

EFFECTOS DE ANARMONICIDAD EN LA PREDISOCIACION
VIBRACIONAL DE $\text{Ar}\dots\text{Cl}_2(\text{B})$

S. SERNA, G. DELGADO-BARRIO, P. VILLARREAL
J. CAMPOS-MARTINEZ Y S. MIRET-ARTÉS
Instituto de Estructura de la Materia
Serrano 123, 28006 Madrid

Recibido el 20 de Mayo de 1.989

Abstract .-

In this paper we study the vibrational predissociation (VP) of the Van der Waals (VDW) complex $\text{Ar}\dots\text{Cl}_2(\text{B})$ in the equilibrium configuration C_{2v} . The VdW interaction potential is taken as the sum of two atom-atom Morse potentials. The levels and the VP halfwidths have been calculated by using the diabatic configuration interaction model (DCI), from the $v = 4$ to $v = 14$ channels. For each calculation, 2 open channels and 4 closed ones have been taken into account in the CI.

1.- Introducción.-

El estudio de la predisociación de moléculas de Van Der Waals (VDW) ha suscitado un gran interés en los últimos años debido a su importancia en fenómenos tales como el comportamiento de "gases reales", condensación en sólidos y líquidos de átomos y moléculas, formación de nubes interestelares y, fundamentalmente, por constituir el ejemplo más sencillo para estudiar los procesos de redistribución de energía intramolecular sobre una única superficie de potencial electrónica (1).

Dentro de los sistemas de VdW, los más estudiados han sido los del tipo $\text{X}\dots\text{BC}$, con X un gas noble y BC una molécula diatómica. Cuando la molécula está excitada, posee una energía que es generalmente mayor que la energía de disociación del enlace de VdW. Debido a los acoplamientos intramoleculares, esta energía almacenada en la diatómica se redistribuye selectivamente por toda la molécula, provocando su fragmentación. Dependiendo de la procedencia de esa energía, hablaremos de predisociación vibracional, rotacional o electrónica. Normalmente, el tiempo de vida no radiativo del estado excitado es más pequeño que el correspondiente radiativo y esto se traduce en un ensanchamiento de las líneas del espectro, detectable experimentalmente (2).

Hoy en día se dispone de una gran información experimental debido fundamentalmente a los avances en las técnicas de espectroscopía laser y de haces moleculares supersónicos. Esencialmente, el proceso de predisociación vibracional que nos ocupa puede visualizarse en cuatro etapas:

- 1) $\text{Ar}\dots\text{Cl}_2(x, v=0, J) + h\nu \rightarrow \text{Ar}\dots\text{Cl}_2(\text{B}, x', J')$
- 2) $\text{Ar}\dots\text{Cl}_2(\text{B}, v', J') \rightarrow \text{Ar} + \text{Cl}_2(\text{B}, v'-n, j')$
- 3) $\text{Cl}_2(\text{B}, v'-n, j') + h\nu' \rightarrow \text{Cl}_2(\text{E}, v, j)$
- 4) $\text{Cl}_2(\text{E}, v, j) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{B}) + h\nu''$

En el primer paso, después de la formación del complejo en su estado electrónico y vibracional fundamentales, se le excita ópticamente a un estado vibracional v' concreto del primer estado electrónico excitado, B. Por el mecanismo mencionado anteriormente, el complejo se disocia, quedando la diatómica en un estado vibracional más bajo, dentro de la misma configuración electrónica. Finalmente, se registra la fluorescencia de la transición entre dos estados electrónicos B y E.

Paralelamente se ha desarrollado un gran esfuerzo teórico para comprender estos procesos energéticos que tienen lugar en las moléculas y poder explicar así los resultados experimentales. De estos trabajos han surgido un gran número de modelos, tanto clásicos como cuánticos (3), tales como cálculos con ecuaciones acopladas para configuraciones angulares fijas (4), con trayectorias clásicas (5) etc. Algunos métodos como los que vamos a usar en este trabajo y que describiremos después, se basan en que el mecanismo de excitación del complejo de VdW es mucho más rápido que el de disociación, pudiendo considerar a este último como independiente del primero, de forma que en

