

Estudio de la distribución de carga en el ion molecular HD<sup>+</sup>

María Fernanda Flórez Angarita

Trabajo de Grado para optar por el título de Química

Director

Jhon Fredy Pérez Torres

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2020

### **Dedicatoria**

*A Camus, por imaginar a Sísifo feliz en su rutinaria existencia carente de sentido, ya que constituyó un ejemplo de quien se sigue moviendo pese a ser consciente de la inutilidad de todos sus actos.*

### **Agradecimientos**

Quiero agradecer a la Universidad Industrial de Santander, a la escuela de Química, al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular y al Centro de Supercomputación SC3 por brindarme la formación y los medios necesarios para llevar a cabo este proyecto de investigación.

Al profesor Jhon Fredy Pérez Torres por su dirección. Su atento apoyo y disposición serán siempre fuente de inspiración.

A Jose Miguel por escucharme y crecer a mi lado. A mis amigas Juliana y Daniela con quien compartimos este paso por la química teórica y a todos los compañeros que enriquecieron mi paso por la universidad.

Por supuesto y principalmente, quiero agradecer a mis padres por la confianza y el amor. Les debo más de lo que cabe en estas palabras.

**Tabla de contenido**

<b>Introducción</b>	<b>12</b>
<b>1 Justificación</b>	<b>15</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>17</b>
2.1 Objetivo general . . . . .	17
2.2 Objetivos específicos . . . . .	17
<b>3 Marco teórico</b>	<b>18</b>
3.1 Hamiltoniano del ion molecular HD <sup>+</sup> . . . . .	18
3.2 Cálculo de las energías y autofunciones del Hamiltoniano . . . . .	20
3.3 Dinámica electrónica y nuclear acoplada . . . . .	23
<b>4 Resultados y análisis</b>	<b>29</b>
4.1 Dinámica nuclear . . . . .	30
4.1.1 <i>Enlongación acelerada.</i> . . . . .	31
4.1.2 <i>Enlongación desacelerada.</i> . . . . .	31
4.1.3 <i>Contracción del enlace</i> . . . . .	33
4.2 Dinámica electrónica . . . . .	34
4.3 Momento dipolar . . . . .	41
4.4 Efectos isotópicos . . . . .	44
4.4.1 <i>Efectos isotópicos en las energías vibracionales</i> . . . . .	44
4.4.2 <i>Efectos en la dinámica.</i> . . . . .	45
4.4.3 <i>Efectos en el momento dipolar</i> . . . . .	53

ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA EN EL ION MOLECULAR HD <sup>+</sup>	5
<b>5 Conclusiones</b>	<b>57</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>59</b>
<b>Apéndices</b>	<b>61</b>

**Lista de tablas**

Tabla	1. <i>Energías en Hartrees para los estados vibracionales y sus coeficientes <math>C_n</math></i> . . . . .	29
Tabla	2. <i>Energías en Hartrees para los estados vibracionales y sus coeficientes <math>C_n</math> para el HT<sup>+</sup> y el DT<sup>+</sup></i> . . . . .	44

### Lista de figuras

Figura	1. Coordenadas polares $(r, \theta)$ para el electrón. $x = r \sin(\theta)$ y $z = r \cos(\theta)$ . . . . .	19
Figura	2. Esquema de la ionización del HD a HD <sup>+</sup> . . . . .	24
Figura	3. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a $t = 0,00 fs$ . . . . .	31
Figura	4. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a $0,72$ y $2,41 fs$ . . . . .	32
Figura	5. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a $2,41, 5,07$ y $8,94 fs$ . . . . .	33
Figura	6. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a $10,00 fs$ . . . . .	34
Figura	7. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a $12,57$ y $16,92 fs$ . . . . .	35
Figura	8. Densidad de probabilidad electrónica a $0,00 fs$ . . . . .	36
Figura	9. Densidad de probabilidad electrónica sobre el plano $xz$ a $t = 0,00 fs$ . . . . .	37
Figura	10. Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para $t = 0,72 fs$ (iz- quierda) y $t = 2,41 fs$ (derecha) . . . . .	38
Figura	11. Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para $t = 5,07 fs$ (iz- quierda) y $t = 8,94 fs$ (derecha) . . . . .	39
Figura	12. Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para $t = 10,00 fs$ . . . . .	40
Figura	13. Densidad de probabilidad electrónica sobre el plano $xz$ a $t = 10,00 fs$ . . . . .	41
Figura	14. Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para $t = 11,00 fs$ . . . . .	42
Figura	15. Densidad de probabilidad electrónica sobre el eje $z$ a $0,00, 5,07, 10,00$ y $19,92 fs$ . . . . .	42
Figura	16. Evolución temporal del momento dipolar eléctrico en un marco temporal de $0,00 - 50,00 fs$ . . . . .	43

Figura 17. Densidad de probabilidad nuclear para los tres isótopos DT <sup>+</sup> , HT <sup>+</sup> y HD <sup>+</sup> a $t = 0,00fs$ y $t = 5,07fs$ .....	46
Figura 18. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) para los tres isótopos DT <sup>+</sup> , HT <sup>+</sup> y HD <sup>+</sup> a $t = 10,00fs$ .....	47
Figura 19. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) para los tres isótopos DT <sup>+</sup> , HT <sup>+</sup> y HD <sup>+</sup> a $t = 12,81fs$ .....	48
Figura 20. Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) para los tres isótopos DT <sup>+</sup> , HT <sup>+</sup> y HD <sup>+</sup> a $t = 19,34fs$ .....	49
Figura 21. Densidad de probabilidad electrónica para el DT <sup>+</sup> (izquierda) y para el HT <sup>+</sup> (derecha) a $t = 0,00fs$ .....	49
Figura 22. Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT <sup>+</sup> (izquierda) y para el HT <sup>+</sup> (derecha) a $t = 5,07fs$ .....	50
Figura 23. Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT <sup>+</sup> (izquierda) y para el HT <sup>+</sup> (derecha) a $t = 8,94fs$ .....	51
Figura 24. Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT <sup>+</sup> (izquierda) y para el HT <sup>+</sup> (derecha) a $t = 10,00 fs$ .....	52
Figura 25. Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT <sup>+</sup> (izquierda) y para el HT <sup>+</sup> (derecha) a $t = 12,81fs$ .....	53
Figura 26. Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT <sup>+</sup> (izquierda) y para el HT <sup>+</sup> (derecha) a $t = 22,72fs$ .....	54
Figura 27. Momento dipolar total para el HT <sup>+</sup> , sus contribuciones electrónica y nuclear ...	55
Figura 28. Momento dipolar total para el DT <sup>+</sup> , sus contribuciones electrónica y nuclear ...	55
Figura 29. Momento dipolar total para el HD <sup>+</sup> , HT <sup>+</sup> y DT <sup>+</sup> en el tiempo. ....	56

ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA EN EL ION MOLECULAR HD <sup>+</sup>	9
---	---

### **Lista de Apéndices**

<b>Apéndice A. Cálculo de las funciones de onda</b>	<b>61</b>
---	-----------

<b>Apéndice B. Cálculo de la dinámica electrónica y nuclear</b>	<b>68</b>
---	-----------

**RESUMEN**

**TÍTULO:** Estudio de la distribución de carga en el ion molecular  $\text{HD}^+$ . \*

**AUTOR:** Flórez Angarita, María Fernanda \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Dinámica molecular, No-Born Oppenheimer, Ion molecular  $\text{HD}^+$ .

**DESCRIPCIÓN:** La molécula homonuclear HD presenta un momento dipolar eléctrico débil como resultado de la asimetría en la vibración de los núcleos debido a la diferencia de sus masas. Este valor fue medido experimentalmente en 1960, sin embargo, las predicciones teóricas actuales no presentan alta exactitud debido a las aproximaciones adiabáticas usualmente utilizadas en el cálculo de la función de onda asociada a esta molécula. En el siguiente trabajo de investigación la función de onda dependiente del tiempo fue representada en la base de los autoestados vibrónicos, obtenidos a su vez al resolver numéricamente el Hamiltoniano completo del sistema sin utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer, es decir tomando en cuenta completamente la correlación entre el movimiento electrónico y nuclear. Las densidades de probabilidad y de flujo, tanto nucleares como electrónicas, fueron calculadas a partir de su definición mecanicocuántica, y posteriormente analizadas para develar detalles sobre la vibración de esta molécula en tiempo real. El momento dipolar fue calculado y su comportamiento en el tiempo estudiado en un rango de  $0,00 - 50,00 fs$ .

---

\* Proyecto de investigación

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química.

Director: Ph. D. Jhon Fredy Pérez Torres.

**ABSTRACT**

**TITLE:** Study of the charge distribution in the HD<sup>+</sup> molecular ion.\*

**AUTHOR:** Flórez Angarita, María Fernanda \*\*

**KEYWORDS:** Molecular dynamics, Non-Born Oppenheimer, Molecular ion HD<sup>+</sup>

**DESCRIPTION:** The homonuclear HD molecule presents a weak electric dipole as a result of the asymmetries in the vibration of the two nuclei due to their different masses. This value was measured experimentally in 1960, however, the current theoretical predictions are not accurate enough due to the adiabatic approximations used in the calculation of the wave function associated to this molecule. In the following investigation project the time dependent wave function was represented in the basis of the vibronic eigenstates, which are numerically obtained from the complete Hamiltonian without employing the Born-Oppenheimer approximation, therefore the correlation between the electronic and nuclear movement was completely considered. The electronic and nuclear probability and flux densities were calculated based on their quantum-mechanical definition, and then analyzed in order to unveil details about the vibration of the molecule in real time. The electric dipole was calculated and its behavior in time was studied in a range of 0.00 – 50.00 *fs*.

---

\* Investigation Project.

\*\* Faculty of Science. School of Chemistry.

Advisor: Ph. D. Jhon Fredy Pérez Torres

## Introducción

En toda reacción química se lleva a cabo el reordenamiento de los electrones o los núcleos que constituyen las moléculas que participan en el proceso. Es por esto que el estudio de la dinámica electrónica y nuclear constituye una valiosa herramienta para la comprensión de procesos químicos de la manera más fundamental; estos procesos van desde la disociación de la molécula en sus átomos constituyentes hasta la conversión de reactivos en productos durante una reacción de síntesis. En el paradigma clásico, estas reacciones eran descritas usando conceptos tales como trayectorias deterministas y colisiones de partículas puntuales, pero a partir del siglo XX se dio paso a una concepción aún más abstracta, donde toda la información del sistema de interés se encuentra en una función de onda, cuyo conocimiento permitiría, en principio, calcular funciones dinámicas que describen el movimiento nuclear y electrónico en marcos temporales del orden de femto ( $10^{-15}$ ) y attosegundos ( $10^{-18}$ ) respectivamente, brindando una descripción matemática rigurosa de los procesos de cambio sobre los que se ha fundamentado el estudio de la química a lo largo de la historia. Las funciones de onda son el resultado de resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ESDT) a través del planteamiento de un operador Hamiltoniano, compuesto de los operadores de energía cinética y potencial, característicos para cada sistema. Esta no es una tarea sencilla, de hecho, solo el más simple de los sistemas atómicos (el átomo de hidrógeno) y el ion molecular H<sub>2</sub><sup>+</sup> tienen solución analítica. Actualmente la solución de la ESDT para sistemas moleculares complejos está lejos de ser factible debido a la complejidad del cálculo, no obstante esta ecuación se puede resolver numéricamente para moléculas sencillas como el HD<sup>+</sup>, haciendo de este un escenario perfecto para el estudio de conceptos como electronegatividad, disociación molecular, momento dipolar eléctrico, entre otros.

Los observables calculados en este trabajo de investigación para el ion molecular HD<sup>+</sup> son la densidad de probabilidad y de flujo tanto nucleares como electrónicas y el momento dipolar eléctrico. Cada uno de ellos tiene dependencia temporal, ya que el sistema se encuentra en una

superposición de estados vibrónicos, producto de la ionización de la molécula HD con pulsos de láser ultra cortos ( $\text{HD} + h\nu \rightarrow \text{HD}^+ + e^-$ ). La densidad de probabilidad, matemáticamente expresada como el cuadrado del módulo de la función de onda, brinda información acerca de la posición de las partículas en la molécula a través del tiempo, mientras que la densidad de flujo es una cantidad vectorial que describe el flujo de probabilidad en un punto específico a un tiempo dado. (Perez-Torres, 2013). Estos dos observables se relacionan entre sí a través de la ecuación de continuidad, como lo planteó en 1926 Erwin Schrödinger (Schrödinger, 1926). El momento dipolar eléctrico total así como su contribución nuclear y electrónica fueron calculados y su evolución temporal fue estudiada en un marco de  $0,00 - 50,00 fs$ .

El cálculo simultaneo de la densidad de probabilidad y densidad de flujo con alta precisión no se logró hasta el 2009 (Barth y cols., 2009) en donde Barth y colaboradores reportaron efectos cuánticos hasta el momento desconocidos, que fueron elucidados gracias al estudio de la densidad de flujo para el sistema molecular más sencillo, el  $\text{H}_2^+$  en su estado basal ( $^2\Sigma_g^+$ ), utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer (BO). En dicha aproximación, la función de onda total es igual al producto de dos funciones de onda independientes, una que describe el movimiento nuclear respecto al tiempo y la otra que describe el movimiento electrónico con dependencia paramétrica en las posiciones nucleares. La interpretación de este razonamiento matemático subyace en que los electrones ajustan su movimiento de manera casi instantánea en respuesta al movimiento de los núcleos (debido a la gran diferencia de masa entre estos dos subsistemas). La densidad de probabilidad electrónica puede estar bien aproximada como la densidad de probabilidad de un estado estacionario para cada valor de la posición nuclear, sin embargo, el carácter estacionario indica independencia temporal, lo que resulta en una densidad de flujo nula (Barth y cols., 2009). El problema de la densidad de flujo electrónico que se hace cero en la aproximación BO está bien documentado (Okuyama y Takatsuka, 2009; Delos, 1981; Nafie, 1983; Deumens, Diz, Longo, y Öhrn, 1994), así como las posibles alternativas para evitarlo, que van desde un cambio en el paradigma del tiempo en mecánica cuántica, a enfoques no adiabáticos, como es el caso del presente

trabajo.

Por otro lado, la determinación de la densidad de probabilidad nuclear a partir de datos experimentales se llevó a cabo por primera vez en el 2013 (Manz, Pérez-Torres, y Yang, 2013) donde se elucidaron cuatro nuevos efectos cuánticos para el movimiento nuclear que pueden resultar contraintuitivos bajo presunciones clásicas del movimiento armónico vibracional. Esta idea se desarrolla en el trabajo de Breatmann y colaboradores (Breatmann y cols., 2015) quienes resaltan que la densidad de flujo, al ser diferente para partículas con la misma densidad de probabilidad, aporta información complementaria para sistemas dinámicos. La metodología utilizada para realizar los cálculos de la dinámica del H<sub>2</sub><sup>+</sup> puede extenderse a sistemas más complejos, como el HD<sup>+</sup>, que no presenta simetría ante la inversión de coordenadas respecto al eje internuclear. Esto es debido a que el deuterón  $d^+$  es aproximadamente dos veces más masivo que el protón  $p^+$  y esta diferencia conlleva una asimetría en la vibración de los dos núcleos, a saber, el protón alcanza mayores valores en el eje internuclear respecto al centro de masa nuclear. Consecuentemente, la densidad de probabilidad electrónica asociada a la posición del protón es más difusa que la del deuterón, en otras palabras, el electrón está más localizado en el extremo más masivo de la molécula y por consiguiente se da lugar a un momento dipolar permanente en el ion molecular. La migración de carga electrónica, particularmente en moléculas diatómicas, se mide a través de la espectroscopía *pump-probe*, técnica que recientemente ha alcanzado una resolución del orden de los attosegundos, esto es la escala del movimiento electrónico.

## 1. Justificación

El momento dipolar electrónico permanente del HD fue descrito por primera vez por Blinder en 1960 (Blinder, 1960), donde se trata como una consecuencia de la asimetría de la vibración nuclear y se calcula utilizando la teoría de perturbaciones bajo las siguientes suposiciones (i) solo el estado excitado de más baja energía perturba el estado basal y (ii) los términos de energía vibracional son despreciables comparados con las energías electrónicas. Del análisis al espectro rotacional del deuteruro de hidrógeno gaseoso hecho por Trefler y colaboradores (Trefler y Gush, 1968) se deduce un valor experimental para el momento dipolar eléctrico resaltando que solo es posible una comparación entre los resultados teóricos y experimentales si se desarrolla una metodología teórica con un mayor grado de complejidad, en la cual se tenga en cuenta la influencia de más estados electrónicos en el cálculo del momento dipolar. Pachucki y Komasa presentaron en (Pachucki y Komasa, 2008) resultados numéricos de moderada concordancia con los experimentos. Saha (Saha, 1974) realiza un cálculo teórico del momento dipolar del  $\text{HD}^+$ , teniendo en cuenta la contribución electrónica al mismo y señalando la importancia de dicha corrección, ya que para realizar el cálculo de propiedades eléctricas que dependan del momento dipolar es necesario contar con la mayor exactitud posible.

Actualmente no se cuenta con un estudio teórico detallado del momento dipolar electrónico permanente del ion molecular  $\text{HD}^+$  sin la aproximación BO, por lo que se justifica la realización de este trabajo en donde se busca, no solo describir la distribución electrónica a través de la densidad de probabilidad y de flujo, sino determinar la manera como ésta es afectada por la masa de los núcleos. El planteamiento de un procedimiento teórico que describa el momento dipolar abriría nuevas puertas a la posible detección de esta molécula en nubes de hidrógeno en el interespacio, ya que sería la base para la elucidación de su interacción con la radiación infrarroja, utilizada en los telescopios para sondear el espacio exterior. El deuteruro de hidrógeno es uno de los menores, pero detectables, componentes de la atmósfera de planetas gigantes, con abundancia desde 30

ppm a cerca de 200ppm. El HD también ha sido encontrado en restos de supernovas (Neufeld y cols., 2007). Recientemente, se detectó el ion hidruro de helio HeH<sup>+</sup> en la nébula planetaria NGC 7027 utilizando un espectrómetro de terahertz (THz) que orbita en el Observatorio Estratosférico de astronomía infrarroja (Güsten y cols., 2019), lo que significa un gran precedente en los estudios sobre el que se presume fue el primer enlace molecular jamás formado.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo general

Describir la evolución de la distribución de carga en el ion molecular HD<sup>+</sup> generada por la ionización de la molécula HD.

### 2.2. Objetivos específicos

- ✓ Resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para obtener las autoenergías  $E_n$  y las autofunciones del Hamiltoniano completo  $\psi_n(R, r, \theta)$  expandiendo estas últimas en términos de polinomios *B-spline* y en los polinomios de Legendre.
- ✓ Calcular los factores de Franck-Condon asociados a la transición desde el estado basal de la molécula HD a los  $n$  estados vibrónicos del HD<sup>+</sup> así como la integral de solapamiento de dichos estados.
- ✓ Construir la función de onda dependiente del tiempo  $\Psi(R, r, \theta, t)$ , utilizando como base las autofunciones del Hamiltoniano completo para el ion molecular HD<sup>+</sup> calculadas previamente utilizando la metodología presentada por (Perez-Torres, 2013).
- ✓ Calcular las variables dinámicas densidades de probabilidad  $\rho_e(r, \theta, t)$  y  $\rho_n(R, t)$  y densidades de flujo  $\mathbf{j}_e(r, \theta, t)$  y  $j_n(R, t)$  que describan la evolución temporal de la distribución de carga en el ion molecular.
- ✓ Calcular el momento dipolar eléctrico de la molécula y analizar el efecto de la relación de masas entre los núcleos cambiando HD<sup>+</sup> por sus respectivos isótopos HT<sup>+</sup> y DT<sup>+</sup> donde T hace referencia al isótopo tritio  ${}^3_1H$

### 3. Marco teórico

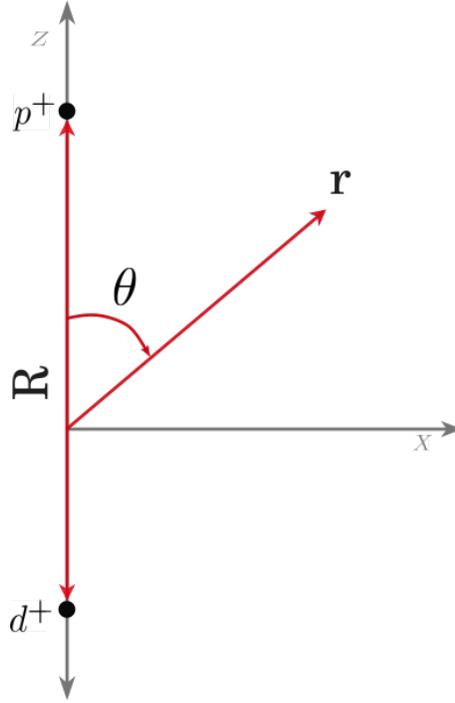
A continuación se describen algunos de los elementos de la mecánica cuántica que serán empleados para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, cuya solución permitirá estudiar la evolución temporal de la distribución de carga del ión molecular HD<sup>+</sup>.

#### 3.1. Hamiltoniano del ion molecular HD<sup>+</sup>

El ion molecular HD<sup>+</sup> es una molécula sencilla conformada por un núcleo de hidrógeno (un protón), un núcleo de deuterio, (protón y un neutrón) y un electrón. Ya que la distribución de carga positiva a lo largo del eje nuclear es simétrica, pero el centro de masa no se encuentra en el centro geométrico de los núcleos, se genera un momento dipolar eléctrico permanente. Según la IUPAC la electronegatividad se define como la capacidad de un átomo de atraer electrones hacia sí mismo, y debido a que la carga de un núcleo no cambia con la adición de una partícula neutra, resulta contraintuitivo que la distribución electrónica se vea afectada por un efecto isotópico. Aún así, este fenómeno debe ser entendido como una consecuencia de la vibración asimétrica, ya que el protón alcanza mayores distancias en el eje nuclear generando una densidad de probabilidad electrónica más difuminada en el espacio. El estudio de la evolución temporal dicha distribución electrónica se vería enriquecido con el conocimiento de la densidad de flujo electrónica, la cual es imposible de obtener en el marco de la aproximación BO.

El Hamiltoniano completo no relativista para el movimiento interno de una molécula de HD<sup>+</sup> está conformado por el operador de energía cinética y energía potencial. Para describir el movimiento nuclear se establece una coordenada R que describe la distancia relativa de los dos núcleos como es evidente en la Figura 1. Por lo tanto, el Hamiltoniano se expresa como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \nabla_r^2 - \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \quad (1)$$



**Figura 1.** Coordenadas polares  $(r, \theta)$  para el electrón.  $x = r \sin(\theta)$  y  $z = r \cos(\theta)$

con:

$$\mu_e = \frac{m_e(m_a + m_b)}{m_a + m_b + m_e}, \quad \mu_n = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}, \quad (2)$$

$$R_a = \frac{m_b}{m_a + m_b} R, \quad R_b = -\frac{m_a}{m_a + m_b} R, \quad (3)$$

$$r_a = |r - R_a|, \quad r_b = |r - R_b|, \quad (4)$$

donde los subíndices  $a$  y  $b$  hacen referencia al protón y deuterón, respectivamente. Aprovechando la simetría cilíndrica del potencial, los autoestados exactos del Hamiltoniano (1) permiten la siguiente separación en coordenadas polares esféricas:

$$\psi_n^\Lambda(\mathbf{r}, R) = \psi_n(r, \theta, R) \frac{e^{i\Lambda\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad (5)$$

con  $\hat{L}_z \psi_n^\Lambda(\mathbf{r}, R) = \hbar \Lambda \psi_n^\Lambda(\mathbf{r}, R)$  y la componente en  $z$  del operador de momento angular electrónico  $\hat{L}_z = -i\hbar \partial / \partial \phi$ . Los grados de libertad para el movimiento electrónico se reducen a las componentes

radial  $r$  y angular  $\theta$  debido a la simetría azimutal del orbital  $^2\Sigma^+$ . El uso de la expansión multipolar para la descripción del potencial resultante de la interacción de tres partículas cargadas en estados esféricos fue descrita desde 1970 por Bell (Bell, 1970). Con este tratamiento matemático cada término de la expansión puede ser escrito como el producto de un factor geométrico que depende únicamente en la posición relativa de las partículas y una constante de interacción característica para cada partícula involucrada en la interacción. Haciendo uso de esto, la expresión de energía potencial electrón-núcleo es de la forma:

$$\frac{1}{|r - R_q|} = \sum_l \frac{r_{q<}^l}{r_{q>}^{l+1}} P_l(\cos\theta_q) \quad (6)$$

con  $r_{q<} = \min(r, R_q)$  y  $r_{q>} = \max(r, R_q)$ ,  $P_l$  son los polinomios de Legendre, donde  $\cos\theta_q = \cos\theta$  (ver Figura 1). Al expresar el operador de energía cinética en coordenadas polares esféricas, el Hamiltoniano (1) se transforma en:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_e r^2} - \sum_{q=a,b} \frac{Z_q e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{q<}^l}{r_{q>}^{l+1}} P_l(\cos\theta_q) \quad (7)$$

donde  $\hat{L}$  es el operador de momento angular del electrón y está dado por:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]. \quad (8)$$

### 3.2. Cálculo de las energías y autofunciones del Hamiltoniano

Las autofunciones del Hamiltoniano completo (1) se pueden representar en términos del conjunto de funciones de bases  $\varphi_{ijl}$  de la siguiente manera (Perez-Torres, 2013):

$$\psi_n(r, \theta, R) = \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{l=0}^{l_{max}} b_{ijl} \varphi_{ijl}(r, \theta, R) \quad (9)$$

Las funciones bases consisten en productos de funciones B-spline y polinomios de Legendre que representan el movimiento electrónico con respecto al centro de masa del sistema. El movimiento nuclear también se representa mediante funciones tipo B-spline. La aplicación de estas funciones en física atómica y molecular fue documentada por Bachau *et al* en 2001 (Bachau, Cormier, Decleva, Hansen, y Martín, 2001). La introducción de conjuntos de bases *B-splines* en los cálculos de estructura y de observables dinámicos de sistemas atómicos y moleculares es uno de los hitos más significativos en el desarrollo de física computacional. Estas funciones polinómicas han sido utilizadas en matemática aplicada desde hace más de 50 años, pero fue hasta en la década de los 90s, con la aparición de poderosos computadores, que el número de aplicaciones creció exponencialmente ya que este método consiste en transformar la solución de una ecuación diferencial en un problema algebraico de autovalores, que hace parte de una de las ramas más desarrolladas de la computación numérica. Históricamente el uso del método de diferencias finitas en el marco de la teoría del campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés), ha aportado resultados más exactos que el uso de un conjunto de funciones bases, especialmente en sistemas que presentan simetría esférica, ya que ninguna base parecía ser suficientemente completa. Este no es el caso con las *B-splines* ya que con un número relativamente pequeño de ellas se puede considerar la base como completa además de que para puntos específicos del dominio la integral de las funciones puede ser hallada de manera analítica. Por lo tanto, se eligen estas funciones como la base sobre la cual se expresará la función de onda, es conveniente, por lo tanto, emplear un sistema de coordenadas esférico cuyo origen coincida con el centro de masa nuclear y con el ángulo polar medido desde la parte positiva del eje  $z$ , como se muestra en la Figura 1 (Breatmann y cols., 2015). Así las funciones de base quedan determinadas por:

$$\varphi_{ij\ell}(r, \theta, R) = B_i(R) \frac{B_j(r)}{r} \chi_\ell(\theta), \quad (10)$$

dónde  $B_i(R)$  es una función *B-spline* para el movimiento nuclear,  $B_j(r)$  es una función *B-spline* que depende de la coordenada radial  $r$  del electrón y  $\chi_\ell(\theta)$  es una función que depende de la coordenada

angular  $\theta$  del electrón (ver Figura 1) y está determinada por:

$$\chi_\ell(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2}} P_\ell(\cos\theta), \quad (11)$$

y que satisface la siguiente ecuación de autovalores

$$\hat{L}^2 \chi_\ell = l(l+1)\hbar^2 \chi_\ell \quad (12)$$

Al reemplazar  $\psi_n$  de la ecuación 9 en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ESIT) el problema se transforma en la resolución de la ecuación secular:

$$(H_{\lambda'\lambda} - S_{\lambda'\lambda} E_n) b_\lambda^n = 0 \quad (13)$$

con

$$S_{\lambda'\lambda} \equiv S_{(ijl)'(ijl)} = S_{i'i}^n S_{j'j}^e \delta_{l'l} \quad (14)$$

$$S_{i'i}^n = \int_0^{R_{max}} B_{i'}(R) B_i(R) dR \quad (15)$$

$$S_{j'j}^e = \int_0^{r_{max}} B_{j'}(r) B_j(r) dr \quad (16)$$

$$H_{\lambda'\lambda} \equiv H_{(ijl)'(ijl)} \quad (17)$$

$$H_{(ijl)'(ijl)} = [S_{j'j}^e O_{i'i}^n + S_{i'i}^n O_{j'j}^e] \delta_{l'l} - \sum_{q=a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{R_{max}} B_{i'}(R) V_{j'l'jl}^q(R) B_i(R) dR \quad (18)$$

$$O_{i'i}^n = \int_0^{R_{max}} B_{i'}(R) \left[ \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{\hbar^2}{2\mu_n} \frac{d^2}{dR^2} \right] B_i(R) dR \quad (19)$$

$$O_{j'j}^e = \int_0^{r_{max}} B_{j'}(R) \left[ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu_e r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_e} \frac{d^2}{dr^2} \right] B_j(R) dR \quad (20)$$

$$V_{j'l'jl}^q(R) = \sqrt{\frac{2l'+1}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \sum_{l''=0}^{2l_{max}} \left\{ \left[ \int_0^\pi P_{l'}(\cos\theta) \times P_{l''}(\cos\theta_q) P_l(\cos\theta) \sin\theta d\theta \right] \right. \\ \left. \times \left[ \frac{\int_0^{R_q} B_{j'}(r) r^{l''} B_j(r) dr}{R_q^{l''+1}} + R_q^{l''} \int_{R_q}^{r_{max}} \frac{B_{j'}(r) B_j(r)}{r^{l''+1}} dr \right] \right\} \quad (21)$$

y  $R_{max}$  y  $r_{max}$  son la longitud de las cajas para el movimiento eléctrico y nuclear, respectivamente. Debido a las propiedades de las Funciones *B-splines* [ $B_i(x)B_j(x) = 0$  para  $|i-j| \geq k$ ],  $S_{\lambda'\lambda}$  y  $H_{\lambda'\lambda}$  son matrices dispersas, es decir, matrices con una gran cantidad de ceros por fuera de la diagonal, razón por la cual facilitan la solución del problema de autovalores usando las rutinas PETSC (Abhyankar y cols., 2018) y SLEPC (V. Hernandez, J. E. Roman, y V. Vidal, 2003) que están optimizadas para procesamiento en paralelo.

Las funciones  $\psi_n$  corresponden a estados vibrónicos de la molécula sin la aproximación de núcleos fijos del Hamiltoniano. Por lo que la correlación entre el movimiento nuclear y eléctrico es considerada *completamente*.

### 3.3. Dinámica electrónica y nuclear acoplada

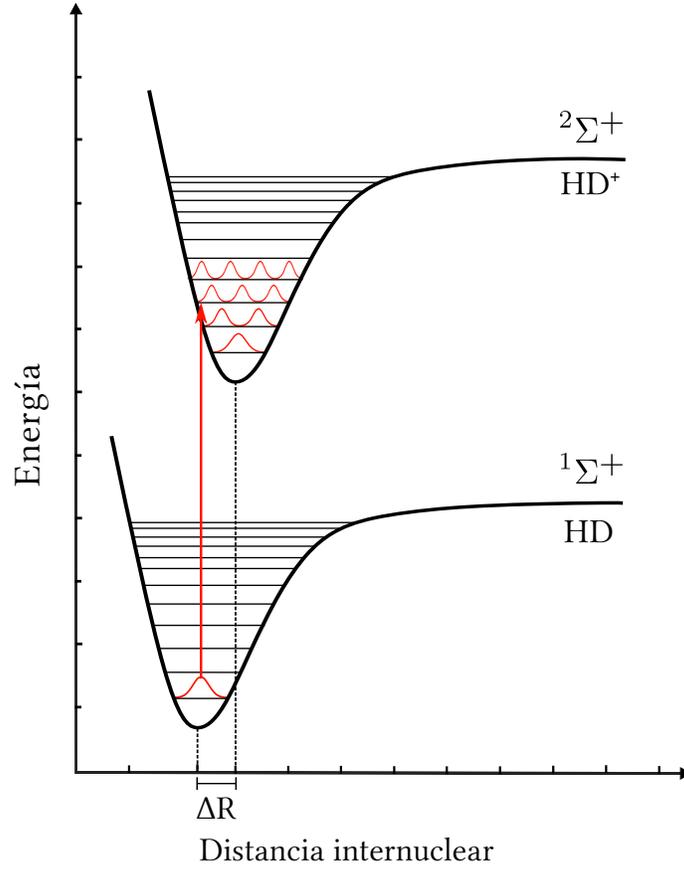
Para estudiar la dinámica del ion molecular HD<sup>+</sup> vibrando en un estado no estacionario, partimos de la ionización de la molécula HD mediante un pulso laser ultracorto como describe la Figura 2 .

Así, la función de onda inicial ( $t = 0$ ) del HD<sup>+</sup> será:

$$\Psi(r, \theta, R, 0) = \psi_0(r, \theta, R_{eq}), \quad (22)$$

donde  $R_{eq}$  es la longitud de enlace de la molécula HD. Notamos entonces, que se genera un *paquete de ondas* (combinación lineal de autofunciones que representan los estados vibrónicos del HD<sup>+</sup>). El paquete de ondas creado puede ser expandido en términos de las autofunciones vibrónicas como:

$$\Psi(r, \theta, R, t) = \sum_n c_n \psi_n(r, \theta, R) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (23)$$



**Figura 2.** Esquema de la ionización del HD a HD<sup>+</sup>

con:

$$c_n = \int_0^{R_{\text{máx}}} \int_0^{r_{\text{máx}}} \int_0^{\pi} \psi_0(r, \theta, R_{eq}) \psi_n(r, \theta, R) dR dr d\theta. \quad (24)$$

Los coeficientes  $c_n$  corresponden a los factores de Franck-Condon (Condon, 1926). La distribución de la densidad de probabilidad para el electrón puede ser calculada como:

$$\rho_e(r, \theta, t) = \int_0^{R_{\text{max}}} \Psi^*(r, \theta, R, t) \Psi(r, \theta, R, t) dR \quad (25)$$

Reemplazando la ecuación 23 en la definición de la distribución de probabilidad para el electrón se tiene que:

$$\begin{aligned}\rho_e(r, \theta, t) &= \int_0^{R_{max}} \sum_m c_m \psi_m(r, \theta, R) e^{iE_m t/\hbar} \sum_n c_n \psi_n(r, \theta, R) e^{-iE_n t/\hbar} dR \\ &= \sum_{mn} c_m c_n e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \int_0^{R_{max}} \psi_m(r, \theta, R) \psi_n(r, \theta, R) dR\end{aligned}\quad (26)$$

Al utilizar la identidad de euler:  $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\text{sen}(\theta)$  y definiendo la frecuencia de Bohr como  $w_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ , la anterior expresión se reescribe como:

$$\rho_e(r, \theta, t) = \sum_{mn} c_m c_n [\cos(w_{mn}t) + i\text{sen}(w_{mn}t)] \int_0^{R_{max}} \psi_m(r, \theta, R) \psi_n(r, \theta, R) dR \quad (27)$$

Ya que se utilizan las mismas auto-funciones para el cálculo de las energías, se espera que al computar la frecuencia de Bohr se obtengan  $m = n$  parejas de igual magnitud y diferente signo. Al evaluar dichos valores en la función coseno, que es par, es decir cumple que  $f(x) = f(-x)$ , se espera que se dupliquen los valores. Mientras que al evaluar la función seno, que es impar, esto es que cumple  $f(-x) = -f(x)$ , se obtendrían valores de igual magnitud y diferente signo que sumarían un total de cero. Por esta razón, la ecuación final para la densidad de probabilidad electrónica es:

$$\rho_e(r, \theta, t) = \sum_{mn} c_m c_n \cos(w_{mn}t) \int_0^{R_{max}} \psi_m(r, \theta, R) \psi_n(r, \theta, R) dR \quad (28)$$

Mientras que la densidad de flujo electrónica asociada al paquete de ondas  $\Psi$  se halla a partir de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (29)$$

Esta ecuación relaciona el cambio temporal de la densidad de probabilidad con la divergencia de una cantidad vectorial llamada densidad de flujo. La ecuación es igual a cero ya que no hay

ningún término fuente ni sumidero de probabilidad. Dicho esto, es necesario comenzar hallando la derivada parcial de la densidad de probabilidad respecto al tiempo, utilizando la regla de la derivada de un producto:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Psi^*(r, \theta, R, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, \theta, R, t) + \Psi(r, \theta, R, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(r, \theta, R, t) \quad (30)$$

De la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, \theta, R, t) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, \theta, R, t) + V\Psi(r, \theta, R, t) \quad (31)$$

se obtiene el primer término de la ecuación 30 al despejar la derivada temporal de la función y multiplicar a ambos lados por el conjugado como sigue:

$$\Psi^*(r, \theta, R, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, \theta, R, t) = \frac{i}{\hbar} \left[ \Psi^*(r, \theta, R, t) \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, \theta, R, t) - \Psi^*(r, \theta, R, t) V\Psi(r, \theta, R, t) \right] \quad (32)$$

Al hacer el proceso análogo con el conjugado de la función y sumar los dos términos, la parte que multiplica al potencial se cancela y por lo tanto se obtiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2\mu} \left[ \Psi^*(r, \theta, R, t) \nabla^2 \Psi(r, \theta, R, t) - \Psi(r, \theta, R, t) \nabla^2 \Psi^*(r, \theta, R, t) \right] \quad (33)$$

Utilizando  $\Im z = z - z^*/2i$ , donde  $z$  es cualquier número o función compleja, y al sacar el operador divergencia como un factor común, se obtiene una expresión para  $\mathbf{j}$  en términos del gradiente.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot \frac{\hbar}{\mu} \Im \left[ \Psi^*(r, \theta, R, t) \nabla \Psi(r, \theta, R, t) \right] \quad (34)$$

La expresión para la densidad de flujo es entonces:

$$\mathbf{j}(r, \theta, R, t) = \frac{\hbar}{\mu} \Im \left[ \Psi^*(r, \theta, R, t) \nabla \Psi(r, \theta, R, t) \right] \quad (35)$$

donde  $\Im$  denota la parte imaginaria. Se explica de esta manera la falla de la aproximación Born-Oppenheimer para calcular el flujo electrónico: el carácter estacionario de las funciones de onda electrónicas en el marco de dicha aproximación las hace necesariamente reales y por ende es imposible calcular la densidad de flujo. La expresión para la densidad de flujo electrónica se halla al integrar sobre la coordenada nuclear:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e(r, \theta, t) &= \frac{\hbar}{\mu_e} \Im \left[ \int_0^{R_{max}} \Psi^*(r, \theta, R, t) \nabla_r \Psi(r, \theta, R, t) dR \right] \\ &= \frac{\hbar}{\mu_e} \sum_{mn} c_m c_n \text{sen}(w_{mn}t) \times \left( \left[ \int_0^{R_{max}} \psi_m(r, \theta, R) \frac{\partial}{\partial r} \psi_n(r, \theta, R) dR \right] \mathbf{e}_r \right. \\ &\quad \left. + \left[ \int_0^{R_{max}} \psi_m(r, \theta, R) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_n(r, \theta, R) dR \right] \mathbf{e}_\theta \right) \\ &\equiv \mathbf{j}_{er}(r, \theta, t) \mathbf{e}_r + \mathbf{j}_{e\theta}(r, \theta, t) \mathbf{e}_\theta \end{aligned} \quad (36)$$

Como se puede ver la ecuación 36 corresponde a un campo vectorial. Esta precisión es necesaria en vista de la existencia de otros términos como flujo de la densidad, el cual es una cantidad escalar hallada como la derivada de cada punto en la densidad de probabilidad, otro campo escalar. El campo vectorial  $\mathbf{j}_e$  se puede transformar a coordenadas Cartesianas de acuerdo a:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}_{ex} \\ \mathbf{j}_{ez} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{sen}\theta & \text{cos}\theta \\ \text{cos}\theta & -\text{sen}\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{j}_{er} \\ \mathbf{j}_{e\theta} \end{pmatrix} \quad (37)$$

De manera similar, para el movimiento nuclear, la distribución de densidad de probabilidad y la densidad de flujo están dadas, respectivamente, por:

$$\rho_n(R,t) = \sum_{mn} c_m c_n \cos(w_{mnt}) \left[ \int_0^{r_{max}} \int_0^\pi r^2 \sin\theta \psi_m(r, \theta, R) \psi_n(r, \theta, R) dr d\theta \right], \quad (38)$$

$$j_n(R,t) = \frac{\hbar}{\mu_n} \sum_{mn} c_m c_n \sin(w_{mnt}) \left[ \int_0^{r_{max}} \int_0^\pi r^2 \sin\theta \psi_m(r, \theta, R) \frac{d}{dR} \psi_n(r, \theta, R) dr d\theta \right]. \quad (39)$$

Por último es interesante poner de manifiesto la relación entre el momento dipolar  $\vec{\mu}(t)$  del HD<sup>+</sup> con la densidad de probabilidad. La definición clásica de momento dipolar para un colectivo de cargas  $q_i$  con vectores de posición  $\vec{r}_i$  es  $\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$ . Para nuestro sistema mecanocuántico el momento dipolar ha de calcularse como un valor esperado de la función de onda  $\Psi(\vec{r}, R, t)$ , es decir

$$\langle \vec{\mu}(t) \rangle = \langle \Psi^*(\vec{r}, R, t) | (-e\vec{r} + eR_p + eR_d) | \Psi(\vec{r}, R, t) \rangle \quad (40)$$

donde  $e$  corresponde a la carga fundamental,  $\vec{r}$  es el vector posición del electrón con respecto al centro de masas, y  $R_p$  y  $R_d$  la distancia del protón y el deuterón, respectivamente, al centro de masas. Empleando las relaciones de la ecuación 3, con  $m_p$  y  $m_d$  las respectivas masas del protón y del deuterón, y siendo  $R$  la distancia internuclear, es posible mostrar que:

$$\vec{\mu}(t) = \int \Psi^*(\vec{r}, R, t) \left( -e\vec{r} + e \frac{m_d - m_p}{m_p + m_d} R \right) \Psi(\vec{r}, R, t) d\vec{r} dR \quad (41)$$

$$= -e \int \rho_e(\vec{r}, t) \vec{r} d\vec{r} + e \frac{m_d - m_p}{m_p + m_d} \int \rho_n(R, t) R dR. \quad (42)$$

La expresión anterior se anula para moléculas homonucleares ya que  $m_d \rightarrow m$  y  $m_p \rightarrow m$ , mientras que el primer término se hace cero por razones de simetría de inversión de la función  $\rho_e(\vec{r}, t)$ . Vale la pena aclarar que en el contexto de esta investigación el momento dipolar es definido como: una magnitud vectorial con módulo igual al producto de las cargas por la distancia que

las separa, *cuya dirección va de la carga negativa a la positiva*. Esto es necesario en vista de la ambigüedad de esta definición en textos de química, donde el vector momento dipolar *químico* puede ser encontrado en dirección hacia el átomo más electronegativo.

#### 4. Resultados y análisis

Todos los resultados aquí reportados corresponden a un conjunto de funciones base *B-splines* con  $N_n = 60$  y  $N_e = 50$  del orden  $k = 8$  con una longitud de caja de  $R_{max} = r_{max} = 10a_o$  para el movimiento nuclear y eléctrico respectivamente. Para la parte angular del electrón se incluyeron los polinomios de Legendre y sus primeras derivadas con un  $\ell_{max} = 17$ .

Las energías de cada estado vibracional, halladas a partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, así como los coeficientes  $C_n$  son listados en la tabla Tabla 1:

**Tabla 1.** Energías en Hartrees para los estados vibracionales y sus coeficientes  $C_n$

$v$	$E_n$ [Hartree]	$C_n$
0	-0,597331	0,302507
1	-0,588537	0,347652
2	-0,580188	-0,344802
3	-0,572239	-0,322857
4	-0,564689	-0,294751
5	-0,557528	-0,266922
6	-0,550738	0,240085
7	-0,544312	0,215288
8	-0,538236	-0,193540
9	-0,532496	-0,174310
10	-0,52709	0,157367

Continúa en la siguiente página.

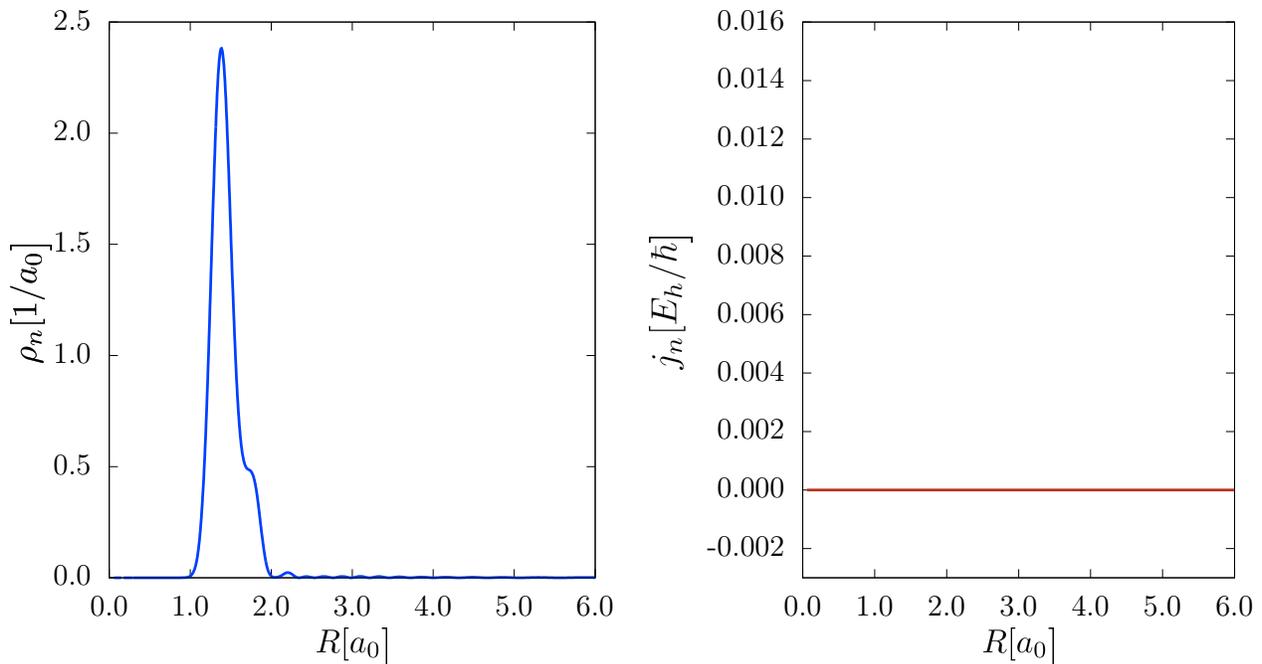
11	-0,52204	0,142231
12	-0,51730	0,127970
13	-0,51287	-0,114334
14	-0,50882	-0,101473
15	-0,50514	9,084998E-002
16	-0,50190	-8,016525E-002
17	-0,49916	-7,076757E-002

Los estados vibracionales de  $v = 0 - 16$ , corresponden a estados enlazados de la molécula ya que su energía se encuentra por debajo del límite de disociación  $-0,499727840 E_h$ . Los estados vibracionales con  $v = 1$  y  $v = 2$  son los estados que más contribuyen al paquete de onda descrito en la ecuación 23, como se puede inferir a partir de los coeficientes  $C_n$ , cuyo cuadrado representa la probabilidad de la transición del estado basal del HD a cada uno de los  $n$  estados vibracionales del HD<sup>+</sup>

#### 4.1. Dinámica nuclear

La densidad de probabilidad y densidad de flujo nucleares fueron calculadas para un marco temporal de  $0,00 - 50,00 fs$ . En la Figura 3 se encuentran graficadas dichos observables para el tiempo  $t = 0$ , de donde se puede inferir que antes de comenzar la dinámica los núcleos están separados por una distancia de entre uno y dos radios de Bohr. El pico más alto de la densidad de probabilidad se encuentra en  $1,40 a_0$ , lo que equivale a  $0,74 \text{ \AA}$ . Este valor corresponde con el reportado para la distancia internuclear de la molécula deuteruro de hidrógeno HD de  $0,74142 \text{ \AA}$  por McKellar y colaboradores (McKellar, Goetz, y Ramsay, 1976). Siguiendo la ecuación 3 es posible calcular las posiciones iniciales para el protón y el deuterón, que son  $z = 0,49 \text{ \AA}$  y  $z = -0,24 \text{ \AA}$  respectivamente (ver Figura 1). La densidad de flujo igual a cero para cada punto del dominio de la distancia internuclear es evidencia de que se trata de un estado estacionario. La ionización de la

molécula deuterio de hidrógeno induce la creación de un paquete de ondas y con eso se da inicio a la dinámica, en la que se distinguen tres etapas del movimiento nuclear: enlongación acelerada, enlongación desacelerada y contracción del enlace.



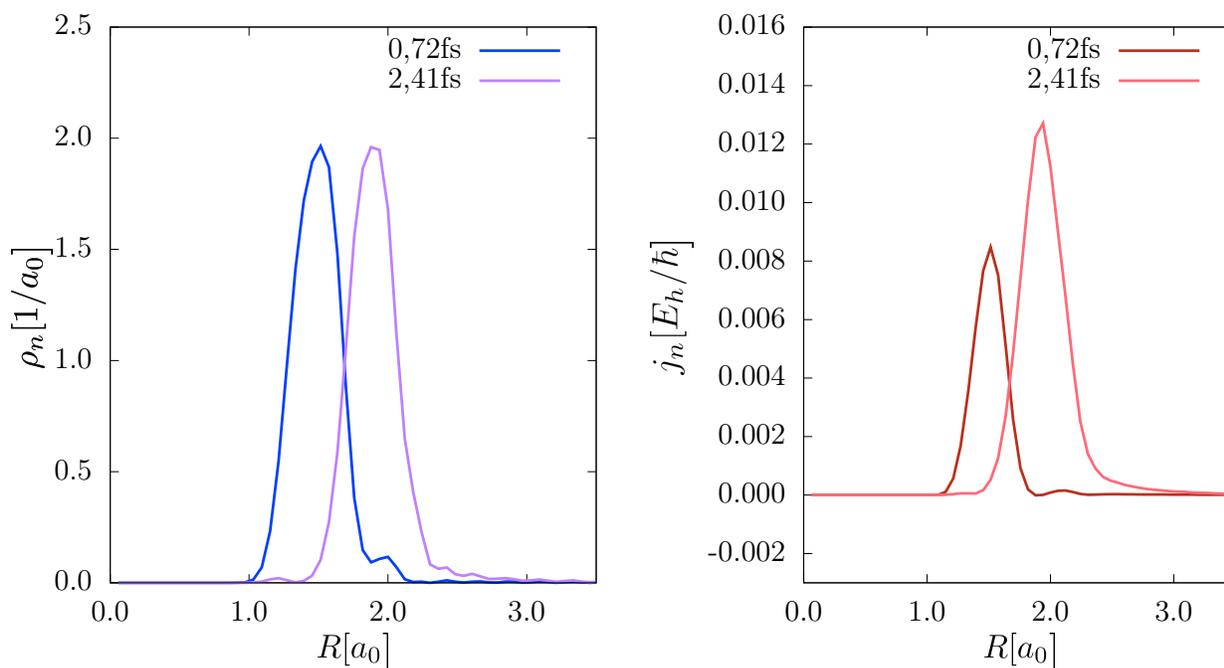
**Figura 3.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a  $t = 0,00 fs$

#### 4.1.1 Enlongación acelerada.

En la figura Figura 4 se observa esta primera fase del movimiento nuclear. Los dos observables se desplazan a mayores distancias internucleares con el paso del tiempo. La amplitud de la densidad de probabilidad durante este lapso temporal se mantiene constante, mientras que la amplitud de la densidad de flujo aumenta rápidamente y alcanza su valor máximo  $2,41 fs$  después de iniciar la dinámica. Esto es lo que permite catalogar esta fase del movimiento como acelerado.

#### 4.1.2 Enlongación desacelerada.

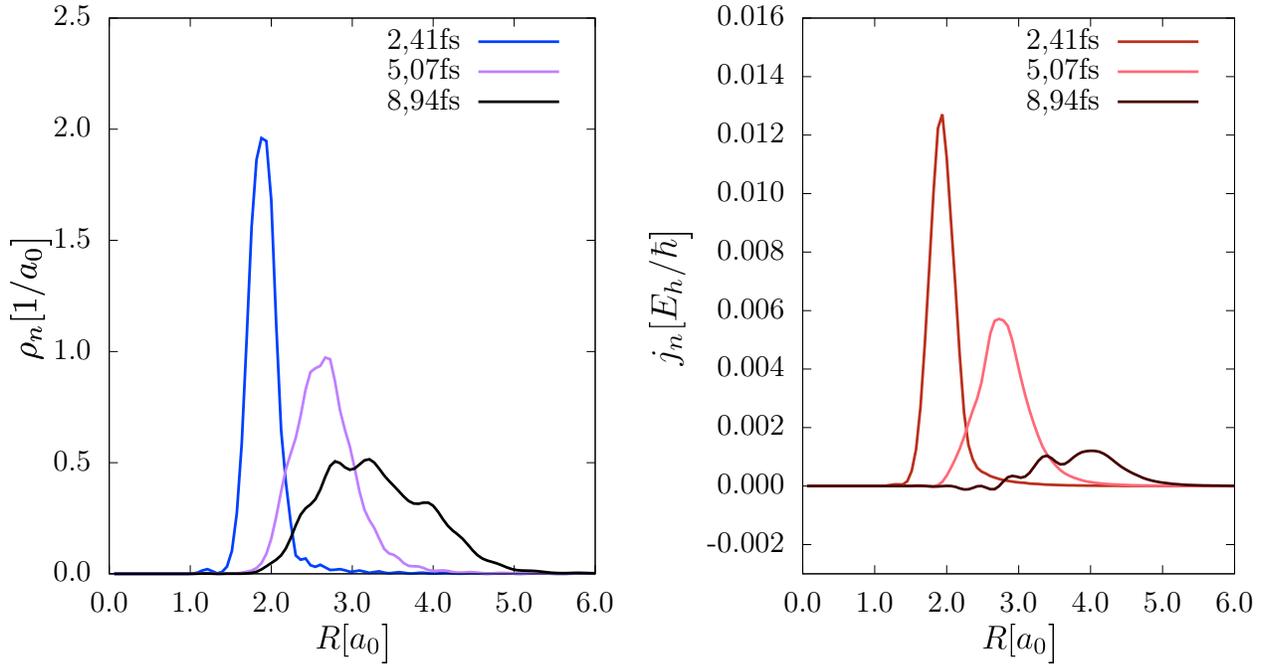
La densidad de flujo comienza a disminuir a partir de  $2,41 fs$  como se evidencia en la Figura 5, esto significa que la velocidad de separación de los núcleos ya no está aumentando en



**Figura 4.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a 0,72 y 2,41 fs

el tiempo, sin embargo los núcleos siguen alejándose en el espacio de una manera desacelerada. A 5,07 fs el paquete de ondas nuclear es dispersado hacia mayores distancias internucleares, de manera congruente con los valores positivos en la densidad de flujo. Los primeros valores de flujo negativo se observan aproximadamente a 8,94 fs. En este punto el flujo negativo no es suficiente para frenar el avance del paquete de ondas hacia mayores valores de  $R$ , ya que la mayor parte de la densidad de flujo continúa siendo positiva. Es posible notar la forma irregular de la densidad de probabilidad, producto de la interferencia entre ondas parciales viajando en diferentes direcciones. Este efecto se describe en (Manz y cols., 2013) como ‘acordeón cuántico’ que se manifiesta como un patrón de interferencia en la densidad de probabilidad producto de la simultaneidad de valores positivos y negativos en la densidad de flujo.

Según la expresión clásica de movimiento  $j_n(R, t) = \rho_n(R, t)v$  se esperaría una velocidad nula y por ende un flujo igual a cero en el punto de retorno de la densidad de probabilidad. Sin embargo, la densidad de flujo no se desvanece por completo, sino que alcanza valores de baja

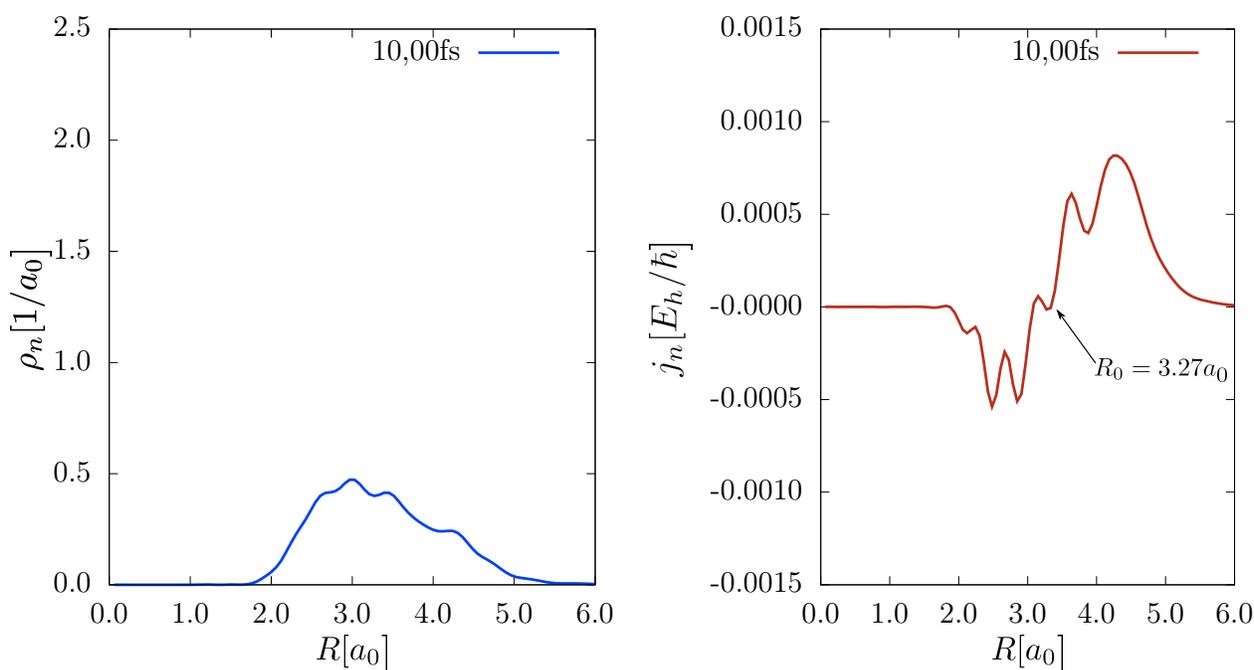


**Figura 5.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a 2,41, 5,07 y 8,94 fs

amplitud, tanto negativos como positivos para diferentes  $R$  al mismo tiempo, como se evidencia en la Figura 6. Consecuentemente la densidad de probabilidad también exhibe el efecto de interferencia descrito anteriormente, con amplitudes mayores a menores distancias internucleares. A partir de  $R_o = 3,27a_o$  los valores positivos del flujo indican que una parte del paquete de ondas continúa el movimiento de elongación, mientras que para valores previos a dicha distancia internuclear, el paquete de ondas se encuentra en la etapa de contracción del enlace, creando un patrón de interferencia visible en la densidad de probabilidad nuclear. Este nodo es considerado el frente de onda debido a ser el punto en el que el paquete de onda cambia la dirección de su movimiento. Por lo tanto, utilizando el conjunto de ecuaciones 3 es posible concluir que el protón cambia de dirección en  $z = 2,18a_o$  y el deuterón en  $z = -1,09a_o$

#### 4.1.3 Contracción del enlace

A 12,57 fs el enlace se encuentra casi por completo en la etapa de contracción, sin embargo,

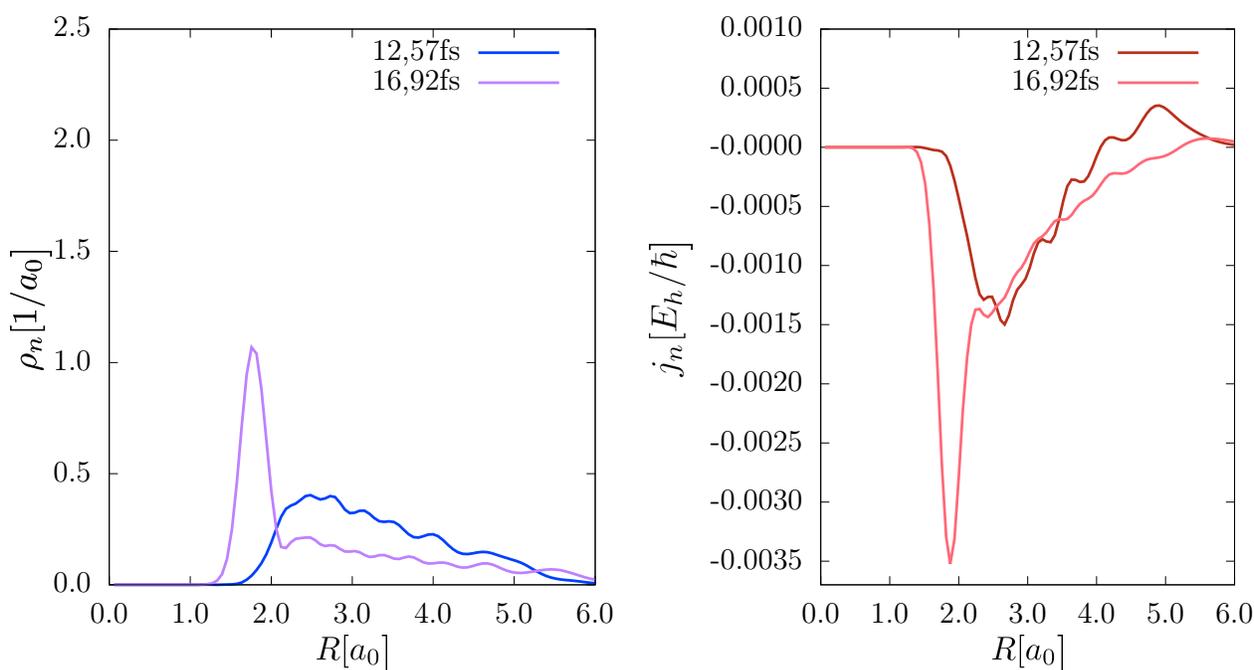


**Figura 6.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a 10,00 fs

existen valores de  $R$  para los que la densidad de flujo es positiva, como se observa en la Figura 6 al rededor de  $R \sim 4,6a_0$ . La densidad de probabilidad a este tiempo presenta un patrón de interferencia. Se observa mayor amplitud entre dos y tres radios de Bohr, sugiriendo el desplazamiento de la densidad de probabilidad hacia distancias internucleares más pequeñas. Para un tiempo de 16,92 fs la densidad de probabilidad recupera su forma definida debido a la baja interferencia entre las ondas parciales que componen el paquete. Esto se evidencia en la densidad de flujo completamente negativa. La densidad de flujo continúa siendo completamente negativa hasta aproximadamente 21,00 fs, por lo que éste se considera el periodo de vibración de la molécula.

## 4.2. Dinámica electrónica

En la Figura 8 se encuentra graficada la densidad de probabilidad electrónica sobre el  $xz$  donde se encuentra alineada la molécula deuterio de hidrógeno. Este observable tiene unidades

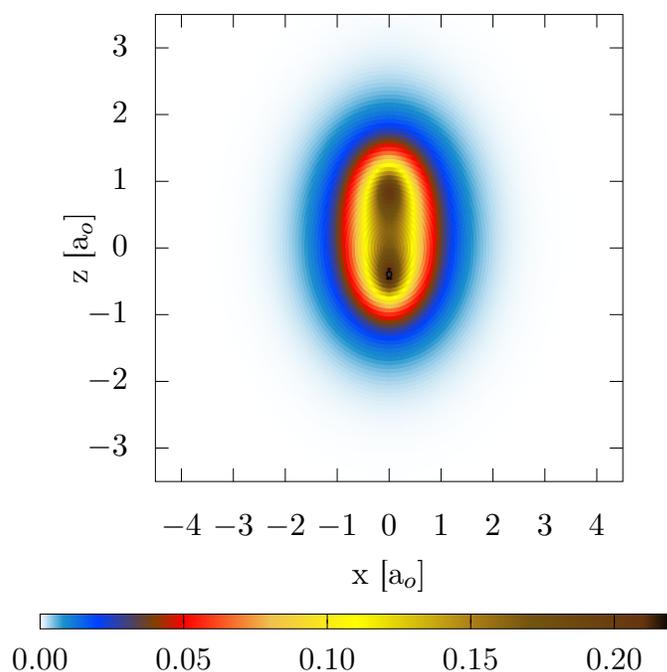


**Figura 7.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) a 12,57 y 16,92 fs

de  $1/a_0^3$ . La asimetría en la distribución de  $\rho_e$  se evidencia por la ausencia del punto de color más oscuro en la región que le corresponde al protón (valores positivos de  $z$ ), en contraste a la alta densidad sobre el deuterón (valores negativos de  $z$ ).

En la Figura 9, donde la densidad de probabilidad se muestra como una superficie en tres dimensiones, es posible dimensionar la pequeña diferencia entre los dos picos de  $\rho_e$ . La línea negra corresponde al plano  $x = 0$ , la cual fue resaltada para apreciar mejor dicha diferencia, la cual es apenas perceptible al iniciar la dinámica.

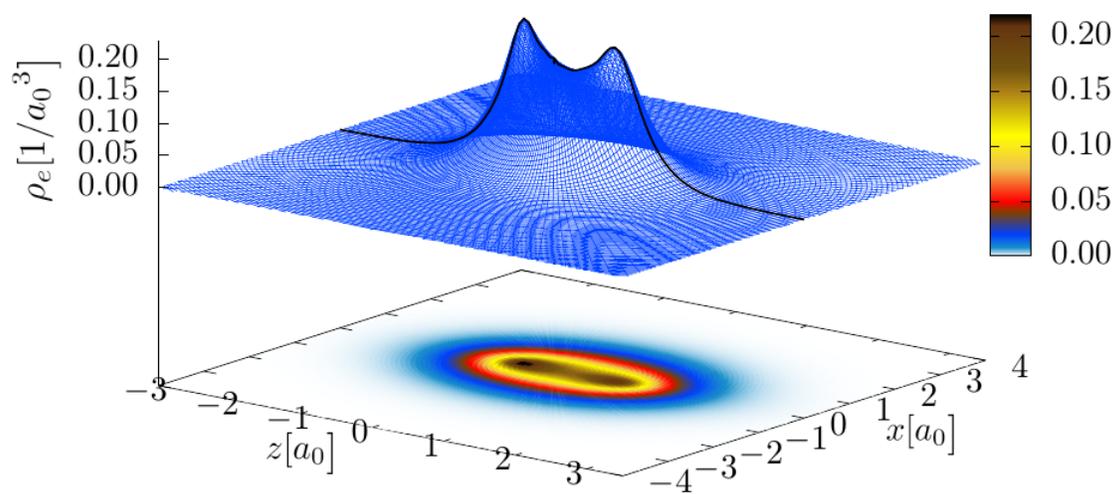
Al iniciar la dinámica se induce el movimiento electrónico. La densidad electrónica y la densidad de flujo son graficadas simultáneamente a continuación, la primera con un gráfico de contorno sobre el plano  $xz$  donde se encuentra la molécula y la segunda como un mapa vectorial cuyas flechas blancas representan el flujo. A continuación se presentan dichas gráficas para los tiempos característicos que se analizaron anteriormente para el movimiento nuclear. En la Figura 10 es posible notar la asimetría respecto a  $z$  en el flujo tanto para  $t = 0,72 fs$  como para  $t = 2,41 fs$ ,



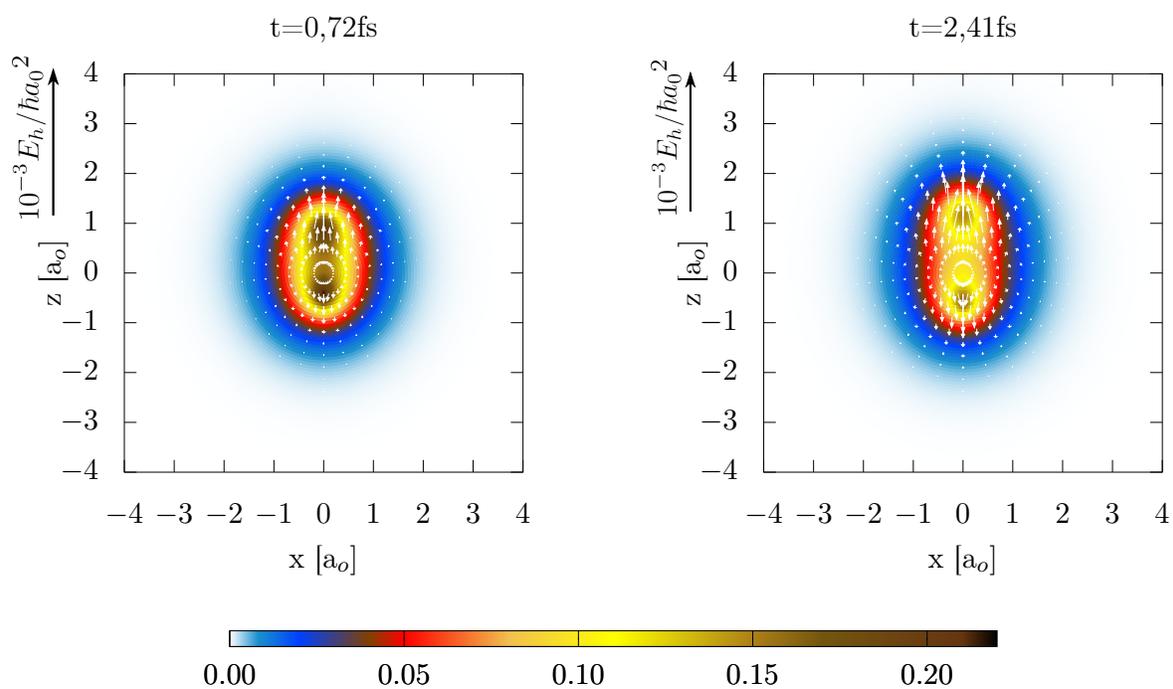
**Figura 8.** Densidad de probabilidad electrónica a  $0,00fs$

a saber, el flujo es más intenso en la parte positiva del eje  $z$ , donde se encuentra el protón (ver Figura 1) para los dos tiempos. La magnitud de los vectores es considerablemente mayor en la figura que corresponde a  $t = 2,41fs$  de manera análoga al movimiento nuclear, donde a este tiempo se encuentra el máximo de la densidad de flujo. Para ambos tiempos es posible observar que en la región al rededor del punto  $(0, 0a_0, 1, 2a_0)$  los vectores adquieren una leve dirección hacia  $x = 0$ , esto indica que la densidad de probabilidad se dirige hacia el eje internuclear de la molécula. Este efecto se ve reducido para el deuterón, en los valores negativos de  $z$ .

A  $t = 5,07fs$ , a la izquierda de Figura 11 se evidencia la disminución de la densidad de flujo electrónica. La magnitud de los vectores es más similar entre los valores positivos y negativos de  $z$  que en la fase acelerada del movimiento. Esta simetría no se mantiene para tiempos superiores, en  $t = 8,94fs$  los vectores de flujo se hacen casi cero en los primeros valores positivos de  $z$ . A este tiempo, la densidad de flujo cerca del deuterón es más intensa y los vectores cerca de las regiones

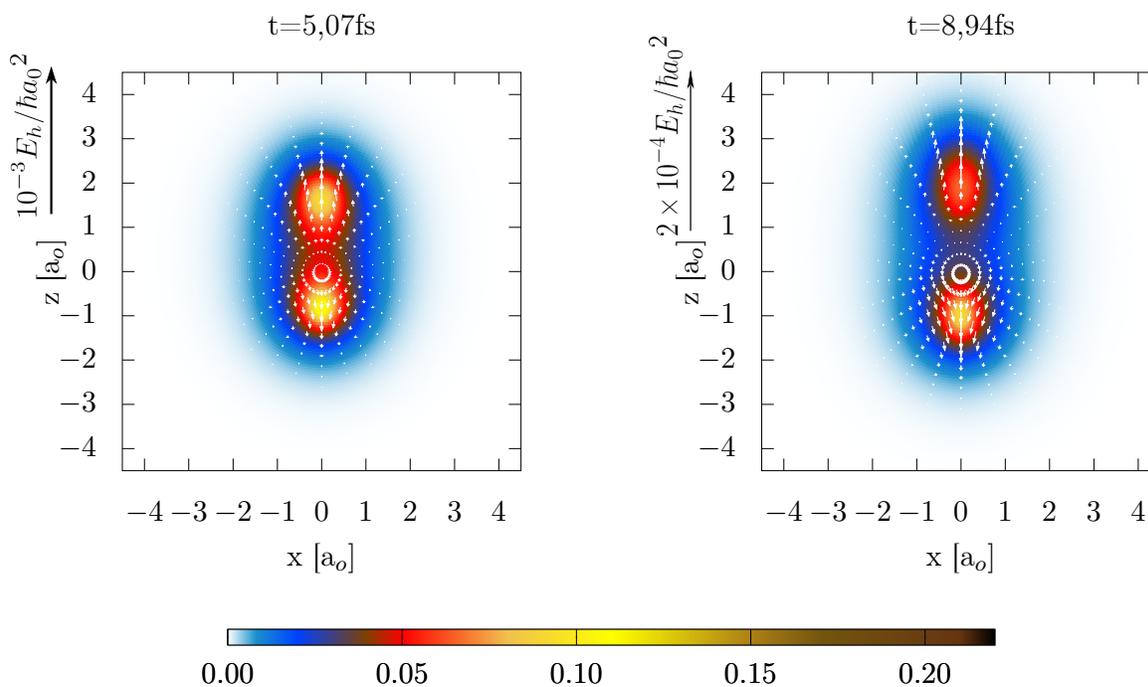


**Figura 9.** Densidad de probabilidad electrónica sobre el plano  $xz$  a  $t = 0,00$  fs



**Figura 10.** Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para  $t = 0,72fs$  (izquierda) y  $t = 2,41fs$  (derecha)

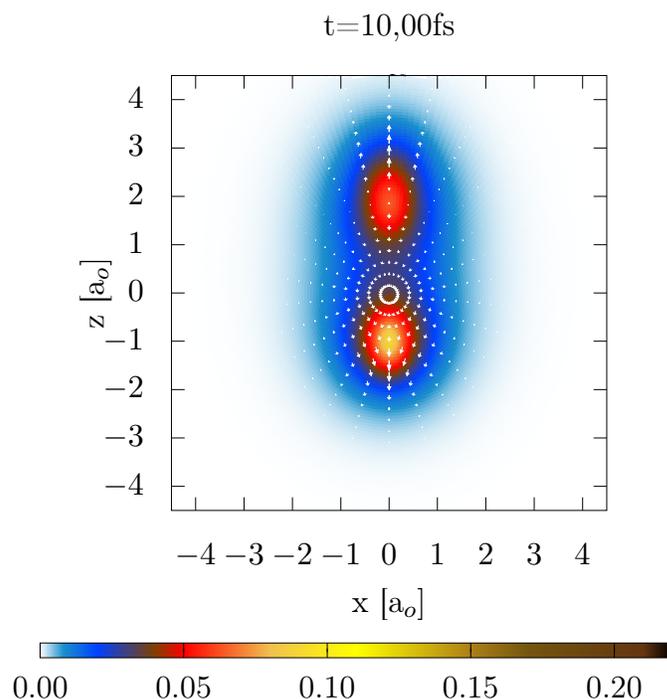
nucleares se dirigen hacia el eje internuclear. Es posible notar que los picos de la densidad de probabilidad electrónica disminuyen notablemente cuando el enlace alcanza su máxima longitud, sobre todo para los valores que rodean al protón en la región de los  $z > 0$



**Figura 11.** Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para  $t = 5,07\text{fs}$  (izquierda) y  $t = 8,94\text{fs}$  (derecha)

En la Figura 12 la magnitud del flujo es considerablemente menor ya que se está cerca del punto de inflexión de la dinámica. En la región de  $z \sim 2,0a_0$  los vectores de flujo son cercanos a cero, para todo  $z > 2,0a_0$  los vectores de flujo continúan teniendo la dirección del movimiento de expansión del enlace, mientras que entre  $z = 0,0a_0$  y  $z = 2,0a_0$  el flujo tiene dirección negativa. Esto sitúa el frente de onda del paquete de onda electrónico en  $z = 2,0a_0$  ligeramente menor que el frente de onda del movimiento nuclear en  $z = 2,18a_0$  encontrado anteriormente. Contrario a la densidad de probabilidad nuclear, donde el efecto de las ondas parciales viajando en direcciones contrarias se vería reflejado en un patrón de interferencia, en la densidad de probabilidad electrónica

no es posible observar dicho efecto debido a la mayor deslocalización de las funciones de onda en el espacio. Los cambios en la densidad de probabilidad a  $t = 10,00fs$  se aprecian mejor en la

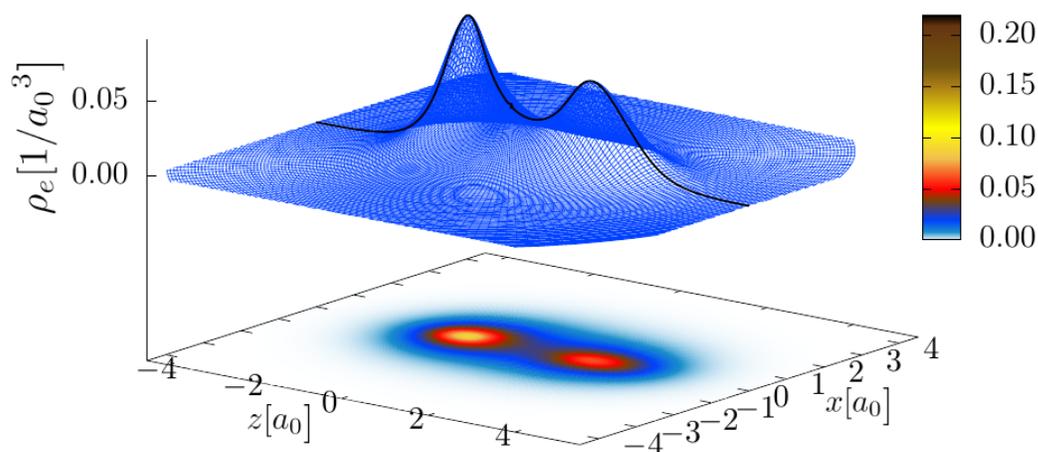


**Figura 12.** Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para  $t = 10,00fs$

Figura 13, la magnitud de  $\rho_e$  en general muestra una disminución respecto a la del tiempo inicial, ya que la probabilidad ahora está distribuida en una mayor área y la diferencia de los picos es claramente apreciable.

En la figura Figura 14 es posible observar valores tanto negativos como positivos en la densidad de flujo de la región de  $z < 0,0a_0$ . El frente de onda del deuterón está ubicado entonces en  $z \sim -1,0a_0$ , valor muy cercano a  $z = 1,09a_0$  calculado anteriormente en la dinámica nuclear. Estos resultados permiten concluir que el paquete de onda electrónico llega hasta menores distancias internucleares e inicia el movimiento de contracción del enlace antes que el paquete de onda nuclear.

Para hacer un análisis temporal más detallado de la densidad de probabilidad se analiza el corte del plano  $x = 0$  en la superficie, esto es el mismo valor resaltado en las Figuras 13 y 14 y cuyo



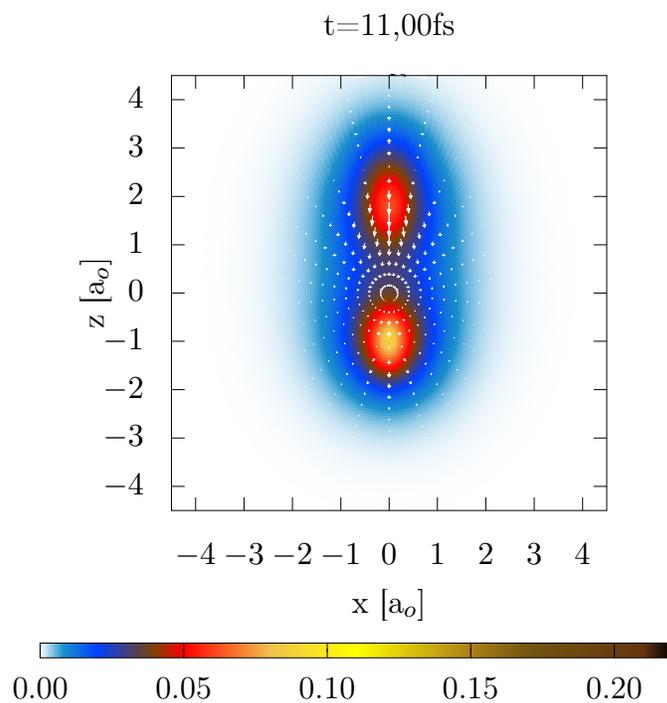
**Figura 13.** Densidad de probabilidad electrónica sobre el plano  $xz$  a  $t = 10,00fs$

resultado se presenta en la Figura 15 donde se muestra la densidad de probabilidad electrónica sobre el eje internuclear, para los tiempos representativos de la dinámica 0,00, 5,07, 10,00 y 19,92fs.

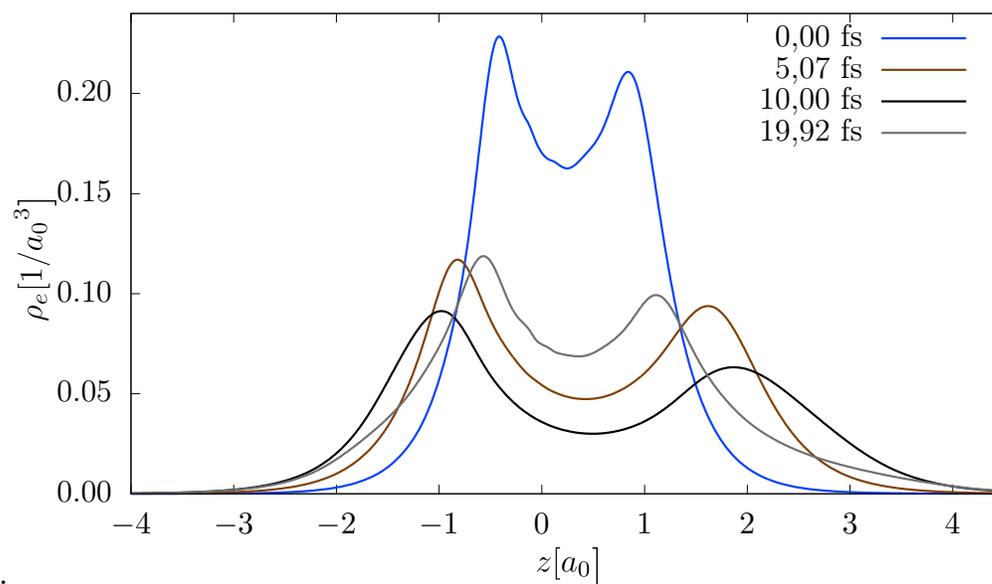
Es posible constatar que la diferencia más grande en la magnitud de la densidad de probabilidad se da entre 0,00 y 5,00fs, es decir en la primera mitad del periodo de expansión del enlace en la vibración de la molécula. A continuación es posible ver que la densidad se distribuye hacia valores más altos de  $z$ , sobre todo a  $t = 10,00fs$  donde además la diferencia entre los dos máximos es mayor. A 19,92fs, cuando en enlace se ha contraído nuevamente, se puede notar una distribución más centrada y cercana al cero, pero menos localizada que la inicial.

### 4.3. Momento dipolar

La evolución temporal del momento dipolar eléctrico para la molécula, con sus contribuciones nuclear y electrónica separadas, están representadas en la Figura 16. El valor positivo

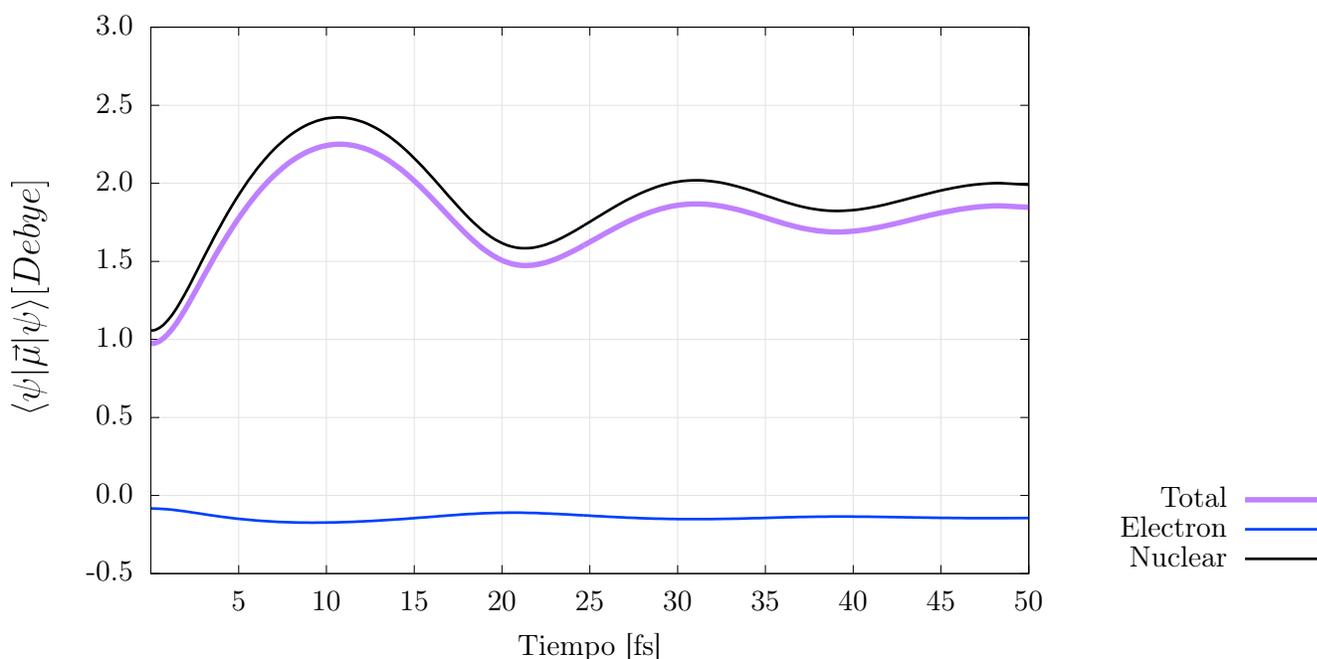


**Figura 14.** Densidad de probabilidad y densidad de flujo electrónico para  $t = 11,00fs$



**Figura 15.** Densidad de probabilidad electrónica sobre el eje  $z$  a 0,00, 5,07, 10,00 y 19,92fs

del momento dipolar indica dirección positiva del vector respecto al sistema de coordenadas, es decir, va desde el deuterón hasta el protón. Es pertinente recordar que el momento dipolar *químico* apunta hacia el átomo más electronegativo, pero en este trabajo de investigación nos acogemos a la convención general como se menciona anteriormente.



**Figura 16.** Evolución temporal del momento dipolar eléctrico en un marco temporal de 0,00 – 50,00fs

Es evidente la disparidad en las contribuciones electrónica y nuclear para el momento dipolar total. Esta última contribuye en mayor medida con valores que varían más abruptamente en el tiempo. El momento dipolar es, evidentemente, dependiente de la distancia internuclear, que oscila entre la expansión y la compresión del enlace. La contracción comienza en 10,40fs, el cual es el valor máximo de la curva. El periodo de la vibración molecular es entonces de 21,28fs, que es el valor que corresponde al siguiente punto crítico donde se da el cambio a una curvatura positiva. El momento dipolar fue calculado para el estado basal del HD<sup>+</sup>, esto se realizó haciendo la probabilidad de dicho estado en el paquete de onda igual a uno, es decir a la probabilidad total de la función de onda normalizada. Esto en aras de compararlo con los cálculos teóricos reportados que

están hechos para el estado basal del ion molecular. El resultado obtenido fue de 0,8742 Debye, el cual fue comparado con el valor teórico calculado por Saha (Saha, 1974) de 0,86 Debye, mostrando correspondencia. La contribución electrónica es una corrección valiosa, como señaló en 1974 Saha, ya que para realizar el cálculo de propiedades eléctricas que dependan del momento dipolar es necesario contar con la mayor exactitud posible.

#### 4.4. Efectos isotópicos

A continuación se presentan los resultados de la dinámica molecular para los isótopos HT<sup>+</sup> y DT<sup>+</sup> con el objetivo de estudiar las diferencias que conlleva el aumento de la masa atómica de las moléculas.

##### 4.4.1 Efectos isotópicos en las energías vibracionales

En la Tabla 2 se encuentran las energías y los coeficientes  $C_n$  para cada estado vibracional para los iones moleculares HT<sup>+</sup> y DT<sup>+</sup>:

**Tabla 2.** Energías en Hartrees para los estados vibracionales y sus coeficientes  $C_n$  para el HT<sup>+</sup> y el DT<sup>+</sup>

$\nu$	HT <sup>+</sup>		DT <sup>+</sup>	
	$E_n$ [Hartree]	$C_n$	$E_n$ [Hartree]	$C_n$
0	-0,596124	0,274012	-0,597678	0,150037
1	-0,587632	-0,328788	-0,590956	0,215801
2	-0,579516	0,335560	-0,584455	0,251108
3	-0,571749	0,321542	-0,578183	0,267935
4	-0,564321	-0,298806	-0,572113	0,271967
5	-0,557226	0,273274	-0,566224	-0,268155
6	-0,550444	-0,247972	-0,560488	-0,258524

Continúa en la siguiente página.

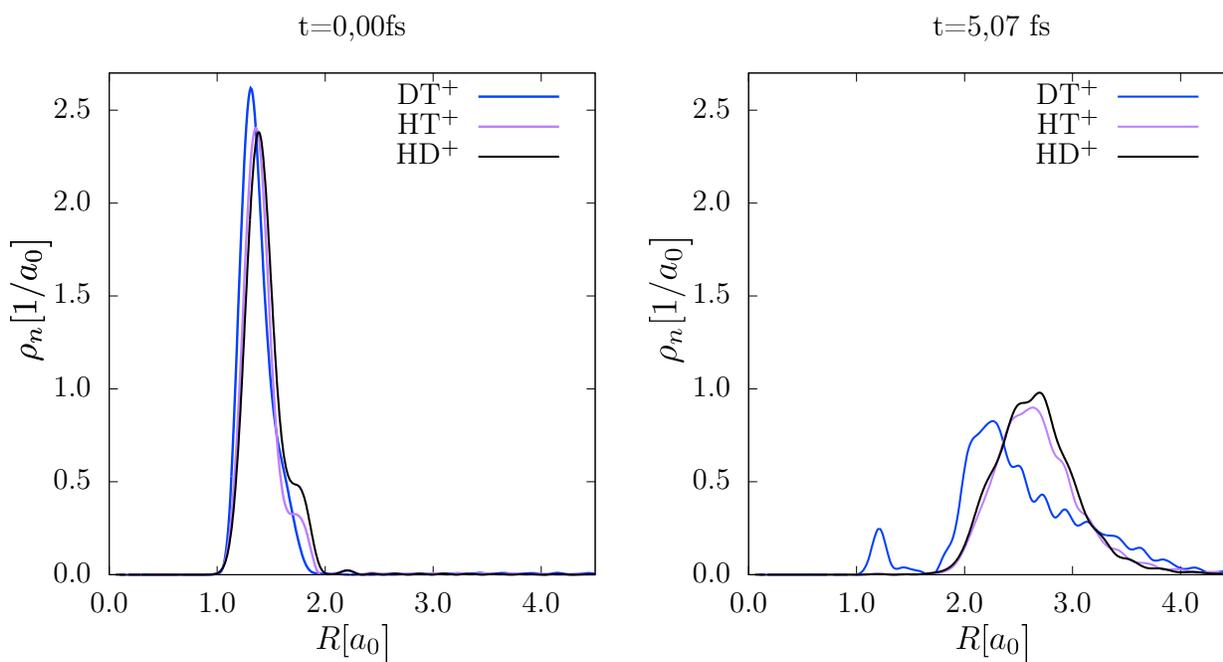
7	-0,543956	-0,224529	-0,554834	0,246744
8	-0,537754	-0,203561	-0,549249	0,240338
9	-0,531843	0,184940	-0,543854	0,238107
10	-0,52623	0,167525	-0,538685	0,221124
11	-0,52092	-0,149737	-0,533544	-0,183715
12	-0,51589	-0,131794	-0,528306	-0,148268
13	-0,51119	-0,115427	-0,523082	-0,129395
14	-0,50688	0,101848	-0,518033	-0,129798
15	-0,50311	0,106123	-0,513338	-0,156533
16	-0,49998	-9,06965E-002	-0,509336	0,217849
17	-0,49753	-8,09514E-002	-0,506235	0,211017

Al igual que para HD<sup>+</sup>, los primeros 17 estados vibracionales del HT<sup>+</sup> corresponden a estados enlazados. La energía del estado  $v = 16$  del HT<sup>+</sup> está justo por encima del límite de disociación  $-0,499727840 E_h$ , haciendo que el estado  $v = 17$  sea no enlazante. Por otro lado las energías de los estados vibracionales del DT<sup>+</sup> son ligeramente más energéticas que los del HT<sup>+</sup> haciendo que incluso el estado  $v = 17$  del DT<sup>+</sup> sea un estado enlazante. También hay una diferencia evidente en la contribución de los estado vibracionales al paquete de onda, esto es, la contribución de los primero estados es mucho menor en el DT<sup>+</sup> alcanzando su máximo en  $v = 4$  en contraste con los máximos  $v = 2$  y  $v = 1$  del HT<sup>+</sup> y el HD<sup>+</sup> respectivamente. La contribución mínima al paquete de onda en el DT<sup>+</sup> la da el estado  $v = 13$ , a diferencia de los otros isótopos donde la mínima contribución la daban los estados cercanos al límite de disociación. La magnitud de los coeficientes vuelve a aumentar para los valores de  $v$  mayores en el DT<sup>+</sup>.

#### 4.4.2 Efectos en la dinámica

**4.4.2.1. Dinámica nuclear.** Los tres sistemas moleculares, el HD<sup>+</sup>, HT<sup>+</sup> y DT<sup>+</sup>, parten

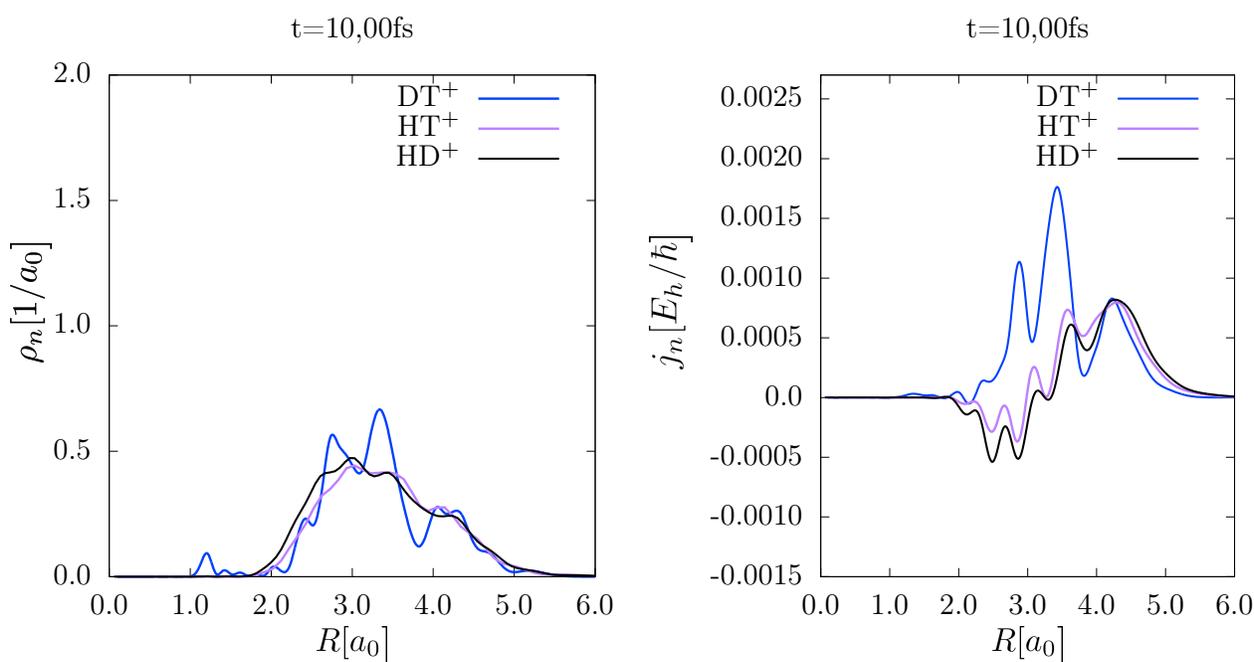
de la condición inicial  $\Psi(R, r, \theta, t = 0) = \psi(R_{eq}, r, \theta)$ , por lo que la densidad de probabilidad nuclear está igualmente localizada entre  $1,0a_0$  y  $2,0a_0$ . Aún así cabe resaltar que las posiciones de los núcleos sobre el eje  $z$  son diferentes debido a que el centro de masa es diferente para cada molécula. El sistema comienza a cambiar significativamente a partir de  $t = 5,07fs$  como puede verse en la Figura 17, donde la densidad de probabilidad del DT<sup>+</sup> se localiza a menores distancias internucleares y presenta un pequeño pico cerca a  $1,0a_0$ . Es posible ver que la diferencia entre esta distribución para el HT<sup>+</sup> y el HD<sup>+</sup> es muy pequeña para este tiempo.



**Figura 17.** Densidad de probabilidad nuclear para los tres isótopos DT<sup>+</sup>, HT<sup>+</sup> y HD<sup>+</sup> a  $t = 0,00fs$  y  $t = 5,07fs$

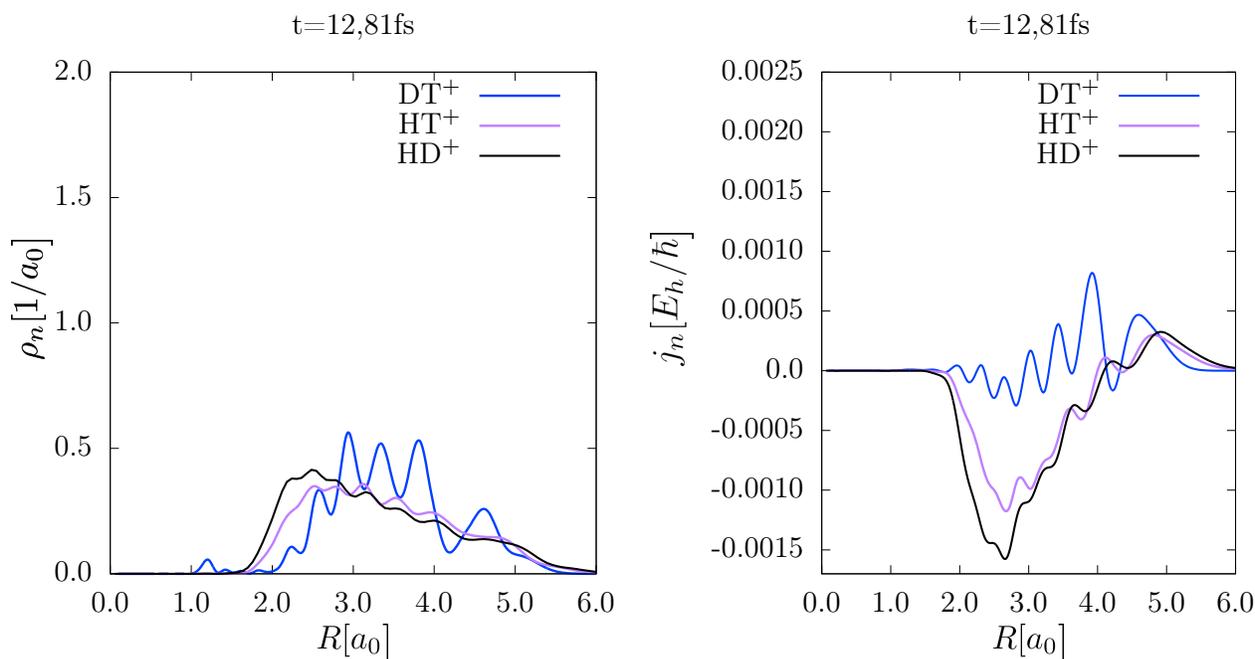
En la Figura 18 se presenta tanto la densidad de probabilidad como la densidad de flujo para las tres moléculas  $10,00fs$  después de comenzar la dinámica. Es posible ver que la densidad de probabilidad para el DT<sup>+</sup> está distribuída en un rango más grande de valores de  $R$ , pero de una manera más irregular, esto es, con mínimos y máximos mucho más marcados que sus contrapartes del HT<sup>+</sup> y el HD<sup>+</sup>. Este comportamiento no puede ser catalogado como un efecto de la interferencia

de ondas parciales viajando en direcciones contrarias ya que  $j_n$  es por completo positiva, indicando que el enlace continúa enlongándose completamente, aún así la gran diferencia de los valores de flujo en diferentes puntos de la distancia internuclear crea una distribución de  $\rho_n$  menos uniforme. En la densidad de flujo también es posible ver cómo el HD<sup>+</sup>, la molécula más liviana, presenta valores negativos de mayor magnitud a menores distancias internucleares que el HT<sup>+</sup>. Aún así el comportamiento de estas últimas dos moléculas es muy similar, contrario al DT<sup>+</sup>, que al ser la más pesada presenta un mayor periodo vibracional.



**Figura 18.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) para los tres isótopos DT<sup>+</sup>, HT<sup>+</sup> y HD<sup>+</sup> a  $t = 10,00 \text{ fs}$

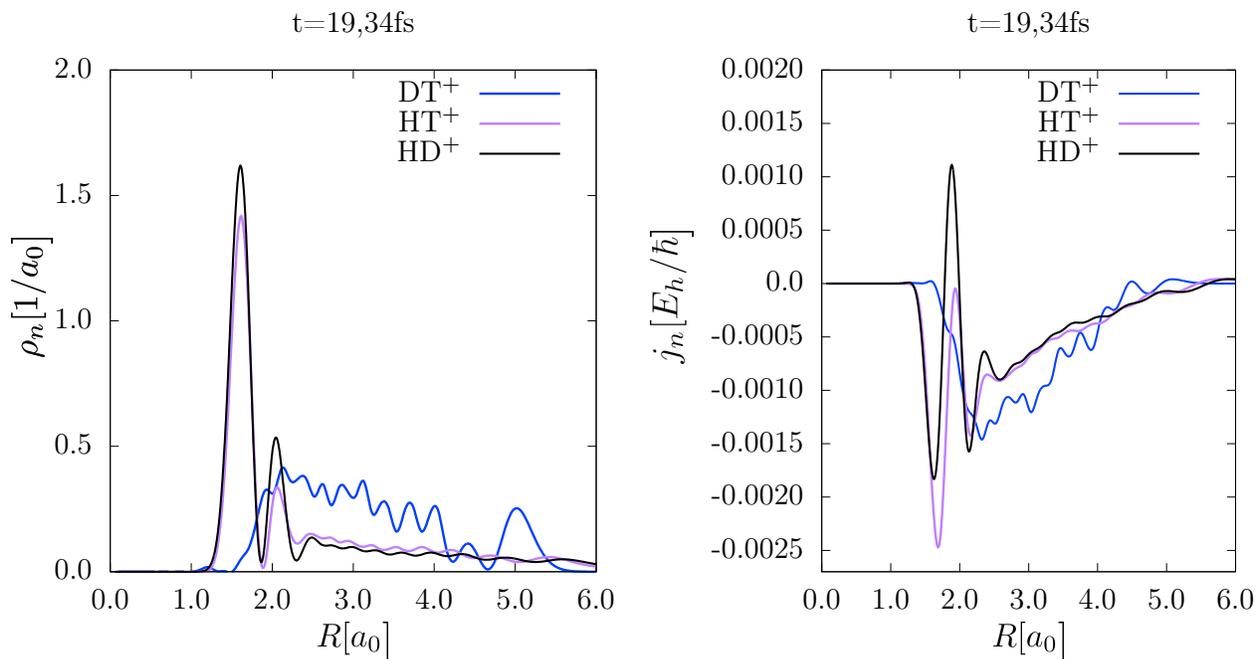
Es hasta  $12,81 \text{ fs}$  después de iniciada la dinámica cuando  $j_n$  para el DT<sup>+</sup> comienza a mostrar valores negativos, como se muestra en la Figura 19. La densidad de probabilidad exhibe un patrón de interferencia mucho más intenso que el de los otros isótopos, esto debido a que el paquete de onda nuclear más másico está más localizado en el espacio. A este tiempo, como es evidente, la densidad de flujo para los otros dos isótopos es negativa para la mayoría de valores de  $R$ . En la



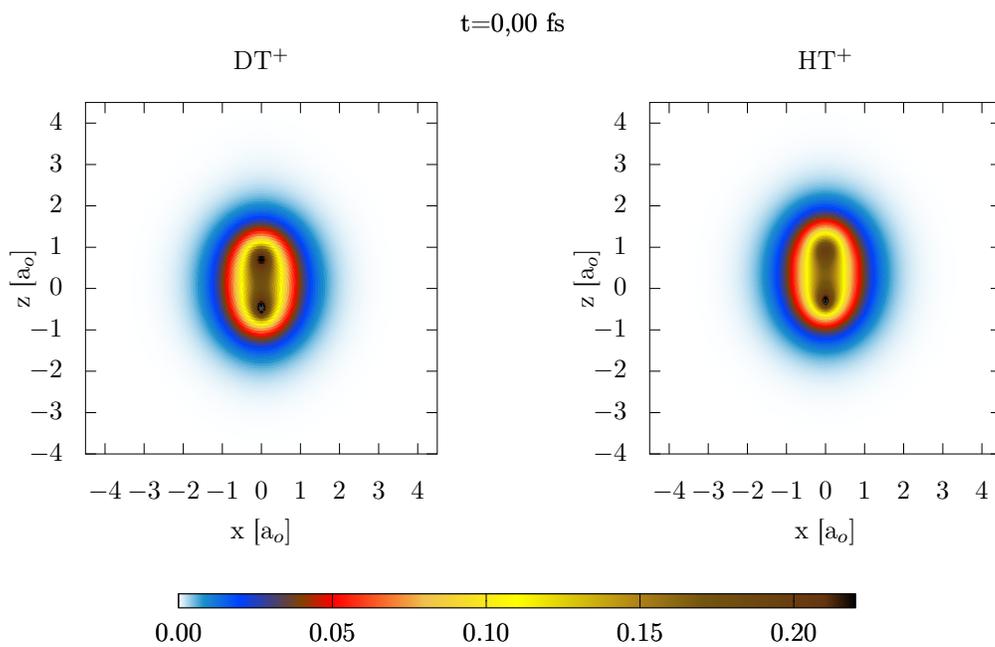
**Figura 19.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) para los tres isótopos DT<sup>+</sup>, HT<sup>+</sup> y HD<sup>+</sup> a  $t = 12,81 fs$

Figura 20 se muestra  $\rho_n$  y  $j_n$  a un tiempo de  $t = 19,34 fs$ , donde es posible ver que mientras la densidad de probabilidad de los dos isótopos más livianos, a saber HD<sup>+</sup> y HT<sup>+</sup>, está prácticamente toda ubicada entre  $1,0a_0$  y  $2,5a_0$ , el paquete de onda del DT<sup>+</sup> se encuentra localizado sobre un rango mucho más amplio, aproximadamente de  $1,5a_0$  a  $5,5a_0$ . La densidad de flujo muestra que mientras el HD<sup>+</sup> nuevamente presenta valores positivos, y el HT<sup>+</sup> le sigue de cerca, el DT<sup>+</sup> aún muestra algunos valores positivos en las distancias más externas de la molécula, mientras para la mayoría de R la densidad de flujo es negativa, indicando que esta molécula se encuentra en la contracción del enlace.

**4.4.2.2. Dinámica electrónica.** Antes de comenzar la dinámica,  $\rho_e$  es bastante similar para los dos isótopos DT<sup>+</sup> y HT<sup>+</sup>. Es posible ver que la densidad del DT<sup>+</sup> está localizado ligeramente más abajo en la dirección del eje z, y las regiones cerca de los núcleos presentan mayor densidad en el DT<sup>+</sup> que en el HT<sup>+</sup>.

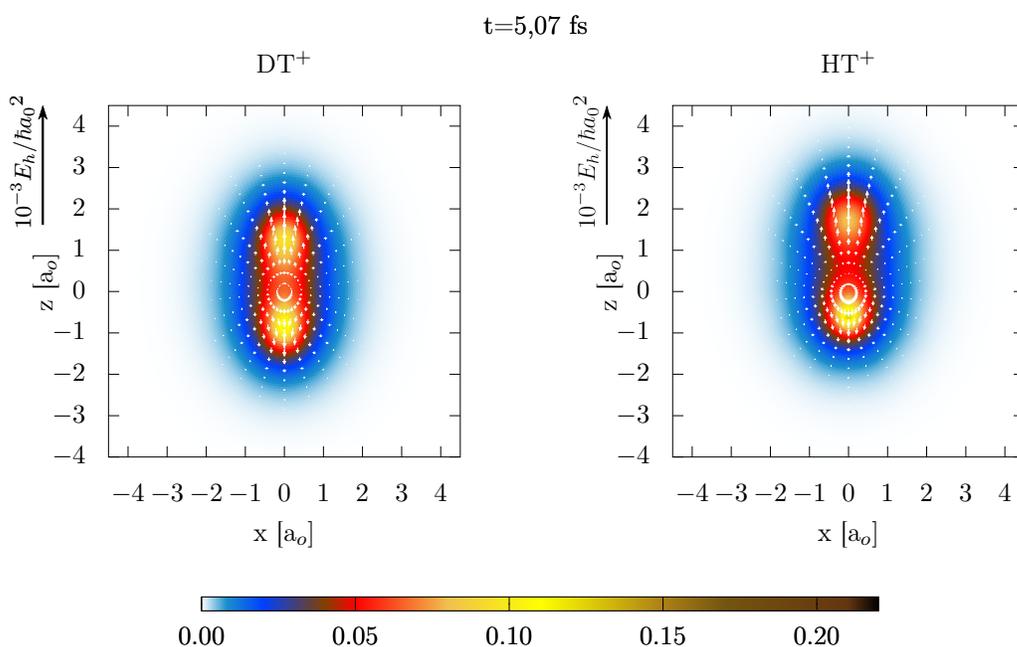


**Figura 20.** Densidad de probabilidad (izquierda) y densidad de flujo (derecha) para los tres isótopos DT<sup>+</sup>, HT<sup>+</sup> y HD<sup>+</sup> a  $t = 19,34\text{fs}$



**Figura 21.** Densidad de probabilidad electrónica para el DT<sup>+</sup> (izquierda) y para el HT<sup>+</sup> (derecha) a  $t = 0,00\text{fs}$

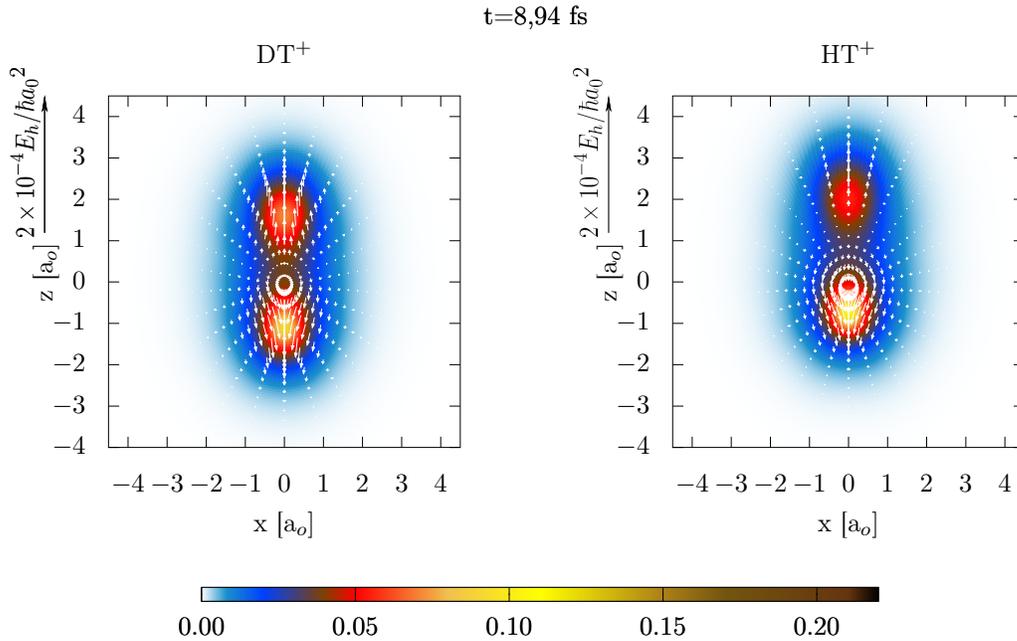
El efecto isotópico en la distribución electrónica comienza a ser muy notorio desde tan solo  $t = 5,07 fs$ , como se observa en la Figura 22 donde la distribución de probabilidad en la región del protón está mucho más localizada en el DT<sup>+</sup>, como es posible ver por los tonos amarillos, que en el HT<sup>+</sup> comienza a reemplazar el rojo. En cuanto a la densidad de flujo, esta no muestra una diferencia tan dramática como  $\rho_e$ , sin embargo es posible notar que los vectores del sector del tritio para el DT<sup>+</sup> tienen mayor magnitud.



**Figura 22.** Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT<sup>+</sup> (izquierda) y para el HT<sup>+</sup> (derecha) a  $t = 5,07 fs$

La Figura 23 a  $t = 8,94 fs$  permite apreciar la gran diferencia entre los dominios de  $\rho_e$  para los isótopos. En el HT<sup>+</sup> la densidad está localizada hacia valores más positivos en el eje  $z$ , cercanos a  $4,0a_0$ , visiblemente mayores que los del DT<sup>+</sup>, que además conserva una distribución de la densidad de probabilidad más equilibrada entre las dos regiones nucleares sin llegar a ser simétrica, pero no tan dispareja como la densidad alrededor del tritón y el protón en el HT<sup>+</sup>. En este isótopo, la densidad de de flujo en la región positiva de  $z$  exhibe valores tanto positivos como negativos,

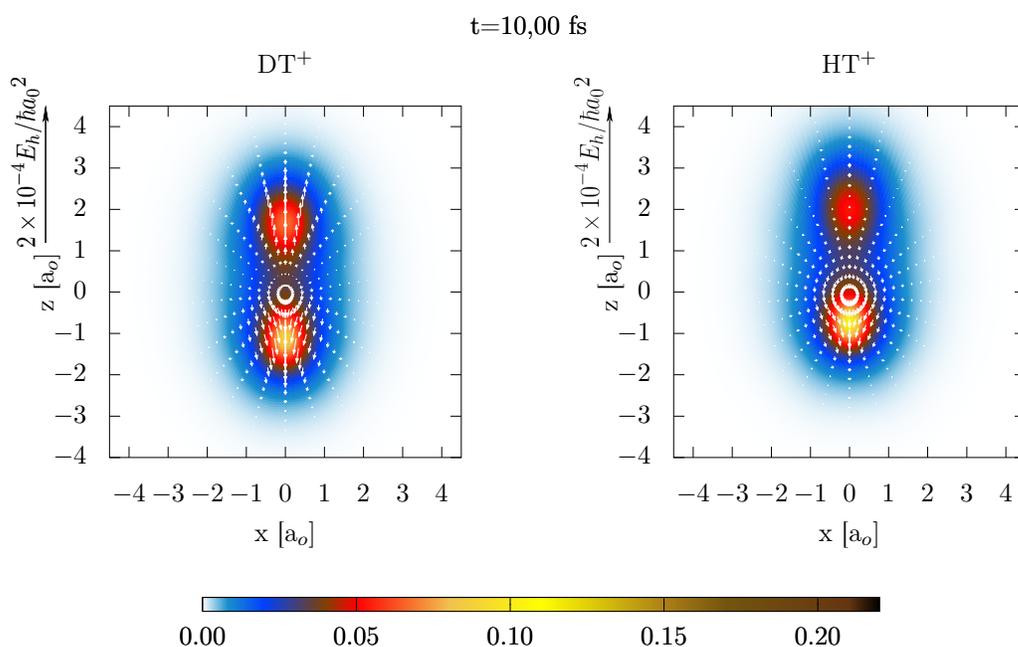
mientras que para el DT<sup>+</sup> el flujo continúa teniendo direcciones opuestas, esto es dirección positiva para  $z > 0,0a_0$  y negativa para  $z < 0,0a_0$ .



**Figura 23.** Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT<sup>+</sup> (izquierda) y para el HT<sup>+</sup> (derecha) a  $t = 8,94 fs$

En ambos isótopos la densidad de probabilidad se encuentra más localizada al rededor del tritón, como lo demuestran los colores cálidos en la gráfica, sin embargo,  $\rho_e$  alcanza valores más altos en la región del tritio en el HT<sup>+</sup> que en el DT<sup>+</sup>. La mayor uniformidad en la distribución de  $\rho_e$  para este último isótopo es una consecuencia de la menor diferencia entre las masas de los núcleos. A  $10,00 fs$ , como se puede ver en la Figura 24 la densidad de flujo para el HT<sup>+</sup> comienza a presentar valores muy bajos entre  $z = 2,0a_0$  y  $z = 3,0a_0$ , sirviendo estos como una barrera entre valores positivos y negativos del flujo. Esto debido a que a  $10,00 fs$  el enlace está comenzando a contraerse. Por su parte el DT<sup>+</sup> continúa en su etapa de expansión con el flujo ligeramente mayor para la zona nuclear que corresponde al tritio, esto es  $z < 0,0a_0$ .

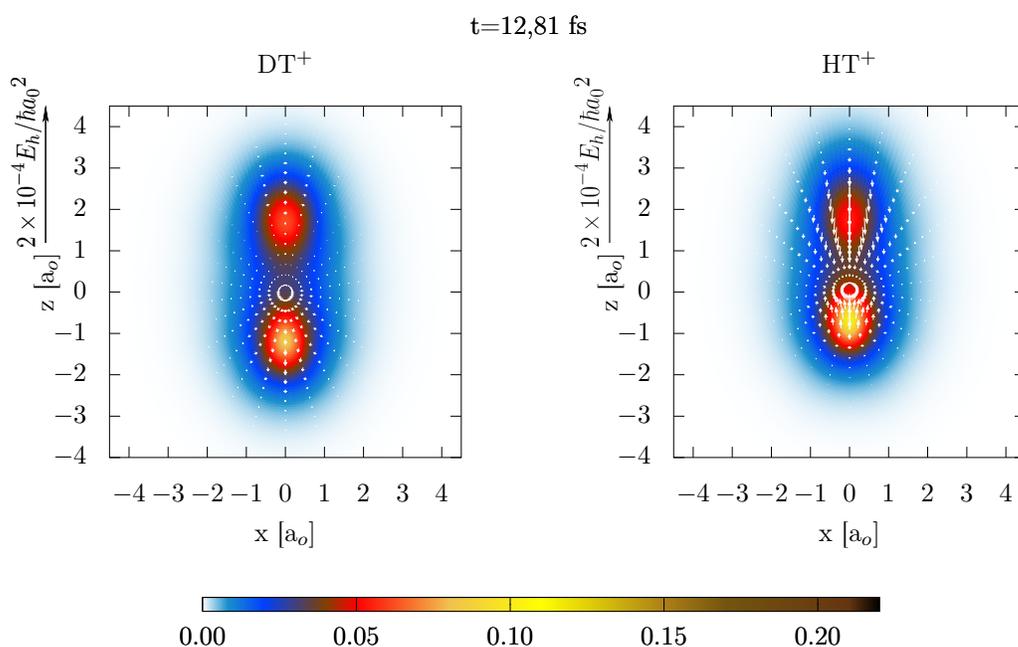
El efecto isotópico en la dinámica electrónica también fue estudiado para  $t = 12,81 fs$  que



**Figura 24.** Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el  $\text{DT}^+$  (izquierda) y para el  $\text{HT}^+$  (derecha) a  $t = 10,00 \text{ fs}$

corresponde al momento donde el enlace del  $\text{DT}^+$  comienza su contracción. Como se puede observar en la Figura 25, la densidad de flujo se hace casi cero la región entre  $z = 0,0a_0$  y  $z = 2,0a_0$ . Este efecto de la disminución del flujo es mayor en proporción a la masa de los núcleos de la molécula. A saber, las regiones con densidad de flujo muy pequeña aumentan su área a medida del aumento de masa del núcleo alrededor del cual se encuentran.

A  $22,72 \text{ fs}$  la densidad de flujo del  $\text{DT}^+$  tiene dirección hacia el centro de la molécula, esto es, para valores de  $z$  el flujo es negativo y para valores de  $z$  negativos el flujo es positivo. La densidad de probabilidad electrónica muestra una distribución prácticamente simétrica respecto a  $z = 0,0a_0$  con valores ligeramente superiores para la región donde se encuentra ubicado el tritón. Por otra parte, el  $\text{HT}^+$  a este tiempo exhibe una distribución de la densidad de donde predominan los tomos amarillos que representan valores entre  $0,10$  y  $0,15a_0^{-3}$ . La densidad de flujo para  $z < 0,0a_0$  toma valores muy pequeños, los únicos vectores perceptibles están en donde la densidad

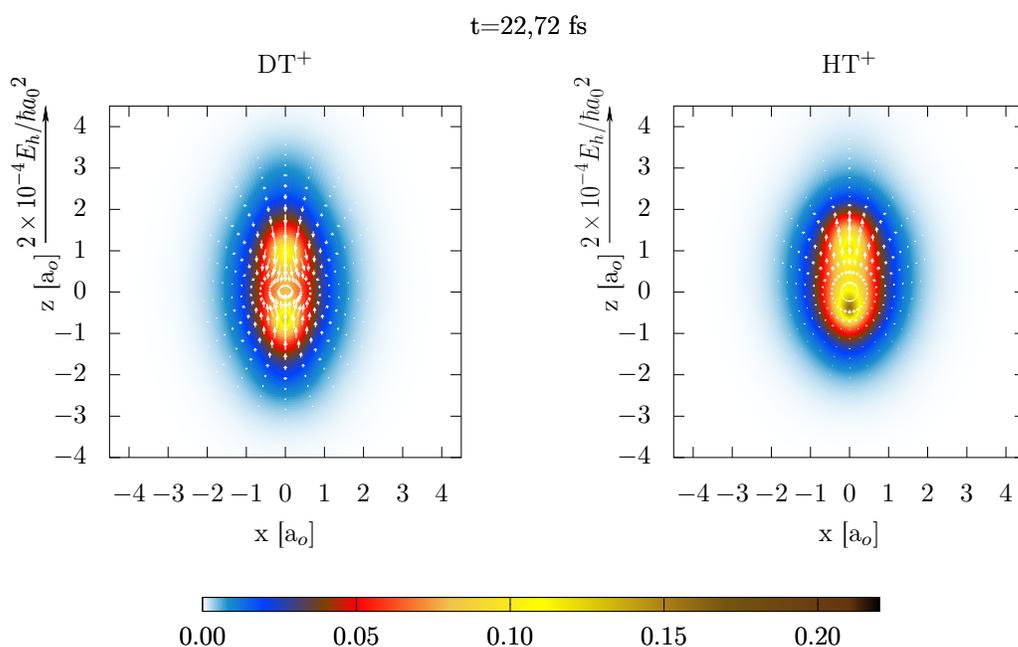


**Figura 25.** Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT<sup>+</sup> (izquierda) y para el HT<sup>+</sup> (derecha) a  $t = 12,81 fs$

de mayor densidad de probabilidad y tienen dirección negativa, mientras que en los tonos azules es prácticamente cero. Para  $z > 0,0a_0$  el flujo tiene dirección negativa indicando que la densidad electrónica alrededor del protón continúa su movimiento, casi unilateral, hacia el centro de la molécula.

#### 4.4.3 Efectos en el momento dipolar

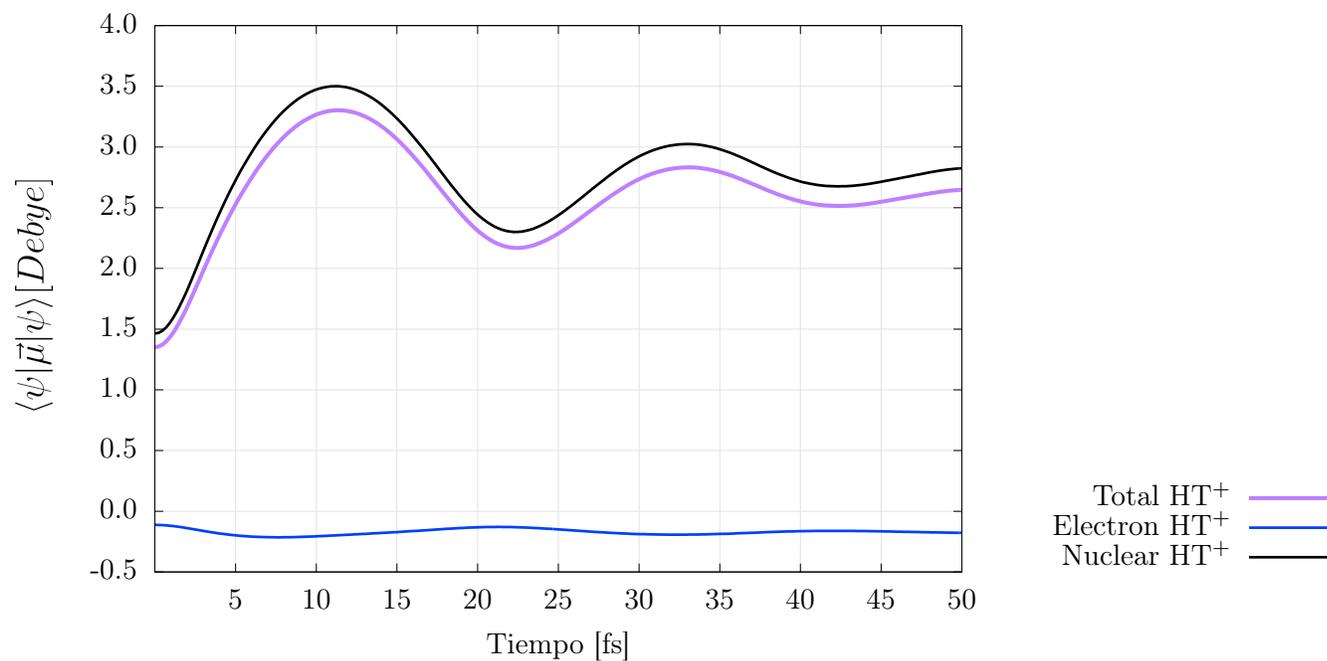
En la figura Figura 27 se encuentra la contribución electrónica y nuclear al momento dipolar total del del HT<sup>+</sup>. Es posible aseverar que los valores máximos y mínimos del momento dipolar total del HT<sup>+</sup> están más definidos que en el HD<sup>+</sup>. Este resultado es de esperarse ya que el momento dipolar depende de la relación entre la diferencia de las masas del protón y el tritón y la suma de estas, según la ecuación 41. Esta relación tiene un valor cercano al 0,50 para el HT<sup>+</sup>, mientras que para el HD<sup>+</sup> es menor, de aproximadamente 0,33. El máximo y el mínimo se encuentran en 11,36fs y 22,49fs, respectivamente, mayores que el máximo y mínimo del HD<sup>+</sup> de 10,40



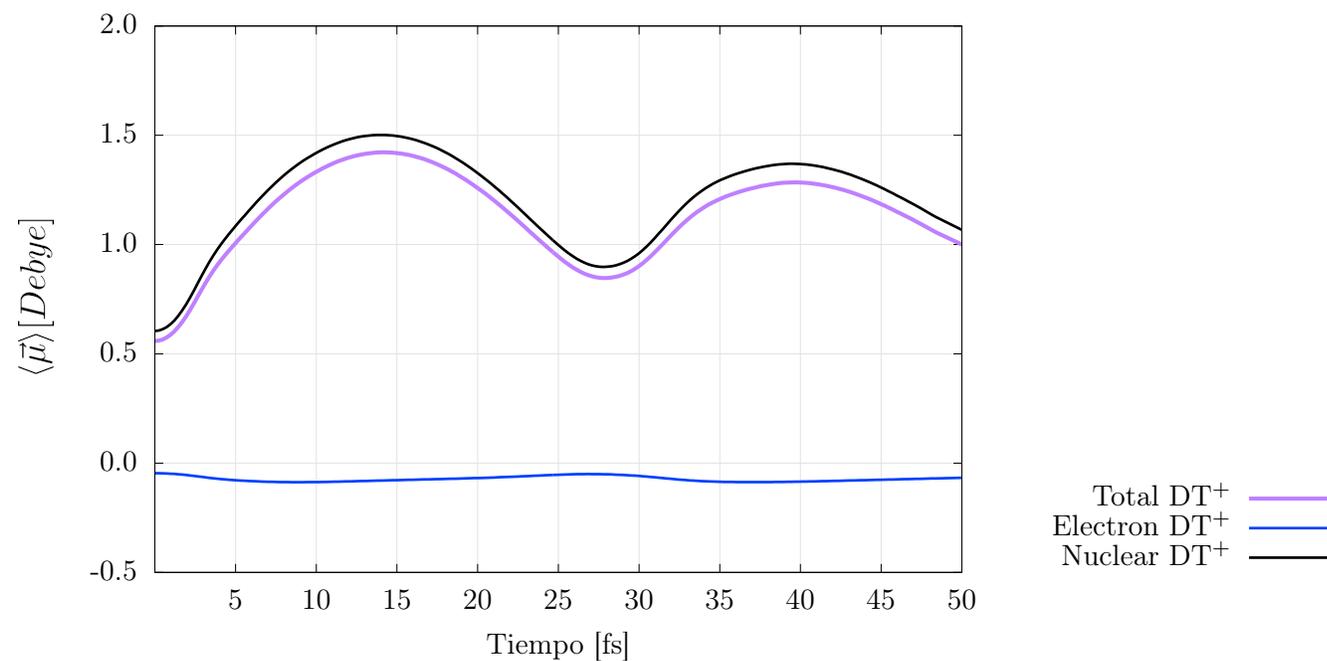
**Figura 26.** Densidad de probabilidad y de flujo electrónica para el DT<sup>+</sup> (izquierda) y para el HT<sup>+</sup> (derecha) a  $t = 22,72 fs$

y  $21,28 fs$  respectivamente, de donde se concluye que el periodo vibracional de este último es ligeramente más corto. El momento dipolar del HT<sup>+</sup> para el estado basal fue calculado utilizando la misma metodología mencionada anteriormente con lo que se obtuvo un resultado de 1,3164 Debye, considerablemente mayor al del HD<sup>+</sup>

En la figura Figura 28 se encuentran el valor esperado del momento dipolar en el tiempo para el DT<sup>+</sup>, su contribución electrónica y nuclear. El comportamiento del valor del momento dipolar está fuertemente determinado por la componente nuclear, como se ha visto anteriormente. La magnitud de  $\vec{\mu}$  es menor debido a que la relación entre la diferencia y la suma de las masas de los núcleos es mucho menor para este isótopo, de aproximadamente 0,20. El máximo del valor total del DT<sup>+</sup> se encuentra a  $14,27 fs$  y el mínimo a  $27,81 fs$ , que corresponde entonces al periodo vibracional, el cual es mucho más largo que sus isótopos. El módulo de  $\vec{\mu}$  para el estado basal del DT<sup>+</sup> es de 0,5230 Debye

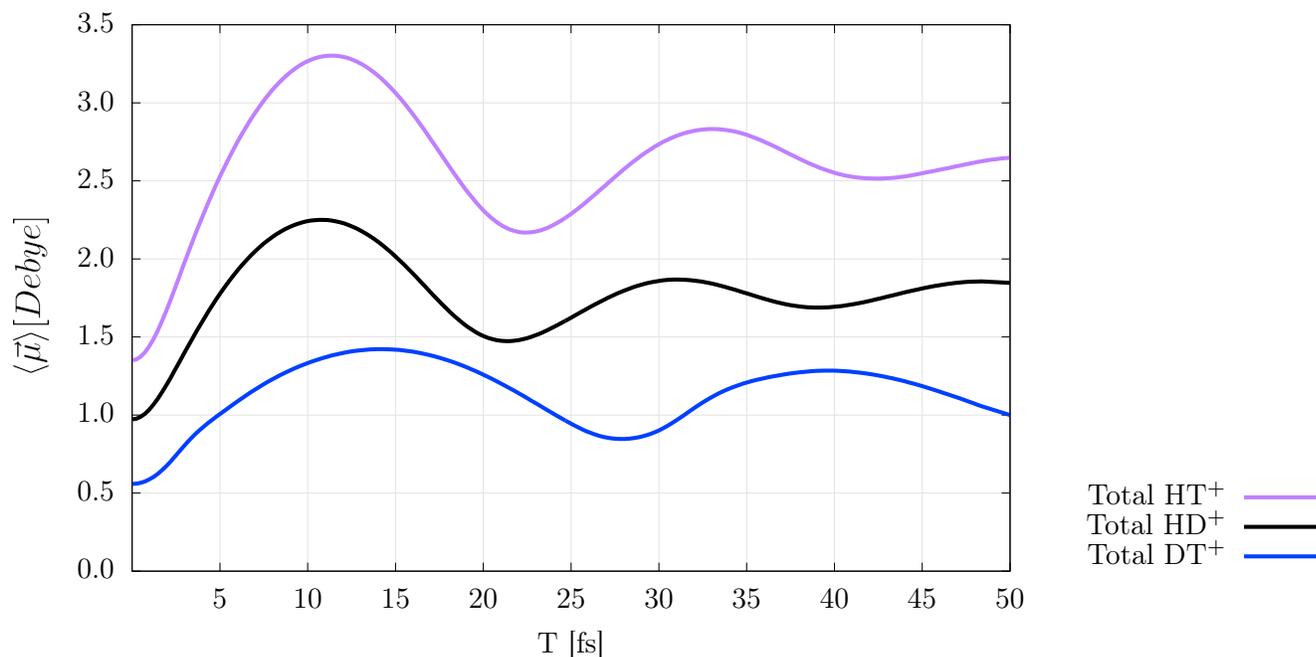


**Figura 27.** Momento dipolar total para el HT<sup>+</sup>, sus contribuciones electrónica y nuclear



**Figura 28.** Momento dipolar total para el DT<sup>+</sup>, sus contribuciones electrónica y nuclear

En la Figura 29 es posible comparar el comportamiento del momento dipolar total para los tres isótopos. Es evidente la similitud de dichas curvas para el HT<sup>+</sup> y el HD<sup>+</sup>, que recuerdan la evolución energética en el tiempo de un movimiento armónico amortiguado, en donde al principio se encuentran valores más extremos que se van atenuando con el tiempo. Sin embargo el comportamiento del momento dipolar para el DT<sup>+</sup> es diferente. Los dos máximos que se alcanzan en esta ventana temporal son casi de la misma magnitud. Es posible ver cómo para el segundo punto crítico en la curva del HD<sup>+</sup> y el HT<sup>+</sup>, la curvatura comienza a ser positiva cuando el DT<sup>+</sup> aún disminuye, todavía lejano a su primer punto mínimo.



**Figura 29.** Momento dipolar total para el HD<sup>+</sup>, HT<sup>+</sup> y DT<sup>+</sup> en el tiempo.

## 5. Conclusiones

Se ha presentado un método para calcular los observables densidad de probabilidad y densidad de flujo nucleares y electrónicas, a partir de la función de onda dependiente del tiempo en una base conformada por 60 funciones *B-splines* para el movimiento electrónico y 50 para el movimiento radial del electrón, así como 15 polinomios de Legendre y sus primeras derivadas para el movimiento angular del electrón. Se sacó provecho de la anti-simetría azimutal del orbital  $^2\Sigma^+$  para así expresar la función de onda en términos de la distancia relativa entre los núcleos  $R$ , y los grados de libertad del electrón  $r$  y  $\theta$ , y evidentemente la componente temporal. Los observables dinámicos fueron estudiados en un marco temporal de  $0,00 - 50,00 fs$  y a partir de la definición clásica del momento dipolar, este fue hallado como un valor esperado.

Los resultados aquí presentados corroboran la asimetría en la vibración molecular de la molécula HD<sup>+</sup> y así mismo la existencia de un momento dipolar dependiente del tiempo y débil en la dirección del deuterón en el HD<sup>+</sup> y del tritio en las moléculas HT<sup>+</sup> y DT<sup>+</sup>. El frente de onda nuclear para el HD<sup>+</sup> se encuentra en  $z = 2,18a_0$  mientras que el flujo electrónico comienza a ser negativo en  $z = 2,0a_0$ , esto quiere decir que el electrón cambia de dirección primero que los núcleos, resultado que es posible alcanzar al ir más allá de la aproximación Born-Oppenheimer. La contribución de los estados vibracionales al paquete de onda total es muy similar para el HD<sup>+</sup> y el HT<sup>+</sup>, pero cambia drásticamente para el DT<sup>+</sup>, donde los estados de mayor número vibracional contribuyen en mayor medida que los estados de los otros isótopos. El efecto isotópico es mucho menos significativo en el HT<sup>+</sup> que en el DT<sup>+</sup>, este último muestra un periodo vibracional de casi el doble que el HT<sup>+</sup> y el HD<sup>+</sup>. Así mismo se evidenció que el cuasi-desvanecimiento de la densidad de flujo en los tiempos de retorno del enlace es mucho mayor a medida que la masa de los núcleos aumenta. Mientras que en el HD<sup>+</sup> la densidad de flujo alcanza valores muy bajos en regiones pequeñas, que parecen barreras entre los vectores positivos y negativos de magnitud considerable, en el DT<sup>+</sup> e incluso en la zona nuclear correspondiente al tritio del HT<sup>+</sup> se encuentra que en los puntos de inflexión el flujo es

casi cero para regiones mucho más grandes. El valor aquí hallado para el momento dipolar eléctrico del estado basal del ion molecular  $\text{HD}^+$  de 0,8742 Debye corresponde en buena medida al calculado en 1974 por Saha de 0,86. Estos valores corresponden a estados estacionarios, en contraste con los analizados en el tiempo que corresponden a un paquete de onda. El comportamiento de este valor esperado en el tiempo denota el cambio de dirección del movimiento nuclear y es en esta cantidad donde el efecto isotópico tiene mayor peso, ya que la dependencia directa de este valor con la masa de los núcleos hace que cambie su amplitud considerablemente.

### Referencias bibliográficas

- Abhyankar, S., Brown, J., Constantinescu, E. M., Ghosh, D., Smith, B. F., y Zhang, H. (2018). PETSc/TS: A Modern Scalable ODE/DAE Solver Library. *arXiv*.
- Bachau, H., Cormier, E., Decleva, P., Hansen, J. E., y Martín, F. (2001). Applications of B-splines in atomic and molecular physics. *Reports on Progress in Physics*, 64(12), 1815.
- Barth, I., Hege, H.-C., Ikeda, H., Kenfack, A., Koppitz, M., Manz, J., . . . Paramonov, G. (2009). Concerted quantum effects of electronic and nuclear fluxes in molecules. *Chemical Physics Letters*, 481, 118–123.
- Bell, R. J. (1970). Multipolar expansion for the non-additive third-order interaction energy of three atoms. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 3(6), 751.
- Blinder, S. (1960). Dipole Moment of HD. *The Journal of Chemical Physics*, 32.
- Breatmann, T., Diestler, D., Pérez-Torres, J., Li, S.-D., Tian, W.-J., Wu, Y.-B., . . . Zhai, H.-J. (2015). Quantum theory of concerted electronic and nuclear fluxes associated with adiabatic intramolecular processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17.
- Condon, E. (1926). A theory of intensity distribution in band systems. *Physical Review*, 28(6), 1182.
- Delos, J. B. (1981). Theory of electronic transitions in slow atomic collisions. *Reviews of Modern Physics*, 53(2), 287.
- Deumens, E., Diz, A., Longo, R., y Öhrn, Y. (1994). Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems. *Reviews of Modern Physics*, 66(3), 917.
- Güsten, R., Wiesemeyer, H., Neufeld, D., Menten, K. M., Graf, U. U., Jacobs, K., . . . Stutzki, J. (2019). Astrophysical detection of the helium hydride ion HeH<sup>+</sup>. *Nature*, 568(7752), 357.
- Manz, J., Pérez-Torres, J., y Yang, Y. (2013). Nuclear Fluxes in Diatomic Molecules Deduced from Pump-probe Spectra with Spatiotemporal Resolutions down to 5 pm and 200 asec. *Physical*

*Review Letters, 111.*

- McKellar, A. R. W., Goetz, W., y Ramsay, D. A. (1976). The rotation-vibration spectrum of HD-Wavelength and intensity measurements of the 3-0, 4-0, 5-0, and 6-0 electric dipole bands. *The Astrophysical Journal*, 207, 663–670.
- Nafie, L. A. (1983). Adiabatic molecular properties beyond the Born–Oppenheimer approximation. Complete adiabatic wave functions and vibrationally induced electronic current density. *The Journal of chemical physics*, 79(10), 4950–4957.
- Neufeld, D. A., Hollenbach, D. J., Kaufman, M. J., Snell, R. L., Melnick, G. J., Bergin, E. A., y Sonnentrucker, P. (2007). Spitzer spectral line mapping of supernova remnants. I. Basic data and principal component analysis. *The Astrophysical Journal*, 664(2), 890.
- Okuyama, M., y Takatsuka, K. (2009). Electron flux in molecules induced by nuclear motion. *Chemical Physics Letters*, 476(1-3), 109–115.
- Pachucki, K., y Komasa, J. (2008). Electric dipole rovibrational transitions in the HD molecule. *Physical Review A*, 78.
- Perez-Torres, J. (2013, 6). Electronic flux densities in vibrating H<sub>2</sub><sup>+</sup> in terms of vibronic eigenstates. *Physical Review A*, 87, 062512.
- Saha, S. (1974). The Electric Dipole Moment of Hd<sup>+</sup> Molecular Ion. *Indian Journal of Physics*, 48, 849–852.
- Schrödinger, E. (1926). Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13), 437–490.
- Trefler, M., y Gush, H. (1968). Electric Dipole Moment of HD. *Physical Review Letters*, 14.
- V. Hernandez, J. E. Roman, y V. Vidal. (2003). SLEPc: Scalable Library for Eigenvalue Problem Computations. *Lect. Notes Comput. Sci*, 2565, 377–391.

## Apéndices

### A. Cálculo de las funciones de onda

```

program reader
  implicit none
  integer :: h,i,j,k,m,n,q,p,Nt,Nx,Nr,nbound,ndim,NBsx,NBsr,Nleg,qes
  integer :: ifun
  real*8 :: pi,acum,val
  real*8, allocatable :: chi (:,:) ,Bsx (:,:) ,Bsr (:,:) ,Se (:,:) ,Sn (:,:)
  real*8, allocatable :: r (:) ,x (:) ,t (:) ,Ener (:) ,c (:)
  real*8, allocatable :: ind (:,:,:) ,b (:,:) ,dSn (:,:) ,psi (:)
  character* 5 :: chara

```

! chi (:,:) , Bsx (:,:) and Bsr (:,:) label the normalized Legendre polynomials, Bsplines along x ( radial coordinate for the electron ) and Bsplines along r ( internuclear distance ) respectively . The coefficients are stored in b (:,:) array

```

pi=dacos(-1.d0)
read (5,*) nbound
read (5,*) NR
read (5,*) Nx
read (5,*) Nt
open(1, file ='H2plus.out')
read (1,*)

```

```
read (1,*) NBsr,NBsx,NLeg
ndim=NBsr*NBsx*Nleg
allocate (Ener(nbound),b(ndim,nbound))
do n=1,nbound
  read (1,*) chara ,k,Ener(n)
  do q=1,ndim
    read (1,*) i , j ,k,b(q,n)
  enddo
enddo

allocate ( t (Nt), x(Nx),r(Nr))
allocate ( chi (Nt,Nleg),Bsx(Nx,NBsx),Bsr(Nr,NBsr))

open(1, file ='plegendre . dat ')
do n=1,Nt
  read (1,*) t(n),( chi (n,k),k=1,Nleg)
enddo
close (1)

open(1, file ='bsplines -e.dat ')
do n=1,Nx
  read (1,*) x(n),( Bsx(n,i) , i=1,NBsx)
enddo
```

```
close (1)
```

```
open(1, file = 'bsplines -n.dat')
```

```
do n=1,Nr
```

```
    read (1,*) r(n), (Bsr(n,j), j=1,NBsr)
```

```
enddo
```

```
close (1)
```

!The array ind(i,j,k) points the coefficient (i,j,k) → q, i.e. b(q,n)

!where n is the vibronic state n

```
    allocate (ind(NBsR,NBsx,Nleg))
```

```
q=0
```

```
do i=1,NBsR
```

```
do k=1,Nleg
```

```
do j=1,NBsx
```

```
    q=q+1
```

```
    ind(i,j,k)=q
```

```
enddo
```

```
enddo
```

```
enddo
```

```
    allocate (psi(Nbound))
```

```
do q=1,Nr
```

```
do m=1,Nx
```

```
do n=1,Nt
  psi=0.d0
psi=0.d0
do ifun=1,nbound
  acum=0.d0
  do i=1,Nbsr
    do j=1,NBsx
      do k=1,NLeg
        h=ind(i , j ,k)
        acum=acum+b(h,ifun)*Bsr(q,i)*Bsx(m,j)*chi(n,k)
      enddo
    enddo
  enddo
  if (m.ne.1)then
    psi ( ifun )=acum/x(m)
    if (( ifun .eq. 1) .and.(q.eq.200))then
      write (66,*) x(m)*dsin(t(n)) , x(m)*dcos(t(n)) , psi
    endif
  endif
enddo
write (6,*) r(q) , x(m),t(n) ,( psi ( ifun ) , ifun=1,nbound)
enddo
enddo
enddo
```

```
open(1, file ='Se.dat ')
read (1,*) val ,acum
if ( val .ne.NBsx)then
  stop 'Problem in matrix dimension Se'
endif
allocate (Se(NBsx,NBsx))
Se=0.d0
do while (. true .)
  read (1,*, end=10)m,n,Se(m,n)
  Se(n,m)=Se(m,n)
enddo
10 continue
close (1)
open(1, file ='Sn.dat ')
read (1,*) val ,acum
if ( val .ne.NBsr)then
  stop 'Problem in matrix dimension Sn'
endif
allocate (Sn(NBsr,NBsr))
Sn=0.d0
do while (. true .)
  read (1,*, end=20)m,n,Sn(m,n)
  Sn(n,m)=Sn(m,n)
enddo
20 continue
```

```
close (1)
do q=1,NR
  if ((r(q)-r(1)).ge.0.6d0)then
    qes=q
    goto 30
  endif
enddo
30 continue
  allocate (dSn(NBsr,NBsr))
  dSn=0.d0
  do m=1,NBsr
    do n=1,NBsr
      acum=0.d0
      do q=2,Nr-1
!       shift to right
!       if ((q-qes).ge.1) then
!         acum=acum+Bsr(q,m)*Bsr(q-qes,n)*(r(q+1)-r(q-1))/2.d0
!       endif
!       shift to left
!       if ((q+qes).le.Nr)then
!         acum=acum+Bsr(q,m)*Bsr(q+qes,n)*(r(q+1)-r(q-1))/2.d0
!       endif
      enddo
    enddo
  enddo
  allocate (c(nbound))
```

```
c=0.d0
do h=1,nbound
  acum=0.d0
  do k=1,Nleg
    do i=1,NBsr
      do j=1,NBsx
        do m=1,NBsr
          do n=1,NBsx
            q=ind(i , j , k)
            p=ind(m,n,k)
            acum=acum+b(q,h)*b(p,1)*Se(j,n)*dSn(i , m)
          enddo
        enddo
      enddo
    enddo
  enddo
  c(h)=acum
  write (22,*) h , c(h) , Ener(h)
enddo
write (22,*) '#', sum(c(1:nbound)**2)

write (6,*) 'ok'
endprogram
```

**B. Cálculo de la dinámica electrónica y nuclear**

```
program obs
  implicit none
  integer :: h,i,j,k,l,m,n,Nr,Nx,Nt,nbound
  real *8, allocatable :: r (:),x (:),t (:),psi ((:,:,,:))
  real *8, allocatable :: c (:),E(:)
  real *8 :: un,acum,w,dr,dx,dt,f1,f2,f3,f4,time,rhoe,rhon,fluxn
  real *8 :: jer,jet,ma,mb,del,dipmE,dipmN
  real *8 :: pi

  pi=2.d0*dasin(1.d0)

  read(5,*)nbound
  read(5,*)Nr
  read(5,*)Nx
  read(5,*)Nt

  open(1,file='stvsp.ref')
  read(1,*)
  read(1,*)
  read(1,*)ma,mb
  close(1)

  un=ma*mb/(ma+mb)
```

```
del=(mb-ma)/(ma+mb)

allocate (r(Nr),x(Nx),t(Nt))
allocate (psi(nbound,Nr,Nx,Nt))
open(1, file ='wvfs.dat ')
do i=1,Nr
do j=1,Nx
do k=1,Nt
  read (1,*) r(i),x(j),t(k),(psi(n,i,j,k),n=1,nbound)
enddo
enddo
enddo
close (1)
allocate (c(nbound),E(nbound))
open(1, file ='fort .22')
do i=1,nbound
  read (1,*) k,c(i),E(i)
enddo
close (1)
!c=0.d0
!c(1)=1.d0

open(1, file ='time.inp ')
read (1,*) time
close (1)
```

```
open(1, file = 'obs-de.dat')
open(2, file = 'obs-je.dat')
open(3, file = 'obs-eright.dat')
open(4, file = 'obs-eleft.dat')
dipmE=0.d0
do j=1,Nx
acum=0.d0
do k=1,Nt
  rhoe=0.d0
  jer=0.d0
  jet=0.d0
  do m=1,nbound
  do n=1,nbound
    f1=0.d0
    f2=0.d0
    f3=0.d0
    do i=2,Nr
      dr=r(i)-r(i-1)
      if (j.eq.1) then
        f1=f1+psi(m,i,j+1,k)*psi(n,i,j+1,k)*dr
        dx=x(j+1)-x(j)
        f2=f2+psi(m,i,j+1,k)*(psi(n,i,j+1,k)-psi(n,i,j,k))*dr/dx
      if (k.eq.1) then
        dt=t(k+1)-t(k)
        f3=f3+psi(m,i,j+1,k)
```

```

$          *(psi(n,i,j+1,k+1)-psi(n,i,j+1,k))*dr/(x(j+1)*dt)
      elseif (k.eq.Nt)then
dt=t(k)-t(k-1)
      f3=f3+psi(m,i,j+1,k)
$          *(psi(n,i,j+1,k)-psi(n,i,j+1,k-1))*dr/(x(j+1)*dt)
      else
      dt=(t(k+1)-t(k-1))/2.d0
      f3=f3+psi(m,i,j+1,k)
$          *(psi(n,i,j+1,k+1)-psi(n,i,j+1,k-1))*dr/(x(j+1)*dt)
      endif
else
f1=f1+psi(m,i,j,k)*psi(n,i,j,k)*dr
dx=x(j)-x(j-1)
f2=f2+psi(m,i,j,k)*(psi(n,i,j,k)-psi(n,i,j-1,k))*dr/dx
if (k.eq.1) then
      dt=t(k+1)-t(k)
      f3=f3+psi(m,i,j,k)
$          *(psi(n,i,j,k+1)-psi(n,i,j,k))*dr/(x(j)*dt)
      elseif (k.eq.Nt)then
      dt=t(k)-t(k-1)
      f3=f3+psi(m,i,j,k)
$          *(psi(n,i,j,k)-psi(n,i,j,k-1))*dr/(x(j)*dt)
      else
      dt=(t(k+1)-t(k-1))/2.d0
      f3=f3+psi(m,i,j,k)

```

```

$          *(psi(n,i,j,k+1)-psi(n,i,j,k-1))*dr/(x(j)*dt)
      endif
    endif
  enddo

w=E(m)-E(n)

rhoe=rhoe+c(m)*c(n)*dcos(w*time)*f1/(2.d0*pi)
jer=jer+c(m)*c(n)*dsin(w*time)*f2/(2.d0*pi)
jet=jet+c(m)*c(n)*dsin(w*time)*f3/(2.d0*pi)
enddo

enddo

write (1,*) x(j)*dsin(t(k)), x(j)*dcos(t(k)), rhoe
if ( (mod(j,4).eq.0) .and.
$   ((mod(k,7).eq.0) .or. (k.eq.1) .or. (k.eq.Nt)) ) then
  write (2,*) x(j)*dsin(t(k)), x(j)*dcos(t(k))
$       , jer *dsin(t(k))+dcos(t(k))*jet
$       , jer *dcos(t(k))-dsin(t(k))*jet
endif
acum=acum+rhoe*dcos(t(k))*dsin(t(k))*dt
if (k.eq.1) then
  write (3,*) x(j)*dcos(t(k)), rhoe, jer *dcos(t(k)), time
elseif (k.eq.Nt) then
  write (4,*) x(j)*dcos(t(k)), rhoe, jer *dcos(t(k)), time
endif
enddo
write (1,*)

```

```
dipmE=dipmE-acum*x(j)**3*dx
```

```
enddo
```

```
write (1,*)
```

```
write (2,*)
```

```
write (3,*)
```

```
write (4,*)
```

```
close (1)
```

```
close (2)
```

```
close (3)
```

```
close (4)
```

```
open(1, file ='obsn.dat ')
```

```
open(2, file ='dipm.dat ')
```

```
acum=0.d0
```

```
do i=2,Nr
```

```
  rhon=0.d0
```

```
  fluxn=0.d0
```

```
  dr=r(i)-r(i-1)
```

```
  do m=1,nbound
```

```
    do n=1,nbound
```

```
      f1=0.d0
```

```
      f2=0.d0
```

```
      do j=2,Nx
```

```
        dx=x(j)-x(j-1)
```

```
        do k=2,Nt
```

```

    if (k.eq.1) dt=t(k+1)-t(k)
    if (k.eq.Nt)dt=t(k)-t(k-1)
    if ((k.ne.1) .and.(k.ne.Nt))dt=(t(k+1)-t(k-1))/2.d0
    f1=f1+psi(m,i,j,k)*psi(n,i,j,k)*x(j)**2*dsin(t(k))*dx*dt
    f2=f2+psi(m,i,j,k)*(psi(n,i,j,k)-psi(n,i-1,j,k))/dr
$      *x(j)**2*dsin(t(k))*dx*dt
    enddo
    enddo
    w=E(m)-E(n)
    rhon=rhon+c(m)*c(n)*dcos(w*time)*f1
    fluxn=fluxn+c(m)*c(n)*dsin(w*time)*f2/un
    enddo
    enddo
    write (1,*) r(i),rhon, fluxn , time
$      , r(i)*mb/(ma+mb),rhon*(ma+mb)/mb,fluxn*(ma+mb)/mb
$      , -r(i)*ma/(ma+mb),rhon*(ma+mb)/ma,-fluxn*(ma+mb)/ma
    acum=acum+rhon*r(i)*dr
    enddo
    dipmN=del*acum
    write (1,*)
    write (2,*) time ,( dipmE+dipmN),dipmE,dipmN,acum
    close (1)
    close (2)

    stop 'ok obs'

```

end program