

CÁLCULO DEL ESPECTRO ROVIBRACIONAL Y ESTUDIO DE LA DINÁMICA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA EN SISTEMAS TRIATÓMICOS

Autoría principal: Maykel Márquez Mijares¹

Otros Autores: Ricardo Pérez de Tudela, Tomás González Lezana y Octavio Roncero Villa

Colaboradores: Jesús Rubayo Soneira, Salvador Miret Artés, Gerardo Delgado Barrio, Pablo Villarreal Herrán, Isabella Baccarelli y Franco A. Gianturco

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC). Ave. Salvador Allende, esquina Luaces, Quinta de los Molinos. Plaza de la Revolución, La Habana 10600, AP 6163. Teléfono: 878-9858

Otra entidad participante: Instituto de Física Fundamental (IFF – CSIC), Madrid, España

¹ Autor de Correspondencia. Correo electrónico: mmarquez@instec.cu

Maykel Márquez Mijares (55%). (Profesor, Asistente). Elaboró el gran parte del total de los programas correspondientes al cálculo del espectro rovibracional de sistema triatómicos, especialmente el que emplea el método DGF, además de una parte de los referentes al estudio dinámico de la energía en función de la temperatura. Realizó una importante revisión bibliográfica y participó en la discusión de resultados, así como en la escritura de los seis artículos y es el autor de la Tesis de Doctorado referente al mismo. Presentó resultados parciales del trabajo en varios congresos nacionales e internacionales. Sus aportes fundamentales están el cálculo del espectro rovibracional en sistemas triatómicos como el Ar_3 , Ne_3 y H_3^+ , de forma especial el trímero de argón donde se logra obtener el mismo para grandes valores del momento angular total ($J \sim 80$). Por otra parte, ayuda en la obtención de una serie de reglas que permiten asignar la simetría de la función de onda en una metodología que no lo hace a priori (como los que emplean coordenadas de pares). Además, hace una modificación total de la metodología DGF que permite obtener el espectro rovibracional según la simetría del sistema estudiado. Logra realizar el estudio dinámico totalmente cuántico de la evolución térmica de la energía empleando el método DGF para el Ar_3 .

Ricardo Pérez de Tudela (20%) (Investigador). Elaboró parte de los programas correspondientes al estudio de la evolución térmica de la energía y otras propiedades geométricas del trímero de argón, especialmente implementó el método “Path Integral Montecarlo” (PIMC). Realizó una importante revisión bibliográfica y participó en la discusión de resultados, así como en la escritura de

cinco de los artículos. Presento resultados parciales del trabajo en varios congresos internacionales. Por otra parte empleo del método PIMC para el estudio en sistemas moleculares de tres partículas como límite de pequeños clusters moleculares.

Tomás González Lezana (15%) (Investigador, Titular). Dirigió el diseño del trabajo y orientó la modificación de algunos programas existentes. Tuvo una participación importante en la discusión de los resultados introducidos, así como en la escritura de los seis artículos, además de ser el director principal de la Tesis Doctoral mencionada anteriormente. Tuvo a su cargo el trabajo de dirección del equipo de trabajo y presentó resultados parciales del trabajo en varios congresos internacionales. Fue el principal precursor de la obtención de una serie de reglas que permiten asignar simetría a las funciones de onda en una metodología que a priori no lo hace, además de la obtención de la expresión para el estudio dinámico en función de la temperatura empleando el método DGF.

Octavio Roncero Villa (10%) (Profesor, Titular). Elaboró parte de los programas correspondientes al cálculo del espectro rovibracional, especialmente la implementación del método exacto basado en coordenadas hiperesfericas (HC). Realizó una importante revisión bibliográfica y participó en la discusión de resultados, así como en la escritura de los seis artículos. Obtuvo el espectro rovibracional para el Ar_3 , Ne_3 y H_3^+ empleando el método exacto HC. Participó también en la creación de un modelo simple que permitía describir las semejanzas del resultado entre el DGF y el PIMC para describir la evolución de la energía en función de la temperatura en el trímero de Argón.

RESUMEN

Esta propuesta dirige su atención al estudio energético de sistemas triatómicos. Especial atención se le da al cálculo del espectro rovibracional de estas moléculas de geometría simple y logra abordar un estudio completo de la dinámica energética en función de la temperatura para una de ellas (Ar_3).

Antecedentes: El estudio de las propiedades de sistemas moleculares pequeños ha motivado un sinnúmero de investigaciones en los últimos años como base al entendimiento de complejos más grandes.

Problema científico a resolver: Obtención del espectro rovibracional completo de sistemas triatómicos para grandes valores del momento angular total (J) con un costo computacional bajo. Existencia de pocos estudios de las propiedades de sistemas triatómicos en función de la temperatura.

Objetivos del trabajo: Generalizar la metodología DGF, que había demostrado su fiabilidad en el cálculo del espectro vibracional, y obtener espectros rovibracionales de sistemas triatómicos (Ar_3 , Ne_3 , H_3^+) para grandes valores de J . Generalizar la metodología DGF para obtener funciones de onda simetrizadas

acorde al sistema molecular a estudiar. Estudiar las propiedades, especialmente la energía, en función de la temperatura para el Ar₃.

Resultados: Se obtiene el espectro rovibracional para el Ar₃, Ne₃ y H₃⁺ empleando el método DGF, sin arrojar grandes diferencias en la comparación con una metodología exacta (HC). En el caso del Ar₃ se obtienen resultados con $J > 60$, siendo la relación de tiempo de cálculo de aproximadamente ($t_{\text{DGF}}/t_{\text{HC}}$) 1/8 para cada valor de J . Se logra hacer una identificación total de las funciones de onda simetrizadas permitiendo diferenciar aquellos estados que sean o no aceptados físicamente. Se realiza un estudio de la evolución térmica de la energía con los resultados del método DGF y se comparan detalladamente con un método empleado para tal, el PIMC. Los resultados son evidenciados con un total de seis (6) artículos científicos publicados en las siguientes revistas (Chemical Physics Letters [2008], Few Body System [2009], The Journal of Chemical Physics [2009, 2010], Revista Cubana de Física [2009], International Journal of Quantum Chemistry [2011]) y una (1) Tesis de Doctorado Presentada en la Universidad Autónoma de Madrid [junio del 2012].

Conclusiones: El método DGF generalizado logra obtener un espectro rovibracional bastante fiable y con un costo computacional más aceptable que el del método HC. El estudio de la evolución térmica de la energía en trímeros aporta una serie de conclusiones importantes para el trabajo con estos, por ejemplo la pérdida de la concepción de transición entre las fases sólido – gas la cual debe verse como un proceso de ruptura atómica del sistema en 2 o 3 componentes, a una temperatura dada.

COMUNICACIÓN CORTA

Desde el descubrimiento de los espectros atómicos y moleculares la comunidad científica se ha interesado por la determinación de estos para todas las sustancias conocidas. Las mejoras experimentales, además de los avances tecnológicos en todos los campos de la ciencia, han permitido obtener espectros más completos y detallados. Lograr explicar estos resultados experimentales, desde un marco teórico, ha sido el contenido de varias investigaciones en las últimas décadas. Alcanzar tal propósito requiere, no solo de cierta precisión en los resultados sino, de la obtención de un espectro rovibracional suficientemente amplio.

Variadas son las aproximaciones que pretenden simplificar el cálculo numérico, de por sí engorroso y largo para procedimientos exactos. Separar el Hamiltoniano total en su parte vibracional y rotacional es una de las aproximaciones más empleadas, donde las autofunciones del cálculo puramente vibracional, $|v\rangle$, junto a las funciones de base rotacionales, $|J \Omega M\rangle$, servirían para determinar su espectro rovibracional [1,3]. Una metodología que ha mostrado buenos resultados para el cálculo vibracional de sistemas triatómicos, basada en el uso de Funciones Gaussianas Distribuidas (DGF, por sus siglas en inglés) para describir las interacciones entre los componentes del sistema, la hemos empleado como base

para el cálculo. La misma asume un Hamiltoniano vibracional escrito en coordenadas de pares, ($\mathbf{R} \equiv \{R_i, R_j, R_k\}$), las cuales identifican el centro de las Gaussianas en la función de probabilidad del sistema para una configuración triangular determinada. Este método nunca había sido empleado, hasta la fecha, para determinar el espectro rovibracional; meramente se había realizado el cálculo de las constantes rotacionales de algunos sistemas y durante la búsqueda de estados excitados rotacionales en el He₃, el cálculo quedó como una diagonalización para dos estados vibracionales y las funciones rotacionales bases determinadas por $J=1$ y $\Omega=0$.

El Hamiltoniano rotacional asume la aproximación de rotor rígido, siendo su forma más general la de un rotor rígido asimétrico [1,3]. Las constantes rotacionales involucradas son obtenidas en un sistema de ejes que garantiza la separación óptima del movimiento vibracional y rotacional (sistema que cumple las condiciones de Eckart) [3].

El método DGF propone que las funciones de onda vibracionales sean construidas según un desarrollo en las permutaciones espacial de una función de tres Gaussianas ($G_{lmn}^{123}(\mathbf{R}) = \phi_l(R_1) \phi_m(R_2) \phi_n(R_3)$), que se distribuyen con centros equiespaciados (en las coordenadas R_1, R_2, R_3) para diferentes configuraciones del sistema. Los superíndices 1, 2, 3 identifican la asociación de cada función Gaussiana (l, m, n) con una de las coordenadas de enlace R_1, R_2, R_3 . Por otra parte, para realizar el cálculo de energía total, se construye la función de onda rovibracional [1,3,7] como una combinación de las funciones vibracionales y las funciones rotacionales estándar.

Los elementos de matriz del Hamiltoniano total se expresan, bajo la funciones de base rovibracionales, según

$\langle k | H_{tot} | k' \rangle = E_v \delta_{vv'} + \langle k | H_{v-rot} | k' \rangle$, donde la parte rotacional se desarrolla en las bases originales como,

$$\begin{aligned} \langle k | H_{v-rot} | k' \rangle &= \sum_{\substack{lmn \\ (lmn)'}} a_{lmn}^{(v)} a_{(lmn)'}^{(v')} \langle \phi_{lmn}; \Omega | H_{v-rot}^M | \phi_{(lmn)'}; \Omega' \rangle \\ &\approx \sum_{\substack{lmn \\ (lmn)'}} a_{lmn}^{(v)} a_{(lmn)'}^{(v')} \langle \Omega | H_{v-rot}^M(\mathbf{R}^l) | \Omega' \rangle s_{ll'} s_{mm'} s_{nn'} \end{aligned}$$

donde, con el objetivo de hacer más rápido el cálculo de las integrales triples existentes, se introdujo la aproximación de realizar el cálculo de H_{v-rot} en el centro de la Gaussiana (R_i^l) [1,2,3,7] que se obtiene de la multiplicación de dos funciones Gaussianas de base con la misma coordenada ($\phi_p(R_i), \phi_{p'}(R_i)$).

El método DGF en forma general, y como otros métodos aproximados, para el cálculo rovibracional no asume las simetrías del sistema en estudio (*¡Aún!*). Determinar cuales de los resultados obtenidos es o no aceptable físicamente, es necesario para posteriormente estudiar las transiciones que existen entre los diferentes estados o niveles energéticos del sistema. Tras comparar con

resultados determinados por una metodología exacta, basada en el uso de coordenadas hiperesféricas (HC) y que si asume de inicio la simetría del sistema, pudimos obtener una regla que permite otorgar a cada estado rovibracional la simetría adecuada, previa asignación del número cuántico “momento angular vibracional” (l) para $J=0$ [1,7]. Los resultados, para el Ar_3 a ($J=20$) [2,3,7], fueron comparados (figura 1) entre el método HC y el DGF mostrando una mínima diferencia entre ellos.

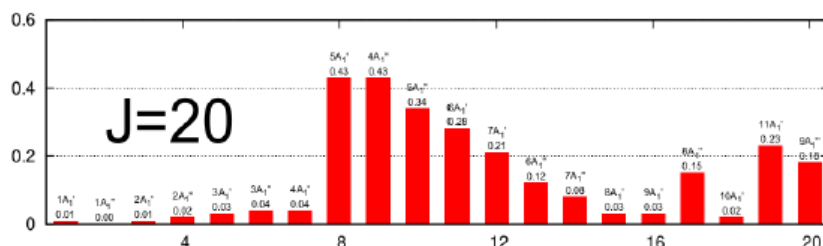


Figura 1. Diferencia para los estados ligados físicamente aceptables entre el método DGF y HC.

Las permutaciones espaciales aplicadas originalmente en el método DGF para el cálculo vibracional pueden ser sustituidas eficientemente por operaciones de simetría y así calcular un espectro vibracional que responda a las simetrías del sistema [7]. Esto facilita el cálculo, al tener más determinado y espaciado (en ancho energético) cada estado del sistema y así obtener un resultado más fiable de los números cuánticos asignados. Las funciones de base vibracionales dependen ahora del operador de simetría O de la siguiente forma donde en el caso de tres partículas idénticas el grupo de simetría característico es el C_{3v} , para dos partículas idénticas es C_{2v} y para todas las partículas distintas no presenta simetría característica.

$$\phi_{lmn} = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{i=1}^6 O[G_{lmn}^{123}(R)]$$

Con esta nueva formulación del método DGF, nombrada como symDGF [7], se determinó el espectro rovibracional para Ne_3 y el H_3^+ [7] sistemas con propiedades apreciablemente diferentes en relación al Ar_3 (ambos dos más livianos; con estados energéticos más mezclados y energías de interacción más grandes, respectivamente). Según comprobaciones realizadas, con esta nueva variación, además de poder obtener el espectro en niveles vibracionales de simetría determinada, se lograba un cálculo numérico más rápido y confiable, incluso para estados menos ligados, y por lo tanto una optimización en el propio método DGF.

Como el mundo en general no se encuentra a temperaturas de 0 K y existe un gran interés en el estudio de la evolución de los agregados moleculares en función de la temperatura, nos vimos con la posibilidad de realizar tal investigación en un caso límite (sistema de tres partículas) [4,5,6]. Considerando un promedio

energético según la distribución de Boltzmann, a partir de la cual se irían poblando los diferentes niveles energéticos rovibracionales en función de la temperatura, nos permitía hacer un estudio de esta índole y comparar con un método creado para este propósito, el PIMC (del inglés Path Integral Monte Carlo).

$$\langle E_3(T) \rangle = \frac{\sum_{J=0}^{J_{\max}} \sum_k (2J+1) E_k^J e^{-\beta E_k^J}}{\sum_{J=0}^{J_{\max}} \sum_k (2J+1) e^{-\beta E_k^J}}$$

donde k indica los estados rovibracionales asociados a las representaciones irreducibles físicamente aceptables para cada valor de J y $\beta=1/k_B T$, siendo k_B la constantes de Boltzmann. Para garantizar una convergencia de los resultados se necesitaba realizar el cálculo DGF hasta un valor del momento angular total superior a 60 ($J_{\max}>60$). A pesar de que los resultados a temperaturas más bajas ($T \lesssim 25K$) eran muy alentadores [4], se encontraba que a temperaturas superiores se diferenciaban apreciablemente los resultados del DGF y el PIMC (ver figura 2) [5,6] y sobre todo en la dependencia del radio de confinamiento de la muestra. Tras una serie de simulaciones con modelos simplificados del problema [6] se determinó que el método DGF se encontraba limitado al no haber llegado a describir estados energéticos próximos a la disociación del sistema. También es demostrado que una descripción real de toda la evolución energética en función de la variación de la temperatura se alcanza si se considera el espacio energético donde el sistema se comporta en el continuo [6], o sea, un sistema de partículas no interactuantes a una temperatura dada y contenido en una caja de determinadas dimensiones rígidas. Por otra parte, en esta investigación, a la temperatura indicada donde la evolución energética resulta más rápida, se asume el cambio de concepción de una transición de fase sólido – gas a una ruptura del sistema en 2 o 3 componentes para sistemas moleculares pequeños [5,6].

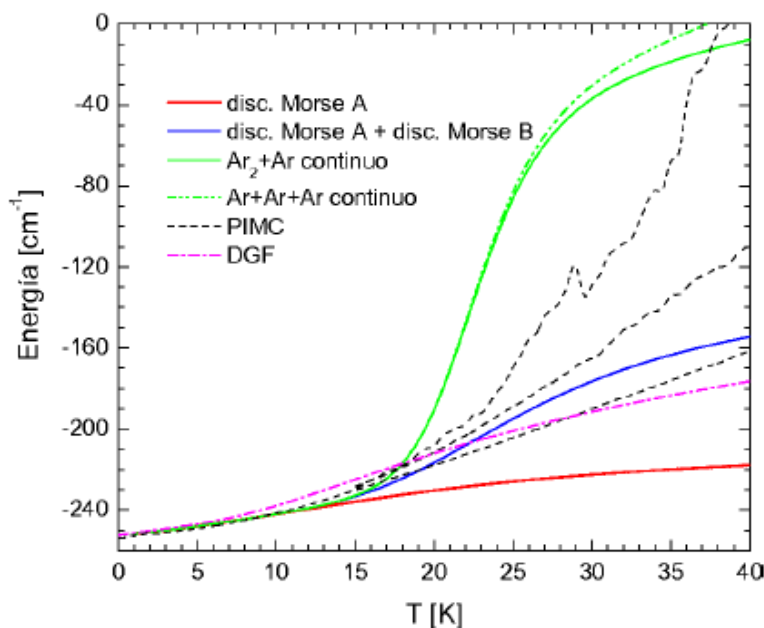


Figura 2. Comparación entre el método DGF y PIMC.

El método DGF, como procedimiento aproximado, demuestra su fiabilidad durante todos los artículos publicados durante esta investigación (6 artículos) y la propia Tesis de Doctorado a la que dio origen. Sin embargo, podríamos pensar en la posibilidad de desarrollar todos los cálculos con el método exacto nombrado HC. En realidad sería posible hacerlo, pero debemos tener presente que la comparación realizada, entre el método HC y DGF, para el valor más alto del momento angular total mostrado en los artículos, ($J=20$) la relación de tiempo de cálculo es de casi 8 veces mayor el tiempo del cálculo del método exacto ($t_{\text{DGF}}/t_{\text{HC}} \sim 1/8$). Evidentemente, el estudio llevado a cabo posteriormente para la evolución de la energía en función de la temperatura no hubiese sido factible para el método HC. En el futuro, completar los cálculos para los otros sistemas estudiados además del Ar_3 (He_3 y H_3^+) forman parte de una mejor implementación y acabado teórico del método DGF y así completar la comparación entre el método DGF y PIMC en todo el rango de temperaturas.

Referencias bibliográficas

- [1] M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio y P. Villarreal. *Chemical Physics Letter*, 460 (2008) 417.
- [2] M. Márquez-Mijares, R. Pérez de Tudela, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, I. Baccarelli, F. A. Gianturco y J. Rubayo-Soneira. *The Journal of Chemical Physics*, 130 (2009) 154301.

- [3] M. Márquez-Mijares, J. Rubayo-Soneira, R. Pérez de Tudela, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio y P. Villarreal. *Revista Cubana de Física*, 26.2A (2009) 127.
- [4] R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio y P. Villarreal. *Few-Body Systems*, 45 (2009) 237.
- [5] R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio y P. Villarreal. *The Journal of Chemical Physics*, 132 (2010) 244303.
- [6] R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio y P. Villarreal. *International Journal of Quantum Chemistry*, 111 (2011) 472.
- [7] Maykel Márquez Mijares. “*Estudio del espectro vibro-rotacional y dinámica de complejos triatómicos*”, Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid, España (2012).