una superficie de energía potencial ab initio muy precisa.

Además de ser un prototipo interesante para el estudio de IVR, el OCS es atractivo porque presenta el mínimo número de átomos posible para analizar este fenómeno y al mismo tiempo la máxima cantidad de modos vibracionales no degenerados para una molécula triatómica.

2. ANTECEDENTES

2.1. HARTREE MULTICONFIGURACIONAL DEPENDIENTE DEL TIEMPO (MCTDH)

La dinámica cuántica de un sistema está gobernada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ESDT). Cuando el sistema consta de varias partículas, la solución de esta ecuación es muy difícil. Una metodología precisa y eficiente para la obtención de soluciones aproximadas de la ESDT nuclear la constituye el método de Hartree multiconfiguracional dependiente del tiempo (MCTDH)^{III}, el cual se encuentra implementado numéricamente en el paquete de Heidelberg¹⁹. Éste ha sido aplicado satisfactoriamente al estudio de la fotodisociación, la fotoabsorción, la química selectiva de modos, el esparcimiento de moléculas en superficies, la dinámica no adiabática, el control coherente, la captura electrónica disociativa y al cálculo de velocidades y probabilidades de reacción.²⁰

El MCTDH también se ha aplicado al estudio de la IVR. Por ejemplo, en el tolueno se ha inspeccionado su dinámica a través del grupo metil rotante, en el cloroformo se ha dilucidado el papel de una fuerte resonancia de Fermi presente, en los estados altamente excitados del HFCO y del DFCO se ha analizado su dinámica en función de la diferencia isotópica, y en la isomerización cis-trans del HONO se ha establecido su influencia.²⁰

2.2. SULFURO DE CARBONILO (OCS)

La primera investigación teórica fue motivada por la contradicción existente en estudios experimentales entre la posibilidad²¹ y la imposibilidad²² de fotodisociar esta molécula

^{III} Multiconfiguration Time-Dependent Hartree

por medio de un proceso de absorción multifotónica con un laser de CO_2 sintonizado con la transición de sobretono al segundo nivel excitado del modo de flexión, a través de un ascenso en escalera 0-2-4-6 ... hasta llegar a la disociación. En este estudio teórico se mostró la viabilidad de tal fotodisociación analizando el rango de energías en el que el laser de CO_2 puede inducir transiciones vibracionales, aunque se sugirió la realización de un estudio que tuviera en cuenta explícitamente la radiación para lograr certeza. Además, utilizando métodos de mecánica clásica no lineal se realizó una clasificación de las energías en las que se presenta un comportamiento caótico o regular. Se encontró que la energía vibracional límite entre el comportamiento regular de baja energía y el comportamiento caótico de alta energía es aproximadamente el 64 % del umbral de disociación y que es independiente de excitaciones rotacionales. Utilizando un modelo planar no rotante con energías del 91 % y 55 % del umbral de disociación, se realizaron propagaciones hasta 2.5 ps con la energía concentrada inicialmente en uno de los modos. Se observó que la energía rápidamente alcanza una distribución estadística no micro-canónica. Con una energía del 46 % del umbral de disociación, se evidenció el fuerte acople entre el modo vibracional que presenta mayor carácter de estiramiento CS y el modo de flexión, cuando la excitación inicial es mayoritariamente angular.^{23, 24}

En propagaciones clásicas hasta 45 ps para el mismo modelo se encontraron relajaciones de energía de tiempo largo por debajo del límite de disociación y decaimientos unimoleculares modo-específicos por encima de este límite, recalándose de esta forma la dinámica no estadística en el OCS.²⁵

La evidencia de correlaciones de tiempo largo mostradas en el anterior estudio, impulsó la realización de una investigación en un modelo colineal no rotante sobre la separación de trayectorias, analizándolas con mayor minucia para aplicar un método más sencillo al análisis de la dinámica.²⁶ La función que representa la separación de trayectorias se ajustó a varios segmentos rectos teniendo en cuenta los puntos de inflexión, y cada segmento se relacionó con diferentes movimientos en el espacio de fases. Aunque dicha función a una energía del 91 % del umbral de disociación mostró una divergencia exponencial para trayectorias inicialmente vecinas, es decir, comportamiento caótico, los segmentos a lo largo de la separación indicaron lapsos de tiempo en que se presenta un comportamiento no caótico. Esto se pudo deducir gracias al análisis paralelo del espacio de fases que mostró estar dividido en regiones cuasiperiódicas inmersas dentro de la región irregular (caótica); así, cuando la separación de trayectorias indica comportamiento reg-

ular los movimientos en el espacio de fases se ubican en las regiones cuasiperiódicas. Además de esto se observó predisposición a cierta región lo que conllevó a señalar un comportamiento intrínseco no RRKM en el OCS, pues la redistribución energética presentó un camino no aleatorio.

Posteriormente se realizó un estudio en el que se mostró la aplicabilidad de una teoría mecanoclásica al análisis de la relajación intramolecular del OCS altamente excitado en un modelo colineal.²⁷ Aunque el énfasis de este trabajo fue dicha teoría, más que la dinámica del OCS, se puede rescatar de este artículo un muy buen análisis del espacio de fases de esta molécula, señalando como pueden obtenerse y utilizarse los cuellos de botella en espacios divididos para entender la relajación intramolecular. Además, se desarrolla un modelo cinético para la relajación intramolecular que, extendido a la reacción unimolecular, corrige la suposición de una IVR rápida y completa en la teoría RRKM. Este modelo se basa en la definición de una superficie divisoria de la cual se deduce que la transferencia se da a través de una pequeña estructura conocida como curva de torniquete. Aplicando dicha teoría se mostró que la redistribución de energía entre los dos modos al 91 % de la energía del umbral de disociación depende de la región del espacio de fases en que se inicia. Las regiones analizadas en particular tienen un carácter mayoritario para cada modo de estiramiento, así que para la condición inicial en la región caótica correspondiente al CS no se observa una redistribución efectiva hacia la región caótica OC, a diferencia de lo que sucede si la condición inicial se sitúa en la región OC, en cuyo caso existe una alta transferencia de población hacia el CS.

El único reporte que toma en cuenta explícitamente la interacción del OCS con la radiación empleó la aproximación semiclásica para la interacción radiación-materia y la teoría mecanocuántica de Floquet.²⁸ Los parámetros del sistema se adaptaron a los utilizados en los dos experimentos anteriormente mencionados que produjeron resultados contradictorios sobre la disociación mediada por excitación multifotónica. Se encontró que aunque a tales intensidad y frecuencia (1043 cm^{-1} , línea más intensa del laser de CO_2) ocurren procesos de excitación multifotónica infrarroja entre estados ligados de baja energía, estos se ven opacados por la alta eficiencia de la absorción monofotónica. La mayor eficiencia de excitación multifotónica se observó a una frecuencia un poco mayor (1050 cm^{-1}), pero no se concluyó nada sobre la disociación por falta de estados rovibracionales de alta exactitud.

A causa del interés en la correspondencia cuántica del caos clásico, se realizó un estudio mecanocuántico enfocado a encontrar la contraparte cuántica de la relación entre el cuello de botella y la relajación intramolecular encontrada en las anteriores investigaciones mecanoclásicas en el modelo colineal del OCS.²⁹ Esta investigación se basó en un monitoreo por medio de las distribuciones de Husimi de la evolución de varios paquetes de ondas, compuestos de gaussianas complejas, con energías promedio del 91 % del límite de disociación. Aunque se encontraron regiones del espacio de fases entre las cuales es difícil una transición, no hubo evidencia de redistribución de energía entre los dos modos a través del cuello de botella, lo que se adjudicó a la imposibilidad de localización del paquete en un espacio tan pequeño como el torniquete. Es de resaltar que se encontró que los estados propios vibracionales del OCS se pueden dividir en grupos disjuntos, es decir, un paquete formado con cierto grupo evoluciona dentro de éste, sin desfase apreciable hacia los otros grupos de estados.

Puesto que la caracterización del espacio de fases para sistemas con más de dos grados de libertad es muy difícil, se realizó un trabajo direccionado hacia el análisis de la IVR con base en la morfología de dicho espacio, tomando en cuenta todas las coordenadas vibracionales del OCS.³⁰ Se aplicó el método de análisis de frecuencias locales para dilucidar la redistribución y se subrayó que para una trayectoria altamente caótica (con el 91 % de la energía del límite de disociación) la transferencia de energía entre dos modos corresponde a una localización en el espacio de fases en una zona de resonancia entre los modos. También se mostró que para ciertas trayectorias no ocurre redistribución hasta 20 ps, lo que motivó a intentar determinar el cuello de botella global. Se logró obtener una idea sobre las barreras parciales en el espacio de frecuencias, notándose que la redistribución a través del espacio físico consta de rutas complejas que involucran zonas de retención.

En la última década, el primer trabajo que retomó el análisis de la dinámica intramolecular en el OCS se orientó a la aplicación de los indicadores rápidos de Lyapunov, método que permite un análisis de la dinámica realizando cálculos a tiempos cortos.³¹ Nuevamente se planteó la clasificación de los comportamientos caóticos y regulares, encontrándose una buena concordancia con los realizados en estudios previos, pero observándose una mayor cantidad de movimientos regulares cerca al límite de disociación que las mostradas en los estudios anteriores. Además, se relacionaron los movimientos caóticos con una energía del 91 % del límite de disociación con la oscilación en fase opuesta

de los estiramientos mientras la flexión permanece congelada (vibración colineal). También se encontró que las trayectorias caóticas son influenciadas por condiciones iniciales correspondientes a una alta excitación en el modo de estiramiento CS.

Gerbasi *et al.* realizaron el primer estudio de la dinámica vibracional en el OCS colineal direccionado hacia el control de la IVR, en función de la elección de las condiciones iniciales, utilizando la teoría del control coherente y la técnica de partición de Feshbach.³² En este estudio se encontraron los paquetes de onda óptimos para el aumento o la disminución de la IVR a una energía del 98 % del límite de disociación, a partir de la combinación lineal de funciones de orden cero (sin acople). Estos paquetes se construyeron utilizando combinaciones lineales optimizadas de los últimos nueve estados ligados del modo CS, manteniendo el OC en su estado fundamental. Se obtuvieron resultados eficientes a pesar de ser una región clásicamente caótica. Además, se mostró que para el control es imprescindible la presencia de resonancias de solapamiento. También se subrayó que los estados a partir de los cuales se crea el paquete de ondas no muestran una inclinación hacia el aumento o la disminución de la IVR, sino que la particular combinación de estos es la causante de este efecto.

La dinámica cuántica vibracional del modelo colineal fue estudiada utilizando el MCT-DH, utilizando condiciones iniciales correspondientes a excitaciones ópticas y colisionales localizadas.³³ Estas condiciones cubrieron todo el rango de energías hasta un poco por encima del límite de disociación. En todos los casos se obtuvo una redistribución neta de energía desde el modo de estiramiento OC hacia el CS cuando la excitación involucra concentración de energía en el modo OC; en el caso contrario no hubo redistribución neta. Este comportamiento se adjudicó a la mayor densidad de estados del modo CS en comparación con el modo OC. Se subrayó el importante rol que tiene el término de acople residual entre los modos, el cual actúa como un modo vibracional adicional a los modos de orden cero separables. Se concluyó que en el análisis de la IVR es necesario tener en cuenta el comportamiento de tal acople para evitar interpretaciones erróneas.

Los últimos estudios sobre la dinámica vibracional en el OCS consideran todas las variables vibracionales y, de nuevo, energías cercanas al límite de disociación (91 % de esta energía).^{34, 35} Se analizó la estructura del espacio de fases utilizando el análisis de frecuencias y las proyecciones de la superficie de Poincaré. Se identificó el mecanismo por el cual se da la transición entre los movimientos caótico y regular a través de los cues-

los de botella, encontrándose, en oposición a las islas de movimiento cuasiperiódico del modelo colineal, diversas y complejas estructuras que están implicadas en la supresión de la IVR.

3. TEÓRIA

3.1. SISTEMA DE COORDENADAS

Puesto que la IVR es un proceso intramolecular que involucra únicamente a la dinámica de los núcleos, solo es necesario tener en cuenta las coordenadas traslacionalmente invariantes. Adicionalmente, se ignorarán las rotaciones de la molécula, puesto que éstas no juegan un papel importante en la IVR a temperaturas moderadas³⁶. Entonces, el número de grados de libertad vibracionales restantes puede ser 4 ó 3, dependiendo de cómo se realice la separación entre los movimientos rotacionales y vibracionales.³⁷

Para tal separación se recurre a un sistema de coordenadas curvilíneas internas. Las coordenadas elegidas son las coordenadas de enlace o de valencia, que corresponden a la distancia de enlace entre el núcleo de oxígeno y el núcleo de carbono (r_{OC}), la distancia de enlace entre el núcleo de carbono y el núcleo de azufre (r_{CS}), y el ángulo (θ) formado entre los ejes a lo largo de estas dos distancias de enlace. Este sistema de coordenadas se representa en la Fig. 3.1. Nótese que los movimientos asociados a estas coordenadas constituyen modos *locales* de vibración.

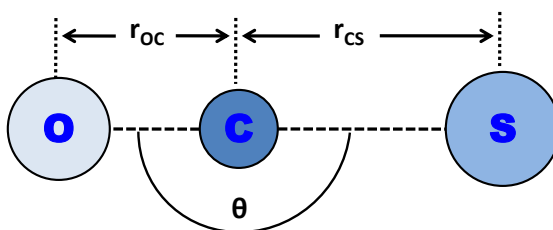


Figura 3.1. Coordenadas vibracionales elegidas.

3.2. HAMILTONIANO NUCLEAR

3.2.1. OPERADOR DE ENERGÍA CINÉTICA

El operador de energía cinética rovibracional en coordenadas internas para moléculas triatómicas ha sido ampliamente estudiado.^{38, 39, 40, 41} La forma de este operador, que aplica tanto a moléculas lineales como a no lineales, se ha logrado deducir a partir de diversos principios.^{42, 43, 44} Para el caso específico de coordenadas de valencia e ignorando las rotaciones, éste se puede escribir en una forma que se puede implementar eficientemente dentro del algoritmo MCTDH, a saber:⁴⁵

$$\begin{aligned}
 \hat{K} = & -\frac{1}{m_{cs}} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs}^2} - \frac{1}{m_{oc}} \frac{\partial^2}{\partial r_{oc}^2} - \left(\frac{1}{2m_{cs}r_{cs}^2} + \frac{1}{2m_{oc}r_{oc}^2} \right) \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \\
 & - \frac{\cos\theta}{m_c} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs} \partial r_{oc}} + \frac{1}{m_c} \left(\frac{\partial}{\partial r_{cs}} + \frac{\partial}{\partial r_{oc}} \right) \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \\
 & + \frac{1}{2m_c r_{cs} r_{oc}} \left(\cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \cos\theta \right)
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Nótese que esta expresión contiene términos que exhiben singularidades cuando $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ rad. Estos términos surgen en la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas internas. Esto parece ser especialmente patológico cuando la molécula posee una geometría lineal en la configuración de equilibrio, como el OCS. Esta situación se puede manejar fácilmente usando como funciones de base para representar la parte angular de la función de onda total las funciones propias de la parte angular de este operador, las cuales son los polinomios de Legendre.⁴⁶

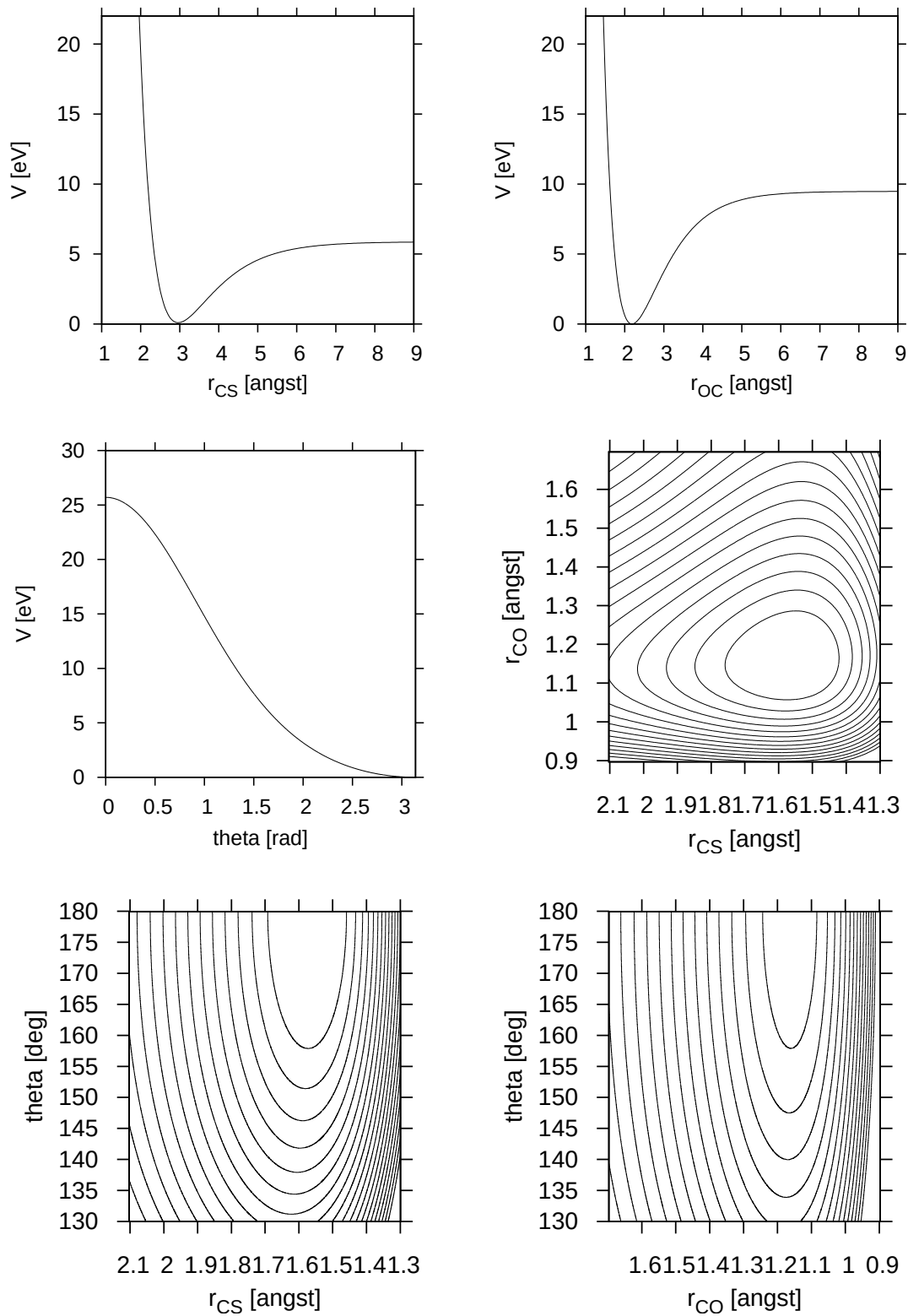


Figura 3.2. Cortes unidimensionales y bidimensionales de la superficie de energía potencial.

3.2.2. SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL

Para el término de energía potencial en el operador hamiltoniano se escogió la superficie de energía potencial *ab initio* reportada en la referencia 47, la cual es la más refinada de todas las reportadas en la literatura hasta el momento. Ésta se ajusta a la forma analítica

$$\hat{V} = \sum_{ijk} f_{ijk} Y_{cs}^i Y_{oc}^j Y_{\theta}^k \quad (3.2)$$

$$Y_l = 1 - e^{-\alpha_l(r_l - r_{le})} \quad Y_{\theta} = \cos\theta - \cos\theta_e$$

$$l = cs, oc$$

cuyas constantes se proveen en el apéndice. La Fig. 3.2 muestra cortes unidimensionales y bidimensionales de esta superficie a través de las diferentes coordenadas.

3.3. MECANISMOS DE EXCITACIÓN Y CONDICIONES INICIALES

Para que ocurra una dinámica intramolecular, el estado inicial debe de ser no estacionario, es decir, un paquete de ondas. Tal estado se considerará generado por dos mecanismos de excitación: óptica y colisional. No se tendrá en cuenta la dinámica de la excitación misma, sino que se estudiará la dinámica posterior a ella. Esto implica que se deben definir apropiadamente las condiciones iniciales correspondientes a estos dos tipos de excitación. Estas excitaciones se considerarán localizadas en modos locales específicos, con energías del 15 %, 40 % y 60 % del umbral de disociación (5.9 eV), el cual es la energía mínima para disociar el modo CS (ver la Fig. 3.2).

Puesto que el hamiltoniano vibracional no es separable en modos locales independientes se *definen* hamiltonianos independientes de orden cero para cada modo local, lo cual permite asignar una función de onda inicial a cada modo local. De esta manera se puede construir una función de onda total inicial en forma de producto, donde un modo se encuentre excitado, ya sea en un estado estacionario o no estacionario, y los demás mo-

dos en su estado fundamental. Ya que esta función no puede corresponder a un estado estacionario del hamiltoniano verdadero, ella constituye un paquete de ondas que evolucionará en el tiempo conteniendo la información sobre la IVR.

3.3.1. EXCITACIONES ÓPTICAS

Al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con el hamiltoniano de orden cero de un modo local se obtienen sus energías y funciones propias. Así, es posible describir cualquier excitación óptica vibracionalmente selectiva que se desee, expresando el paquete de ondas como un producto de tres funciones unidimensionales:

$$\Psi_{op}(0) = \varphi_{CS}^{(m)} \varphi_{OC}^{(n)} \varphi_{\theta}^{(l)} \quad (3.3)$$

donde φ es un estado propio de un hamiltoniano de orden cero. Aquí, los superíndices indican el estado cuántico elegido. Por ejemplo, la combinación $m = 5$, $n = 0$, $l = 0$ corresponde a un estado inicial con el modo CS en el quinto estado excitado y los modos OC y θ en sus estados fundamentales.

3.3.2. EXCITACIONES COLISIONALES

Desde el punto de vista clásico, un choque inelástico del OCS con alguna molécula del entorno causará compresiones o elongaciones de sus enlaces. Aquí se considerarán colisiones que afectan sólo a un enlace a la vez. Desde el punto de vista mecano-cuántico, tal compresión o elongación se representará por medio de una función de onda gaussiana centrada en un valor de la coordenada menor o mayor, respectivamente, que la distancia de equilibrio del enlace. Si, por ejemplo, sólo el modo CS ha sido excitado colisionalmente la función de onda total inicial toma la forma

$$\Psi_{col}(0) = \psi_{CS} \varphi_{OC}^{(0)} \varphi_{\theta}^{(0)} \quad (3.4)$$

donde $\psi = N e^{-\frac{1}{4}((x-x_0)/\Delta x)^2} e^{ip_0(x-x_0)}$. Por simplicidad, el momento impartido p_0 se tomará como cero y la anchura Δx como 0.5 a.u. en todos los casos. Para el centro del paquete x_0 se explorarán varios valores.

3.4. HAMILTONIANOS DIABÁTICOS

El hamiltoniano de orden cero para un modo local se obtiene recurriendo al siguiente procedimiento: Se elige la coordenada de un modo local y en el hamiltoniano vibracional total se congelan las coordenadas en sus respectivas posiciones de equilibrio, a excepción de la coordenada del modo en cuestión. El hamiltoniano de orden cero son los términos que se producen, este hamiltoniano se denomina “hamiltoniano diabático”. Los hamiltonianos diabáticos para los tres modos resultan ser

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{cs} &= -\frac{1}{m_{cs}} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs}^2} + \sum_{i00} f_{i00} Y_{cs}^i \\
 \hat{H}_{oc} &= -\frac{1}{m_{oc}} \frac{\partial^2}{\partial r_{oc}^2} + \sum_{0j0} f_{0j0} Y_{oc}^j \\
 \hat{H}_{\theta} &= \left(\frac{1}{2m_{cs}r_{cs,e}^2} + \frac{1}{2m_{oc}r_{oc,e}^2} \right) \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \\
 &\quad - \frac{1}{2m_c r_{cs,e} r_{oc,e}} \left(\cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \cos\theta \right) \\
 &\quad + \sum_{00k} f_{00k} Y_{\theta}^k
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

3.4.1. ACOPLE RESIDUAL

Claramente, la suma de los tres hamiltonianos diabáticos 3.5 no es igual al hamiltoniano total. La diferencia entre estos dos,

$$\hat{H}_{ar} = \hat{H} - \left\{ \hat{H}_{cs} + \hat{H}_{oc} + \hat{H}_{\theta} \right\} \quad (3.6)$$

se denomina “acople residual”, cuya expresión explícita es

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ar} = & - \left\{ \frac{1}{2m_{cs}} \left(\frac{1}{r_{cs}^2} - \frac{1}{r_{cs,e}^2} \right) + \frac{1}{2m_{oc}} \left(\frac{1}{r_{oc}^2} - \frac{1}{r_{oc,e}^2} \right) \right\} \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \\ & - \frac{\cos\theta}{m_c} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs} \partial r_{oc}} + \frac{1}{m_c} \left(\frac{\partial}{\partial r_{cs}} + \frac{\partial}{\partial r_{oc}} \right) \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \\ & + \frac{1}{2m_c} \left(\cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \cos\theta \right) \left(\frac{1}{r_{cs}r_{oc}} - \frac{1}{r_{cs,e}r_{oc,e}} \right) \\ & + \sum_{ijk} f_{ijk} Y_{cs}^i Y_{oc}^j Y_{\theta}^k \end{aligned} \quad (3.7)$$

En esta ecuación la sumatoria correspondiente al potencial excluye los términos en que más de un exponente i , j y k presenta valor igual a cero. Así, términos como $f_{200} Y_{cs}^2$ o $f_{030} Y_{oc}^3$ no son tenidos en cuenta.

Evidentemente, la definición de los hamiltonianos de orden cero diabáticos es útil siempre y cuando este acople residual resulte ser relativamente pequeño; de lo contrario los estados propios diabáticos excitados ya no representarían excitaciones localizadas en los modos y la simulación de la IVR perdería sentido físico.

En este estudio, cuando una coordenada se congela para obtener un hamiltoniano diabático se hace en el valor de la distancia o del ángulo de equilibrio correspondiente. A continuación se realiza un análisis para mostrar que este criterio sí produce un acople residual pequeño, evaluando el valor esperado de los diferentes términos que componen dicho acople a lo largo de una propagación temporal. Por concreción, se muestran los resultados para una condición inicial con el modo θ excitado en su sexto estado propio diabático y los otros modos en sus estados fundamentales. Para excitaciones iniciales en los otros dos modos se hallan resultados similares.

Primero se compara el aporte al acople residual total del término proveniente del operador de energía cinética (acople residual cinético) con el del término proveniente del operador de energía potencial (acople residual potencial). Se encuentra que el aporte del término potencial es mucho menor que el del término cinético, como se aprecia en la Fig. 3.3.

El siguiente paso es encontrar el término dominante dentro del acople residual cinético. Para ello, este acople se separa en los siguientes términos:

$$\begin{aligned}
 \hat{K}_{ar} = & \left[\underbrace{- \left(\frac{1}{2m_{cs}} \frac{1}{r_{cs}^2} + \frac{1}{2m_{oc}} \frac{1}{r_{oc}^2} \right) \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}}_{K1V} \right. \\
 & \left. + \underbrace{\left(\frac{1}{2m_{cs}} \frac{1}{r_{cs,e}^2} + \frac{1}{2m_{oc}} \frac{1}{r_{oc,e}^2} \right) \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}}_{K1S} \right] \\
 & \underbrace{\hspace{10em}}_{K1} \\
 & + \underbrace{\left[-\frac{\cos\theta}{m_c} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs} \partial r_{oc}} \right]}_{K2} + \underbrace{\left[\frac{1}{m_c} \left(\frac{\partial}{\partial r_{cs}} + \frac{\partial}{\partial r_{oc}} \right) \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \right]}_{K3} \\
 & + \left[\underbrace{\left(\cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \cos\theta \right) \frac{1}{2m_c r_{cs} r_{oc}}}_{K4V} \right. \\
 & \left. - \underbrace{\left(\cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \cos\theta \right) \frac{1}{2m_c r_{cs,e} r_{oc,e}}}_{K4S} \right] \\
 & \underbrace{\hspace{10em}}_{K4}
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

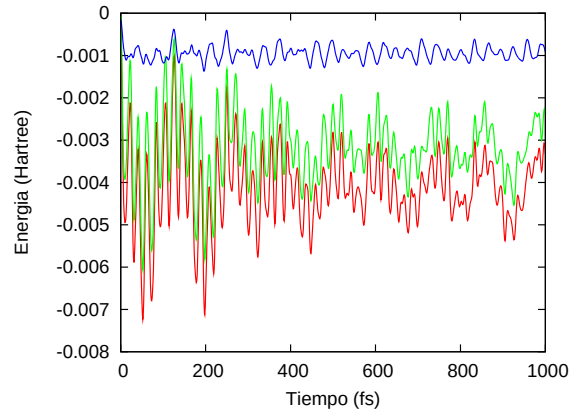


Figura 3.3. Valores esperados del acople residual total (rojo), acople residual cinético (verde) y acople residual potencial (azul).

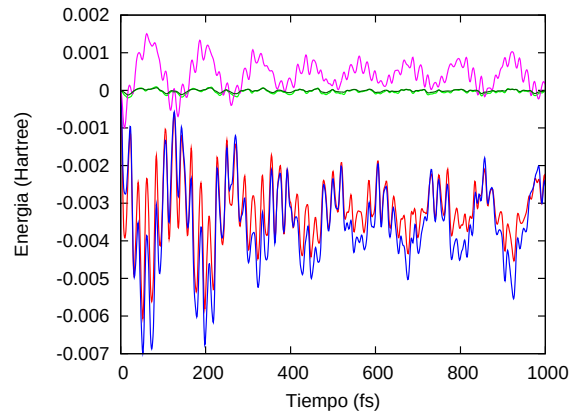


Figura 3.4. Valores esperados del acople residual cinético (rojo), K1 (verde claro), K2 (azul), K3 (magenta), K4 (verde oscuro).

En la Fig. 3.4 se aprecia que el valor esperado del acople residual cinético se debe principalmente a K2. Cabe mencionar que las propagaciones con el modo θ inicialmente excitado son las que poseen un mayor valor de K3; no obstante, su magnitud aún no es comparable con la de K2.

Con la Fig. 3.5 se demuestra que la elección de los hamiltonianos diabáticos utilizando la congelación de coordenadas en sus valores de equilibrio, además de tener como efec-

to la adición del operador de energía cinética para el hamiltoniano diabático θ (ver Ecs. 3.1 y 3.5), también tiene como consecuencia la disminución del acople residual cinético, puesto que los términos que se agregaron al hamiltoniano total, llamados “sintéticos” (S), contrarrestan casi perfectamente a los respectivos términos originales, llamados “verdaderos” (V).

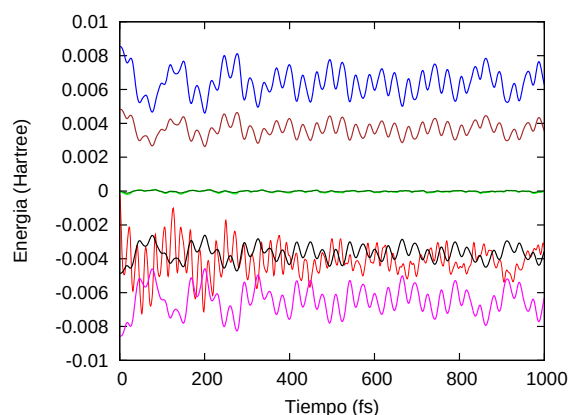


Figura 3.5. Valores esperados del acople residual total (rojo), de K1 (verde oscuro), de K1V (azul), de K1S (magenta), de K4 (verde claro), de K4V (café) y de K4S (gris oscuro).

3.5. MCTDH

La simulación de la dinámica cuántica vibracional requiere construir soluciones precisas de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. En este trabajo se utiliza una herramienta computacional refinada, el algoritmo MCTDH que se encuentra implementado en el paquete de Heidelberg. Un resumen del formalismo en el que se basa este método se encuentra en el apéndice. Para mayores detalles pueden consultarse las referencias 48 y 49.

La forma jerárquica en que se representa la función de onda total en el MCTDH está esquematizada en la Fig. 3.6. Primero, ésta se expresa como una combinación lineal de productos (configuraciones) de funciones uni-modales dependientes del tiempo, conocidas como SPFs^{IV}, en donde los coeficientes también son dependientes del tiempo. En la

^{IV} Single-Particle Functions

implementación computacional estas SPFs se representan como combinaciones lineales de ciertas funciones independientes del tiempo, bien sean funciones FFT (esquema de colocación de Transformada de Fourier Rápida) o funciones DVR (esquema de variable discreta).

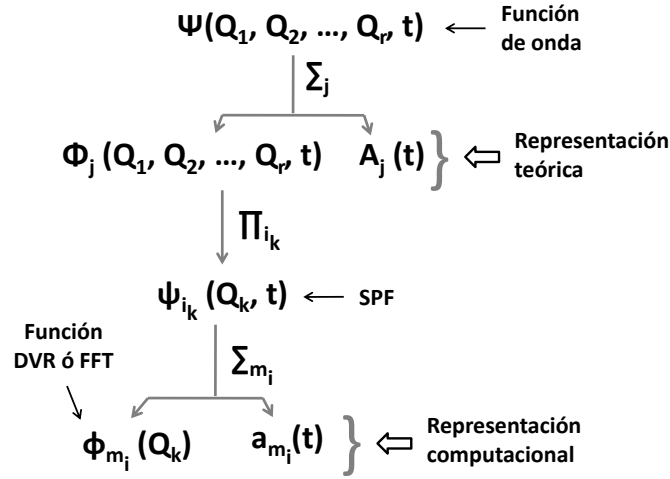


Figura 3.6. Representación MCTDH de la función de onda.

3.6. ANÁLISIS

Para diagnosticar la dinámica de la IVR a lo largo de una propagación MCTDH, se evalúan los valores esperados de la energía en cada modo, utilizando los hamiltonianos diabáticos, y el valor esperado del acople residual:

$$E_{cs}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{H}_{cs} | \Psi(t) \rangle, \quad E_{\theta}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{H}_{\theta} | \Psi(t) \rangle, \quad E_{oc}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{H}_{oc} | \Psi(t) \rangle$$

$$E_{ar}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{H}_{ar} | \Psi(t) \rangle \quad (3.9)$$

4. ASPECTOS COMPUTACIONALES

4.1. REPRESENTACIÓN DE VARIABLE DISCRETA (DVR)

El paquete de Heidelberg implementa las ecuaciones MCTDH de manera numérica, esto es discretizando el espacio y el tiempo, y permite elegir varios esquemas de discretización. En esta investigación se escogió el método DVR, el cual es muy popular en problemas de dinámica cuántica molecular y espectroscopia rovibracional.⁵⁰

Para las dos coordenadas de enlace, r_{CS} y r_{OC} , se utilizan funciones DVR de tipo oscilador armónico, mientras que para la coordenada angular, θ , se utilizan funciones DVR de tipo Legendre que, como se mencionó en el capítulo anterior, eliminan las singularidades presentes en el operador de energía cinética.

Las funciones de energía potencial para las coordenadas de enlace divergen cuando éstas tienden a cero. Además, puesto que la IVR a tratar no involucra disociación, no es necesario muestrear valores muy grandes de estas coordenadas en las regiones asintóticas. Por otro lado, la superficie de energía potencial empleada no representa adecuadamente el comportamiento esperado para valores pequeños de la coordenada θ , pues no diverge a 0° sino que asume un valor finito (aunque muy grande), como se aprecia en la Fig. 3.2. Por lo tanto, es necesario truncar apropiadamente las regiones de muestreo DVR para todas las coordenadas, teniendo en cuenta el rango de energía que se considerará en las simulaciones. Los rangos elegidos se muestran en la Tabla 1 y en la Fig. 4.1. Es importante aclarar que para la coordenada θ se deben utilizar unos polinomios de Legendre ligeramente modificados, los cuales decaen en las regiones por fuera del rango escogido.

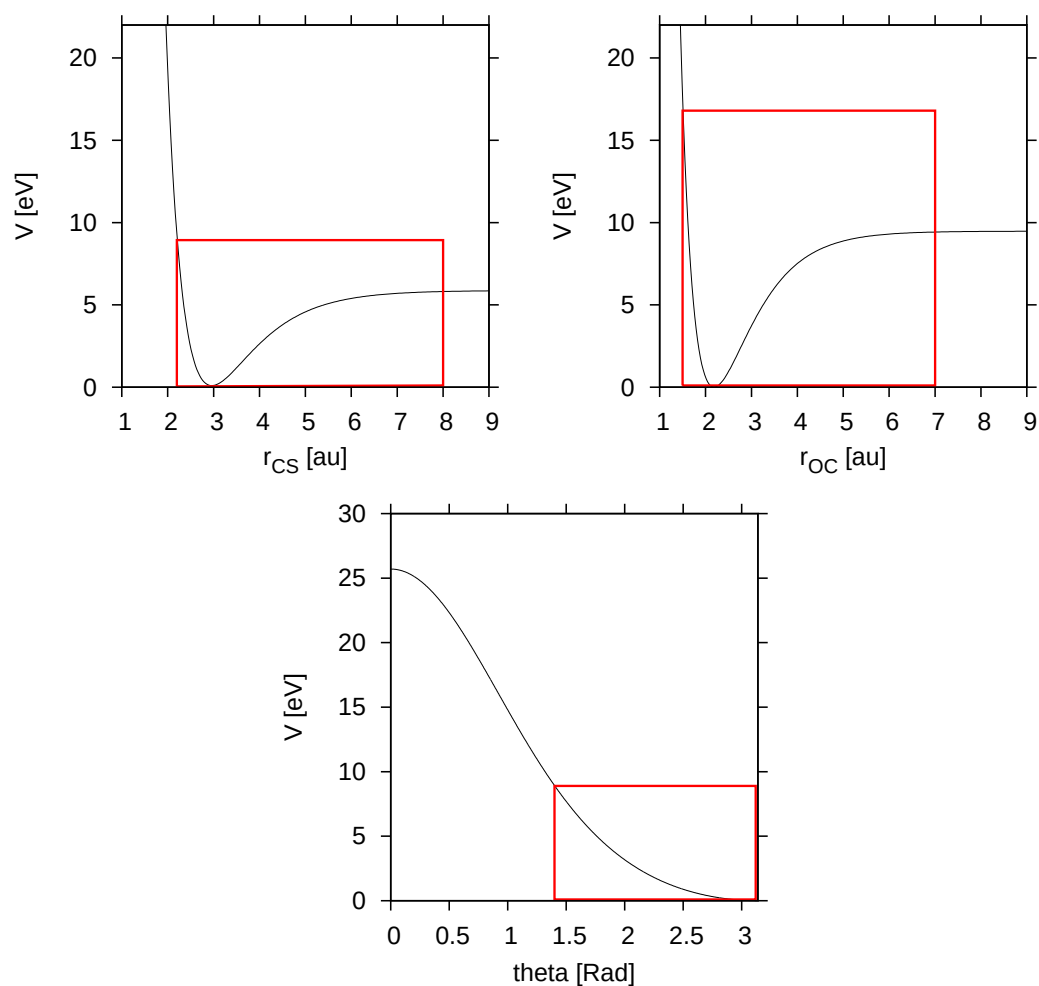


Figura 4.1. Rango DVR de trabajo.

Tabla 1. Rango de trabajo y funciones DVR.

Coordenada	Rango DVR	Función DVR
r_{CS}	2.2 – 8.0 a.u.	Oscilador armónico (OH)
r_{OC}	1.5 – 7.0 a.u.	Oscilador armónico (OH)
θ	1.4 – 3.3 rad	Legendre restringido (Leg/R)

4.2. ESPECTRO DIABÁTICO

Los estados propios diabáticos para un modo se obtienen a partir de la diagonalización del correspondiente hamiltoniano diabático en la base DVR. Para esto se utilizó el diagonalizador de Lanczos, algoritmo incluido en el paquete MCTDH de Heidelberg.

La Fig. 4.2 muestra el número de estados diabáticos obtenidos en cada modo por debajo del límite de disociación de la molécula de OCS (5.9 eV), que es el límite de disociación del modo CS, en función del número de puntos DVR. Infortunadamente, en el modo CS no se observa una clara convergencia al aumentar el número de puntos de muestreo.

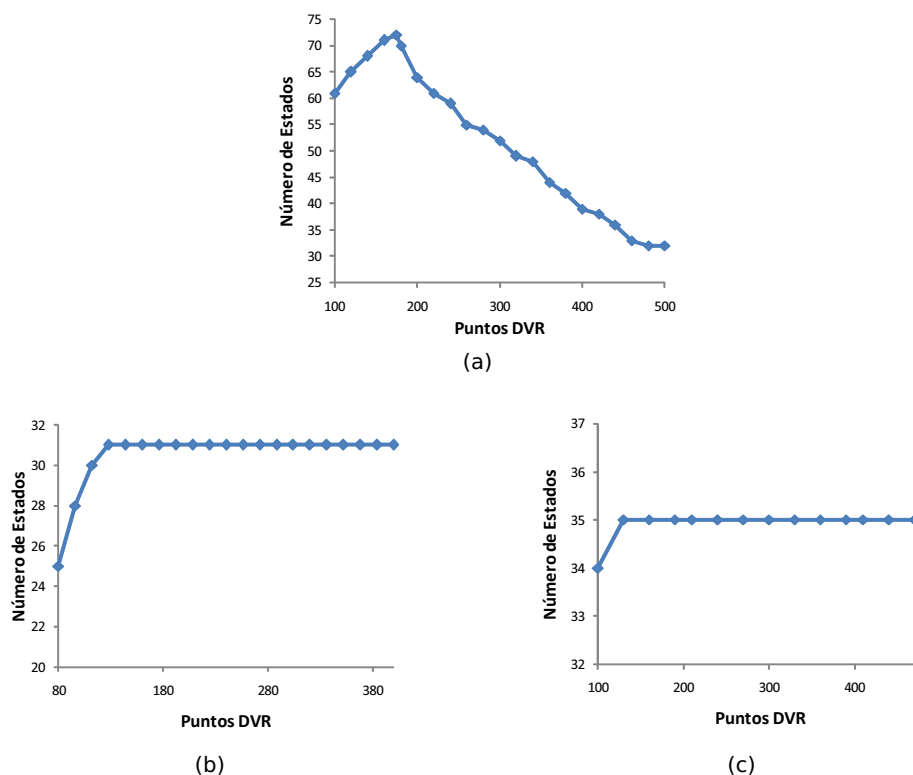


Figura 4.2. Variación del número de estados diabáticos ligados, por debajo del límite de disociación de la molécula, en función del número de puntos DVR. a) modo CS, b) modo OC y c) modo θ .

La Fig. 4.3 exhibe los niveles de energía diabáticos hasta el límite de disociación de los modos CS y OC (5.9 y 9.5 eV, respectivamente). Puesto que el modo angular no presenta

límite de disociación, esta figura exhibe sus estados diabáticos hasta 7.8 eV, la energía potencial en el límite inferior de muestreo de la coordenada θ (1.4 rad). La Tabla 2 muestra el número de niveles obtenidos en cada modo. El número de puntos DVR elegido para mostrar estos resultados es el que produce el máximo número de estados; así, aunque es posible que aparezcan estados espurios, se minimiza la posibilidad de perder estados verdaderos (esto sólo es una cuestión práctica para generar los esquemas de la Fig. 4.3).

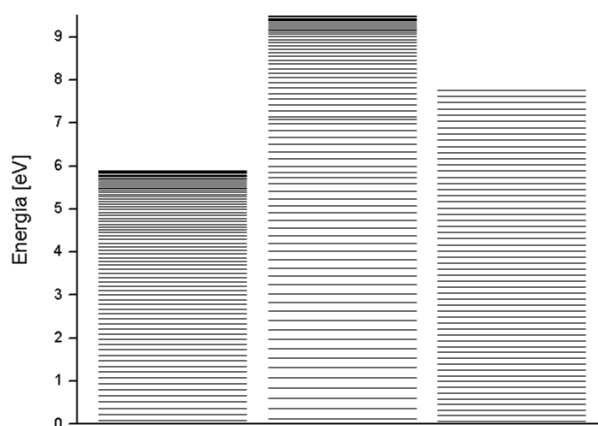


Figura 4.3. Diagrama de energías de los estados diabáticos, de izquierda a derecha los niveles de energía corresponden al modo CS, OC y θ .

Tabla 2. Número de estados diabáticos en cada modo.

Modo	Número de puntos DVR	Número de estados diabáticos
CS	175	71
OC	165	70
θ	130	56

Las estructuras de los diagramas de energías diabáticas de los modos CS y OC mostrados en la Fig. 4.3 exhiben ciertas irregularidades inesperadas a altas energías, considerando que estos modos se comportan como osciladores anarmónicos tipo Morse (ver las Ecs. 3.5), para los cuales se espera que los niveles se vayan juntando homogéneamente a medida que la energía aumenta. Para explorar si este comportamiento está relacionado con el rango de la coordenada empleado en la DVR, las Figs. 4.4 y 4.5 muestran los dia-

gramas de energía del modo CS obtenidos para diferentes rangos. Se aprecia que a bajas energías el comportamiento es prácticamente independiente del rango, pero que a altas energías los mejores comportamientos se obtienen para los rangos más pequeños. Por lo tanto, existe un error numérico notorio a altas energías que, aparentemente, no se puede eliminar. Sin embargo, para los propósitos de esta investigación no es necesario obtener un espectro perfecto, puesto que sólo unos cuantos estados diabáticos se utilizarán en las propagaciones. Para las simulaciones que se mostrarán en el próximo capítulo se empleó el rango 2.2-8.0 a.u.. En la Fig. 4.6 se indican los estados diabáticos que se utilizarán en dichas propagaciones.

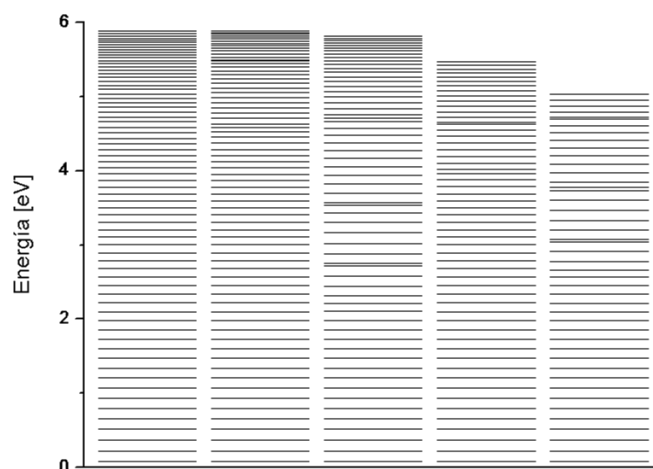


Figura 4.4. Niveles diabáticos del modo CS para diferentes rangos de la coordenada. En a.u., de izquierda a derecha: (2.27 – 7), (2.2 – 8), (2 – 12), (1.9 – 1.6), (1 – 20).

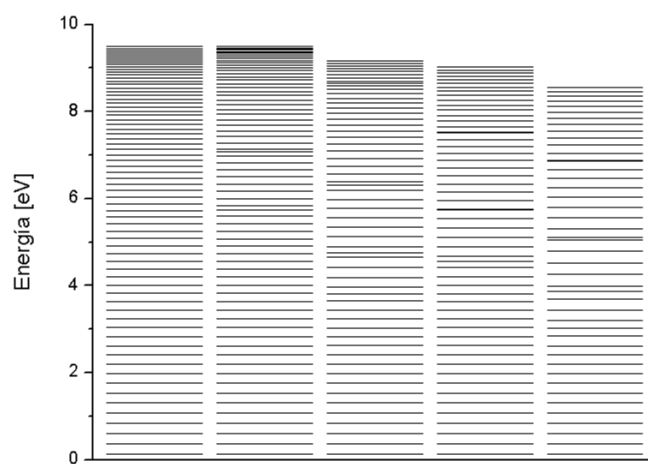


Figura 4.5. Niveles diabáticos del modo CS para diferentes rangos de la coordenada. En a.u., de izquierda a derecha: (1.6 – 6), (1.5 – 7), (1.4 – 11), (1.3 – 14), (0.7 – 18).

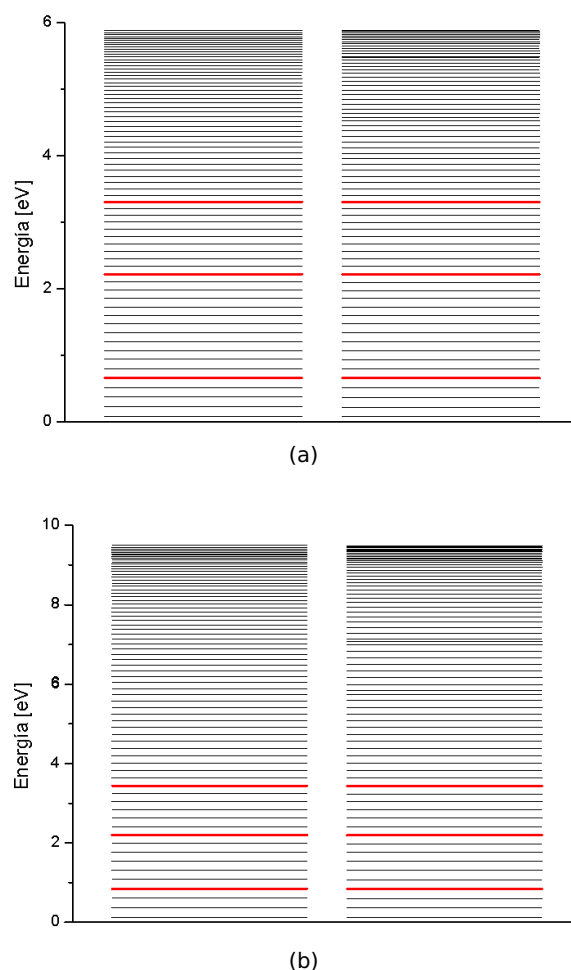


Figura 4.6. Energías de los estados diabáticos empleados en las excitaciones iniciales. a) modo CS, b) modo OC. A la derecha se indica el nivel obtenido con el rango elegido (2.2-8.0 a.u.) y a la izquierda el obtenido con el rango más corto de las Figs. 4.4 y 4.5.

4.3. CONDICIONES DVR DE PROPAGACIÓN

El número de puntos de DVR elegidos para la obtención de las funciones propias diabáticas y para la propagación de las condiciones iniciales debe garantizar una representación fiel de la función de onda total a lo largo del tiempo. Este número de puntos DVR debe ser el mismo en los dos casos, característica exigida por el MCTDH. Para averiguar qué números de puntos de DVR producen resultados confiables se siguió el siguiente procedimiento: Primero, se escogió un rango de números de puntos DVR dentro del cual

no varían los estados propios diabáticos elegidos para la propagación. Estos rangos se obtuvieron realizando un barrido desde 10 puntos hasta 500 puntos, aumentando 20 puntos cada vez y calculando los estados propios diabáticos en cada ocasión. Segundo, se plantea la condición inicial y se realiza una propagación a tiempo corto (donde generalmente ocurre la transferencia de energía más pronunciada) utilizando el límite inferior del rango. Tercero, se escoge un número de puntos un poco mayor y se repite la propagación. Cuarto, el menor número de puntos DVR a partir del cual se obtiene los mismos resultados en la propagación se considera como el número adecuado para las simulaciones.

La Tabla 3 muestra los rangos de números de puntos de DVR adecuados para las simulaciones con condiciones iniciales de excitación óptica. Específicamente, se incluyen el estado fundamental de cada modo y estados excitados correspondientes a energías del 15 %, 40 % y 60 % del umbral de disociación (los resaltados en rojo en la Fig. 4.6).

Tabla 3. Rangos de puntos de DVR para la representación adecuada de los estados diabáticos elegidos.

Modo	Estado	Número de puntos DVR
CS	1	90 - 500
	5	100 - 480
	17	160 - 480
	27	160 - 480
OC	1	80 - 500
	4	130 - 480
	10	140 - 480
	16	160 - 480
θ	1	50 - 500
	6	130 - 500
	17	130 - 500
	25	130 - 500

Las condiciones de excitación colisional no son tan restrictivas como las ópticas en cuanto

al rango DVR. En éstas los únicos estados diabáticos utilizados son los fundamentales, los cuales convergen rápidamente con el números de puntos DVR, ver Tabla 3. Pero al realizar las propagaciones de prueba (paso 2 y 3) se aprecia que se necesita un mayor número de puntos DVR (paso 4) para representar correctamente la función de onda dependiente del tiempo.

En cada caso, ya sea una excitación óptica o colisional, el otro parámetro a tener en cuenta para lograr una confiable exactitud en los cálculos es el número de funciones SPF utilizadas, el cual se elige como lo aconsejan los autores del MCTDH⁵¹.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ya se ha mencionado a lo largo de este documento, la dinámica vibracional en el OCS se analizará con base en la redistribución de la energía de exceso entre los tres modos vibracionales de la molécula, haciendo particular énfasis en condiciones iniciales de localización energética en los diferentes modos vibracionales locales. Ya en el desarrollo teórico del problema se mostró la forma en que se definen dichas condiciones y a continuación se presentan los resultados de las propagaciones de los paquetes de ondas a través del tiempo. A lo largo de este capítulo E_{CS} , E_{OC} , E_{θ} y E_{ar} se referirán a las cantidades expresadas en las Ecs. 3.9, es decir, los valores esperados de la energía en cada modo y en el acople residual. E será el valor esperado de la energía total, el cual es igual a la suma de E_{CS} , E_{OC} , E_{θ} y E_{ar} . Cuando se especifique que son valores relativos se estará refiriendo a la resta entre su valor a tiempo t y su valor a tiempo cero.

A pesar de que en este estudio no se tratará la disociación se debe tener en cuenta cuál es la posible reacción, pues el análisis de la dinámica a energías por debajo de la energía de reacción es útil dentro del ámbito de la química selectiva, como se resaltó en el capítulo introductorio. En este caso la transferencia de una energía vibracional suficiente a la molécula de OCS causará el rompimiento del enlace r_{CS} (la coordenada r_{CS} posee el menor umbral de disociación) generando una molécula de CO y un átomo de S en estado neutro, suponiendo la reacción en el estado electrónico fundamental.

5.1. ACOUPLE RESIDUAL

En las Figs. 5.4 y 5.5 inmediatamente se aprecia que previo a cualquier discusión sobre la IVR en esta molécula se debe lidiar con el acople residual, el cual llega a ser bastante importante para el análisis de la IVR, pues como se observa en estas figuras la energía ganada por el modo OC y el modo θ no es compensada por la energía perdida por el modo excitado CS.

El anterior comportamiento no es un error computacional, es simplemente el precio que se debe pagar por la definición de estados de orden cero separables en un sistema de coordenadas que claramente no es separable. Pero el problema no encuentra una solución simplemente escogiendo algún sistema de coordenadas, pues existen dos factores que se deben tener en cuenta: por un lado se quiere rescatar el carácter físico de las coordenadas escogidas asociándolas a modos vibracionales locales que representen distancias y ángulos de enlace dentro de la molécula, y por el otro lado es deseable disponer de modos vibracionales altamente separables.

Si se elige un sistema de coordenadas altamente separable se obtendrá que el valor esperado de la energía se podrá separar en valores esperados para cada modo, con un pequeño acople entre ellos. Así, se lograría analizar transparentemente la IVR entre los modos a través del comportamiento de los valores esperados de la energía en cada modo y deducir la direccionalidad y cuantía de la transferencia de energía entre ellos. Pero surgirá un impedimento en el análisis de la IVR en sistemas en los que la coordenada de reacción es equivalente a la distancia de enlace entre dos átomos, como en el caso de reacciones unimoleculares, pues dichos modos casi separables dependerán generalmente de más de una distancia de enlace y además dos o más modos podrán involucrar distancias de enlace en común, impidiendo una fácil interpretación de la IVR en la coordenada de reacción. Por ejemplo, el uso de coordenadas normales en el OCS produciría un hamiltoniano casi separable, pero tendríamos un modo de estiramiento asimétrico y un modo de estiramiento simétrico que involucrarían ambos las dos distancias de enlace presentes en esta molécula. Más aún, ambos modos contendrían la coordenada la reacción, es decir, la distancia de enlace r_{CS} .

En el otro caso, que corresponde a la metodología utilizada en el tratamiento del presente sistema, se elige un sistema de coordenadas vibracionales físicamente representativas, es decir, coordenadas equivalentes a distancias y ángulos de enlace; de esta forma si se desea observar la IVR y su dinámica a través de la coordenada de reacción simplemente se evalúa el término del hamiltoniano que depende únicamente de esa coordenada. Pero ahora el problema de interpretación se transfiere a la separabilidad del hamiltoniano, ya que la elección de estas coordenadas genera términos de acople residual, con un valor esperado relativamente grande. En este caso lo único que se puede hacer, como ya se enfatizó en el anterior capítulo, es definir los estados diabáticos de tal forma que se minimice tanto como sea posible la contribución del acople residual en la dinámica del sis-

tema. Previamente se dedujo que el acople residual depende principalmente del término K2 proveniente del operador de energía cinética (Ecs. 3.1 y 3.8), pero infortunadamente no se logró encontrar una manera de contrarrestarlo con términos unidimensionales que pudiesen ser adicionados a los hamiltonianos diabáticos. En la Fig. 5.1 se muestra el valor esperado de este término para la propagación discutida en la Sección 3.4.1, junto con los valores esperados de los posibles términos unidimensionales $-\frac{i}{m_C} \frac{\partial}{\partial r_{CS}}$, $-\frac{i}{m_C} \frac{\partial}{\partial r_{OC}}$ y $-\frac{\cos\theta}{m_C}$.

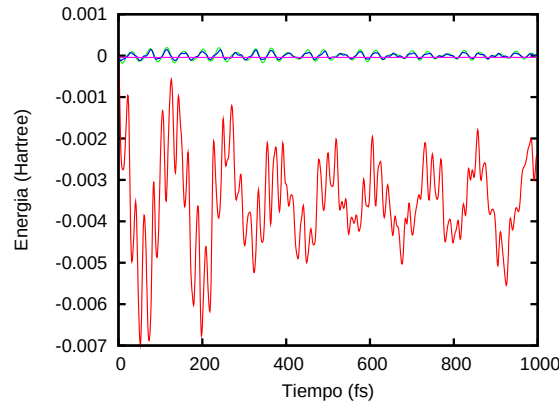


Figura 5.1. Valor esperado de K2 (rojo), $-\frac{i}{m_C} \frac{\partial}{\partial r_{CS}}$ (verde), $-\frac{i}{m_C} \frac{\partial}{\partial r_{OC}}$ (azul) y $-\frac{\cos\theta}{m_C}$ (magenta).

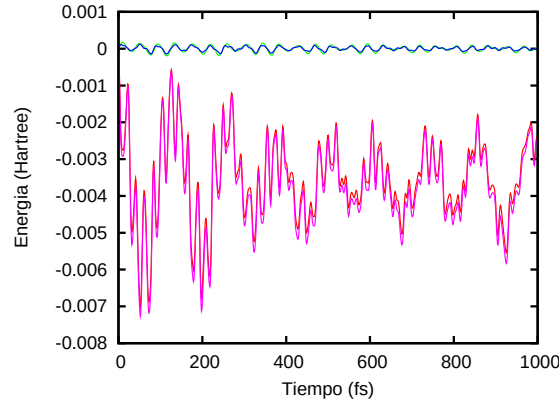


Figura 5.2. Valor esperado de K2 (rojo), $-\frac{1}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial r_{OC} \partial r_{CS}}$ (magenta), $-\frac{i}{m_C} \frac{\partial}{\partial r_{CS}} \cos\theta$ (verde) y $-\frac{i}{m_C} \frac{\partial}{\partial r_{OC}} \cos\theta$ (azul).

En la Fig. 5.1 se evidencia que ninguno de éstos términos se aproxima a este acople; lo único que se puede afirmar es que este término depende mayoritariamente de $-\frac{1}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial r_{OC} \partial r_{CS}}$, como se muestra en la Fig. 5.2.

Según lo expuesto, en el análisis de la IVR en sistemas moleculares en los que no se pueda definir un sistema de coordenadas altamente separable, donde una de estas coordenadas sea la coordenada de reacción, siempre habrá cierto entorpecimiento en la observación de la IVR por medio de la evaluación de los valores esperados de la energía para cada modo vibracional.

5.2. INTERPRETACIÓN DE LA IVR

A continuación se muestra la evolución en el tiempo de los valores esperados de la energía en cada modo para los paquetes de ondas definidos según las Ecs. 3.3 y 3.4. La nomenclatura que se manejará en la descripción de los paquetes de ondas ópticamente excitados será: número del estado diabático CS_número del estado diabático OC_número del estado diabático θ , donde se comenzará a contar los estados desde 1. En el caso de la excitación colisional, se escribirá el porcentaje de la energía de disociación que tiene el paquete antes del nombre del modo excitado. Por ejemplo: el paquete 12_2_1 correspondería a una excitación óptica con el modo CS en el estado 12, el modo OC en el estado 2 y el θ en el 1; mientras que un paquete 15CS_1_1 corresponde a una excitación colisional con el modo CS comprimido o estirado (esto se especificará) a una distancia de enlace tal que la energía total del paquete es 15 % de la energía del umbral de disociación, manteniendo los otros dos modos en sus estados fundamentales.

En las siguientes tres subsecciones se muestran los resultados para las condiciones iniciales localizadas en un solo modo, localización inicial de la energía mayoritariamente en el modo CS, en el modo OC y por ultimo en el modo θ . Para cada modo se muestran las dos condiciones de excitación, es decir, excitación óptica y colision. En el caso de las colisiones, para los modos CS y OC la colisión se supondrá colineal, de tal forma que comprima el enlace respectivo, mientras que para el modo θ se supondrá una colisión perpendicular que no perturbe los enlaces. Esto se representa en la Fig. 5.3.

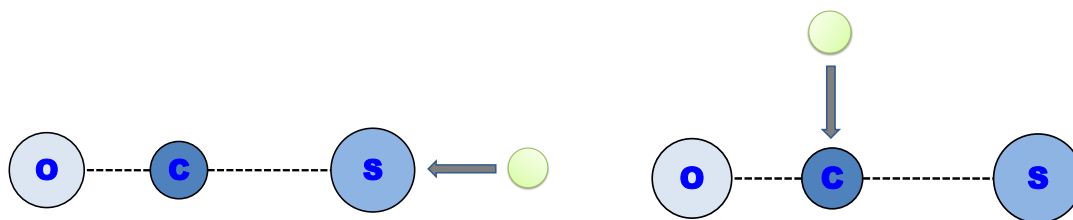


Figura 5.3. Colisiones resultantes en la localización de la energía en un solo modo.

5.2.1. EXCITACIÓN LOCALIZADA EN EL MODO VIBRACIONAL CS

En la Fig. 5.4 se muestran los resultados de propagar las condiciones iniciales 5_1_1, 17_1_1 y 28_1_1, que corresponden respectivamente a paquetes con energías del 15 %, 40 % y 60 % de la energía de disociación de la molécula. En la Fig. 5.5 se muestran los equivalentes colisionales de dos de las excitaciones mostradas en la Fig. 5.4, los paquetes 15CS_1_1 y 40CS_1_1.

Como se discutió anteriormente se debe tomar en cuenta el acople residual para no violar el Principio de Conservación de la Energía. Una posible forma de manejar este acople se basaría en la visión hamiltonianos separables de orden cero (diabáticos) dependientes del tiempo, de tal forma que en cualquier instante el acople residual fuese mínimo. Puesto que el acople residual en general disminuye, como se muestra en las Figs. 5.4, 5.5 y las que se presentarán más adelante, se infiere que los nuevos estados diabáticos óptimos dependientes del tiempo serán de menor energía que los obtenidos inicialmente. Esta idea se ilustra en la Fig. 5.6. En la Fig. 5.6 se indica que el hamiltoniano de orden cero óptimo a un tiempo t esta constituido por el hamiltoniano diabático inicial más una parte del nuevo valor del acople residual, el cual es negativo.

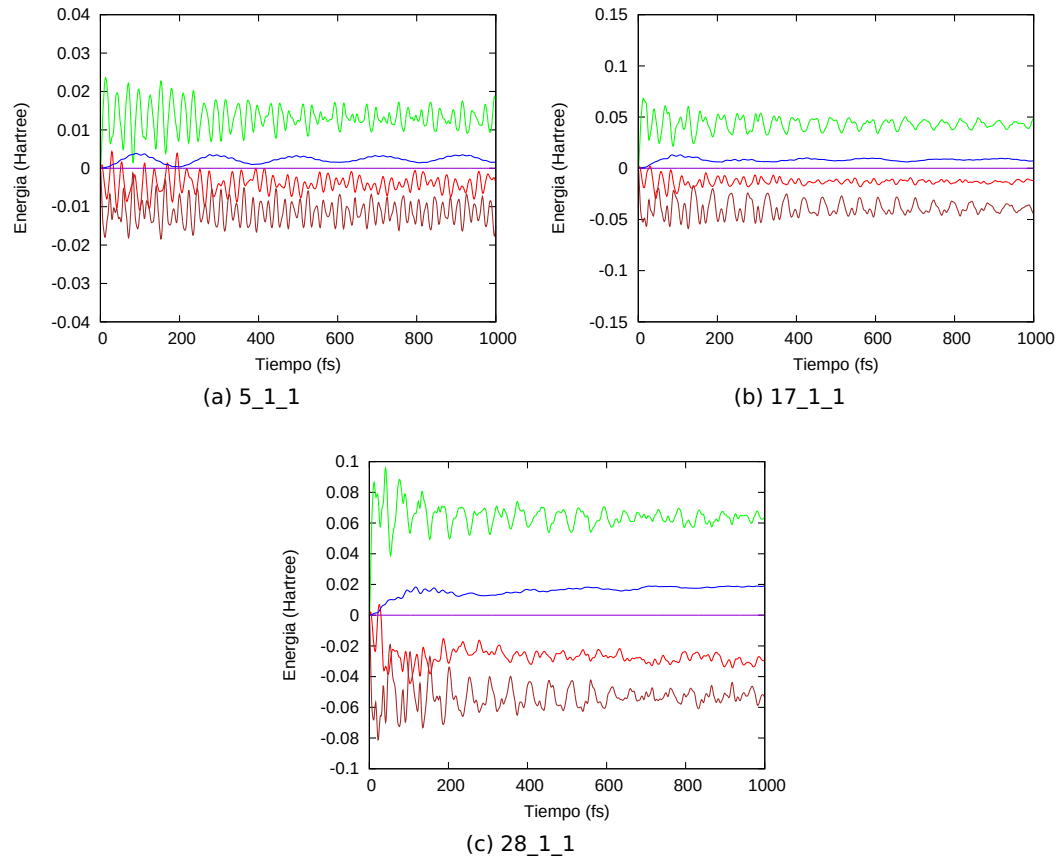


Figura 5.4. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para excitaciones ópticas en el modo CS.

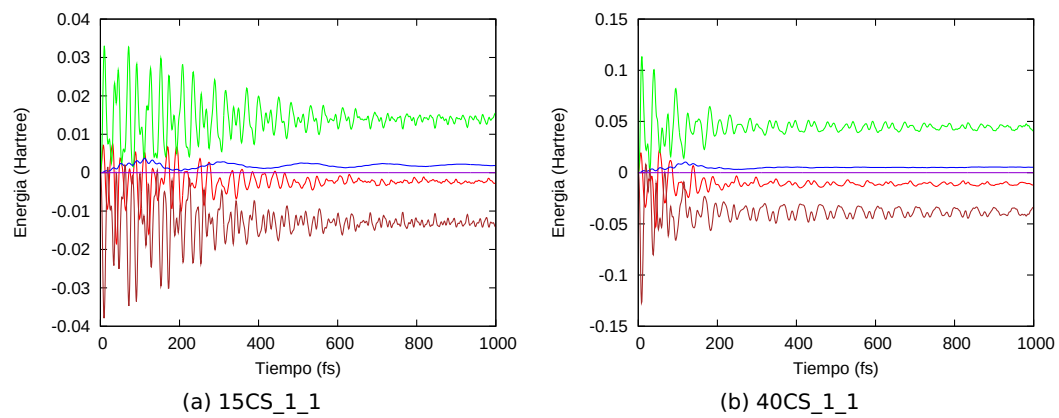


Figura 5.5. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para excitaciones colisionales en el modo CS.

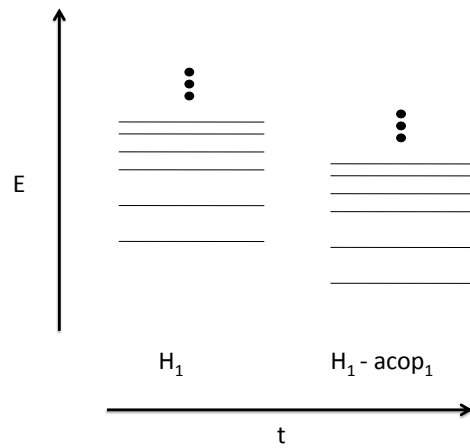


Figura 5.6. Efecto del acople residual en los estados diabáticos.

Según lo anterior puede preverse el siguiente comportamiento: Los modos que pierdan (ganen) energía con los hamiltonianos diabáticos independientes del tiempo, perderán (ganarán) más (menos) energía con los hamiltonianos diabáticos dependientes del tiempo. Por lo tanto, el comportamiento visto en las Figs. 5.4, 5.5 y las que serán mostradas más adelante cambiaría sólo en la magnitud de la transferencia de energía. Esto se representa en la Fig. 5.7.

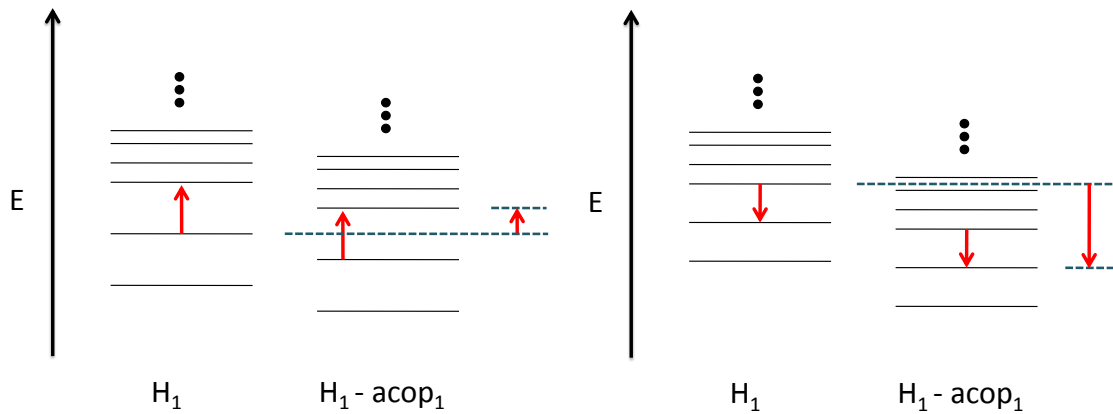


Figura 5.7. Efecto del acople residual en la transferencia de energía entre los modos diabáticos.

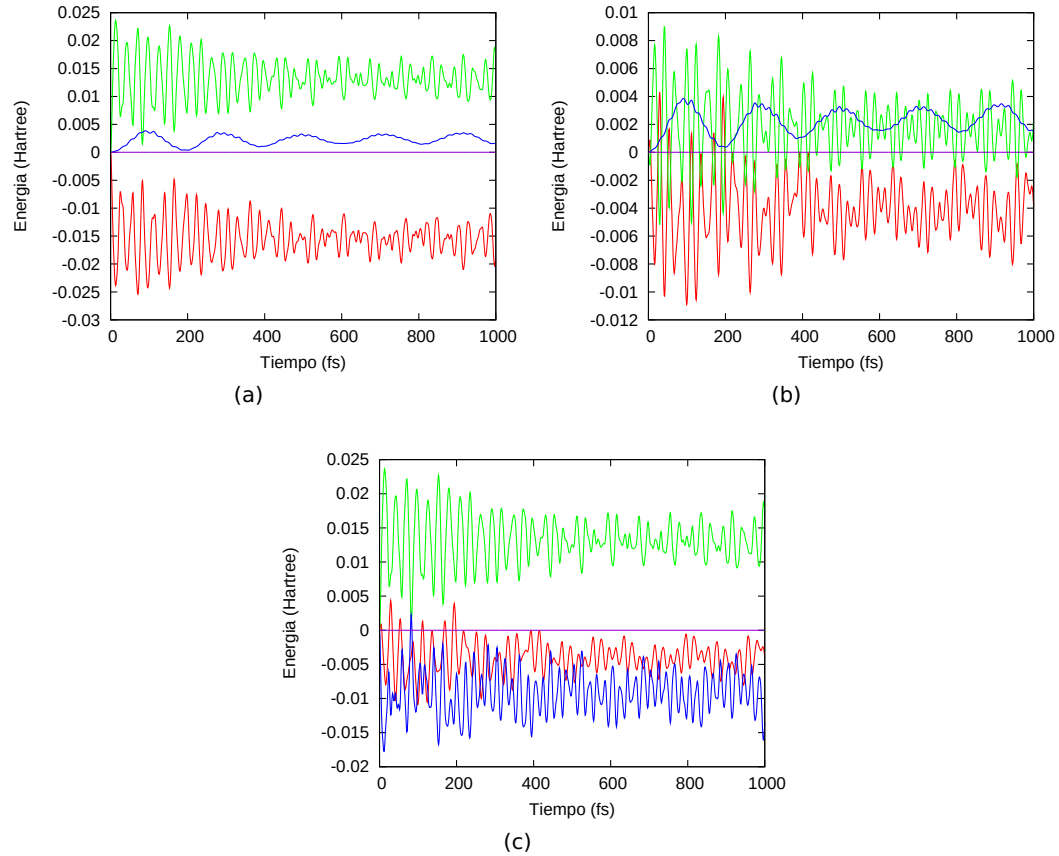


Figura 5.8. Valores relativos E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul) y E (púrpura), adicionado el acople a a) CS, b) OC y c) θ , en la propagación 5_1_1.

Entonces el acople residual no interfiere significativamente en la interpretación cualitativa del comportamiento de los valores esperados y en la deducción de la direccionalidad del flujo de energía, es decir, hacia que modos la energía se esta transfiriendo. Sin embargo, existe un problema latente respecto a la cuantía en la transferencia de energía, puesto que el acople residual depende de todas las coordenadas. Sin conocer como particionar la energía del acople residual entre cada modo no es posible llegar a una conclusión completa sobre la dinámica del sistema. Únicamente se puede determinar que modos ganan o pierden energía, más no cuales ganan o pierden más.

Con el fin de ejemplificar la magnitud del problema mencionado, en la propagación de 5_1_1 se asumen tres casos extremos. Cada caso se obtiene suponiendo que la energía del acople le pertenece a un solo modo. En la Fig. 5.8 se muestra cada caso.

La conclusión sobre la redistribución cambia radicalmente en cada caso. La posibilidad de un aporte alto de energía del acople al modo θ puede ser desechada en base a lo siguiente: Primero, en la Fig. 5.2 el término que contribuye en mayor proporción al acople es un término que depende exclusivamente de las coordenadas r_{CS} y r_{OC} , y por otro lado al observar la evolución del paquete de ondas a través del tiempo se aprecia que la función de onda no cambia significativamente en la coordenada θ en comparación con las coordenadas r_{CS} y r_{OC} indicando que este modo no contribuye a la IVR de este paquete. En las Figs. 5.9, 5.10 y 5.11 se muestran para una propagación los diferentes cortes bidimensionales de la densidad de probabilidad reducida, es decir, la densidad de probabilidad integrada respecto a una de las coordenadas.

El problema involucra ahora, sólo a los modos CS y OC. En la Fig. 5.1 se muestra que el término de acople no se puede separar en los términos unidimensionales sugeridos, esto indica que la energía del acople no pertenece mayoritariamente a ningún modo. Al haber un limite en la separabilidad del hamiltoniano, puede que se haya alcanzado. No obstante, puede ser que no se haya ideado una forma de separarlo. La forma del término de acople - $-\frac{\cos\theta}{m_c} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs} \partial r_{oc}} \simeq -\frac{1}{m_c} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs} \partial r_{oc}}$ - se asemeja a un operador de energía cinética que involucra el movimiento del carbono, el cual afecta a ambas coordenadas de enlace. Por esto, parece ser una opción factible que se haya alcanzado el limite de separabilidad.

A falta de rigurosidad se asumirá lo que resaltan las anteriores ideas y resultados, es decir, la energía del acople residual esta distribuida casi por igual entre los modos CS y OC. Dicho de otra forma, el hamiltoniano diabático θ es un buen hamiltoniano de orden cero para cada instante y los hamiltonianos diabáticos CS y OC deben ser corregidos aproximadamente por igual, tal que produzcan estados diabáticos de menor energía a tiempos mayores a cero. Recuerdese que el término “buenos” o “malos” hamiltonianos de orden cero hace referencia a una alta o baja separabilidad respectivamente.

La interpretación de las Figs. 5.4 y 5.5 indican que hay una mayor transferencia de energía desde el modo CS excitado hacia el modo OC en comparación con el modo θ , esto se cumple para las tres diferentes energías. En el caso de la excitaciones colisionales el comportamiento en general es el mismo, aunque a diferencia de la excitación óptica a tiempos cortos existe una alta oscilación de los valores esperados y a tiempos largos es casi constante. Aplicando la trasformada de Fourier a la función de autocorrelación para obtener las energías de los estados que conforman el paquete⁵², se muestra que el

paquete de ondas utilizado en las colisiones contiene muchos más estados propios vibrationales que el paquete utilizado en las condiciones ópticas (Fig. 5.12). La alta oscilación al comienzo de la propagación coincide con un rápido desfase del paquete de ondas, mientras que la ausencia de oscilaciones significativas a un tiempo posterior indica la interferencia destructiva causada entre los muchos posibles caminos de redistribución que surgen de los muchos estados estacionarios que conforman el paquete de ondas.

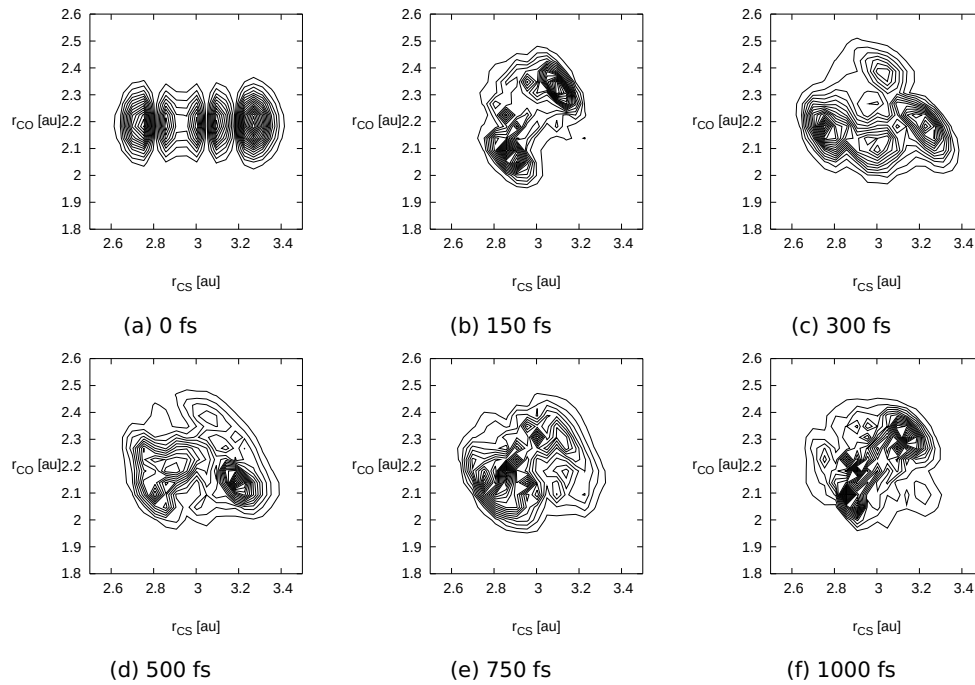


Figura 5.9. Densidad de probabilidad reducida, r_{CS} vs r_{OC} . Propagación de 5_1_1.

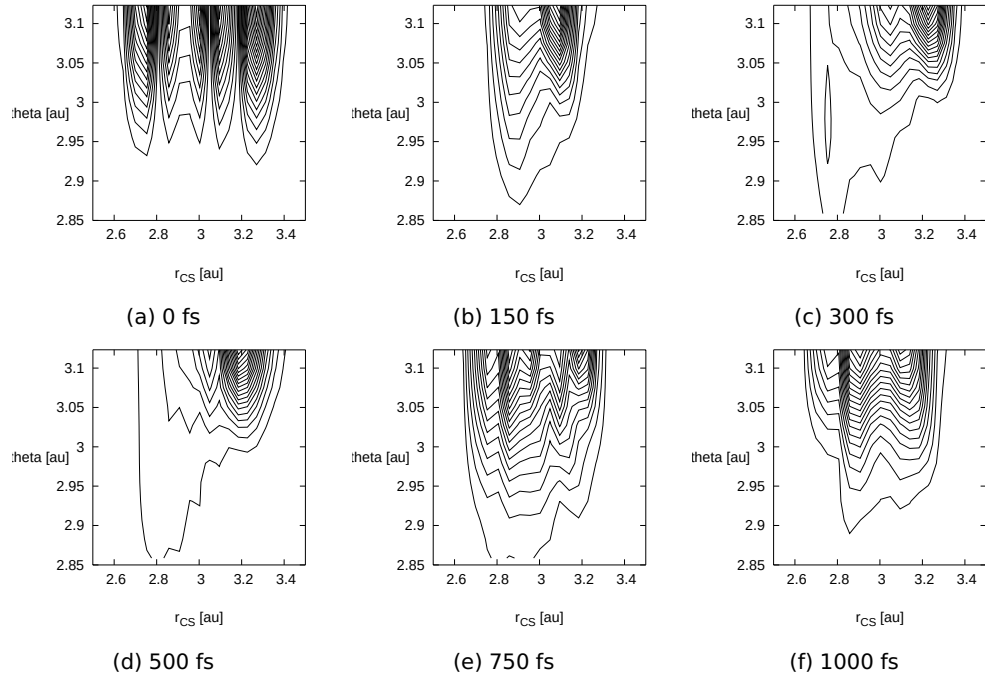


Figura 5.10. Densidad de probabilidad reducida, θ vs r_{CS} . Propagación de 5_1_1.

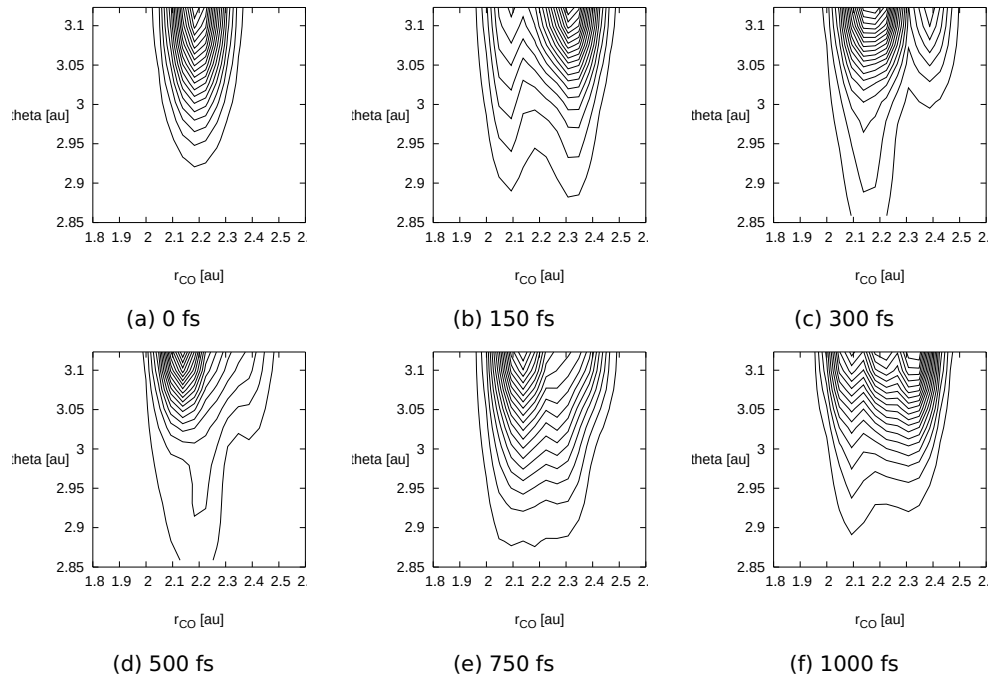


Figura 5.11. Densidad de probabilidad reducida, θ vs r_{OC} . Propagación de 5_1_1.

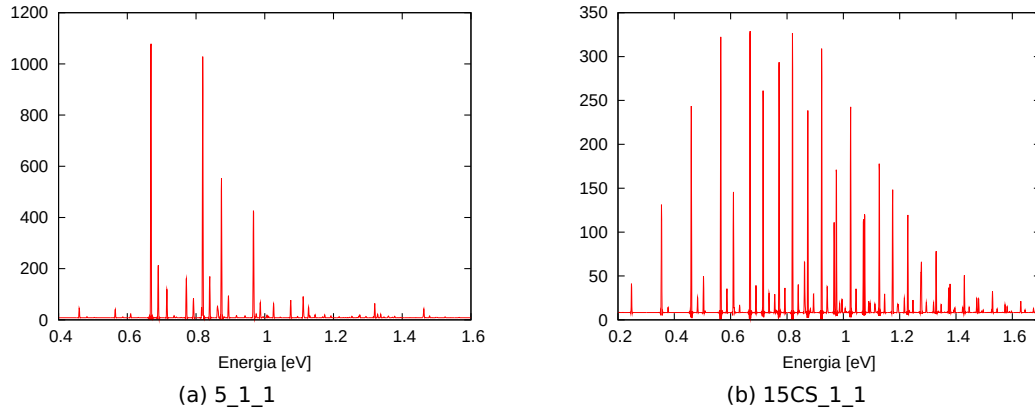


Figura 5.12. Trasformada de Fourier de la función de autocorrelación del paquete (a) 5_1_1 y (b) 15CS_1_1.

5.2.2. EXCITACIÓN LOCALIZADA EN EL MODO VIBRACIONAL OC

En las Figs. 5.13 y 5.14 se muestra lo análogo a las Figs. 5.4 y 5.5, pero con la energía depositada en el modo OC. Estos resultados indican que la transferencia de energía desde el modo OC al modo CS es similar en magnitud a la mostrada en las Figs. 5.4 y 5.5, lo cual tal vez se aprecie mejor en la Fig. 5.15, donde el acople se particiona por igual entre los modos CS y OC para las excitaciones ópticas. A medida que se aumenta la energía de excitación la transferencia de energía del modo OC al modo CS es un poco mayor que la transferencia inversa, pero no es una diferencia significativa.

Este comportamiento no coincide con el encontrado por Davis⁵³ y Mora,⁵⁴ quienes utilizando mecánica clásica y mecánica cuántica, respectivamente, concluyeron que en el modelo colineal existe una alta transferencia desde el modo OC al CS a diferencia de la poca transferencia desde el modo CS al OC. Dado que en esta investigación se utiliza la misma metodología que utilizó Mora, la diferencia debe de originarse en la inclusión del modo θ y/o la utilización de una superficie de energía potencial más refinada. La primera posible causa es plausible, ya que, como se acabó de observar, a medida que aumenta la energía total, la transferencia de energía del modo OC al modo θ aumenta. Por lo tanto, en ausencia del modo θ la energía solo puede fluir hacia el modo CS. Esto puede explicar los resultados de Davis, ya que en ese trabajo la propagación se realizó al 91% de la energía de disociación. En el caso de Mora, empero, aún persiste la diferencia a energías

bajas, donde la transferencia de energía hacia el modo θ es pequeña, así que también es posible que los errores en la superficie de energía potencial jueguen un papel importante.

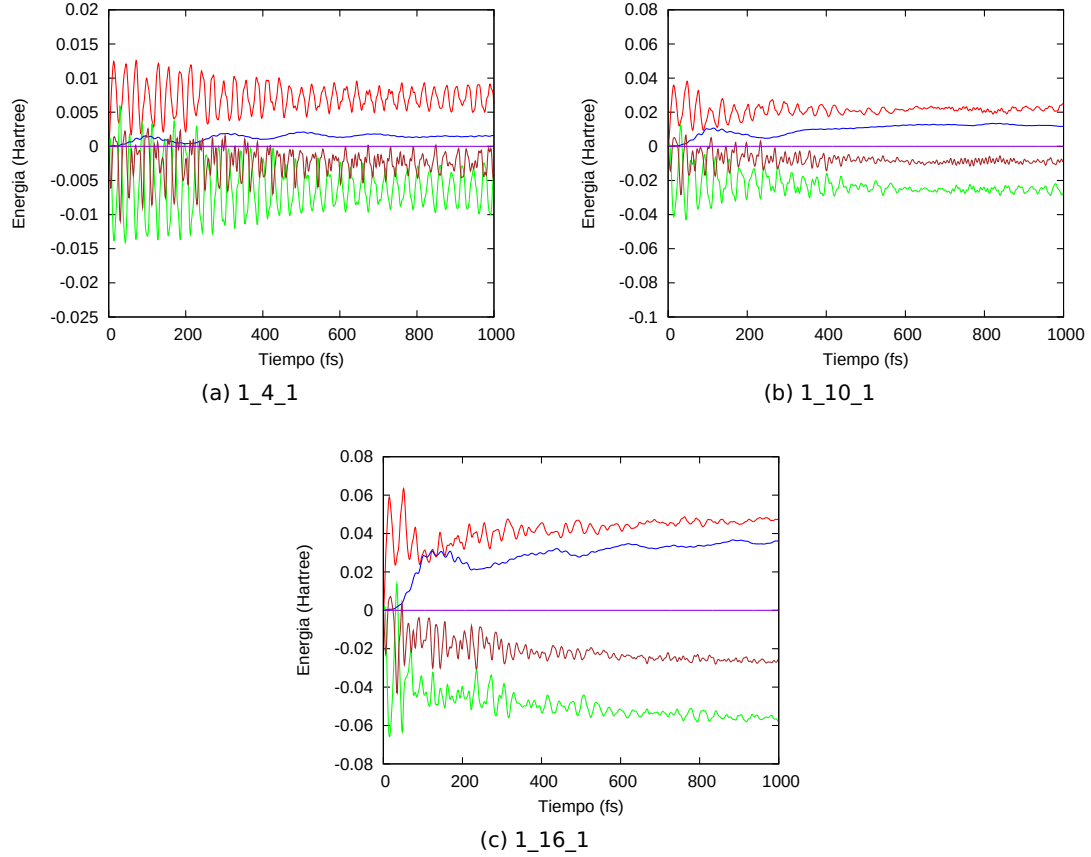


Figura 5.13. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura) para excitaciones ópticas en el modo OC.

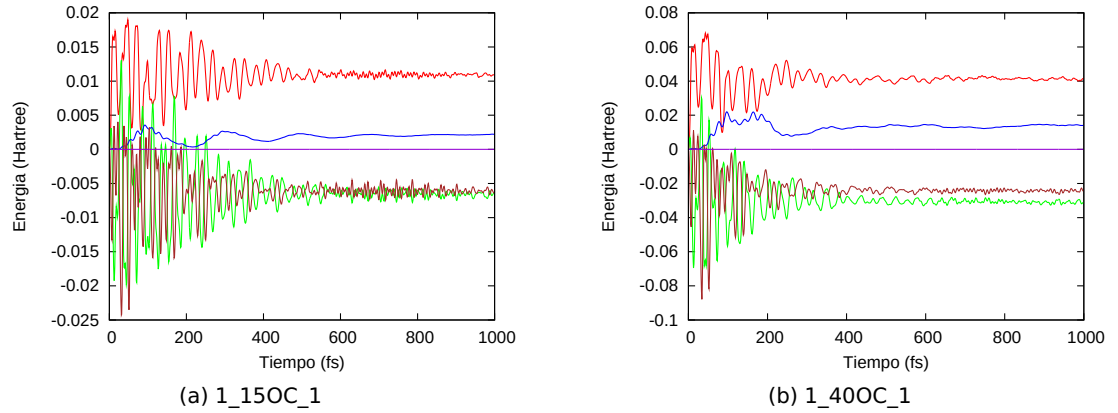


Figura 5.14. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura) para excitaciones colisionales del modo OC.

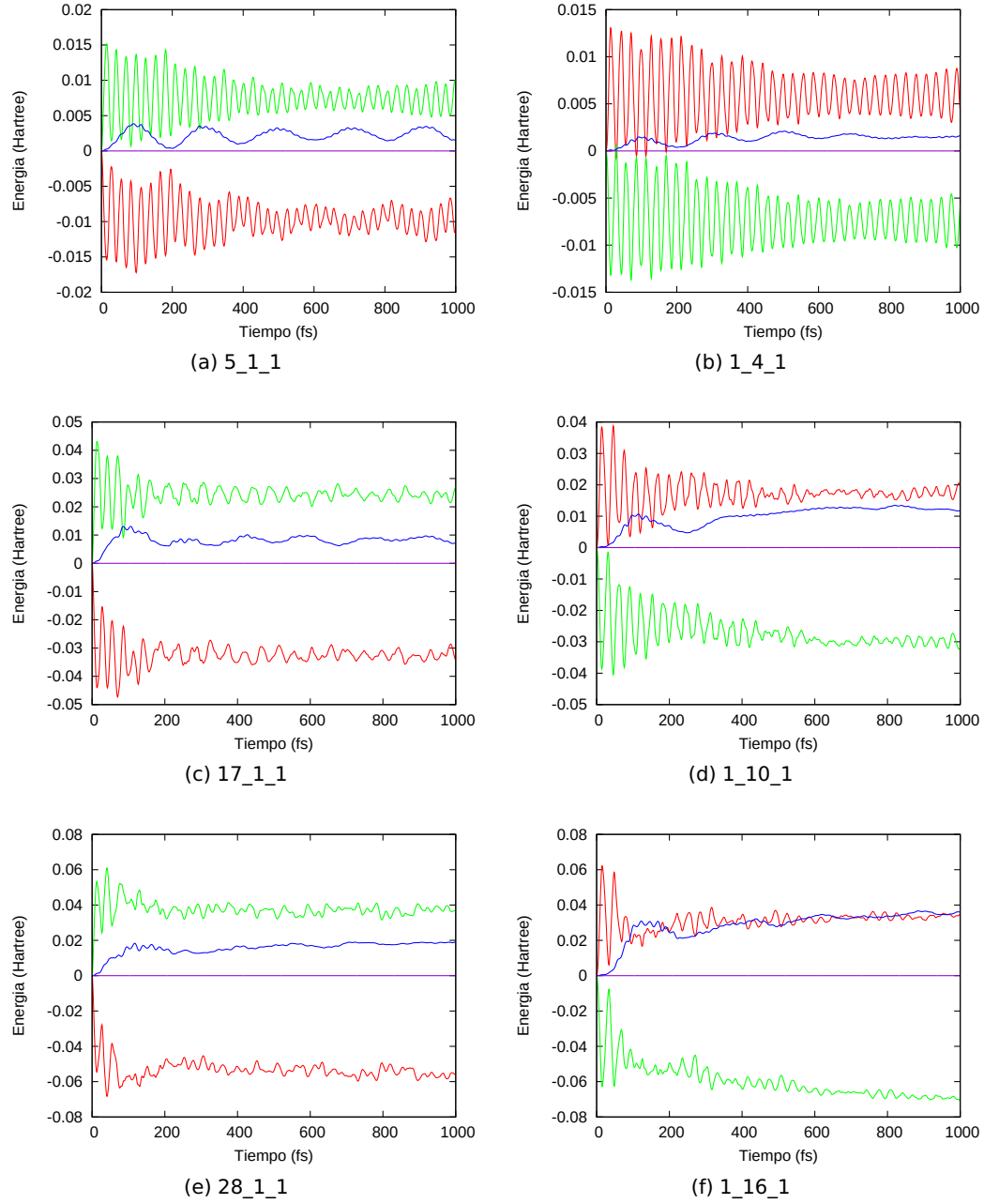


Figura 5.15. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul) y E (púrpura), para excitaciones ópticas de los modos CS y OC, repartiendo el acople residual por igual entre ellos.

5.2.3. DINÁMICA EN EL MODELO COLINEAL

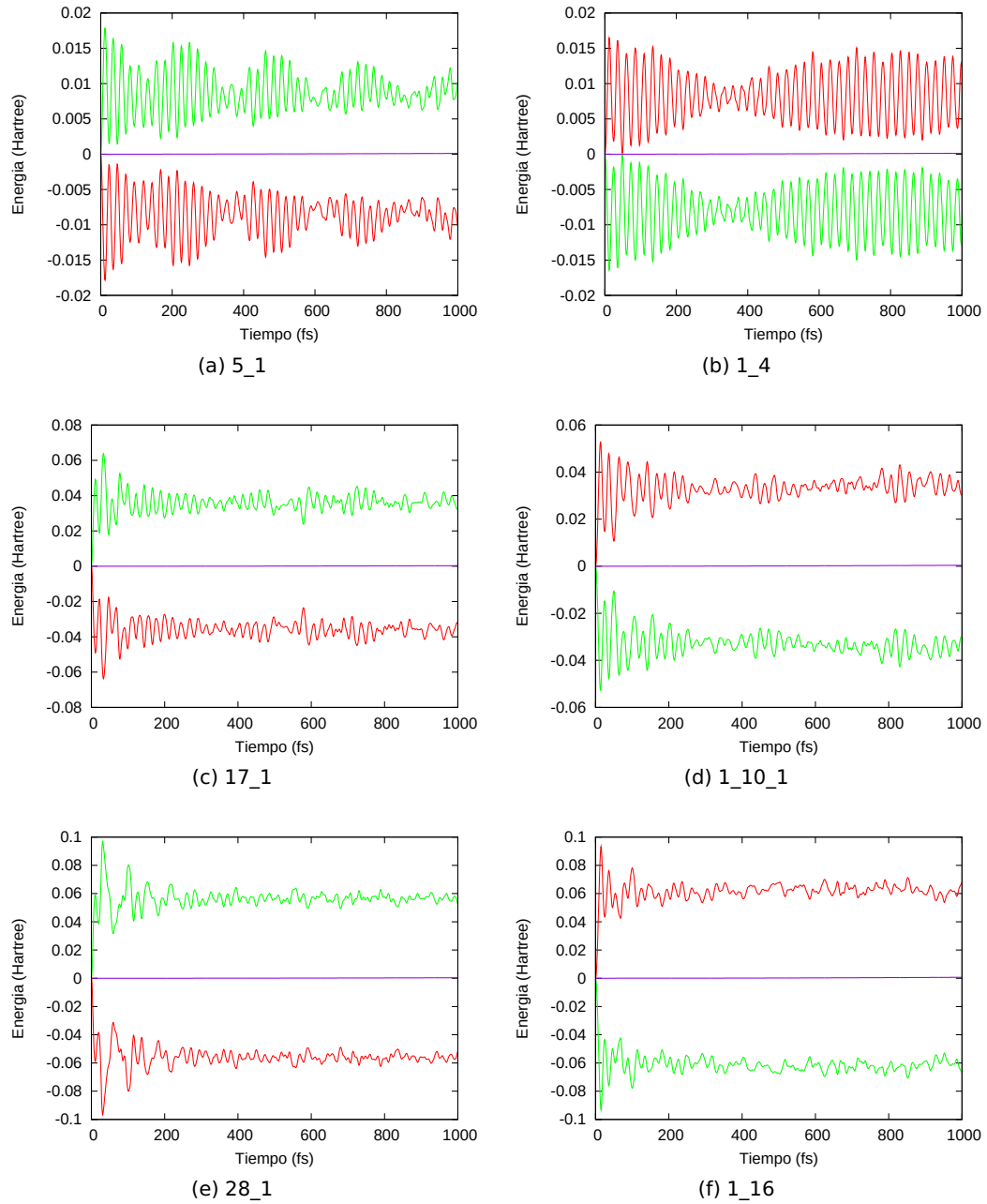


Figura 5.16. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde) y E (púrpura), para excitaciones ópticas de los modos CS y OC, repartiendo el acople residual por igual entre ellos y empleando el modelo colineal.

Con el fin de llegar a una conclusión sobre la discrepancia existente con los estudios mencionados se realizaron propagaciones para el modelo colineal utilizando la presente superficie de energía potencial. Esto se logra congelando en 180° (posición de equilibrio) la coordenada θ . El hamiltoniano colineal toma la forma mostrada en al Ec. 5.1.

$$\hat{H} = -\frac{1}{m_{cs}} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs}^2} - \frac{1}{m_{oc}} \frac{\partial^2}{\partial r_{oc}^2} - \frac{1}{m_c} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs} \partial r_{oc}} + \sum_{ij} f_{ij0} Y_{cs}^i Y_{oc}^j \quad (5.1)$$

En la Fig. 5.16 se muestran los valores esperados de los hamiltonianos diabáticos y la energía total, para condiciones iniciales equivalentes a las usadas en las anteriores secciones, con el modo θ congelado. Los hamiltonianos diabáticos conciden con los hamiltonianos definidos inicialmente para el caso no colineal. El acople fue particionado por igual en cada modo, pues en este caso el término dominante del acople es $-\frac{1}{m_c} \frac{\partial^2}{\partial r_{cs} \partial r_{oc}}$ una vez más.

A partir de los resultados mostrados en la Fig. 5.16, donde se observa una alta IVR en ambos sentidos, se puede concluir que el causante de la contradicción entre los presentes resultados y los de Davis y Mora no es el modo θ sino la inexactitud de la superficie de energía potencial usada en esos estudios.

5.2.4. EXCITACIÓN LOCALIZADA EN EL MODO VIBRACIONAL θ

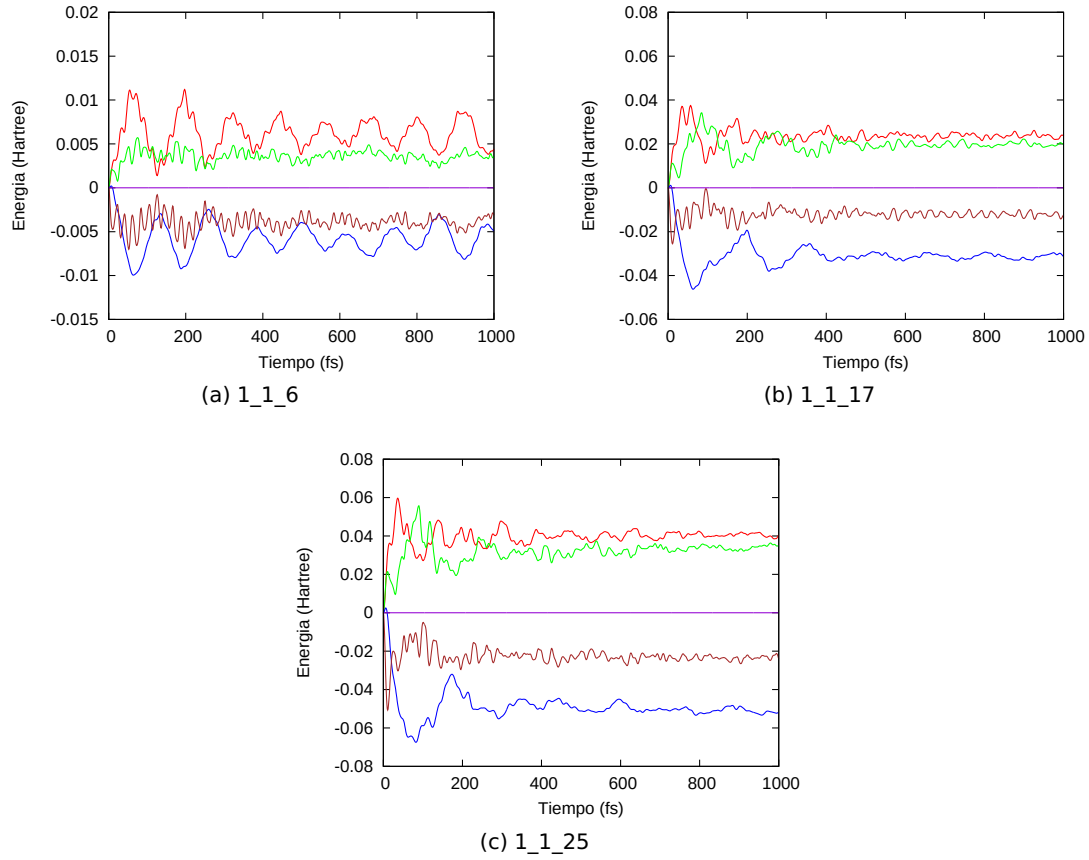


Figura 5.17. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para excitaciones ópticas en el modo θ .

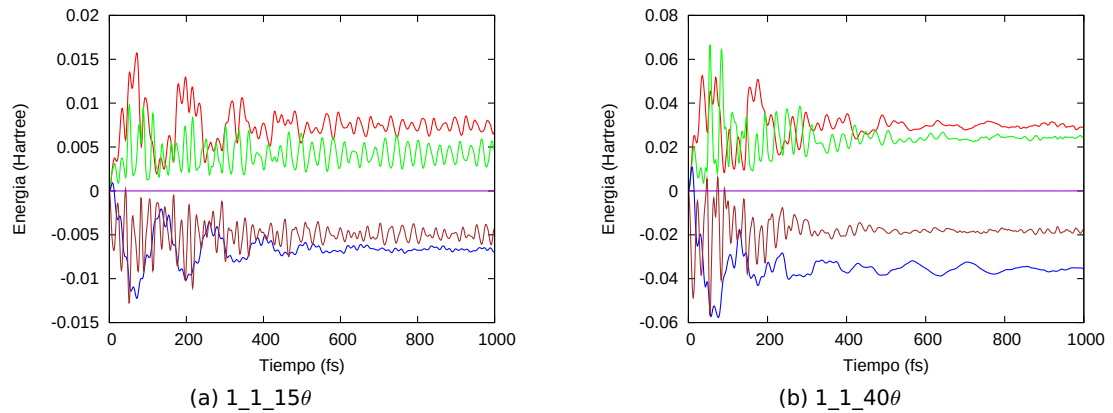


Figura 5.18. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para excitaciones colisionales en el modo θ .

Análogamente a los casos anteriores, en las Figs. 5.17 y 5.18 se muestran los resultados de propagar paquetes de ondas con energías de 15 %, 40 % y 60 % de la energía de disociación, ahora localizada en el modo θ . Estos resultados indican que hay una cierta preferencia neta hacia el modo CS, en concordancia parcial con lo sugerido por Carter y Brumer,⁵⁵ donde se observó que el modo θ le transfiere energía preferencialmente al modo CS. Es posible que la transferencia de energía hacia el modo OC se haga indirectamente, a través del modo CS. Lo anterior es sugerido con base en que a la energía más baja (15 % de la energía de disociación) las energías de los modo CS y θ están altamente correlacionadas, mientras que para las energías más altas la energía del OC aumenta con cierto retardo en relación con la energía del CS.

Cabe agregar que en todos los casos mostrados hasta ahora la transferencia de energía desde el modo inicialmente excitado hacia los otros dos modos fue incompleta, es decir, el primero siempre permaneció con mayor energía de excitación que los otros.

5.2.5. EXCITACIONES COLISIONALES MULTI-MODO

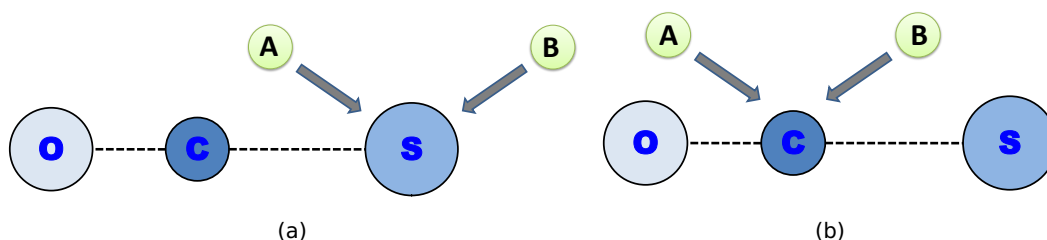


Figura 5.19. Colisiones que originan la excitación de más de un modo.

Al modelar el OCS por medio de bolas unidas por resortes, se pueden visualizar fácilmente colisiones que excitan más de un modo, como las mostradas en la Fig. 5.19. A una colisión del tipo Fig. 5.19 (a) se le llamará *colisión angular extremo S* o *extremo O* dependiendo del átomo directamente involucrado. Además, en cada caso hay dos posibles colisiones, una de estiramiento (colisión A, Fig. 5.19 (a)) y otra de compresión (colisión B, Fig. 5.19 (a)). A la colisión del tipo Fig. 5.19 (b) se le llamará *colisión angular central CS_OC* en el

caso de la compresión del enlace CS y el estiramiento del enlace OC (colisión A, Fig. 5.19 (b)) o *colisión angular central OC_CS* en el caso en el que se de la colisión B en la Fig. 5.19 (b).

5.2.5.1. COLISIÓN ANGULAR EXTREMO S

Los resultados de esta colisión se exponen en las Figs. 5.20 y 5.21, donde se consideran dos casos. En uno de ellos, uno de los modos tiene energía mayoritaria (aproximadamente el doble que el otro modo), y en el otro los dos modos contribuyen por igual. En la Fig. 5.20 la energía total es del 15 % de la energía de disociación, mientras que en la Fig. 5.21 ésta es del 40 % de la energía de disociación y sólo se muestra el caso en el que la contribución es mayoritaria en el modo CS.

Se aprecia que independientemente de la contribución de los modos CS y θ , mientras los dos estén excitados, se tienen comportamientos similares. Además la dinámica es sensible a si el modo CS está inicialmente estirado o comprimido. Debido a que en el caso de colisión colineal (excitación en un solo modo) se consideró la colisión más natural, la que daba lugar a una compresión, no se tuvo en cuenta la posibilidad del anterior resultado. Para analizar esta sensibilidad de la dinámica hacia una condición de estiramiento o compresión, se preparó un paquete de estiramiento en el modo CS y no se obtuvo diferencia significativa de la compresión mostrada en la Fig. 5.5, este resultado se muestra en la Fig. 5.22. Así que dicha sensibilidad solo surge cuando el modo θ se excita en conjunto con el modo CS.

En la colisión angular extremo S las Figs. 5.20 y 5.21 muestran que cuando la excitación del modo CS se logra a través de la compresión del enlace hay poca o ninguna transferencia desde el modo θ hasta los modos de estiramiento. En cambio, si la coordenada r_{CS} es estirada existe redistribución de energía mayoritariamente hacia el modo θ . Este comportamiento se puede entender desde un punto de vista mecánico-clásico por medio de la Fig. 5.23. En el caso de la compresión, a un tiempo mayor a cero cuando la molécula alcance la configuración colineal, el enlace se habrá estirado respecto a la distancia inicial y la fuerza restitutiva estará en cierta medida contrarrestada por el momento angular del átomo de azufre, inhibiendo la redistribución. En el caso del estiramiento, en la configu-

ración colineal el enlace estará comprimido respecto a la distancia inicial y el vector de fuerza del estiramiento se combinará con el vector de fuerza de la flexión, facilitando la transferencia de energía hacia el modo θ .

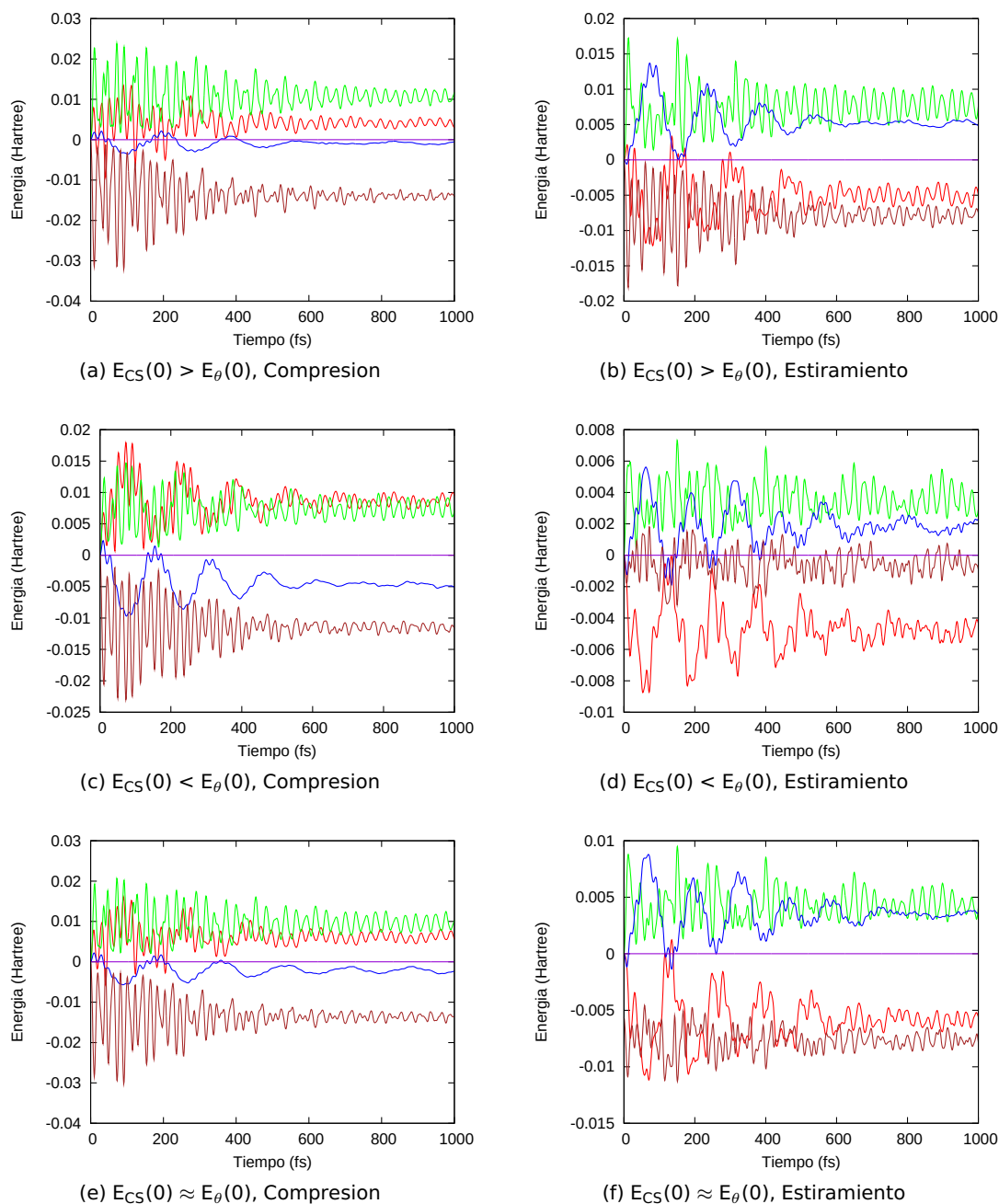


Figura 5.20. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para una colisión angular extremo S al 15 % de la energía de disociación.

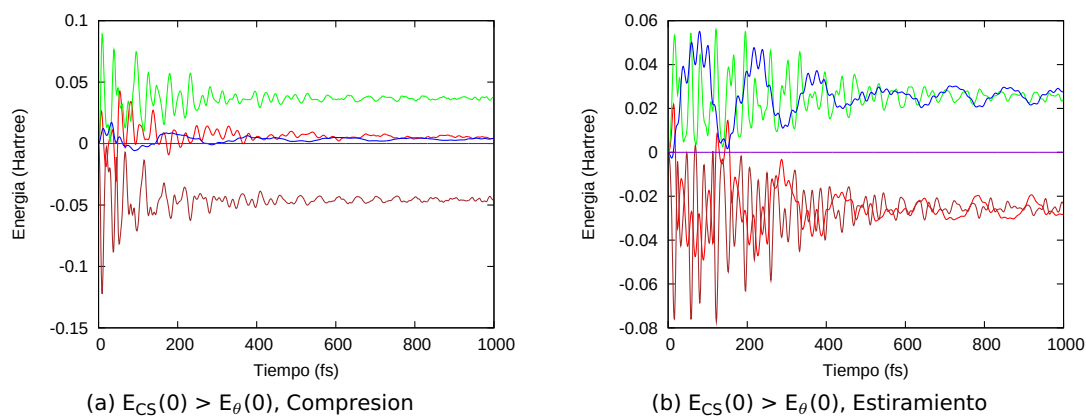


Figura 5.21. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para una colisión angular extremo S al 40 % de la energía de disociación.

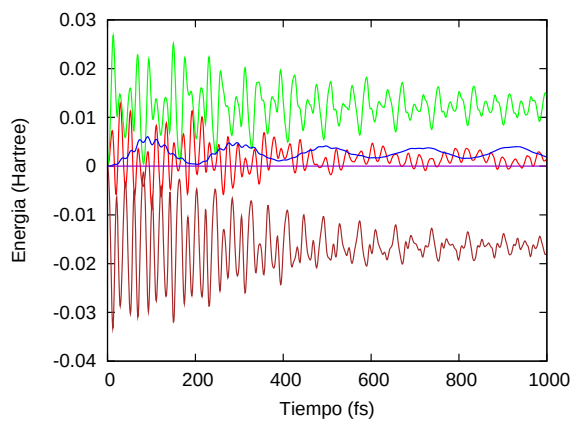


Figura 5.22. Valores relativos E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para el estiramiento CS al 15 % de la energía de disociación.

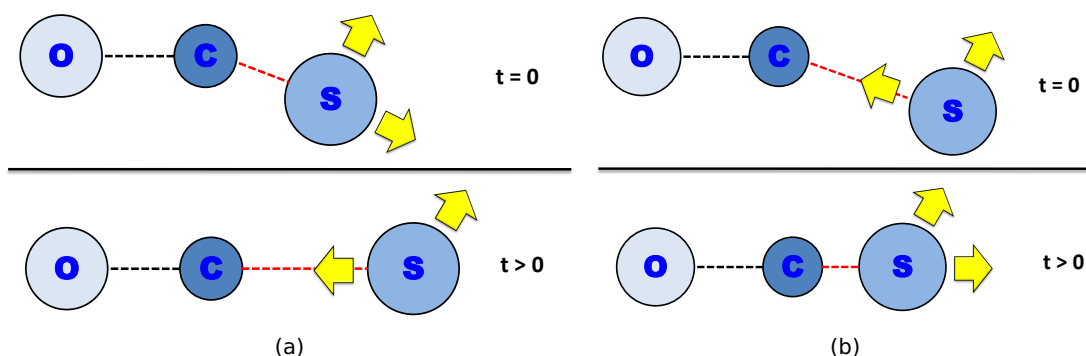


Figura 5.23. Vectores de fuerza involucrados en la colisión angular extremo S.

5.2.5.2. COLISIÓN ANGULAR EXTREMO O

En las Figs. 5.24 y 5.25 se muestra lo análogo de las Figs. 5.20 y 5.21, en el caso en el que la colisión angular involucra directamente al átomo de oxígeno.

En el caso de la compresión del enlace el comportamiento es similar al caso anterior, solo que ahora tanto el modo OC como el modo θ transfieren energía hacia el modo CS, mientras que en el caso anterior sólo el modo θ transfería energía. Esto se explica de manera análoga al caso anterior, resaltando que en este caso el modo CS absorbe energía mas eficientemente de los modos OC y θ que lo hace el modo OC del CS y θ , quizás por la rigidez del enlace OC en comparación con la del enlace CS. Este efecto se nota solo si el modo θ está excitado, puesto que en los casos de excitaciones unimodales no hubo diferencia en la redistribución entre los dos modos de enlace cuando alguno de los dos era excitado, resultado ya discutido.

En el caso del estiramiento ya no hay transferencia desde el modo estirado hacia el modo angular, como en el caso de la colisión angular extremo S, sino únicamente desde el modo OC hacia el modo CS. Este comportamiento igual al caso de la compresión realiza la preferente redistribución de la energía desde el modo OC al CS solo cuando el modo θ está excitado.

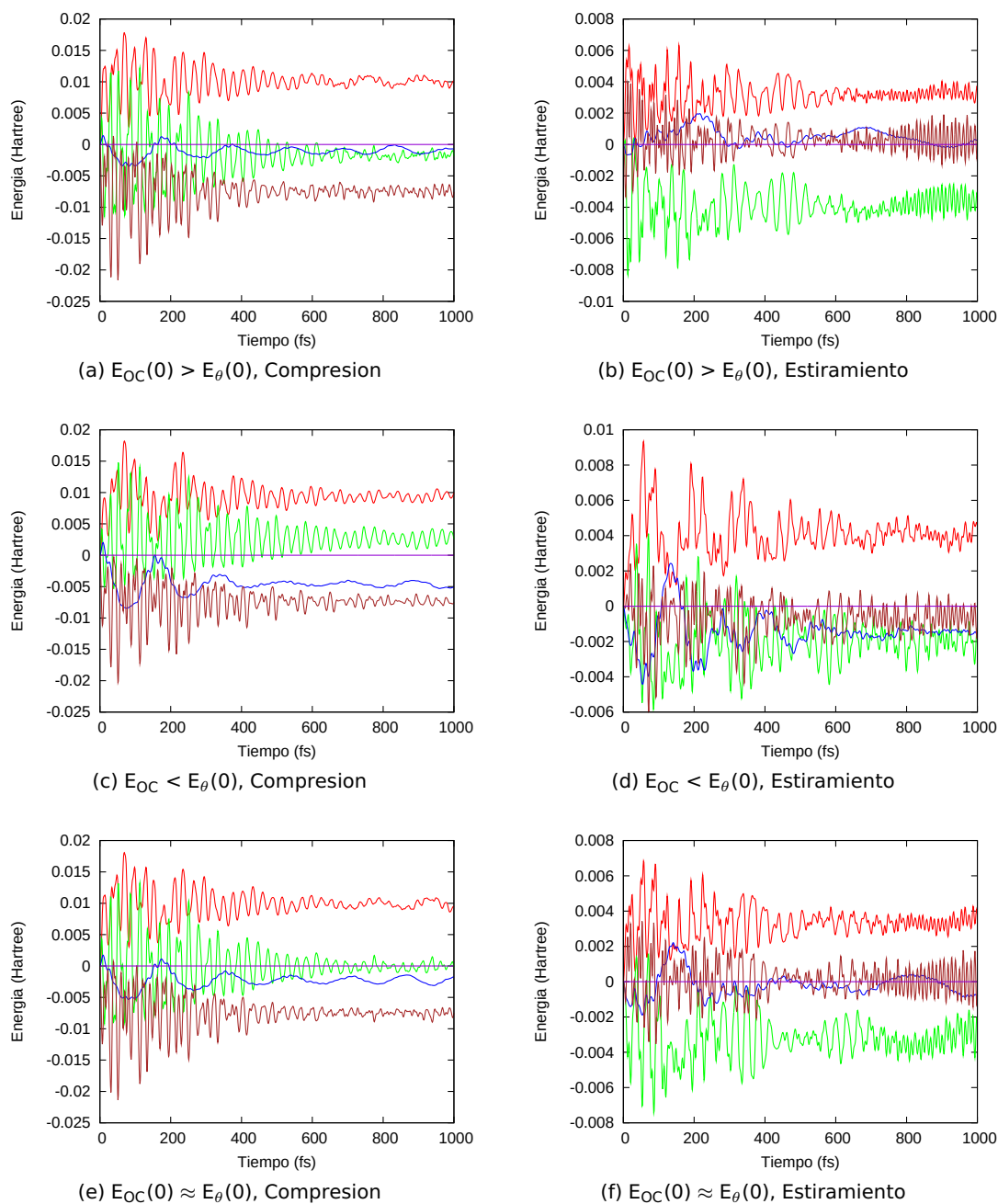


Figura 5.24. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para una colisión angular extremo O al 15 % de la energía de disociación.

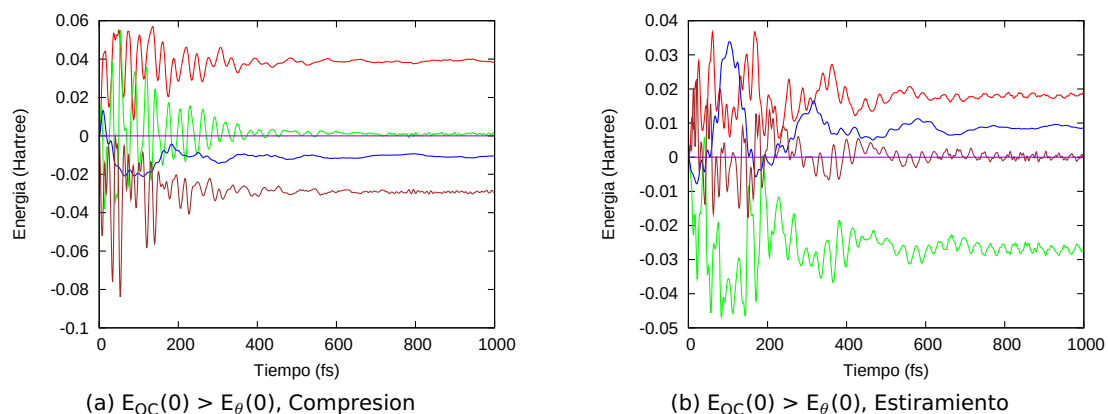


Figura 5.25. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para una colisión angular extremo O al 40 % de la energía de disociación.

5.2.5.3. COLISIÓN ANGULAR CENTRAL

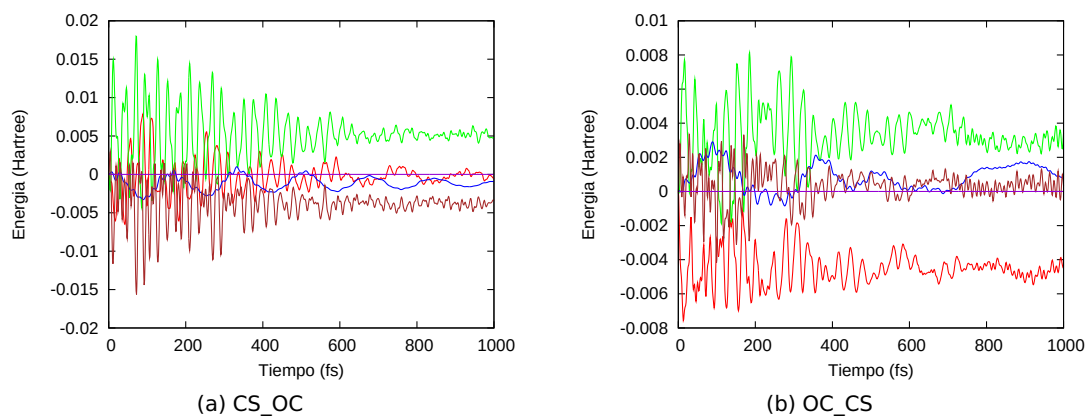


Figura 5.26. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para una colisión angular central al 15 % de la energía de disociación.

El resultado mostrado en la Fig. 5.26 correspondiente a los dos tipos de colisiones 5.19b, en donde la energía en cada modo se mantiene igual, muestran en ambos casos una transferencia de energía desde el modo CS hacia el modo OC.

En la Fig. 5.27 se muestra el caso de una colisión perpendicular al eje molecular como la

mostrada en la Fig. 5.3, solo que en este caso se supone un estiramiento de los enlaces debido a la colisión. En este caso también la energía de cada modo se mantiene igual, el resultado es una transferencia desde los modos de estiramiento hacia el modo θ , al contrario de lo que se obtuvo cuando se supuso la colisión sin perturbar los enlaces, contradicción causada seguramente por que el modo θ ya no posee energía en exceso.

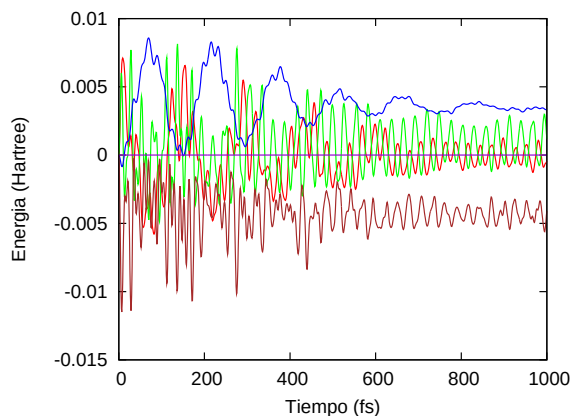


Figura 5.27. Valores relativos de E_{CS} (rojo), E_{OC} (verde), E_{θ} (azul), E_{ar} (café) y E (púrpura), para una colisión perpendicular al eje molecular con perturbación de los enlaces.

Vale la pena notar la diferencia en la IVR cuando comienzan a intervenir varios modos excitados, abriéndose así las puertas hacia el control, como lo plantearon Gerbasi et al.⁵⁶. Además, es importante resaltar que nuestro estudio corrobora que la IVR en el OCS no es estadística ni completa.

6. CONCLUSIONES

- El análisis de la IVR en cualquier sistema que no sea aproximadamente separable en coordenadas en las que una de éstas coincida con la coordenada de reacción, estará sujeto a cierta ambigüedad en la interpretación de los resultados en términos de la evolución temporal de valores esperados asociados con cada modo vibracional local, es decir, valores esperados de hamiltonianos diabáticos.
- La magnitud de la transferencia de energía entre los modos vibracionales de enlace CS y OC no difiere significativamente cuando la energía de excitación se localiza en alguno de ellos; sólo existe una leve diferencia a causa de cierta transferencia de energía hacia el modo θ , la cual es un poco mayor cuando la excitación se localiza en el modo OC que cuando se localiza en el modo CS, y se hace un poco más notoria a medida que se aumenta la energía de excitación.
- La energía promedio perdida por el modo vibracional excitado es independiente del modo vibracional en el que se localice la excitación, solo cambia con la magnitud de la energía de excitación. Pero sí existe diferencia en la redistribución hacia los otros dos modos vibracionales.
- La energía en el modo vibracional excitado sigue siendo mayor que las energías de los otros dos modos vibracionales.
- La acumulación de la energía en la coordenada de reacción (r_{CS}) es mayor si la localización inicial de la energía se realiza en el modo vibracional correspondiente a ésta, es decir, el modo CS. En cuanto a los otros dos modos, la transferencia de energía hacia el modo CS es mayor en una excitación localizada en el modo OC, aunque la diferencia es pequeña y disminuye a medida que la energía de excitación aumenta.
- La redistribución en cada modo es rápida, sobre todo para las excitaciones localizadas en los modos CS y OC, y no mayor a 50 fs para el modo θ .
- Cuando la excitación de la molécula implica más de un solo modo vibracional, la dinámica se hace más susceptible a las condiciones iniciales de excitación. Por

ejemplo, cuando la excitación involucra a un modo de enlace y al modo angular, la dinámica es diferente si la excitación en el modo de enlace representa un estimamiento o una compresión de dicho enlace.

- El análisis de la IVR es muy sensible a la exactitud de la superficie de energía potencial; en particular, los resultados obtenidos con una superficie modelo serán probablemente erróneos.

APENDICE

I. SUPERICIE DE ENERGÍA POTENCIAL

Tabla 4. Parámetros de la superficie de energía potencial

ijk	$F_{ijk} [\text{cm}^{-1}]$	ijk	$F_{ijk} [\text{cm}^{-1}]$
001	32849.58	011	-17553.99
200	50043.09	400	336.49
030	-64.84	111	18285.40
004	2553.25	022	-4905.39
112	-21854.86	130	-1416.44
301	-142.39	002	15623.64
110	9857.17	300	-2376.30
021	-8550.95	102	-4597.25
210	1985.36	013	-5546.12
103	-9178.03	121	948.74
220	-584.78	310	1694.77
101	-27625.23	020	72972.84
012	-3360.94	003	4971.79
201	-7181.44	120	-657.28
040	3505.21	031	-11098.50
211	5596.86	202	-983.04

$$r_{\text{CSe}}=1.5614 \text{ \AA}, r_{\text{OCe}}=1.1562 \text{ \AA}, \theta_e=180^\circ, \alpha_{\text{CS}}=1.95 \text{ \AA}^{-1} \text{ y } \alpha_{\text{OC}}=2.34 \text{ \AA}^{-1}$$

II. MCTDH

A continuación se hace una breve descripción del MCTDH, un desarrollo detallado se encuentra en la referencia 49.

La aproximación de este método se encuentra en la elección de la función de onda. Esta función se aproxima como una combinación lineal de productos de Hartree, donde cada producto de Hartree o configuración es un producto de funciones llamadas funciones SPF^v

^v Single-Particle Function

dependientes del tiempo y de sólo un grado de libertad espacial, así:

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) = \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t)$$

Las funciones SPF deben cumplir con las siguientes condiciones para lograr que la evolución de la función total este unívocamente definida, aquí $g^{(k)}$ se refiere a un operador hermítico cualquiera que solo actúa en la grado de libertad k.

$$\langle \varphi_j^{(k)}(0) | \varphi_l^{(k)}(t) \rangle = \delta_{jl}$$

$$\langle \varphi_j^{(k)}(t) | \dot{\varphi}_l^{(k)}(t) \rangle = -i \langle \varphi_j^{(k)}(t) | g^{(k)} | \varphi_l^{(k)}(t) \rangle$$

Con la forma de la función y estas dos restricciones es posible derivar las ecuaciones de trabajo del MCTDH que sustituyen a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, esto se hace a partir del principio variacional de Dirac-Frenkel definido como:

$$\langle \delta \Psi | H - i \partial_t | \Psi \rangle = 0$$

Donde $\delta \Psi$ se refiere en este caso a dos variaciones, la variación de la función total con respecto a los coeficientes de expansión y con respecto a las funciones SPF, resultando así en dos ecuaciones.

Antes de presentar las ecuaciones resultantes se introducen ciertas definiciones que simplifican su forma, éstas son:

$$\begin{aligned}\Psi_l^{(k)} &= \sum_{j_1} \dots \sum_{j_{k-1}} \sum_{j_{k+1}} \dots \sum_{j_f} A_{j_1 \dots j_{k-1} l j_{k+1} \dots j_f} \varphi_{j_1}^{(1)} \dots \varphi_{j_{k-1}}^{(k-1)} \varphi_{j_{k+1}}^{(k+1)} \dots \varphi_{j_f}^{(f)} \\ &= \sum_J^k A_{J_l^k} \varphi_{j_1}^{(1)} \dots \varphi_{j_{k-1}}^{(k-1)} \varphi_{j_{k+1}}^{(k+1)} \dots \varphi_{j_f}^{(f)}\end{aligned}$$

$$A_J = A_{j_1 \dots j_f}, \quad \Phi_J = \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{(k)}, \quad \rho_{jl}^{(k)} = \langle \Psi_j^{(k)} | \Psi_l^{(k)} \rangle = \sum_J^k A_{J_j^k}^* A_{J_l^k}$$

$$P^{(k)} = \sum_{j=1}^{n_k} \left| \varphi_j^{(k)} \right\rangle \left\langle \varphi_j^{(k)} \right|, \quad \langle H \rangle_{jl}^{(k)} = \langle \Psi_j^{(k)} | H | \Psi_l^{(k)} \rangle, \quad \varphi^{(k)} = \left(\varphi_1^{(k)}, \dots, \varphi_{n_k}^{(k)} \right)^T$$

De esta forma las ecuaciones a resolver son:

$$i\dot{A}_J = \sum_L \langle \Phi_J | H | \Phi_L \rangle A_L - \sum_{k=1}^f \sum_{l=1}^{n_k} g_{j_k l}^{(k)} A_{J_l^k}$$

$$i\dot{\varphi}^{(k)} = g^{(k)} \mathbf{1}_{n_k} \varphi^{(k)} + \left(1 - P^{(k)} \right) \left[\left(\rho^{(k)} \right)^{-1} \langle \mathbf{H} \rangle^{(k)} - g^{(k)} \mathbf{1}_{n_k} \right] \varphi^{(k)}$$

Referencias

- [1] Uzer, T. Phys. Rep. **1991**, 199, 73.
- [2] Mullin, A. S.; Schatz, G. C. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. **1997**, 678, 1.
- [3] Nesbitt, D. J.; Field, R. W. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 12735.
- [4] Gruebele, M.; Bigwood, B. Int. Rev. Phys. Chem. **1998**, 17, 91.
- [5] Crim, F. F. J. Phys. Chem. **1996**, 100, 12725.
- [6] Zewail, A. H. Phys. Today. **1980**, 33, 27.
- [7] Zare, R. N. Science. **1998**, 279, 1875.
- [8] Chen, T.; Vierheilig, A.; Waltner, P.; Heid, M.; Kiefer, W.; Materny, A. Chem. Phys. Lett. **2000**, 326, 375.
- [9] Morita, R.; Yamashita, M.; Suguro, A.; Shigekawa, H. Opt. Commun. **2001**, 197, 73.
- [10] Shapiro, M.; Brumer, P. Phys. Rep. **2006**, 425, 195.
- [11] Pascual, J. I.; Lorente, N.; Song, Z.; Conrad, H.; Rust, H.-P. Nature. **2003**, 423, 525.
- [12] Komeda, T. Prog. Surf. Sci. **2005**, 78, 41.
- [13] Utz, A. Curr. Opin. Solid. St. M. **2009**, 13, 4.
- [14] Carpenter, B. K. Annu. Rev. Phys. Chem. **2005**, 56, 57.
- [15] Thompson, D. L. Int. Rev. Phys. Chem. **1998**, 17, 547.
- [16] Davis, M. J.; Gray, S. K. J. Chem. Phys., **1986**, 84, 5389.
- [17] Guo, Y.; Shalashilin, D. V.; Krouse, J. A.; Thompson, D. L. J. Chem. Phys. **1999**, 110, 5514.
- [18] Leitner, D. M.; Gruebele, M. Mol. Phys. **2008**, 106, 433.
- [19] Theoretical Chemistry Group Heidelberg [<http://www.pci.uni-heidelberg.de/cms/mctdh.html>] **2011**.
- [20] Meyer, H-D.; Gatti, F.; Worth, A. Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. Alemania: 2009.
- [21] Proch, D.; Schroder, H. Chem. Phys. Lett. **1979**, 61, 426.

- [22] Simpson, T. B.; Bloembergen, N. *Opt. Commun.* **1981**, 37, 256.
- [23] Carter, D.; Brumer, P. J. *Chem. Phys.* **1982**, 77, 4208.
- [24] Hamilton, I.; Carter, D.; Brumer, P. J. *Phys. Chem.* **1982**, 86, 2124.
- [25] Davis, M. J.; Wagner, A. F. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **1984**, 263, 337.
- [26] Davis, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 110, 491.
- [27] Davis, M. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1016.
- [28] K. F. Milfield and R. E. Wyatt. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1457.
- [29] Davis, M.; Gibson, L.; Schatz, G. Ratner, M. J. *Chem. Phys.* **1987**, 86, 3263.
- [30] Martens, C. C.; Davis, M. J.; Ezra, G. S. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 142, 519.
- [31] Shchekinova, E; Chandre, C.; Lan, Y.; Uzer, T. J. *Chem. Phys.* **2004**, 121, 3471.
- [32] Gerbasi, D.; Sanz, A. S.; Christopher, P. S.; Shapiro, M.; Brumer, P. J. *Chem. Phys.* **2007**, 126, 124307.
- [33] Mora, A. C. *Dinámica de la Redistribución de Energía Vibracional Intramolecular en el Sulfuro de Carbonilo [Tesis de Maestría]*. Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de ciencias naturales y exactas. Departamento de química. 2009.
- [34] Paškauskas, R.; Chandre, C.; Uzer, T. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 083001.
- [35] Paškauskas, R.; Chandre, C.; Uzer, T. J. *Chem. Phys.* **2009**, 130, 164105.
- [36] May, V.; Kuhn, O. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH. Weinheim: **2004**.
- [37] Watson, J. K. G. *Mol. Phys.* **1993**, 79, 943.
- [38] Wei, H.; Carrington, T. Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 289.
- [39] Frederick, J. H.; Woywod, C. J. *Chem. Phys.* **1999**, 111, 7255.
- [40] Watson, J. K. G. *J. Mol. Spectrosc.* **2004**, 228, 645.
- [41] Meyer, H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, 53, 141.
- [42] Sutcliffe, B; Tennyson, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, 39, 183.
- [43] Makarewicz, J.; Skalozub, A. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 306, 352.

- [44] Pesonen, J. J. Chem. Phys. **2001**, *114*, 10598.
- [45] Beck, M.H.; Meyer, H.-D. J. Chem. Phys. **2001**, *114*, 2036.
- [46] Czakó, G.; Szalay, V.; Császár, A. G.; Furtenbacher, T. J. Chem. Phys. **2005**, *122*, 024101.
- [47] Xie, D.; Lu, Y.; Xu, D.; Yan, G. Chem. Phys. **2001**, *270*, 415.
- [48] Meyer, H-D.; Gatti, F.; Worth, A. Op. Cit. **2009**.
- [49] Beck, M.; Jackle, A.; Worth, G.; Meyer, H. Elsevier Preprint. **1999**.
- [50] Light, J. C.; Carrington, T. Jr. Adv. Chem. Phys. **2003**.
- [51] Beck, M. Op. Cit. **1999**.
- [52] Tannor, D. J. Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective. University Science Books. U.S.A.: 2007. 81 p.
- [53] Davis, M. J. Op. Cit. **1985**.
- [54] Mora, A. C. Op. Cit. **2009**.
- [55] Carter, D.; Brumer, P. Op. Cit. **1982**.
- [56] Gerbasi, D.; Sanz, A. S.; Christopher, P. S.; Shapiro, M.; Brumer, P. Op. Cit. **2007**.