

CÓMO FLUYE LA ENERGÍA DENTRO DE LAS MOLÉCULAS. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA MOLECULAR

JESÚS SANTAMARÍA ANTONIO

Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Valverde 22, 28004 Madrid.
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense. Email. jsanta@ucm.es

RESUMEN

Las moléculas son sistemas de átomos ligados, que se organizan como un conjunto de osciladores (tensiones, flexiones, etc.) anarmónicos acoplados, intercambiando energía mediante las leyes de la Dinámica no lineal (movimientos cuasiperiódicos y caóticos) cumpliéndose que las frecuencias de los mismos dependen de sus acciones físicas, como en el péndulo. Estos osciladores pueden ser normales (gran acoplamiento entre átomos, escasa anarmonicidad) o locales (caso contrario), cuya preferencia de uso depende de la energía total del sistema y de la estructura dinámica del espacio de fases molecular (puntos fijos, bifurcaciones). En esta comunicación se muestra con ejemplos de moléculas sencillas (fluoroformo HCF_3 , etc.) los mecanismos de transferencia de energía entre tensión y flexión, como consecuencia de las resonancias no lineales entre modos (resonancias de Fermi). También se explica porqué no es posible una química selectiva de enlaces, pero sí de sobretonos del modo local. Se abordará también la transferencia de energía intermolecular en estado líquido desde sobretonos del enlace NH en una molécula de pirrol (HNC_4H_4) a otros modos de una molécula vecina. Finalmente se citan otros procesos más complejos de excitación coherente con pulsos láser, donde se mantiene la coherencia de los paquetes de ondas vibracionales (o vibracionales y electrónicas conjuntos) dando origen a las técnicas de Femtoquímica o a la aparición y disipación de excitones a energías muy altas en Fotosíntesis.

1. EVOLUCIÓN DE IDEAS Y NIVEL DE TRATAMIENTO

1.1 Dinámica no lineal, Espectroscopía dinámica e IVR

En una visión molecular de la materia ordinaria, abordamos aquí la situación muy importante en Química, de ver cómo la excitación localizada en un enlace o en una región de la molécula poliatómica, evoluciona (1) bien a la rotura de ese u otro enlace, bien a la relajación de la energía simultánea o sucesivamente en otras regiones de la molécula (Baer y Hase, 1996; Robinson y Holbrook, 1972; Forst, 1973). Por supuesto, este estudio se enmarca dentro de la Dinámica Cuántica (2) (Heller, 1981; Tannor 2007), siendo la molécula un sistema hamiltoniano conservativo formado por un conjunto de osciladores anarmónicos acoplados (osciladores no lineales), cuyas frecuencias vibracionales ω_i , función de las acciones físicas y amplitudes, aparecen en Espectroscopía (3) (Steinfeld, 1985; Loudon, 1983; Papoušek y Aliev y Schinke 1993), pudiendo esos modos internos intercambiar energía por mecanismos que en un análogo clásico vienen descritos por la Dinámica no lineal (4) (Lichtenberg y Liebermann, 1983; Gutzwiller, 1990; Percival y Richards 1982). Los procesos dinámicos de Relajación Vibracional Intramolecular (IVR) (5) (Uzer, 1991; Parmenter, 1983; Freed, 1981; Bixon y Jortner, 1968) entre niveles cuánticos de modos internos acoplados, compiten con el proceso reactivo y deben explicar tanto la distribución de energía en los productos como los tiempos de reacción o relajación.

La literatura es inmensa y abarca prácticamente un siglo, tanto para explicar las reacciones químicas como las Espectroscopías dinámica y resuelta en el tiempo, y la Dinámica no lineal e IVR de procesos moleculares. De acuerdo con un tratamiento estadístico (colectivo microcanónico), tras la excitación (térmica, química, en sobretonos con láser de onda continua, en estados coherentes con láser de pulsos), la energía se redistribuye en toda la molécula como paso previo a la reacción (teoría RRKM de Marcus 1952), lo cual contradice aparentemente el hallazgo, por simulación computacional (paradoja de Fermi-Pasta-Ulam, 1955), de que un sistema clásico de osciladores débilmente acoplados no se equilibra energéticamente cuando sus frecuencias no son conmensurables (conmensurabilidad o resonancia $\sum m_i \omega_i = 0$). Las moléculas son, sin embargo, sistemas vibrantes fuertemente unidos por acoplamientos cinéticos (matriz G) y potenciales (matriz F). La solución, en un tratamiento clásico de las moléculas, es decir, en un estudio del espacio fásico molecular (espacio euclídeo de 3n coordenadas y 3n impulsos, siendo n el número de átomos de la molécula), vendría dada por el teorema KAM (Kolmogorov, Arnold, Moser, 1954-1963) (4) que avala que para una perturbación pequeña, hay más orden del que se puede esperar, en el sentido que la mayoría de las trayectorias siguen siendo regulares (cuasiperiódicas o integrables), manteniéndose constreñidas en hiper-superficies del espacio fásico (toros KAM resonantes con acciones cuasiconstantes, tipo péndulo físico). Al crecer la perturbación, los toros conmensurables desaparecen los primeros (teorema de Poincaré-Birkhoff, 1927) mientras que los irracionales tardan más en hacerlo (proceso de aproximación a irracionales por fracciones continuas) y como estos últimos son densos dentro de los anteriores, la aparición del caos (pérdida de regularidad de trayectorias) progresa por solapamiento de resonancias (modelo de Chirikov, 1979). La resonancia es el mecanismo clásico para transferir energía de forma eficiente (4) (Rajasekar y Sanjuan, 2016) siendo la anchura de la resonancia, sobre el punto estable elíptico, la que delimita el alcance de la misma. Por ejemplo, en el péndulo (cuyo hamiltoniano en términos de acción-ángulo es $H=1/2GJ^2-F\cos\theta$ y su frecuencia $\omega=(GF)^{1/2}$) la anchura de resonancia en la separatriz es $\Delta J=(F/G)^{1/2}$. En esta formulación del Hamiltoniano en variables acción-ángulo (J, θ) se identifican las constantes de movimiento, desaparece la distinción entre las energías cinética y potencial, y

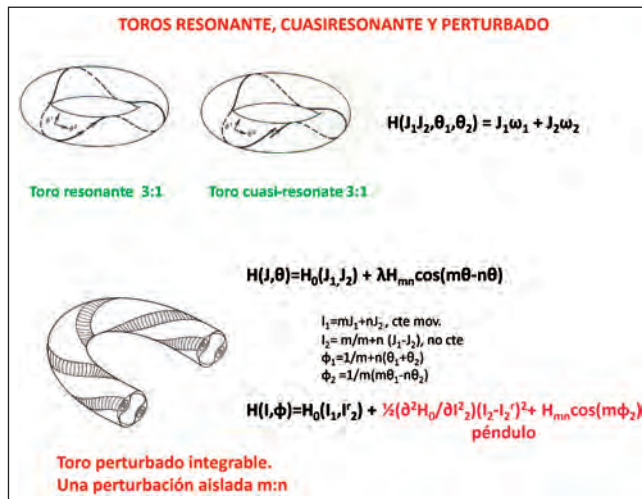


Figura 1. Superficies toroidales de un sistema integrable (reducible al péndulo) con una resonancia única 3:1.

aparecen las regularidades y resonancias del problema. (Ver Figuras 1, 2 y 3). El teorema KAM supone un avance fundamental en la Dinámica no lineal y caos: Landau (1936) creía que todo sistema hamiltoniano no disipativo era integrable (separable), con lo cual la disociación de moléculas debería ocurrir sólo como resultado de fluctuaciones estadísticas que localizasen la energía en partes débiles de la molécula; por su parte Fermi (hasta 1955) creía que los sistemas acoplados se hacían no integrables a la menor perturbación; ambos se equivocaban, como evidencia el teorema KAM. Los físicos están interesados en el número y conservación

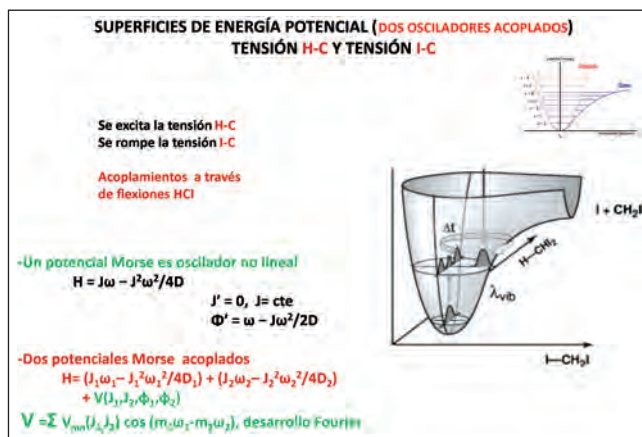


Figura 2. Molécula HCH₂I, con dos potenciales Morse (HC y CI) acoplados a través de flexiones (ángulos HCl) donde la energía inicial en HC pasa primero a las flexiones y luego al enlace Cl que se rompe.

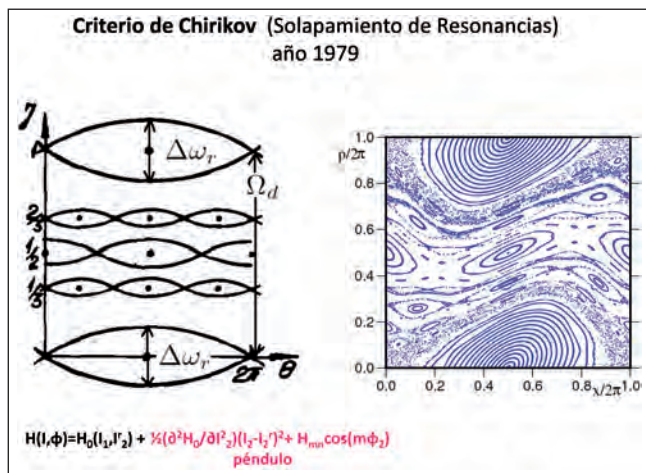


Figura 3. Criterio de Chirikov de aparición del caos por solapamiento de varias resonancias accidentales (primarias y secundarias), lo que conlleva que el sistema se vuelve no integrable.

de las constantes de movimiento, mientras que para los químicos lo importante son los mecanismos del flujo de energía como consecuencia de las resonancias de bajo orden y de los acoplamientos cinéticos y potenciales en el sistema molecular.

El comportamiento molecular es sin embargo cuántico y no está en principio claro qué puede aprenderse de la Dinámica no lineal y de los mecanismos del caos clásico (la jerarquía de sistemas caóticos define sistemas: ergódico, de mezcla, Kolmogorov, Bernoulli, etc.) y sus criterios de discriminación e irreversibilidad (superficie de sección de Poncaré, espectro Fourier de trayectorias, índice de Lyapunov, entropía de Kolmogorov, etc.). El gran desarrollo de la Dinámica no lineal clásica abarca, en la descripción de la estructura del espacio fásico, no sólo la ubicación de puntos fijos estacionarios (estables e inestables), separatrices, toros, resonancias, difusión de Arnold, toros Cantor (evanescentes), etc. sino la aparición de **bifurcaciones** en el espacio fásico al crecer la energía, que son divergencias o catástrofes de series de puntos estacionarios en el espacio fásico, las cuales determinan diferentes comportamientos dinámicos con cambios de estabilidad. Se ha estudiado en profundidad la relación entre dichas estructuras clásicas caóticas y sus posibles huellas en la Dinámica Cuántica, conexión que debe aparecer a través de la estructura del espacio fásico mediante las integrales de acción en la formulación semiclásica, iniciada históricamente con la cuantiza-

ción Bohr-Sommerfeld ($\int p(q) dq = (n + \frac{1}{2})h$) y continuada por los métodos WKB (Wenzel, Kramers, Brillouin) y EBK (Einstein, Brillouin y Keller), generalización éste del anterior a sistemas multidimensionales (6) (Child, 1991; Percival 1977). La aparición de bifurcaciones clásicas debe reflejarse en y explicar el comportamiento cuántico, en cuanto que las diferentes dinámicas generadas deben adecuarse a cuantizar las energías o acciones en los modos (modos locales frente a normales) más convenientes. Así en la molécula de H_2O , a altas energías la energía se localiza en los enlaces locales OH (gran anarmonicidad, escaso acoplamiento entre ellos), mientras que a bajas la descripción sigue los modos normales (pequeña anarmonicidad, gran acoplamiento), existiendo una bifurcación tangencial en el espacio fásico (aparición de dos series de puntos estables e inestables a partir de una estable, al crecer la energía). En principio las estructuras invariantes del espacio fásico (toros KAM y de Cantor) pueden cuantizarse en sus acciones físicas J_α , mediante el método EBK (1958) siguiendo el espectro Fourier de ciertas trayectorias resonantes de acciones definidas (6), es decir $J_\alpha = 1/2\pi \int d\theta \cdot p \cdot (\partial q / \partial \theta) = i \sum k_\alpha \cdot p^* \cdot q$. Así, para seguir mecanocuánticamente la evolución de la excitación en sobretonos de un enlace Morse localizado (tipo HX, X=C,O,N en una molécula como HX-R) que lleva la fuerza del oscilador, hay que tener en cuenta que este modo activo brillante $|\psi(t)\rangle$ sólo conecta con un conjunto de estados oscuros, combinación de la tensión con las flexiones adyacentes θ (ángulo HXR), que define una **poliada** $|\alpha\rangle$ de estados resonantes muy próximos (7), definidos cada uno por dos acciones constantes, una dada por el número cuántico $N_1 = n_r + n_\theta / 2$ (resonancia Fermi 1:2 entre tensión y flexión) común a toda la poliada y la otra por N_2 , número entero específico de cada miembro. La evolución del estado inicial vendrá dada como $|\psi(t)\rangle = \sum C_\alpha \exp(-iE_\alpha t/\hbar) |\alpha\rangle$, pero puede emplearse un método algebraico (operadores escalera **a** y **a⁺**) más eficiente para seguir la evolución de los valores de expectación de los operadores de resonancia ($N = a^+ a$, con $a^\pm = J^{1/2} \exp(\pm i\theta)$), como vamos a ver más adelante.

En un tratamiento cuántico hay que tener en cuenta, en primer lugar, la gran densidad de estados vibracionales (definidos por varios números cuánticos) en la excitación en sobretonos, que p. e. a energías globales de 1 eV por encima de la energía de punto cero, alcanza, para una molécula pequeña de 6 átomos (15

modos internos) valores superiores a 10^5 estados/eV, que equivale a más de 100 estados por intervalo de 1 cm^{-1} , discriminación que a veces se toma como límite de resolución experimental o de cálculo teórico. En casos de excitación electrónica y procesos Raman, la densidad de estados llega a $10^6/\text{cm}^{-1}$. En la excitación en sobretonos con un láser continuo, la evolución temporal de $|\psi(t)\rangle$ abarca varios tipos de interacciones o procesos, unos a tiempos cortos, como los desfases Γ , dados por la regla de oro de Fermi, que ocurren en la escala de los picosegundos (10^{-12} s), otros son recurrencias dadas por la frecuencia de vibración de los estados $|\alpha\rangle$, y finalmente otros γ a tiempos aún más largos, como la IVR, los procesos no radiativos (ISC, IC), relajación colisional, reacción química unimolecular, etc. que aparecen en la escala de nanosegundos. Los procesos radiativos (fluorescencia), la interacción materia-radiación (frecuencia de Rabi), aparecen en los nanosegundos (fluorescencia) y hasta la fosforescencia en segundos. Una forma práctica es introducir estas dependencias temporales en la evolución de $|\psi(t)\rangle$ de forma que las probabilidades de supervivencia sigan esos comportamientos exponenciales, es decir $|\psi(t)\rangle = (\sum C_\alpha \exp(-iE_\alpha t/\hbar) |\alpha\rangle) \cdot \exp(-(\Gamma+\gamma)t/2)$. La función de autocorrelación $\langle\psi(0)|\psi(t)\rangle$, presentará una caída inicial brusca como $\exp(-\Gamma t)$ que define un tiempo de desfase T_2 , seguida de recurrencias consecutivas a intervalos de tiempo T_3 , controladas por las frecuencias de los niveles $|\alpha\rangle$, y finalmente una caída lenta de la intensidad de picos dada por $\exp(-\gamma t)$ que define un tiempo de relajación T_1 . Si definimos el espectro como la transformada de Fourier de la función de autocorrelación $I(\omega) = \int dt \langle\psi(0)|\psi(t)\rangle \exp(i\omega t)$, éste presentará correlativamente la siguiente estructura: una banda muy ancha en ω , abarcando varios picos, proporcional a $1/T_2$, donde el espaciado entre picos depende de $1/T_3$ y la anchura de cada pico es del orden de $1/T_1$ (8). Además, si tenemos resonancias entre modos (tipos Fermi o Darling-Dennison) que se activan por encima de cierta energía umbral, aparecen recurrencias a tiempos proporcionales al inverso del splitting entre frecuencias de los estados resonantes (miembros de políada) que llega a ser de cientos de cm^{-1} . El orden de tiempos es $T_2 < T_3 < T_1$. La evolución de la población en un estado brillante P_{ss} con un número de cuantos inicial n_s , viene dada por $P_{ss}(t) = \exp(-\Gamma t/\hbar)$, que clásicamente se puede aproximar viendo la fracción de trayectorias que en el tiempo siguen con esa excitación es decir $P_{ss} = N(n_s \pm 1/2, t)/N_t$. La probabilidad de supervivencia

de la propia molécula (frente a la reacción química) es la suma de dos términos $P(t) = P_{ss}(t) + \sum P_{rs}(t) = \exp(-\Gamma t/\hbar) + \gamma t/\hbar \cdot \exp(-\gamma t/\hbar)$, donde γ/\hbar es la constante cinética unimolecular.

En el caso de excitación por pulsos (láser o RMN), donde lo que se logra es un estado coherente podemos definir un operador promedio llamado matriz densidad definida como $\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| = \sum \sum c_\alpha^* c_\beta \exp(i\Delta E t/\hbar) (|\alpha(t)\rangle\langle\beta(t)|)$, matriz con términos diagonales y no diagonales (coherencias) que nos permite calcular valores medios de magnitudes físicas $\langle A \rangle = \sum \langle \alpha(t) | \rho A | \alpha(t) \rangle = \text{tr}(\rho A)$. Para alcanzar un estado puro $|\alpha\rangle$, donde la matriz solo tiene un término diagonal igual a 1 y los demás nulos, y donde los no diagonales son también nulos, debe ocurrir primero el desfase, desapareciendo las coherencias en una escala de tiempo T_2 y a continuación redistribuirse o relajarse a una distribución Boltzmann en un tiempo T_1 , cumpliéndose siempre que $T_1 > T_2/2$.

En un estudio teórico debemos partir de un hamiltoniano espectroscópico local o efectivo H_{ef} (no es posible un tratamiento global ab initio de la superficie de potencial para moléculas poliatómicas) que trabaje en términos de acción-ángulo con métodos algebraicos (relación indicada de operadores escalera con las variables de acción-ángulo, $\mathbf{a}_i^\pm = J_i^{1/2} \exp(\pm i\theta_i)$, $N_i = \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_i$) e incluya las resonancias más importantes de bajo orden. Así $H_{ef} = H_D + H_R$, donde H_D denota la expansión Dunham $H_D = \sum \omega_i n_i + \sum \sum x_{ij} n_i n_j$, y H_R incluye términos Fermi (resonancia 1:2, tensión-flexión) y Darling-Dennison (resonancia 2:2, tensión simétrica-tensión antisimétrica) de la forma $H_R = k_F \sum \sum (\mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_i \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j^+) + k_{DD} \sum \sum (\mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_i \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_j^+)$, que en términos acción-ángulo y para sólo dos modos tensión-flexión, más dos modos simétrico-antisimétrico queda $H_R = k_F J_1^{1/2} J_2 \cos(\theta_1 - 2\theta_2) + k_{DD} J_1 J_3 \cos(2\theta_1 - 2\theta_3)$.

Aparte de poder obtener la probabilidad de supervivencia $P(t) = |\langle\psi(0)|\psi(t)\rangle|^2$, la evolución temporal del valor medio de cualquier operador $\langle A \rangle$, se calcula como $i\hbar d\langle A \rangle/dt = \langle \Psi(t) | [A, H] | \Psi(t) \rangle$, que en el caso concreto de los operadores de resonancia $\langle \mathbf{O}_R \rangle$ (ejemplo $\langle \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_i \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j^+ \rangle$) nos llevan a poder calcular la evolución de los operadores número n_i en cada modo como $i\hbar d\langle n_i \rangle/dt = \langle \Psi(t) | [\mathbf{n}_i, \mathbf{O}_R] | \Psi(t) \rangle = \Delta v_i \langle \Psi(t) | \mathbf{O}_R | \Psi(t) \rangle$, donde Δv_i es el número de cuantos intercambiados en la resonancia.

Vamos a mostrar como la transferencia de energía en una molécula ocurre desde un estado excitado no estacionario local hasta un conjunto pequeño de modos fuertemente acoplados a él y no hasta todas las vibraciones de la molécula, siendo los mecanismos de flujo una consecuencia de resonancias de bajo orden y de acoplamientos cinéticos y potenciales del Hamiltoniano local espectroscópico. En definitiva vamos a ver que no existe una dinámica selectiva de enlaces puesto que excitando a la frecuencia fundamental del enlace local se calienta toda la molécula y el enlace no se rompe; sin embargo existe una dinámica selectiva tras la excitación en sobretonos.

1.2. Repaso de los Conceptos más novedosos

Hemos citado de pasada los conceptos más importantes en Dinámica no lineal aplicados a moléculas como sistemas hamiltonianos conservativos, constituidos por osciladores anarmónicos no lineales, en modos normales o más comúnmente locales: espacio fásico (puntos fijos, zonas de estabilidad); separatriz (trayectoria límite que separa las zonas estables de las inestables y pasa por los puntos fijos inestables o hiperbólicos); superficie de sección de Poncaré (cortes en el espacio fásico a $q=0$ y $p>0$); trayectorias (aplicación y análisis de estabilidad lineal); curvas en el espacio configuracional; constantes de movimiento; toros invariantes resonantes (periódicos, cuasiperiódicos, KAM); teoría secular de perturbaciones para resonancias aisladas; sistemas integrables, ergódicos, de mezcla y caóticos; resonancia no lineal; resonancias moleculares (Fermi, Darling-Dennison); jerarquía del caos, etc. La **resonancia** no lineal es un fenómeno universal bien conocido que incluye todo tipo de acoplamientos (sintonización de la radio, etc.). Conviene insistir en las estructuras llamadas **bifurcaciones** (9) en el espacio fásico de un sistema conservativo (también existen en sistemas disipativos): Son divergencias catastróficas asociadas a un cambio de estabilidad en el espacio fásico, que originan la aparición o el cambio de nuevas series de puntos fijos creando nuevas estructuras. Son como el cambio de las curvas de nivel en un llano frente a un valle de montaña. Hay de varios tipos: tangencial (divergencia en dos series de puntos fijos estable e inestable), tenedor (tres series, dos estables y una inestable), transcítica (intercambio de puntos estables por inestables y al revés), etc.

En Espectroscopía, hemos hablado de estados estacionarios o propios, estados no estacionarios (estados de orden cero brillantes y oscuros, estados de la políada), estados preparados (estacionarios con láser de onda continua, coherentes no estacionarios), estados localizados no estacionarios (normales o locales); estados interiores y de salida dentro del espacio de estados moleculares). También hemos definido el espectro, la función de correlación, la probabilidad de supervivencia (el cuadrado de la anterior), etc. Los estados coherentes, que parecen como consecuencia de la anchura de la banda espectral del pulso láser, son los estados propios del operador escalera a que no es hermítico (el operador número N es sin embargo hermítico y conmuta con el hamiltoniano) y además no son estados ortogonales entre sí; son una superposición de estados propios estacionarios que sigue una distribución de Poisson y además da un valor mínimo para el producto de incertidumbre. La **políada** (7) es un conjunto de estados resonantes (no coherentes) casi isonergéticos definidos por varios números cuánticos (un número cuántico cromóforo común y otros asociados a ángulos que varían lentamente) que están conectados por resonancias de varios tipos (Fermi, etc.). Por ejemplo, en la excitación en el tercer sobretono ($N_1=3$) de una molécula con resonancia Fermi 1:2 tensión-flexión, aparece la políada $|n_1, n_2\rangle$ siguiente de cuatro miembros: $|3,0\rangle$, $|2,2\rangle$, $|1,4\rangle$, $|0,6\rangle$, donde se cumple $N_1=n_1+n_2/2$. Por otra parte, también en Espectroscopía conviene recordar los distintos conceptos de resonancia (la diferencia de frecuencias entre niveles es exactamente igual a la frecuencia del láser de onda continua y se excita un único estado propio) y coherencia (la excitación con pulsos láser actúa sobre una combinación lineal de estados propios, que evoluciona en el tiempo).

1.3. Nuevos enfoques (10)

En cuanto se superan los tres modos de vibración el espacio fásico deja de ser una ayuda para visualizar las resonancias y superficies toroidales y constantes de movimiento. Primeramente se acudió al espacio de razón de frecuencias para localizar las resonancias en la web multidimensional de Arnold (Ezra y Martens) antes de emplear el llamado espacio de estados de Gruebelle y Wolynes que discrimina entre modos del baño y modos de esquina, y define una matriz random local de transferencia entre modos (LRMT). Existen

además nuevos métodos dinámicos (Kewashamurthy y Tomsovic) como una extensión de los operadores de resonancia a la velocidad o pendiente de transición entre niveles mediante el teorema de Hellman-Feynmann, $\langle \Psi(t) | \mathbf{O}_R | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t) | dH_R/dt | \Psi(t) \rangle$, es decir el valor de expectación de \mathbf{O}_R en una poliada es igual a la derivada respecto al tiempo de la energía en esa poliada. También se aplican leyes de escala en un intento de generalizar el conocido método de localización de Anderson. Otros estudios se han dedicado a otros temas, como los cuellos de botella dinámicos (Davis, Uzer) y la permanencia de estructuras clásicas (cicatrices) en estudios dinámicos cuánticos (Borondo y Benito).

La estructura de esta comunicación sigue con el mecanismo de transferencia de energía tensión-flexión a tiempos cortos, tras excitación en sobretonos de la tensión HC en la molécula de fluoroforno HCF_3 (Apartado 2), para pasar luego a tratar la relajación y reacción química a tiempos más largos (Apartado 3). Después se aborda la transferencia y relajación de energía en fase líquida del enlace local HN del pirrol (Apartado 4), para saltar finalmente a estudiar la transferencia y posible control en procesos de excitación coherente (Apartado 5), concluyendo con unos breves comentarios sobre el significado y alcance de estos estudios.

2. FLUJO DE ENERGÍA VIBRACIONAL TENSION-FLEXIÓN EN MOLÉCULAS PEQUEÑAS ALTAMENTE EXCITADAS. DINÁMICA A TIEMPOS CORTOS

Vamos a estudiar como ejemplo (11) la relajación vibracional de la molécula de fluoroforno HCF_3 (12 vibraciones) excitada por un láser continuo en sobretonos ($v=3,4,5,6$) del modo Morse local del enlace HC, que es un modo brillante que absorbe, el cual se relaja a dos modos adyacentes degenerados de las flexiones FCH (la tercera flexión es un modo paraguas que no está en resonancia 1:2 con la tensión HC). Los experimentos y espectros son bien conocidos (12) (Quack 1984 y Moore 1987) y permiten obtener las constantes espectroscópicas (frecuencias de una tensión $\Omega = 3165,87 \text{ cm}^{-1}$ y una flexión doblemente degenerada $\omega_b = 1408,05 \text{ cm}^{-1}$; anarmonicidades $x_{ss} = -59,97 \text{ cm}^{-1}$, $x_{bb} = 7,42 \text{ cm}^{-1}$, $x_{sb} = -27,27 \text{ cm}^{-1}$, y acoplamiento de resonancias Fermi $k_{sbb} = 100,47 \text{ cm}^{-1}$). Los tratamientos cuánticos algebraicos (matriz tridiagonal) con muchas

aproximaciones permiten obtener un k_{sbb} (cuya dependencia de la excitación del modo de tensión no queda clara) y localizar las poliadas en cada caso. Nosotros estamos interesados en el Hamiltoniano local de resonancia 1:2 tensión-flexión de Fermi, donde el Hamiltoniano clásico está constituido por un oscilador Morse y una flexión armónica degenerada, ambos acoplados por la interacción directa x_{sb} y la resonancia de Fermi k_{sbb} , es decir

$$\begin{aligned} H_R &= H_0 + H_1 \\ H_0 &= (\Omega J_r - \Omega^2 J_r / 4D) + \omega_b J_\theta \\ H_1 &= x_{sb} J_r J_\theta + 2^{1/2} k_{sbb}^{r/2} J_\theta \cos(\theta_r - 2\theta_b) \end{aligned}$$

En vez de imponer clásicamente el término de la perturbación de primer orden H_1 , se puede proceder a una expansión Fourier dentro de la teoría de perturbaciones seculares

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum h_k \exp(ik\alpha), \text{ con } k\alpha = \sum m_i \theta_i \\ h_k &= 1/(2\pi)^2 \iint H_1 \exp(-ik\alpha) d\alpha, \text{ con } d\alpha = \Pi d\theta_i \end{aligned}$$

quedando

$$\begin{aligned} H_1 &= h_{00} + h_{1,2} \exp(ik\alpha) + k_{-1,2} \exp(-ik\alpha) = h_{00} + 2h_{1,2} \cos(k\alpha) \\ h_{00} &= 1/(2\pi)^2 \iint H_1 d\theta_r d\theta_b = x_{sb} J_r J_\theta \\ h_{1,2} &= 1/(2\pi)^2 \iint H_1 \cos(\theta_r - 2\theta_b) d\theta_r d\theta_b = 1/2 k_{sbb} J_r^{1/2} J_\theta \cos(\theta_r - 2\theta_b) \end{aligned}$$

que coincide con la expresión que imponíamos, pero donde para x_{sb} y k_{sbb} se obtienen ahora expresiones analíticas que no damos (ver ref.11).

La transformación canónica de (J, θ) a (I, φ) , a través de la función generatriz $F_2 = (\theta_r - 2\theta_b) I_1 + 2\theta_b I_2$, conduce a la expresión

$$H_R = (\Omega I_1 - \Omega^2 I_1 / 4D) + 2x_{sb} I_1 (I_2 - I_1) + 2^{1/2} k_{sbb} I_1^{1/2} (I_2 - I_1) \cos \varphi_1$$

donde $I_2 = I_1 + J_\theta/2$ es una constante de acción global, que se pueden asociar a un número cromóforo $N = n_r + n_b/2$ e I_1 es una acción de orden cero local asociada a cada miembro de la poliada.

Para pasar en rigor al espectro de resonancia de Fermi dentro del espectro de sobretonos, debemos imponer a la dinámica de los estados cuasirresonantes las

condiciones de cuantización semiclásica EBK de las acciones, dentro del desarrollo Fourier de coordenadas e impulsos (6), es decir

$$q(\theta, J) = \sum_k q_k(J) \cdot \exp(ik \cdot \theta); \quad p(\theta, J) = \sum_k p_k(J) \cdot \exp(ik \cdot \theta),$$

con $\mathbf{k} \cdot \theta = \sum_{\alpha} \mathbf{k}_{\alpha} \theta_{\alpha}$, ($\alpha=1,2$)

$$J_{\alpha} = 1/2\pi \int d\theta \cdot p \cdot (\partial q / \partial \theta) = i \sum_k \mathbf{k}_{\alpha} \cdot \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{q}_k,$$

donde las amplitudes \mathbf{p}_k y \mathbf{q}_k se obtienen de correr trayectorias resonantes en el espacio fásico en coordenadas e impulsos locales. Las dos acciones que se obtienen J_r, J_{θ} , después de transformarlas a I_1 e I_2 , mediante la función generatriz descrita, conducen a que I_2 es invariante en toda la poliada, es decir $I_2 = \hbar(N_1 + 2)$, donde $N_1 = (n_r + n_{\theta} / 2)$ es el cromóforo o indicador del sobretono del Morse y el número 2 aparece como índice de Maslov por la degeneración de la flexión, mientras que I_1 , varía para cada miembro de la poliada y viene dada por $I_1 = \hbar(N_2 + 1/2)$, siendo N_2 un entero asociado a cada nivel, cumpliéndose una relación entre los estados propios de Fermi $|N_1, N_2\rangle$ y los locales de orden cero $|n_r, n_{\theta}\rangle$ de la forma: $|N_1, N_2\rangle = \sum_{ij} c_{ij} |n_r, n_{\theta}\rangle$, donde los cuadrados de los coeficientes dan las intensidades de los picos del espectro experimental.

Para el sobretono $N_1=6$, los miembros de la poliada local que absorben en el sobretono son $|6,0\rangle, |5,2\rangle, |4,4\rangle, |3,6\rangle, |2,8\rangle, |1,10\rangle$ y $|0,12\rangle$, aunque tienen energías distintas. Hemos corrido trayectorias en el espacio fásico, representando superficies de sección de Poincaré de grupos de trayectorias de la misma energía para cada miembro de poliada local clásica $|n_r, n_{\theta}\rangle$ y así poder seleccionar la trayectoria resonante que es la análoga del nivel cuántico $|N_1, N_2\rangle$, obteniéndose (ver **Figura 4**) una estructura de **bifurcación transcítica** que indica que las trayectorias más próximas a la separatriz son las que intercambian más fácilmente energía. En este caso las trayectorias resonantes o niveles cuánticos más activos son en orden decreciente los designados $C > D > B > E > A > F > G$, lo que corresponde a los coeficientes de los autovalores de la poliada antes indicados. En efecto los respectivos coeficientes obtenidos por métodos cuánticos (12) (Quack y Halonen) son: $-0,662, -0,652, -0,277, 0,231, 0,065, 0,043$ y $-0,006$.

La analogía va más lejos y podemos ver que la estructura de las trayectorias resonantes correspondientes a estados estacionarios, representadas en el espacio de

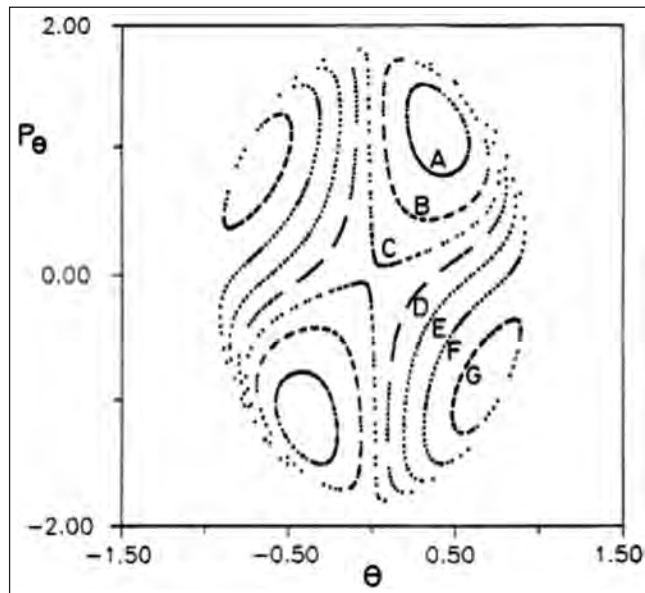


Figura 4. Superficies de sección de Poincaré (θ, p_{θ}) para $pr > 0$ para las 7 trayectorias resonantes de la poliada semiclásica $N_1=6$, que delimita una bifurcación transcítica mostrando el diferente hábito de los miembros de dicha poliada (A, B y C frente a D, E, F y G).

configuración (r, θ) concuerda llamativamente con la estructura de nodos de las funciones de onda de cada nivel cuántico. La anchura del espacio de configuración visitado está relacionada con las series nodales de las funciones de onda. Incluso la forma de las representaciones en forma de una **C** o de una **D** se reproduce, algo que a priori no es posible predecir en Mecánica

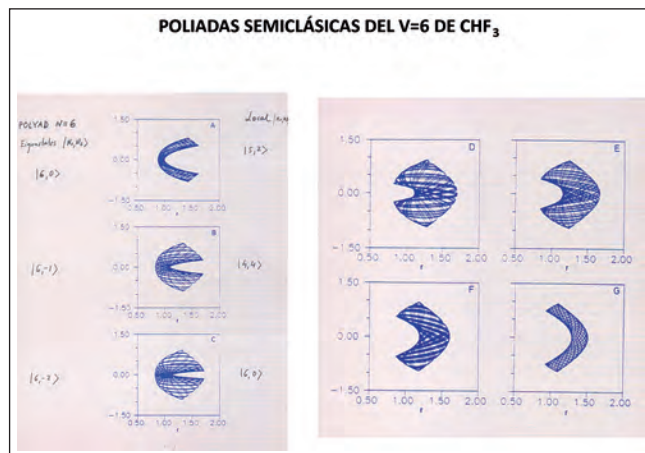


Figura 5. Representación del espacio configuracional (r, θ) de la poliada $N_1=6$, diferenciando las trayectorias tipo C (A, B y C) de las de tipo D (D, E, F y G). Comparar con figura 6.

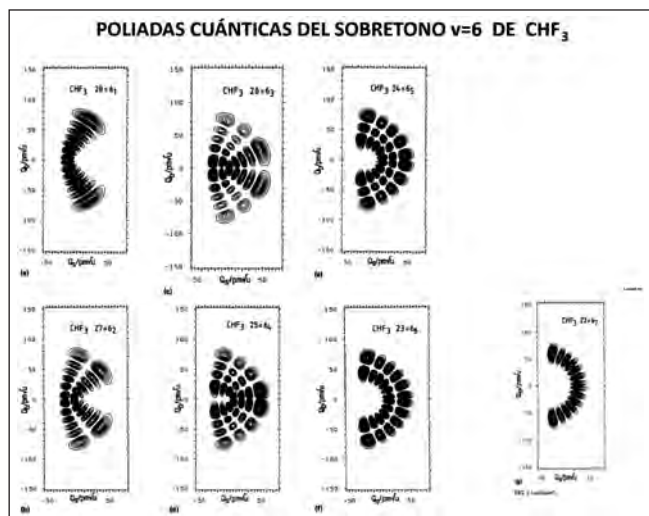


Figura 6. Estructura nodal de las funciones de onda de la poliada cuántica $v=6$ de HCF_3 , mostrando una clara correspondencia con las representaciones clásicas del espacio configuracional en la Figura 5. (Tomado de ref. 12).

Cuántica, si no se conoce la estructura del espacio fásico clásico en torno a la bifurcación transcítica señalada (ver **Figuras 5 y 6**). En la poliada $N_1=2$, las tres trayectorias resonantes A, B y C son de tipo **C**, por debajo de la bifurcación transcítica, y para $N_1=4$, aparecen las trayectorias A, B y C de tipo **C** por debajo y las D y E de tipo **D** por encima del punto transcítico.

Finalmente, hacemos notar que la relajación electrónica, como parte de la Fotoquímica, que no es por emisión radiativa (frecuencia de Rabi $\omega_R = \mu \cdot E / \hbar = 10^8 \text{ s}^{-1}$, tiempo radiativo 10^{-8} s , donde μ es el momento dipolar de transición y E el campo externo), se produce por procesos fotofísicos primarios (conversión interna IC del orden de 10^{-9} s , cruce de sistemas ISC de orden muy superior hasta los segundos,) o secundarios (quenching colisional, en fase gas $\tau \approx 10^{-9} \text{ s}$, en fase líquida 10^{-12} s).

3. DINÁMICA INTRAMOLECULAR A TIEMPOS LARGOS. DINÁMICA REACTIVA

Cuando tenemos sólo dos grados de libertad y una única resonancia, el sistema es integrable y no hay una verdadera relajación (con tiempo T_1), sino exclusivamente un desfase (tiempo T_2). Para que aparezca realmente relajación debemos incluir otros modos (11)

de la molécula HCF_3 , en concreto las tensiones CF, de las que seleccionamos por simetría la tensión simétrica ($1141,3 \text{ cm}^{-1}$). De esta forma, la presencia de varias resonancias determina la aparición del caos por solapamiento de las mismas (criterio de Chirikov). Hemos lanzado 100 trayectorias, inicialmente con $n_r=6$ cuantos en HC, es decir desde el estado $|6,0,0\rangle$ y seguimos en el tiempo cómo evoluciona el número de trayectorias que permanecen en el intervalo $6 \pm 1/2$, es decir

$$P_{rr}(t) = N(6 \pm 1/2, t) / 100 = \exp(-\gamma t / \hbar).$$

Del ajuste de ese decaimiento se obtiene clásicamente una anchura espectral media γ de las líneas de la poliada, para tres modos (HC, HCF y CF) del orden de 5 cm^{-1} , que corresponde ($t_{\text{IVR}} = 1/2\pi\gamma$) a un tiempo de 1 ps (10^{-12} s). Estos valores están muy próximos a los experimentales que son 7 cm^{-1} y 0.7 ps y reflejan un auténtico proceso de relajación con tiempos T_1 , frente a los obtenidos repitiendo los cálculos con sólo dos modos (tensión y flexión, $|6,0\rangle$) que son del orden de 100 cm^{-1} y un tiempo de $0.05 \text{ ps} = 50 \text{ fs}$, el cual es obviamente un tiempo T_2 de desfase más que de relajación, dado que con dos modos no hay verdadera relajación. Un cálculo totalmente cuántico realizado por nosotros (13) mediante el método de propagación de paquetes de ondas conduce a un tiempo de desfase T_2 del orden de 150 fs y a un tiempo de relajación (medido por la probabilidad de supervivencia del estado inicial, es decir $P(t) = \langle 6,0,0 | \Psi(t) \rangle$) de 2 ps.

En Cinética de reacciones unimoleculares se admite que primeramente hay una redistribución estadística de la energía en toda la capa de energía constante que delimita el espacio fásico de la molécula, es decir la densidad de estados $\rho(E)$ es constante. El valor de la constante cinética microscópica $k(E)$ en s^{-1} se calcula en el colectivo microcanónico como el cociente entre el número de estados con energía por encima de la barrera de energía E_0 , $N^+(E-E_0)$ y el número total de estados $h\rho(E)$ donde h es la cte de Planck, es decir $k(E) = \sigma N^+(E-E_0) / h\rho(E)$, siendo σ la degeneración de caminos (p.e. en la reacción $\text{CF}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2\text{-CH}_2$, $\sigma=9$). La cte $k(E)$ fenomenológica viene dada a través de la velocidad de reacción

$$-dN(t)/dt = k(E) \cdot N(t) = N(0)P(E, t)$$

$$N(t) = N(0) \cdot \exp(-k(E)t) \text{ y } P(E, t) = \exp(-k(E)t)$$

donde $N(0)$ y $N(t)$ son las poblaciones inicial y a tiempo t , con lo cual, si la relacionamos con la relajación vibracional después a tiempos largos, se cumple que $k(E) = \gamma/\hbar = 1/T_1$. Cuando se trabaja detalladamente en el espacio fásico, se observa que no todo estado en la barrera da lugar a productos debido a que existen recruces, lo cual disminuye la reactividad, y por tanto hay que corregir el valor de $k(E)$ en un factor $\kappa(E)$ que es el coeficiente de transmisión y se define como $\kappa(E) = k(E)/(k(E) + \nu(E))$, donde $\nu(E)$ es la frecuencia de paso de reactivo a productos. De este modo el valor efectivo de $k(E)$ cae en la escala que va de los μs (10^{-6} s) a los ns (10^{-9} s).

La cte cinética unimolecular en el colectivo canónico $k(T)$ será un promedio de $k(E)$ sobre la energía E , es decir

$$k(T) = \int k(E) \rho(E, T) dE = 1/Q(T) \int k(E) \rho(E) \exp(-E/k_B T) dE$$

con $\rho(E, T) = \rho(E) \exp(-E/k_B T) / Q(T)$.

En el mecanismo de Lindemann de descomposición de una molécula A, tras la activación colisional



se cumple que la constante macroscópica unimolecular k_{uni} (hipótesis del estado estacionario) viene dada por $k_{\text{uni}}(T) = k_1 k(T) / (k(T) + pZ) = k$ donde p es la presión y $Z (=k_2)$ la frecuencia colisional. Por tanto $k(T)$ puede obtenerse de k_{uni} , dado que k_{uni} se conoce experimentalmente y puede también aproximarse por teoría de colisiones.

La velocidad de los procesos reactivos en la zona del estado de transición, viene dada por el factor $k_B T / \hbar = 10^{-13}$ s (100 fs) y su medida cae dentro de la Femtoquímica, como veremos enseguida.

4. TRANSFERENCIA INTERMOLECULAR DE ENERGÍA EN ESTADO LÍQUIDO, TRAS EXCITACIÓN EN SOBRETONOS LOCALES

Los tiempos de relajación intermolecular (colisional) en fase gas para los grados traslacionales (T-T, traslación a traslación), rotacionales (R-R) y vibracionales (V-V) son respectivamente de aproximadamente

10^{-10} (inverso de la frecuencia colisional), 10^{-10} y 10^{-8} s y para los cruzados (T-V, T-R, y R-V) 10^{-4} , 10^{-8} , y 10^{-6} s. En fase líquida, la frecuencia colisional es de 10^{12} s⁻¹ y los tiempos de relajación se hacen un factor 10^{-2} más cortos; en concreto para V-V se hacen del orden de 10^{-10} s (100 picosegundos), en función también decreciente con la temperatura.

La relajación de sobretonos se puede estudiar en estado líquido donde una molécula excitada en un sobretono HX (X=C, O, N) que está unida por enlaces de hidrógeno a moléculas homólogas, se relaja a modos de otra molécula mediante resonancia de bajo orden m:n. El ejemplo elegido por nosotros (14) es el pirrol líquido (C_4H_4NH) donde se observa el decaimiento poblacional del HN ($\omega_1^0 = 3420$ cm⁻¹) a un modo anillo ($\omega_2^0 = 1098,5$ cm⁻¹) de una molécula vecina mediante una resonancia 1:3 y posteriormente a otros modos adyacentes ($\omega_3^0 = 1100$ cm⁻¹, los modos segundo y tercero tienen la misma simetría A_1) en resonancia 1:1 y 2:2 con ese segundo modo. En el líquido (función de distribución radial) la primera molécula enfila perpendicularmente con el enlace HN al centro del anillo, de modo que la distancia entre centros es 4.9 Å y la distancia del H del HN de la primera al centro de la segunda es 2.8 Å. La estabilidad del líquido viene dada por los enlaces de hidrógeno (100 interacciones por par molecular) a lo largo de todas las capas moleculares del líquido (contribuciones tipo constantes de Madelung). El potencial de interacción entre el HN (q_1) y el modo de anillo (q_2) $V(q_1, q_2)$ se expresa en forma polinómica y no hay acoplamientos cinéticos. El Hamiltoniano de dos modos queda

$$H = G_{11} p_1^2 + D_e [1 - \exp(-\beta \Delta q_1)]^2 + G_{22} p_2^2 + \omega_2^2 q_2^2 / G_{22}^2 + V(q_1, q_2)$$

$$\text{con } G_{11} = (m_H + m_N) / 2m_H m_N \text{ y } G_{22} = 2/m_C (1 + \cos(2\pi/5))$$

Trabajando con variables de acción-ángulo en la expansión Fourier de la perturbación se llega a la expresión

$$H = H_0 + h_{0,0} + h_{1,3} \cos(\theta_1 - 3\theta_2) \text{ con } H_0 \text{ conocido}$$

Si definimos nuevas variables ($I_1 = J_1$, $I_2 = 3J_1 + J_2$, $\varphi_1 = \theta_1 - 3\theta_2$ y $\varphi_2 = \theta_2$) el hamiltoniano queda

$$H = I_2 \omega_2^0 + I_1 (\omega_1^0 - \omega_3^0) + h_{0,0}(I_1, I_2) + h_{1,3}(I_1, I_2) \cos \varphi_1$$

donde I_2 es una cte de movimiento. Procediendo como antes se obtiene una superficie de sección de Poincaré que delimita una zona resonante, otra no resonante y una separatriz. Corriendo trayectorias podemos calcular la probabilidad $P(1\pm 1/2, t)$ de supervivencia del modo $|1,0\rangle$, lo que conduce a un T_2 del orden de 5 ps. Cuando se incluye un tercer modo ($J_3\omega_3$) con acoplamientos $H_{1,1}(k_1 a_2^+ a_3 a_3^+ a_3)$ y $H_{2,2}(k_2 a_2^+ a_2^+ a_3 a_3)$ se obtiene la poliada $(n_1 n_2 n_3)$: $|100\rangle$, $|030\rangle$, $|021\rangle$, $|012\rangle$ y $|003\rangle$. En este caso $T_2 = 5$ ps, pero se obtiene un $T_1 = 35$ ps, muy próximo al valor experimental de 42 ps. Hemos encontrado por tanto un mecanismo detallado de la relajación vibracional intermolecular en estado líquido a través de enlaces de Hidrógeno y resonancias secuenciales.

La transferencia electrónica resonante intermolecular (15), por difusión incoherente, en fase condensada, entre dos moléculas (donor-aceptor) que experimentan transiciones electrónicas permitidas por sus dipolos respectivos (localizaciones distantes decenas de Å) con solapamiento del espectro de emisión del donador con el de absorción del aceptor (mecanismo Förster) es un proceso (FRET, transferencia de energía resonante de Förster) muy eficiente, pero no conserva la coherencia de que hablaremos en el próximo Apartado. Con una interacción débil entre dipolos ($V_{AD} = \mu_D \mu_A / d^3$), la regla de oro de Fermi da una constante cinética $k = 2\pi / \hbar V_{AD}^2 \rho$ del orden del picosegundo (10^{-12} s).

También pueden estudiarse en fase condensada las transferencias de electrón y protón. En el primer caso se da primero un cambio espacial de la distribución de carga electrónica (dinámica del electrón en fs), seguida de una redistribución nuclear (en ps). El movimiento electrónico puede ser adiabático, cuando es mucho más rápido que el vibracional o diabático cuando sucede lo contrario, aplicándose en situaciones intermedias de corte de curvas la teoría de Landau-Zener ($\Gamma = 2\pi / \hbar v(V_{AD}^2 / (F_D - F_A))$). En la teoría de Marcus de transferencia diabática del electrón de donador a aceptor, la constante cinética viene dada por $k_{AD} = Z_{AD} \exp(-\Delta G^* / k_B T)$, donde Z_{AD} es la frecuencia de colisión entre reactivos y ΔG^* la variación de energía Gibbs entre las zonas A y D de diferentes constantes dieléctricas, $\Delta G^* = e^2 / 4\pi(1/\epsilon_A - 1/\epsilon_D)(1/2r_D - 1/2r_A - 1/r_{AD})$. Para un caso donde ΔG^* es 3 eV y la distancia r_{AD} es de 10 Å, siendo $Z_{AD} \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$, resulta para k_{AD} un valor de 10^7 s^{-1} , valor muy razonable ($\tau = 10^{-7}$ s).

La transferencia protónica tiene lugar preferentemente en fases condensadas y puede ser adiabática (rápido movimiento del protón en un entorno lento) o no adiabática. Aparece en procesos ácido-base (reacciones ceto-enólicas, etc.) y redox (en este caso en acción concertada con la transferencia del electrón, como en el paso subsiguiente a la excitación electrónica en fotosíntesis y visión). En reacciones fotoquímicas con láseres ultrarrápidos y estados electrónicos muy excitados, se consiguen transferencias protónicas a tiempos menores que 100 fs.

5. TRANSFERENCIA INTRAMOLECULAR DE ENERGÍA POR EXCITACIÓN COHERENTE

Nos referimos básicamente a dos situaciones. En la primera excitamos con pulsos láser de IR una molécula pequeña desde un estado fundamental estacionario, lo que provocará la excitación coherente a una superposición de estados, que pueden ser estados vibracionales del mismo u otro estado electrónico, donde cada uno está afectado por un coeficiente $c_i(t)$ y multiplicado por su factor de evolución temporal $\exp(-E_i t / \hbar)$. La evolución del movimiento de los núcleos siguiendo esa superposición en el tiempo (suponiendo válidas tanto la aproximación semiclásica de la interacción con la luz, como la aproximación Born-Oppenheimer), no tiene análogo clásico (cosa que ocurría con la resonancia) y como ejemplo en el caso simple de dos estados queda de la forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_1 & \mu E(t) \\ \mu E(t)^* & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

cuya solución conduce a una oscilación (Schrödinger 1927), llamada más tarde oscilación de Rabi. La solución numérica de casos más generales puede hacerse de varias maneras bien conocidas (16) en la literatura (Kosloff, etc.): la representación de autofunciones (bien en bases tradicionales-FDR, DVR-, bien en bases de posición o de malla Fourier), o mediante propagadores. Introduciendo un segundo láser a diferentes retardos con respecto al primero, que promueva a la molécula a otro estado disociativo, puede obtenerse la evolución del estado coherente en el tiempo (en realidad grupos de moléculas en colectivos equivalentes

que son primero excitados y luego probados) en un proceso no lineal coherente de dos fotones, con una dispersión mínima controlable, de forma que, a partir de las dos relaciones de incertidumbre (momento-coordenada y energía-tiempo) se obtiene $\Delta x = (\hbar/m)\Delta t$. Esto localiza el movimiento coherente del paquete excitado de estados, lo que supone la identificación espectroscópica de la entidad conocida como estado de transición y, en general, es la plasmación de la Femtoquímica (17), como Espectroscopía dinámica que persigue en el tiempo unas coherencias localizadas en la escala de 10^{-13} s (100 fs).

El segundo de los casos, es la transferencia de energía de excitación electrónica, que se estudia mediante el modelo del excitón (18) de Frenkel (Davidov 1948). El excitón es la combinación concertada de un electrón excitado con un hueco en un orbital HOMO desocupado. Estos procesos se dan en agregados moleculares como en las antenas recolectoras de luz (light harvesting antenna LH2) de bacterias fotosintéticas, donde aparecen interacciones coherentes entre el excitón y modos colectivos vibracionales, donde éstos implican combinaciones de operadores escalera, que conducen en definitiva a la disipación de la energía local o deslocalización del excitón entre agregados moleculares locales B800 y B850. Estos procesos pueden seguirse por Espectroscopía bidimensional y caen en una escala que va desde el subfemtosegundo hasta sólo unas decenas de fs y desde el punto de vista teórico se estudian con modelos tipo Redfield. En Fotosíntesis vienen a continuación otros procesos como la subsiguiente cinética de transferencia electrónica a través de una membrana (lamela) en los cloroplastos de las plantas verdes o bacterias fotosintéticas, que se realiza a tiempos mucho más largos.

6. CONSIDERACIONES FINALES

En esta comunicación se ha estudiado el flujo de energía dentro de una molécula y también el flujo intermolecular, describiendo los mecanismos (resonancias de bajo orden entre modos) que imperan a energías no muy altas, con láseres de onda continua que excitan los sobretonos de un modo local HX ($X=C, N$), encontrándose unos tiempos de desfase y relajación que caen respectivamente en los picosegundos (T_2) y nanosegundos (T_1), sin que se mantenga la coherencia del

paquete de ondas nuclear (vibracional). Para obtener la coherencia del paquete nuclear (o nuclear-electrónico) se debe excitar con láseres de pulso de decenas de fs de anchura, manteniéndose dicha coherencia durante centenas de fs, posibilitándose así las técnicas de Femtoquímica, tan usadas actualmente. A energías muy altas de excitación electrónica (rayos ultravioleta en Fotosíntesis) aparecen los excitones que se disipan en el complejo molecular LH2 en unos pocos fs, mediante mecanismos sumamente complejos que implican a modos colectivos vibracionales.

Hemos visto que a energías bajas la resonancia juega un papel clave, mientras que a energías muy altas (pulsos laser muy intensos y excitaciones de luz ultravioleta) es la coherencia más que la resonancia la que gobierna los procesos.

El problema largamente debatido en la literatura (19) (Gutwiller, Berry, Heller y otros) sobre presencia de huellas o cicatrices de estructuras clásicas (bifurcaciones en el espacio fásico clásico) en los comportamientos cuánticos (funciones de onda, etc.) está confirmado y no supone ningún fallo de la Mecánica Cuántica (que es lineal en el operador) respecto al comportamiento real (caos cuántico se dice) en situaciones determinadas por condiciones de contorno específicas.

REFERENCIAS

- [1] T. Baer y W. Hase, Unimolecular reaction dynamics (Oxford UP, NY, 1996); P. Robinson y K. Holbrook, Unimolecular reactions (Wiley, NY, 1972); W. Forst, Theory of unimolecular reactions (Academic Press, NY, 1973).
- [2] D. Tannor: Introduction to quantum mechanics, a time dependent perspective (UScience, Sausalito, 2007); G. Schatz y M. Ratner: Quantum mechanics in Chemistry (Prentice Hall, NJ, 1993).
- [3] J. Steinfeld, Molecules and Radiation (MIT Press, Cambridge, 1985); R. Loudon, The quantum theory of light (Clarendon, Oxford 1983); D. Papoušek y M. Aliev, Molecular vibrational rotational spectra (Elsevier, Amsterdam, 1982); R. Schinke, Photo-dissociation dynamics (Cambridge UP, Cambridge, 1993).
- [4] A. Lichtenberg y M. Lieberman, Regular and stochastic motion (Springer-Verlag, NY, 1983); M. Gutwiller, Chaos in classical and quantum mechanics (Springer-Verlag, NY 1990); I. Percival y

- D. Richards, Introduction to dynamics (Cambridge UP, Cambridge, 1982); B. Chirikov, Phys. Rep. 52, 263 (1979); S. Rajasekar y M.A.F. Sanjuan, Non linear resonances (Springer, NY 2016).
- [5] T. Uzer, Physics Reports 199, 73 (1991); C. Parmenter, Faraday Disc. Chem. Soc. 75, 7 (1983); R. Marcus, Faraday Disc. Chem. Soc. 75, 103 (1983).
- [6] M. Child, Semiclassical mechanics with molecular applications (Clarendon, Oxford, 1991); I. Percival, Adv. Chem. Phys. 36, 1 (1977); R. Field y otros, Adv. Chem. Phys. 101, 463 (1997).
- [7] M. Kellman, J. Chem. Phys. 93, 6630 (1990); L. Fried y G. Ezra, J. Chem. Phys. 86, 6270 (1987); M. Herman y D. Perry, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 9970 (2013).
- [8] E. Heller, Acc. Chem. Res. 14, 368 (1981); W. Gelbart y otros, Chem. Phys. 7, 116 (1975).
- [9] C. Jaffé y P. Brumer, J. Chem. Phys. 73, 5646 (1980); M. Kellman y otros, J. Chem. Phys. 92, 2251 (1990), M. Child, J. Mol. Spectroscopy 210, 157 (2001); J. Guckenheimer y P. Holmes, Non linear oscillations, dynamical systems and bifurcations of vector fields (Springer, NY, 1983).
- [10] C. Martens y G. Ezra, J. Chem. Phys. 87, 284 (1987); M. Gruebele y P. Wolynes, Acc. Chem. Res. 37, 261 (2004); S. Farantos y otros, Chem. Rev. 109, 4248 (2009); S. Keshavamurthy, Adv. Chem. Phys. 153, 43 (2013); S. Keshavamurthy, Int. Rev. Phys. Chem. 26, 521 (2007); M. Jacobson y R. Field, Chem. Phys. Lett. 320, 553 (2000); M. Davis, J. Chem., Pys. 83, 1016 (1985); R. Paskauskas, C. Chandre y T. Uzer, Phys. Rev. Lett. 100, 083001 (2008); G. Polavieja, F. Borondo y R. Benito Phys. Rev. Lett. 76, 1613 (1994).
- [11] J. Santamaría y otros, J. Chem. Phys. 87, 6609 (1987); *ibid.* 89, 801 (1988); Chem. Phys. 141, 197 (1990).
- [12] M. Quack y otros, J. Chem. Phys. 86, 634 (1987); J. Chem. Soc. Faraday Trans. 84, 1371 (1988); C. Moore y otros, J. Chem. Phys. 86, 5994 (1989).
- [13] I. Solá, J. Santamaría y otros, J. Chem. Phys. 106, 445 (1997).
- [14] C. Muñoz-Crego y J. Santamaría, Chem. Phys. Lett. 261, 569 (1996); Chem. Phys. 224, 215 (1997).
- [15] V. May y O. Kühn, Charge and energy transfer dynamics in molecular systems (Wiley-VCH, Berlin, 2000).
- [16] J. Light, J. Chem. Phys. 82, 1400 (1985); R. Kosloff y otros, J. Phys. Chem. 92, 2087 (1988); C. Marston y G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. 91, 3571 (1989).
- [17] A. Zewail, J. Chem. Phys. 104, 5660 (2000); J. Chem. Education 78, 737 (2001); J. Santamaría, Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. 101, 329 (2007).
- [18] Y. Chen y G. Fleming, An. Rev. Phys. Chem. 60, 241 (1009); G. Fleming y otros, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 7319 (2010); G. Scholes y otros, J. R. Soc. Interface 11, 20130901 (2013), M. Plenio, J. Chem. Phys. 103, 106 (2009); E. O'Reilly y A. Olaya-Castro, Nature Comm. 10.1038 (2014).
- [19] E. Heller y S. Tomsovic, Phys. Today 46, 38 (1993).