



SECCIÓN CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Artículo original de investigación

Predisociación vibracional de complejos de van der Waals empleando los métodos de trayectorias cuasiclásicas y con saltos entre superficies

Maykel Márquez-Mijares ^{1,2*} <https://orcid.org/0000-0003-2503-2802>

Ernesto García-Alfonso ³ <https://orcid.org/0000-0001-6936-4230>

Loidel Puentes-Milián ¹ <https://orcid.org/0009-0009-4226-4198>

Jesús Rubayo-Soneira ^{1,2} <https://orcid.org/0000-0001-6093-9181>

¹ Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

² Academia de Ciencias de Cuba. La Habana, Cuba

³ Laboratoire Collisions-Agrégats-Réactivité, Instituto de Investigación sobre Sistemas Atómicos y Complejos Moleculares, Universidad de Toulouse 3 Paul Sabatier y CNRS. Toulouse, Francia

* Autor para la correspondencia: mmarquez@instec.cu

RESUMEN

Introducción: La predisociación vibracional de complejos de van der Waals ha sido objeto de estudio mediante una amplia gama de métodos teóricos y experimentales. A pesar de eso aún se tiene interés práctico en ellos, siendo base para el entendimiento de la dinámica de disociación de complejos a bajas temperaturas, dada su presencia en altas capas de la atmósfera y en nubes interestelares. **Objetivos:** Estudiar 4 sistemas de van der Waals (NeBr₂, ArBr₂, NeI₂ y NeI₂Br), de naturalezas variables en masa, interacciones y simetría de sus componentes, así como la ampliación del rango de excitaciones vibracionales iniciales en comparación con estudios previos. **Métodos:** Se emplearon a la par el método de trayectorias cuasiclásicas y el método de trayectorias con saltos entre superficie con reducción de saltos. Ambos métodos se basan en solucionar las ecuaciones de Hamilton para el sistema en estudio. El primero de ellos lo hace bajo una única superficie de energía potencial, mientras el otro permite el movimiento individual en una de varias superficies vibracionales cruzadas entre las que pudiera condicionalmente saltar. Fue incorporado también el mecanismo cinético, el cual aportó una comprensión mayor de la evolución de la disociación del complejo. **Resultados:** Para cada uno de los sistemas fueron calculados los tiempos de vida media, las distribuciones de energía vibracional, rotacional y momento angular máximo del diátomo del sistema, así como los canales de salida. **Conclusiones:** Todos los resultados muestran buen acuerdo con los datos experimentales y otros cálculos teóricos.

Palabras clave: predisociación vibracional; complejos de van der Waals; trayectorias cuasiclásicas; trayectorias con salto entre superficies

Editor

Lisset González Navarro
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

Traductor

Darwin A. Arduengo García
Academia de Ciencias de
Cuba. La Habana, Cuba

Vibrational predissociation of van der Waals complex using the quasiclassical trajectories and with jumps between the surfaces

ABSTRACT

Introduction: The vibrational predissociation of van der Waals complexes has been studied using a wide range of theoretical and experimental methods. Despite this, there remains practical interest in them, as they form the basis for understanding the dissociation dynamics of complexes at low temperatures, given their presence in the upper layers of the atmosphere and in interstellar clouds. **Objectives:** To study four van der Waals systems (NeBr₂, ArBr₂, NeI₂, and NeIBr), featuring variations in mass, interactions, and symmetry of their components, along with an expanded range of initial vibrational excitations compared to previous studies. **Methods:** Two methods were employed in parallel: the quasi-classical trajectory method and the trajectory surface hopping with fewest switches method. Both methods are based on solving Hamilton's equations for the system under study. The former operates under a single potential energy surface, while the latter allows individual motion on one of several coupled vibrational surfaces, enabling hops between them under specific conditions. The kinetic mechanism was also incorporated, providing deeper insight into the evolution of complex dissociation. **Results:** For each system were calculated half-life time, vibrational and rotational energy distributions, maximum angular momentum of the diatomic fragment and the exit channels. **Conclusions:** All results show strong agreement with experimental data and other theoretical calculations.

Keywords: Vibrational predissociation; van der Waals complexes; quasiclassical trajectory; trajectory surface hopping-fewest switches

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades de los sistemas moleculares, así como la dinámica de diferentes procesos químicos o físicos en que participan estos, resulta un objetivo principal dentro de la física-química, tanto en el campo experimental como teórico. Un aspecto de potencial interés ha sido el entendimiento de los procesos de transferencia energética intra e intermolecular que termina conduciendo a la disociación de las moléculas excitadas. Los métodos experimentales de espectroscopía resuelta en el tiempo y de bombeo-sondeo han sido especialmente útiles para proporcionar información suficiente como comprobación de los métodos teóricos y estos últimos a su vez enriquecen de forma minuciosa el entendimiento del proceso de disociación.

Dentro de los sistemas moleculares resultan de interés los complejos de van der Waals (vdW), donde una de las interacciones presentes es considerablemente débil.^(1,2) La debilidad de las interacciones vdW en estos sistemas conduce a que los constituyentes mantienen una integridad química tras formarse el complejo, permitiendo posteriormente que los mecanismos de transferencia energética puedan ser identifica-

dos y estudiados con mayor facilidad, prácticamente estado a estado. Por otro lado, las moléculas de vdW presentan una dinámica de disociación próxima a la línea fronteriza donde los métodos cuasiclásicos y cuánticos son comparativamente similares.⁽³⁾ En este sentido, diferentes métodos teóricos han sido empleados para el estudio de la predissociación vibracional de una amplia variedad de complejos de vdW formados por al menos 3 átomos.^(4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17) En estos estudios ha sido amplio el rango de interacciones y masas de sus constituyentes, así como las excitaciones vibracionales de los estados iniciales. Esto ha permitido, asimismo, el desarrollo y comprobación de nuevas metodologías, a la par que se amplían los conocimientos de las dinámicas de los sistemas en estudio.

Como objetivo principal de este trabajo se planteó ampliar el estudio de la dinámica de predissociación vibracional de los sistemas de vdW NeBr₂ ($v = 16, 17, \dots, 19$), ArBr₂ ($v = 16, 17, \dots, 25$), NeI₂ ($v = 13, 14, \dots, 23$) y NeIBr ($v = 12, 13, \dots, 19$); empleando 2 métodos diferentes: el método de trayectorias cuasiclásicas (QCT, del inglés) y el método de trayectorias con saltos entre superficie con algoritmo para la reducción de saltos (TSH-FS, del inglés).^(18,19,20,21) Aunque estos sistemas han sido estudia-

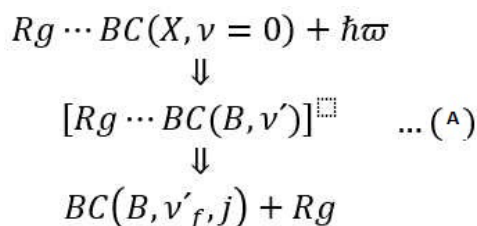
dos en el pasado, los resultados existentes dejaban algunas interrogantes en cuanto a observables medibles de los estados finales, como las distribuciones rotacionales, o formas en las que ocurre cada proceso de predisociación. ^(22,23,24,25,26,27,28) Además, permitió extender el estudio para otros estados vibracionales de excitación inicial que aún no habían sido analizados. Los resultados obtenidos fueron comparados con estudios teóricos y experimentales previos, con los cuales se alcanza buena concordancia.

MÉTODOS

Predisociación vibracional

El proceso de predisociación vibracional puede resumirse según la siguiente ecuación (A)

donde un sistema formado por un gas noble, Rg, enlaza débilmente con un diátomo, BC, de interacción fuerte, en-



contrándose en estado básico X, adsorbe un fotón o cuanto de energía. El sistema alcanza un estado excitado en un nivel vibracional del diátomo v' y pasado un tiempo, τ , este se disocia. Esto ocurre después que el sistema pasa por diferentes procesos internos de redistribución energética, donde finalmente los componentes se alejan con una determinada energía traslacional, el diátomo mantiene su estado electrónico excitado bajo una disminución de su energía vibracional, dada por $v'_f - v'_i = \Delta v = -1, -2, -3, \dots$, y cierta energía rotacional, dada por j .

Sistema de coordenadas y potenciales de interacción

Para el estudio de la predisociación vibracional de sistemas de van der Waals pudieran emplearse diferentes sistemas coordinados. Uno de los más empleados resulta el sistema de coordenadas de Jacobi. En este sistema coordinado el diátomo (con interacción más fuerte dentro del complejo) se relaciona con la coordenada r , mientras el átomo de gas

noble (de enlace débil y que por ende terminará disociándose) se relaciona con la coordenada R (dada entre este y el centro de masa del diátomo) y con el ángulo θ entre los vectores unitarios de $\hat{r}$ y $\hat{R}$. El potencial de interacción para estos sistemas resulta de una interacción fuerte entre el diátomo y uno débil entre el gas noble y el diátomo, teniendo la siguiente formulación: (1)

quedando de esta forma relacionado a partir de las coordenadas de enlace de cada uno de los componentes. Las interacciones interatómicas fueron asumidas como potenciales de Morse, los cuales han demostrado que para estos estudios resultan suficientes y arrojan buenos resultados en comparación con el experimento, teniendo la forma (2):

donde D_{ij} caracteriza el fondo del pozo de potencial, α_{ij} es un parámetro y $\bar{q}_{ij}$ es la posición de equilibrio en el potencial de Morse. Solo para uno de los componentes de los sistemas estudiados, la interacción IBr (A), fue empleado un potencial modificado de Morse con coeficientes de Dunham, mucho más cercano a los resultados experimentales (3):

Los valores de los coeficientes para las curvas de energía de potencial empleadas fueron extraídos de Ref. [25], para las interacciones Br-Br(X), Br-Br(B), Ne-Br, Ref. [26], para la interacción Ar-Br, Ref. [27], para las interacciones I-I(X), I-I(B), Ne-I, y Ref. [28], para la interacción I-Br (A).

El método de las trayectorias cuasiclásicas

El método de trayectorias cuasiclásicas (QCT, del inglés), es uno de los enfoques más populares para estudiar la dinámica molecular de sistemas de vdW. ⁽⁶⁾ El mismo se basa en propagar cada una de múltiples condiciones iniciales en que se encuentra un sistema, previamente generadas a partir de distribuciones de probabilidad cuánticas, empleando para ello la solución de las ecuaciones de Hamilton clásicas. Este proceso se realiza hasta alcanzar una distancia entre los componentes del sistema donde se considera su disociación o se arribe a un tiempo máximo de simulación donde el sistema se asume como no disociado para tiempos infinitos. Finalmente son promediados todos los observables posibles con el total del ensemble. Este procedimiento presenta costos computacionales sustancialmente menores en comparación con los métodos cuánticos exactos y el enfoque cuasiclásico permite la construcción de modelos

$$V_{RgBC}(r, R, \theta) = V_{BC}(r) + V_{Rg,BC}^{vdW}(r, R, \theta) V_{BC}(r) + V_{RgB}(R_1) + V_{RgC}(R_2) \dots (1)$$

$$V_{ij}(q) = D_{ij} \left[e^{-2\alpha_{ij}(q-\bar{q}_{ij})} - 2e^{-\alpha_{ij}(q-\bar{q}_{ij})} \right] \dots (2)$$

$$V_{ij}(q) = D_{ij} \left\{ 1 - \left[1 + \sum_{i=1}^6 \beta_i (q - \bar{q}_{ij})^i e^{-\alpha_{ij}(q-\bar{q}_{ij})} \right] \right\} \dots (3)$$

intuitivos para procesos moleculares y, en algunos casos, se puede incluir una dimensionalidad completa del sistema.

El Hamiltoniano clásico

Dada la consideración de baja temperatura en que se encontraran los sistemas estudiados, una buena aproximación consiste en asumir que el momento angular total es nulo, $J = 0$. Esta consideración se ha usado en el pasado arrojando resultados correctos y consistentes con la propia aproximación. El Hamiltoniano clásico, para $J = j + l = 0$ y en coordenadas de Jacobi, para un sistema de 3 cuerpos, se expresa de la siguiente forma (4):

donde H_{BC} es el Hamiltoniano que caracteriza el movimiento vibrorotacional del diátomo, dado por (5):

Siendo μ_{BC} y μ_{RgBC} y las masas reducidas del diátomo y el sistema triatómico, mientras p_r , p_R y p_θ son los momentos correspondientes para las coordenadas r , R y θ , respectivamente.

Condiciones iniciales

Las condiciones iniciales son obtenidas aleatoriamente a partir de alguna distribución que relacione las coordenadas y el momentum correspondiente. Una distribución bastante empleada es la propia distribución cuántica considerando las

funciones de onda como solución de la ecuación de Schrödinger estacionaria para un estado de equilibrio.

La coordenada del diátomo, r , estará dada por la función de onda vibracional, $|v\rangle = \psi_v(r)$, solución de la ecuación vibracional del sistema(6):

donde para un estado vibracional determinado, con energía $E_{BC}^{B,v}$, después de considerar una coordenada r la cantidad de movimiento se obtiene como (7):

siendo el signo positivo o negativo igualmente probable y designado también de forma aleatoria.

Para la coordenada de disociación queda, por tanto (8):

donde el potencial de interacción promediado para un estado próximo al equilibrio de la coordenada angular, $\bar{\theta}$, puede darse como (9):

Similar a como se aplicó para la coordenada del diátomo se puede determinar la coordenada del enlace de vdW, R , de forma aleatoria y para diferentes excitaciones siguiendo la función de onda $|\phi^v\rangle$. Para el momentum se tendrá (10):

donde la energía total del sistema estará dada por E^B

Propagación de las trayectorias

Posteriormente a la selección de las condiciones iniciales, el sistema evolucionará siguiendo las ecuaciones clásicas de Hamilton (11,12):

$$H^{J=0}(r, R, \theta) = H_{BC} + \frac{1}{2\mu_{RgBC}} \left(p_R^2 + \frac{p_\theta^2}{R^2} \right) + V_{Rg,BC}^{vdW}(r, R, \theta), \quad (4)$$

$$H_{BC} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} \right) + V_{BC}(r), \quad (5)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{BC}^B(r) - E_{BC}^{B,v} \right] |v\rangle = 0, \quad (6)$$

$$p_r = \pm \sqrt{2\mu_{BC} [E_{BC}^{B,v} - V_{BC}^B(r)]}, \quad (7)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mu_{RgBC}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{vv,T}^{vdW}(R) - (E^B - E_{BC}^{B,v}) \right] |\phi^v\rangle = 0, \quad (8)$$

$$V_{vv,T}^{vdW}(R) = V_{vv}^{vdW}(R, \bar{\theta}) = \langle v | V_{Rg,BC}^{vdW}(r, R, \theta) | v \rangle \big|_{\theta=\bar{\theta}}. \quad (9)$$

$$p_R = \pm \sqrt{2\mu_{RgBC} [E^B - E_{BC}^{B,v} - V_{vv,T}^{vdW}(R)]}, \quad (10)$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H^{J=0}}{\partial p_i}, \quad (11)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H^{J=0}}{\partial q_i}, \quad (12)$$

donde $q_i \equiv \{r, R, \theta\}$, $p_i \equiv \{p_r, p_R, p_\theta\}$ y el Hamiltoniano del sistema está dado por las ecuaciones (4) y (5).

El método de trayectorias con saltos entre superficies

El método de trayectorias con saltos entre superficies (TSH, del inglés), con base el método propuesto por Tully, incorpora un algoritmo para la reducción de saltos (TSH-FS, del inglés) que asemeja mejor a los procesos reales.^(29,30) En este, un sistema que posee "cruzamiento" de varias superficies de energía potencial evoluciona clásicamente por una de ellas y, bajo ciertas condiciones, se permite que el sistema "salte" a otra, donde continuará evolucionando clásicamente. Este método ha demostrado su validez y eficiencia para una variedad de problemas de dinámica molecular.^(31,32) En nuestro estudio el movimiento clásico se establece sobre superficies de energía resultantes del promedio del potencial total para cada estado vibracional excitado del diátomo, a la par es evaluada la posibilidad de salto entre las diferentes superficies vibracionales, a diferencia del método original que asume múltiples superficies para diferentes estados electrónicos.

Considerando nuevamente momento angular total nulo, el Hamiltoniano estará dado por(13):

$$H^{J=0} = H_q(r) + H_{cl}(R, \theta) + H_{cpl}(r, R, \theta), \dots (13)$$

donde el Hamiltoniano cuántico:

$$H_q(r) = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{BC}^R(r), \quad (14)$$

describirá el movimiento vibracional del diátomo. El Hamiltoniano clásico:

$$H_{cl}(R, \theta) = \frac{1}{2\mu_{RgBC}} \left(p_R^2 + \frac{p_\theta^2}{R^2} \right), \quad (15)$$

describirá el grado de libertad relacionado con el movimiento intermolecular. Mientras el acoplamiento entre los grados de libertad clásico y cuántico estará dado por la expresión:

$$H_{cpl}(r, R, \theta) = \frac{p_\theta^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{r^2} + V_{Rg,BC}^{vdW}(r, R, \theta). \quad (16)$$

$$H_{v'v}^{J=0} = \left[E_{BC}^{B,v} + \frac{1}{2\mu_{RgBC}} \left(p_R^2 + \frac{p_\theta^2}{R^2} \right) \right] \delta_{v'v} + \frac{p_\theta^2}{2\mu_{BC}} \left\langle v' \left| \frac{1}{r^2} \right| v \right\rangle + \langle v' | V_{Rg,BC}^{vdW}(r, R, \theta) | v \rangle, \quad (17)$$

$$H_{cl,v}^{J=0} = E_{BC}^{B,v} + \frac{1}{2\mu_{RgBC}} \left(p_R^2 + \frac{p_\theta^2}{R^2} \right) + \frac{p_\theta^2}{2\mu_{BC}} \left\langle v \left| \frac{1}{r^2} \right| v \right\rangle + \langle v | V_{Rg,BC}^{vdW}(r, R, \theta) | v \rangle, \quad (18)$$

$$H_{cpl,v'v}^{J=0} = \frac{p_\theta^2}{2\mu_{BC}} \left\langle v' \left| \frac{1}{r^2} \right| v \right\rangle + \langle v' | V_{Rg,BC}^{vdW}(r, R, \theta) | v \rangle. \quad (19)$$

Definiendo $|v\rangle \equiv \psi_v^B(r)$ como la función de onda de los estados vibracionales, los elementos matriciales del Hamiltoniano tendrán la expresión (17):

Donde $\delta_{v'v}$ es la delta de Kronecker y $E_{BC}^{B,v}$ la energía vibracional del diátomo. El movimiento clásico, para un estado vibracional dado, será concebido por la ecuación (18):

y su propagación descrita por las ecuaciones (8) y (9), mientras el acoplamiento entre las diferentes superficies vibracionales corresponde a los términos no diagonales de la ecuación (17)

El movimiento vibracional del diátomo estará dado por el vector de estado:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_v c_v(t) e^{-iE_{BC}^{B,v} t} |v\rangle, \quad (20)$$

el cual es una expansión en todos los estados vibracionales, $|v\rangle$, involucrados en el proceso de predisiociación vibracional, y estará regida por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H_q(r) + H_{cpl}(r, R, \theta)] |\psi(t)\rangle, \quad (21)$$

la cual aportará la población dependiente del tiempo para cada uno de los estados vibracionales determinada por

$$\rho_{vv'}(t) = c_v(t) c_{v'}^*(t), \quad (22)$$

Saltando entre superficies vibracionales

El método planteado por Tully incluye la posibilidad de emplear una representación adiabática o diabática.^(29,30) Incrementando el número de saltos, tanto en una dirección como en otra para la representación diabática donde el cruzamiento entre las superficies de energía es más directo. Sin embargo, en nuestro estudio, la forma del cruzamiento de las curvas vibracionales de potencial muestra una desproporcionada lejanía conduciendo a la disminución casi total de los saltos entre superficies, al ser obtenidas en la representación adiabática. En este sentido, la representación más correcta resultó ser la diabática, condicionando los saltos para su disminución en función del control sobre la decoherencia entre las densidades de los estados vibracionales y ocurrencia de

los saltos o no. Una forma de hacer el tratamiento de la decoherencia, bastante empleada, es reinicializar las poblaciones vibracionales a 1 para el estado a donde se produjo un salto y el resto hacerlas nulas, inmediatamente que ocurre el salto. A este tratamiento se le denomina decoherencia instantánea y aporta buenos resultados tras la realización de los cálculos. La probabilidad de transición de un estado $v\rangle$ a un estado diferente $v'\rangle$ en el intervalo de tiempo Δt puede obtenerse de la expresión (23):

generando aleatoriamente un valor η , entre 0 y 1 ($0 < \eta < 1$), pueden considerarse los siguientes casos de un salto desde $v\rangle$

- Si $0 < \eta < g_{v \rightarrow v'}$ el sistema saltará a la superficie del estado $v'\rangle$;
- Si $g_{v \rightarrow v'} < \eta < g_{v \rightarrow v'} + g_{v \rightarrow v''}$ el sistema saltará a la superficie $v''\rangle$; y finalmente
- Si $\sum_{v' \neq v} g_{v \rightarrow v'} < \eta < 1$, el sistema permanecerá en el estado $v\rangle$.

El mecanismo cinético

Para completar el procesamiento e interpretación de los resultados obtenidos con el método TSH-FS se implementa el mecanismo cinético.⁽³¹⁾ Este permite entender el camino seguido por el sistema mientras se relaja y disocia, visualizando numéricamente como ocurre la transferencia de energía durante todo el proceso de disociación. Un sistema que parte del estado $BC(v) \dots Rg$ decae a un estado intermedio $BC(v-i) \dots Rg$ que se toma como la suma de 2 contribuciones y 2 procesos de disociación fundamentales:

- Un estado de vida corta proveniente de un proceso de predisociación vibracional (VP) donde se transfiere energía desde la vibración del diátomo a los modos de van der Waals, denotada como $[BC(v-i) \dots Rg]_{VP}$, desde donde el sistema puede disociarse por un nuevo proceso VP. Este proceso se relaciona con las constantes de velocidad k_{IVR} y k_{EC} .
- Otro estado de vida larga que implica una transferencia preliminar de energía a los modos de van der Waals no disociativos, seguida de una redistribución vibracional intramolecular (IVR), denotada como $[BC(v-i) \dots Rg]_{IVR}$, donde finalmente el cúmulo se enfría expulsando los átomos de gas noble, un proceso llamado enfriamiento evaporativo (EC) por IVR. Este proceso se relaciona con las constantes de velocidad k_{VPa} y k_{VPb} .

Este esquema es repetido para cada uno de los subestados en que va decayendo el sistema a medida que pierde cuantos de energía o se disocia. Corresponde evaluar, por tanto, las mayores pérdidas de cuantos estadísticamente apreciables durante el proceso de predisociación del complejo para diseñar y optimizar el mecanismo cinético correcto que finalmente es ajustado. En la figura 1 se muestra el ejemplo del esquema del mecanismo cinético para el proceso de predisociación del $ArBr_2$.⁽¹⁹⁾ Dependiendo el sistema y la cantidad de cuantos vibracionales que pueda perder en el proceso de predisociación el mecanismo puede ser más o menos largo.

RESULTADOS

La figura 2 muestra los tiempos de vida media obtenidos del proceso de predisociación de cada sistema estudiado, en función de las excitaciones vibracionales iniciales.

La figura 3 muestra los estados finales vibracionales determinados en los que terminaba el diátomo al disociarse el complejo para el $NeBr_2$, en función de los estados vibracionales en que inicia el diátomo⁽¹⁸⁾

La figura 4 muestra los resultados obtenidos para los caminos seguidos en el proceso de disociación del $NeBr_2$ y el $ArBr_2$ ^(18,19)

La figura 5 muestra resultados de los estados rotacionales para los diátomo disociados. En el panel superior se presenta el promedio de energía rotacional del diátomo a su salida y la componente máxima de su momento angular para el estudio del proceso de predisociación vibracional del $NeBr_2$.⁽¹⁸⁾ El panel inferior presenta las distribuciones de los momentos angulares del diátomo tras la disociación para el NeI_2 para la pérdida de 1 cuanto de energía vibracional⁽²⁰⁾

DISCUSIÓN

De la figura 2 puede apreciarse para ambos métodos, QCT y TSH-FS, que se obtienen buenos de acuerdo a la comparación con los experimentos y otros cálculos teóricos, especialmente cuando las excitaciones vibracionales del diátomo son mayores. De forma general se reproduce correctamente la tendencia de disminución del tiempo de vida media a medida que incrementan las excitaciones vibracionales. El método TSH-FS reproduce en general mejor los resultados que el método QCT, aunque en algunos casos la correspondencia del último es apreciablemen-

$$g_{v' \rightarrow v} = \max \left\{ 0; \frac{2\Delta t}{\hbar} \frac{I \left[c_{v'}^B(t) c_v(t) e^{i(E_{BC}^{B,v} - E_{BC}^{B,v'}) \frac{t}{\hbar}} \right]}{|c_v(t)|^2} H_{cpl, vv'}^{J=0} \right\}. \quad (23)$$

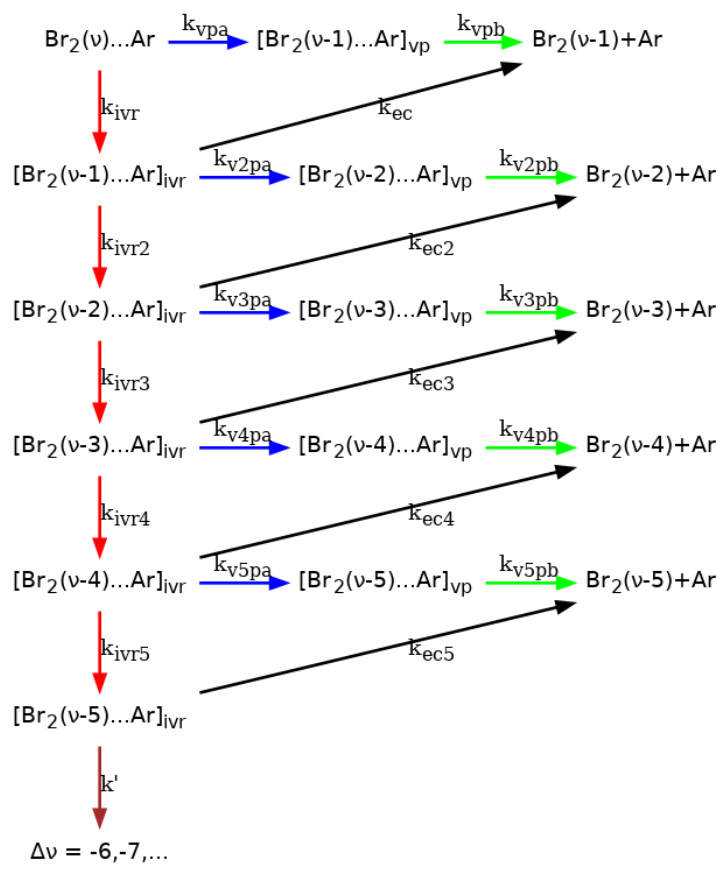


Fig. 1. Esquema del mecanismo cinético para el proceso de predisociación vibracional del ArBr₂ ⁽¹⁹⁾

te mejor. Pudiera esto deberse a los diferentes procesos IVR involucrados y que los potenciales no reproduzcan correctamente.

Los estados finales vibracionales en los que terminó el diátomo al disociarse el complejo mostrados en la figura 3 corresponden al NeBr₂. Para todos los sistemas estudiados se tuvo una excelente correspondencia con los resultados teóricos o experimentales existentes. Para el NeBr₂ puede apreciarse que los estados más probables para las excitaciones vibracionales más bajas corresponden a la pérdida de 1 cuanto vibracional de energía. ⁽¹⁸⁾ Esto cambia para las excitaciones mayores, llegando a ser predominante la pérdida de 2 y hasta 3 cuantos vibracionales a partir de los niveles vibracionales iniciales 27 y 28. Para el NeI₂ el comportamiento resultó bastante similar al NeBr₂, solo que las poblaciones para la pérdida de 1 cuanto no eran tan elevadas ni disminuían tanto al incrementar los estados excitados. Para el ArBr₂ el comportamiento resultó un tanto diferente. ^(20,19,18) Para la pérdida de 1 cuanto no quedaban estados poblados. Sin embargo, para la pérdida de 2 cuantos se tenía una población bastante elevada, alrededor del 60 %, en los niveles de menos excitación vibracional inicial, la cual disminuía a 0 prácticamente entre $v = 19$ y $v = 20$. En este cambio

comienza a ser predominante la pérdida de 3 cuantos y hasta de 4 cuantos alcanzando entre 30 % o 40 % de poblaciones.

Los caminos transitados por el sistema durante el proceso de disociación, mostrados en la figura 4 para los casos del NeBr₂ y el ArBr₂, fue un resultado de gran importancia pues no se tenían registros de estos datos en la literatura científica. ^(18,19) En el caso del NeBr₂ fue predominante el paso por una transición VP perdiendo un cuanto de energía vibracional del diátomo para los niveles menos excitados. Esto cambia a partir de $v = 27$ donde se aprecia primeramente el dominio del proceso VP perdiendo 2 cuantos junto al EC con la pérdida de 1 cuanto vibracional y después en $v = 28$ resulta solo dominante el proceso EC con la pérdida de 2 cuantos vibracionales. El ArBr₂ seguía para los estados vibracionales bajos con valores muy próximos los caminos IVR-EC perdiendo 2 cuantos e IVR-VP perdiendo 3 cuantos. Inmediatamente para $v = 18$ disminuye totalmente la posibilidad de seguir un camino IVR-EC y todos comienzan a ser IVR-VP con la pérdida de (3 y 4) cuantos principalmente. Para el caso del NeI₂ los caminos fueron superiores en los niveles vibracionales bajos siguiendo un proceso VP con la

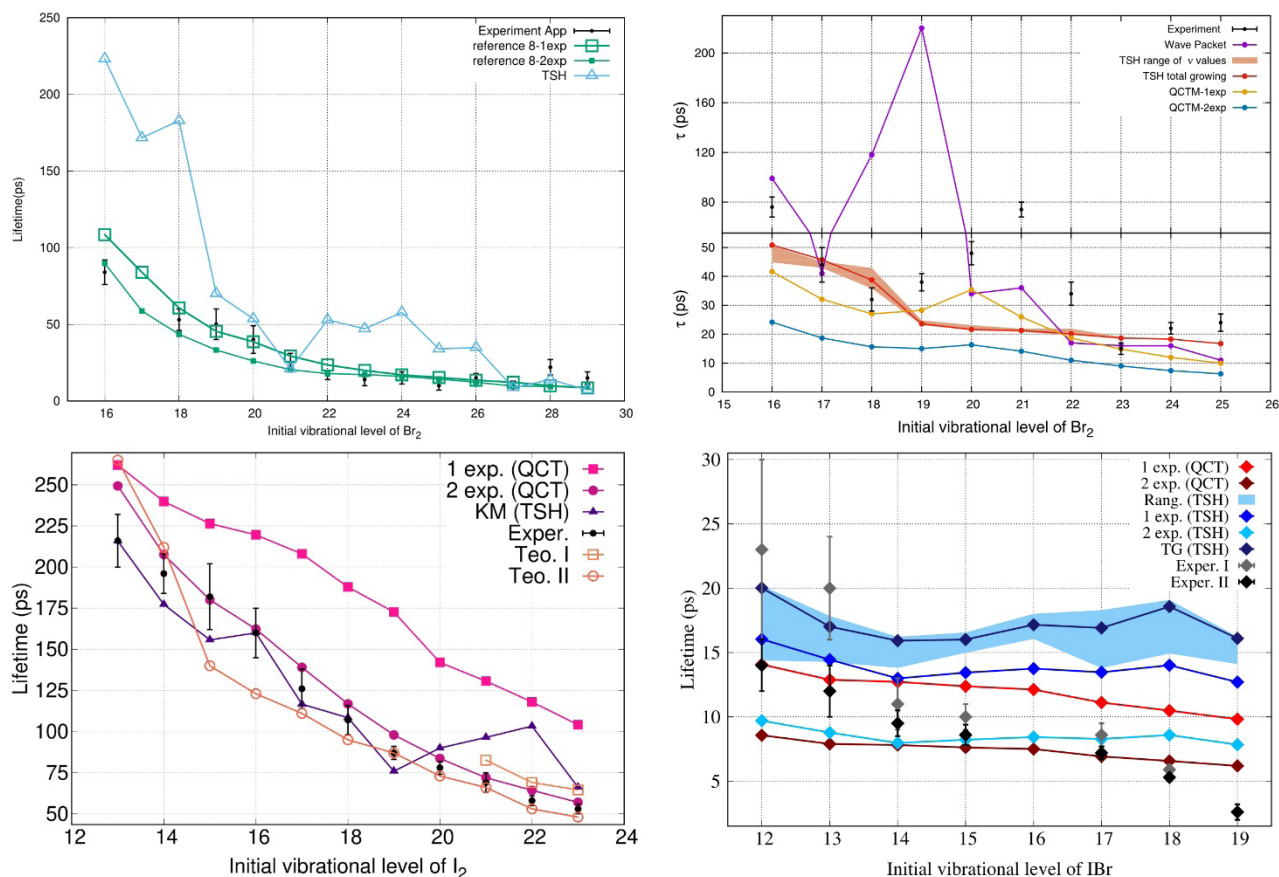


Fig. 2. Tiempo de vida media en función de las excitaciones vibracionales iniciales para el proceso de predisociación vibracional del NeBr₂ y ArBr₂ (paneles superiores) y del NeI₂ y NeIBr^(18,19,20)

pérdida de 1 cuanto, cambiando después a procesos IVR-EC con pérdida de (1 o 2) cuantos.⁽²⁰⁾

Fueron obtenidos también los estados rotacionales en que terminaban los diátomos después de la disociación del sistema, mostrados en la figura 5. En el panel superior de la figura se presentan la energía rotacional del diátomo y los momentos angulares máximos para el NeBr₂.⁽¹⁸⁾ Se aprecia con claridad que el mejor resultado, en comparación con el experimento, se alcanza para el método TSH-FS a pesar de que algunos valores quedan distantes. De los sistemas estudiados este es el único que tenía resultados experimentales o teóricos para su comparación. El resto de resultados alcanzados consistía en la comparación exclusiva de las diferencias entre el método QCT y TSH-FS. En el panel inferior de la figura 5 se muestran las distribuciones de los momentos angulares del diátomo tras la disociación para el NeI₂ para la pérdida de 1 cuanto de energía vibracional.⁽²⁰⁾ La distribución en promedio es suave, siendo en el QCT mayores las variaciones para los estados que terminan con momento angular más bajo mientras para el TSH-FS estas variaciones incrementan para los estados rotacionales más

grandes. Estos resultados tampoco tienen comparaciones experimentales o teóricas.

Conclusiones

Se realizaron los estudios de la predisociación vibracional de los complejos de van der Waals NeBr₂, ArBr₂, NeI₂ y NeIBr, empleando los métodos QCT y TSH-FS. Se obtuvo una buena correspondencia, para ambos métodos, al comparar con resultados experimentales. Se estudiaron otros estados excitados vibracionales que tanto los resultados experimentales o teóricos previos no habían explorado. En todos los sistemas estudiados se obtuvieron los tiempos de vida medio, las poblaciones finales vibracionales del diátomo tras la disociación, los caminos seguidos durante el proceso de predisociación vibracional (caracterizados por el mecanismo cinético) y una descripción completa de las distribuciones rotacionales, tanto en energía promedio como por momento angular del diátomo.

La simplicidad de nuestro tratamiento y su costo computacional relativamente bajo puede ser extendido a sistemas con más grados de libertad (por ejemplo, más átomos de gas

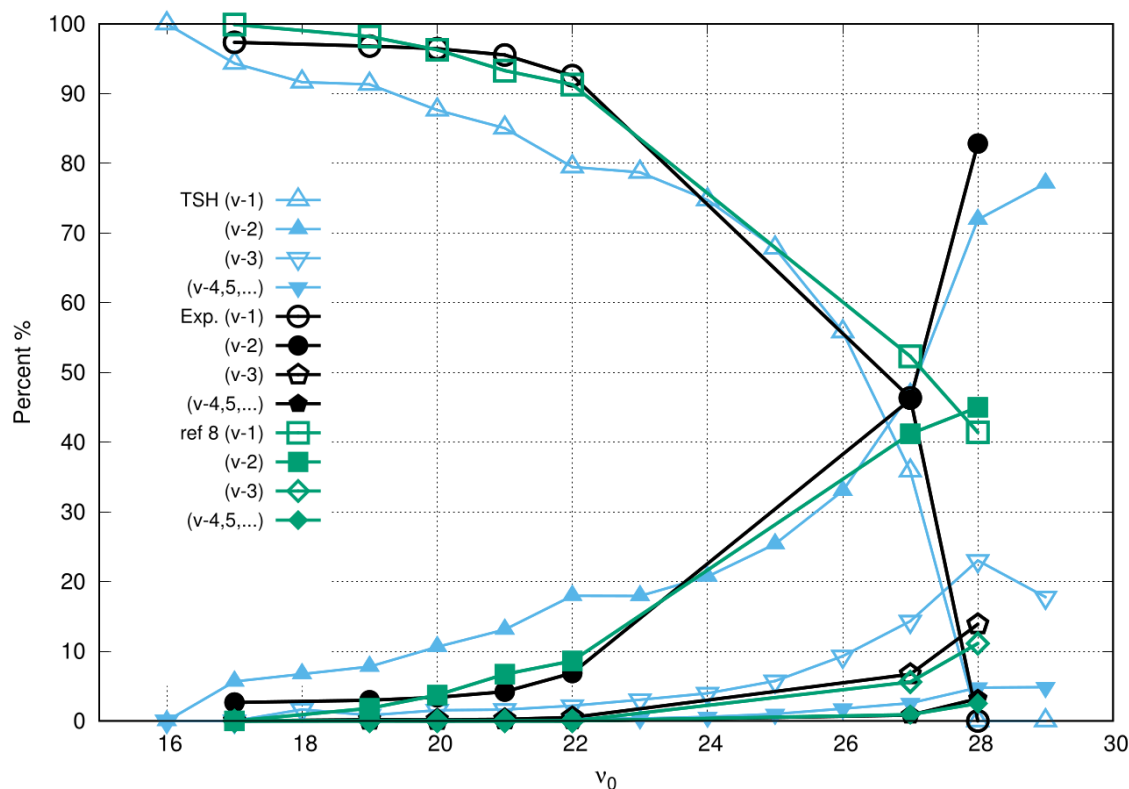


Fig. 3. Cantidad de estados vibracionales finales del diátomo en función del nivel vibracional de excitación inicial para el proceso de predisociación vibracional del NeBr_2 (18)

noble), ofreciendo así una alternativa atractiva y diferente a los tratamientos puramente clásicos o cuánticos. Quedó implementado un programa totalmente integrado que permite el estudio mediante QCT o TSH-FS, el cual fue optimizado durante el desarrollo de cada uno de los estudios de los sistemas moleculares.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Echeverría J, Alvarez S. The borderless world of chemical bonding across the van der Waals crust and the valence region. *Chem. Sci.* 2023;14:11647. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/D3SC02238B>
- Seinfeld JH, Pandis SN. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2016. ISBN: 9781118947401.
- García-Vela A. Effect of the intermolecular excitation in the vibrational predissociation dynamics of van der Waals complexes and the implications for control. *J Phys Chem A*. 2014;118:6395. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/jp501184y>
- Roncero O, Campos-Martínez J, Hernández MI, Delgado-Barrio G, Villarreal P, Rubayo-Soneira J. Photodissociation of $\text{NeBr}_2(\text{B})$ below and above the dissociation limit of $\text{Br}_2(\text{B})$. *J. Chem. Phys.* 2001;115:2566. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.1386648>
- Cabrera JA, Bieler CR, Olbricht BC, Veer WEv, Janda KC. Time-dependent pump-probe spectra of NeBr_2 . *J. Chem. Phys.* 2005;123:054311. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.1990118>
- González-Martínez ML, Rubayo-Soneira J, Janda K. Quasi-classical trajectories study of $\text{Ne}^{79}\text{Br}_2(\text{B})$ vibrational predissociation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006;8:4550. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/B605585K>
- García-Vela A, Janda KC. Quantum dynamics of vibrational predissociation: The role of continuum resonances as doorway states. *J. Chem. Phys.* 2006;124:034305. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.2162167>
- Prosmi R, Cunha C, Buchachenko AA, Delgado-Barrio G, Villarreal P. Vibrational predissociation of NeBr_2 ($X, v=1$) using an ab initio potential energy surface. *J. Chem. Phys.* 2002;117:22. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.1519001>
- Delgado-Tellez L, Valdés A, Prosmi R, Villarreal P, Delgado-Barrio G. Ab initio characterization of the Ne-I_2 van der Waals complex: Intermolecular potentials and vibrational bound states. *J. Chem. Phys.* 2011;134:214304. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.3596604>
- Makarem C, Wei J, Loomis RA, Darr JP. Vibrational predissociation versus intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) in rare gas dihalogen complexes: IVR identified in $\text{ArI}_2(\text{B}, v')$ using velocity-map imaging. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021;23:26108. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1039/D1CP04727B>
- Makarem C, Loomis, RA. Non-adiabatic dissociation dynamics of ArI_2 (E, v) intermolecular vibrational levels probed using velocity-map imaging. *J. Chem. Phys.* 2023;159:104305. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/5.0166512>

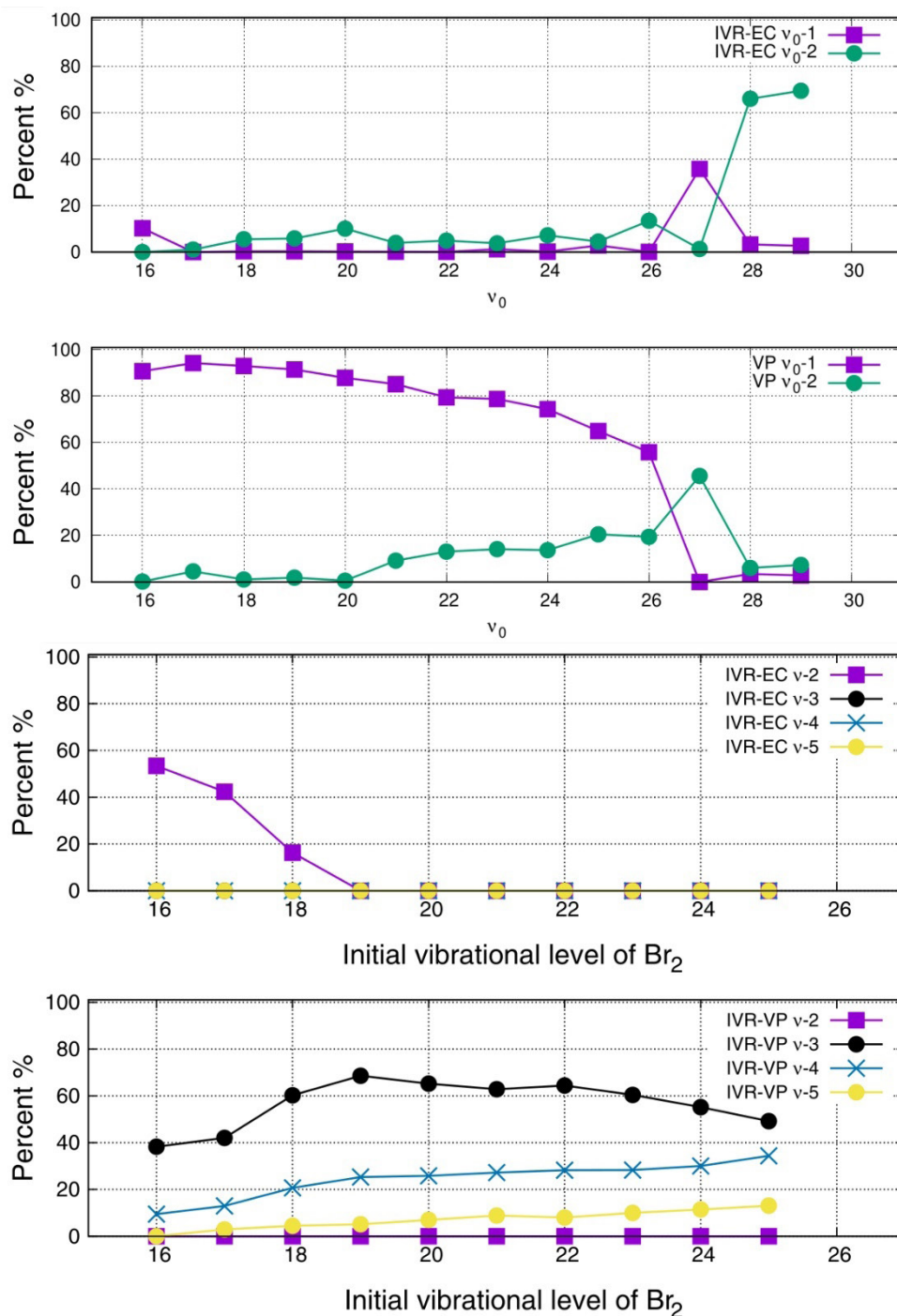


Fig. 4. Caminos seguidos (en %) en función de las excitaciones vibracionales iniciales del diátomo durante el estudio de la predissociación vibracional del NeBr₂ (2 paneles superiores) y el ArBr₂ (2 paneles inferiores). Cada subpanel representa los procesos IVR-EC e IVR-VP (arriba/abajo) respectivamente ^(18,19)

12. Acosta-Matos JC, Meier C, Martínez-Mesa A, Uranga-Piña LI. Effective Phase Space Representation of the Quantum Dynamics of Vibrational Predissociation of the ArBr₂(B,v=16...25) Complex. The Journal of Physical Chemistry A. 2022;126:1805. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08678>

13. Piñero-Moreno CA, Uranga-Piña LI, Martínez-Mesa A. Photodissociation Dynamics of the Collinear Van Der Waals Complex NeBr₂(-

B,v=14-34). Rev. Cubana Fis. 2024;41:88. Disponible en: <https://www.revistacubana.defisica.org/index.php/rcf/article/view/47>

14. Zeigler N, Makarem C, Wei J, Loomis RA. Electronic predissociation in rare gas-dihalogen complexes. J. Chem. Phys. 2020;152:094303. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.5145106>

15. Suits AG. Roaming Reactions and Dynamics in the van der Waals Region. Annual Review of Physical Chemistry. 2020;71:77.

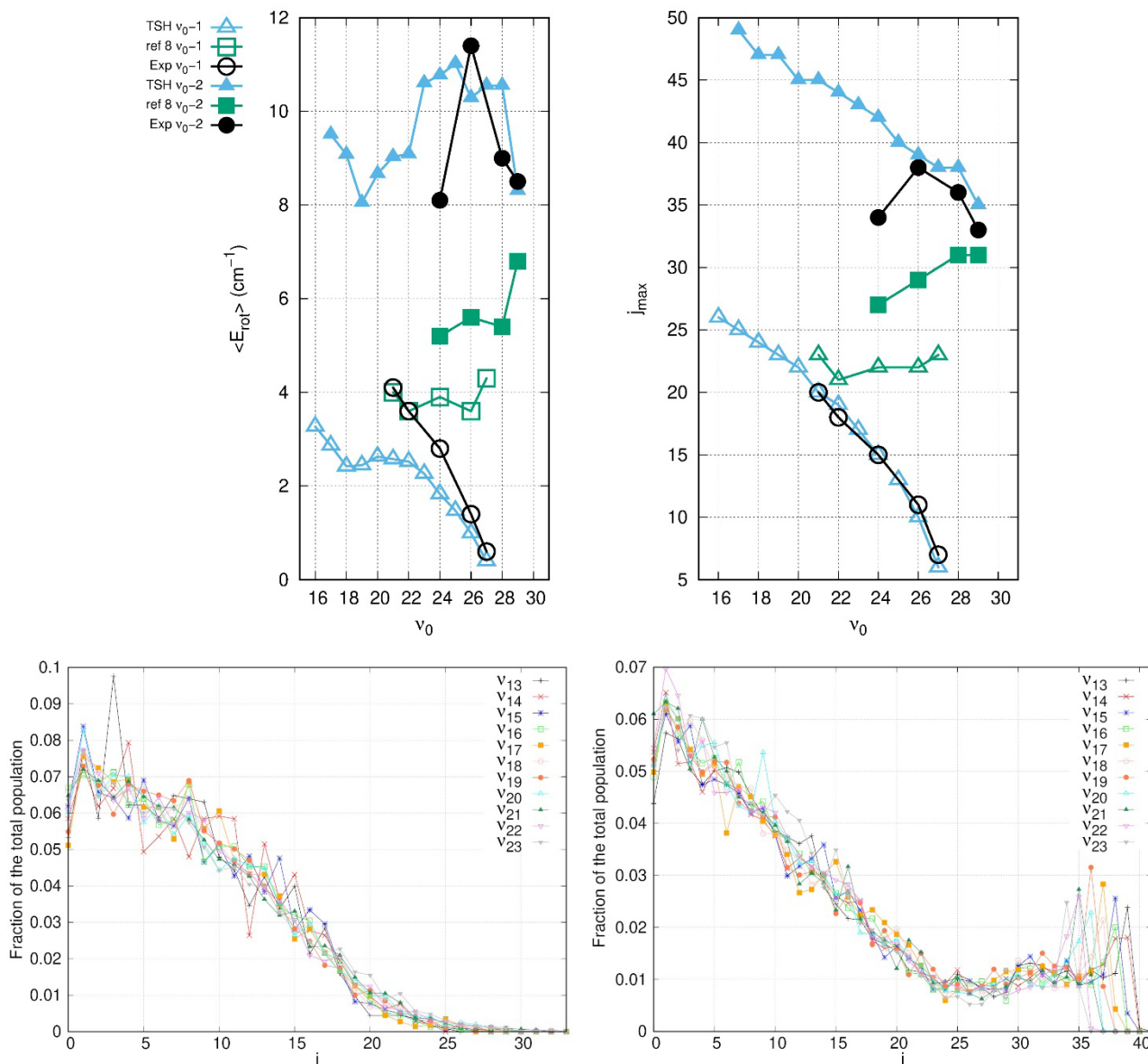


Fig. 5. Estados rotacionales para los diátomos disociados. Promedio de la energía rotacional del diátomo (izquierda) y momento angular máximo (derecha) en función del estado vibracional excitado inicial para el proceso de predisociación vibracional del NeBr₂ (panel superior). Distribución rotacional para la pérdida de 1 cuanto vibracional en el proceso de predisociación vibracional del NeI₂, para el método QCT (izquierda) y TSH-FS (derecha) (panel inferior) ^(18,20)

Disponible en: <https://doi.org/10.1146/annurev-phys-chem-050317-020929>

16. Bogomolov AS, Dozmorov NV, Kochubei SA, Baklanov AV. Self-assembling of the neutral intermediate with chemically bound argon in photoexcited van der Waals complex Ar-I₂. J. Chem. Phys. 2021;155:124308. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/5.0059414>
17. Rogoveshko VM, Bogomolov AC, Baklanov AV. Determination of the binding energy and structure of van der Waals complexes of oxygen with xenon Xen-O₂(n = 1,2). Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2024;165:5. Disponible en: <https://doi.org/10.31857/S0044451024010012>

18. García-Alfonso E, Márquez-Mijares M, Rubayo-Soneira J, Halberstadt N, Janda KC, Martens CC. Study of the Vibrational Predissociation of the NeBr₂ Complex by Computational Simulation Using the Trajectory Surface Hopping Method. Mathematics. 2020; 8:2029. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/math8112029>
19. García-Alfonso E, Márquez-Mijares M, Rubayo-Soneira J, Halberstadt N, Janda KC, Martens CC. Photofragmentation dynamics study of ArBr₂ (v=16, ..., 25) using two theoretical methods: trajectory surface hopping and quasiclassical trajectories. Eur. Phys. J. D 2022;76:79.
20. Puentes-Milián L, García-Alfonso E, Márquez-Mijares M, Rubayo-Soneira J. NeI₂ Photofragmentation Dynamics Through Quasiclassical and Semiclassical Studies. ChemPhysChem

- 2023; e202300406. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/cphc.202300406>
21. Puentes-Milián L, García-Alfonso E, Márquez-Mijares M, Rubayo-Soneira J. Vibrational predissociation study of $\text{NeI}(\text{Br})$ using Quasiclassical Trajectories and Trajectory Surface Hopping methods. *Chemical Physics Letters* 2024;849:141427. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141427>
 22. Prosmi R, Cunha C, Villarreal P, Delgado-Barrio G. Ab initio ground state potential energy surfaces for $\text{Rg}-\text{Br}_2$ ($\text{Rg}=\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$) complexes. *J. Chem. Phys.* 2002;116:21. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.1473800>
 23. Acosta-Matos JC, Martínez-Mesa A, Uranga-Piña L. Trajectory-based modelling of the quantum dynamics of vibrational predissociation: Application to the $\text{Ar}-\text{Br}_2$ ($v=24$) complex. *J. Chem. Phys.* 2020;529:110554. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110544>
 24. Pio JM, van der Veer WE, Bieler CR, Janda KC. Product state resolved excitation spectroscopy of He -, Ne -, and $\text{Ar}-\text{Br}_2$ linear isomers: Experiment and theory. *J. Chem. Phys.* 2008;128:134311. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.2885047>
 25. Buchachenko AA, Baisogolov AY, Stepanov NF. Interaction potentials and fragmentation dynamics of the $\text{Ne}-\text{Br}_2$ complex in the ground and electronically excited states. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994;90:3229. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/FT9949003229>
 26. Cabrera J, Bieler CR, McKinney N, van der Veer WE, Pio JM, Janda K, Roncero O. Time and frequency resolved dynamics of $\text{Ar}-\text{Br}_2$. *J. Chem. Phys.* 2007;127:164309. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.2794332>
 27. García-Vela A, Villarreal P, Delgado-Barrio G. Dissociation dynamics of I_2-Ne van der Waals clusters ($n=1-9$): A quasiclassical approach. *J. Chem. Phys.* 1991;78:68-94. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.460122>
 28. Wrede E, Laubach S, Schulenburg S, Brown AR, Wouters E, Orr-Ewing AJ, Ashfold MNR. Continuum state spectroscopy: A high resolution ion imaging study of IBr photolysis in the wavelength range 440-685 nm. *J. Chem. Phys.* 2001;114:2629. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.1337049>
 29. Tully JC. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.* 1990;93:1061. Disponible en: <https://doi.org/10.1063/1.459170>
 30. Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications. Eds.: González, L.; Lindh, R. John Wiley & Sons Ltd. 2020. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/9781119417774>
 31. Bastida A, Zúñiga J, Requena A, Halberstadt N, Beswick JA. Competition between electronic and vibrational predissociation in $\text{Ar}-\text{I}_2(\text{B})$: a molecular dynamics with quantum transitions study. *Chem. Phys.* 1999;240:229. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00377-2](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00377-2)
 32. Crespo-Otero R, Barbatti M. Recent Advances and Perspectives on Nonadiabatic Mixed Quantum-Classical Dynamics. *Chemical Reviews*. 2018;118:7026. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00577>

Agradecimientos

Se agradece a Nadine Halberstadt, Kenneth C. Janda y Craig C. Martens por los aportes que dieron al intercambio y desarrollo de los resultados presentados. Se agradece también al equipo del Sistema Avanzado de Cómputo Científico del InSTEC por el soporte para el desarrollo de los cálculos realizados.

Conflictos de intereses

Los autores declaran que no hay conflicto de interés referente a la investigación presentada.

Contribuciones de los autores

Conceptualización: Maykel Márquez-Mijares, Jesús Rubayo-Soneira
 Análisis formal: Maykel Márquez-Mijares, Ernesto García-Alfonso, Loidel Puentes-Milián, Jesús Rubayo-Soneira
 Investigación: Maykel Márquez-Mijares, Ernesto García-Alfonso, Loidel Puentes-Milián, Jesús Rubayo-Soneira
 Metodologías: Maykel Márquez-Mijares, Ernesto García-Alfonso, Loidel Puentes-Milián, Jesús Rubayo-Soneira
 Administración de proyecto: Jesús Rubayo-Soneira
Software: Maykel Márquez-Mijares, Ernesto García-Alfonso, Loidel Puentes-Milián
 Supervisión: Maykel Márquez-Mijares, Jesús Rubayo-Soneira
 Validación: Maykel Márquez-Mijares, Ernesto García-Alfonso, Loidel Puentes-Milián, Jesús Rubayo-Soneira
 Redacción-borrador original: Maykel Márquez-Mijares, Ernesto García-Alfonso, Loidel Puentes-Milián, Jesús Rubayo-Soneira
 Redacción-revisión y edición: Maykel Márquez-Mijares, Ernesto García-Alfonso, Loidel Puentes-Milián, Jesús Rubayo-Soneira

Financiamientos

El estudio realizado recibió fondos para su desarrollo de la Universidad de La Habana, como parte del Proyecto No Asociado a Programa (NAP223LH001-055) y del Proyecto Asociado al Programa Nacional de Ciencias Básicas y Naturales (PN223LH010-069).

Cómo citar este artículo

Márquez-Mijares M, García-Alfonso E, Puentes-Milián L, Rubayo-Soneira J. Predisociación vibracional de complejos de van der Waals empleando los métodos de trayectorias cuasiclásticas y con saltos entre superficies. *An Acad Cienc Cuba [Internet]* 2025 [citado en día, mes y año];15(4):e3114. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/3114>

El artículo se difunde en acceso abierto según los términos de una licencia Creative Commons de Atribución/Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0), que le atribuye la libertad de copiar, compartir, distribuir, exhibir o implementar sin permiso, salvo con las siguientes condiciones: reconocer a sus autores (atribución), indicar los cambios que haya realizado y no usar el material con fines comerciales (no comercial).

© Los autores, 2025.

