UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA,
ALIMENTARIA Y DE BIOSISTEMAS**

POLITÉCNICA

**MANIFESTACIONES CUÁNTICAS DEL CAOS
EN EL SISTEMA MOLECULAR KCN**

TESIS DOCTORAL

Horacio Párraga Sánchez

Licenciado en Ciencias

Máster en Física de Sistemas Complejos

2019

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA,
ALIMENTARIA Y DE BIOSISTEMAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AGROFORESTAL

POLITÉCNICA

MANIFESTACIONES CUÁNTICAS DEL CAOS EN EL SISTEMA MOLECULAR KCN

TESIS DOCTORAL

Horacio Párraga Sánchez

Licenciado en Ciencias

Máster en Física de Sistemas Complejos

DIRECTORES

Florentino Borondo Rodríguez

Doctor en Ciencias

Francisco Javier Arranz Saiz

Doctor en Ciencias

2019

A mis padres, Luis y Olga.

A mi mujer, María Luisa.

A mis hijos, Unai y Ane María.

Agradecimientos

El autor quiere expresar su agradecimiento por su ayuda y estímulo a los directores de esta Tesis Doctoral, Dr. Florentino Borondo Rodríguez y Dr. Francisco Javier Arranz Saiz, así como a la Dra. Rosa María Benito Zafrilla y al resto de miembros del Grupo de Sistemas Complejos de la UPM.

Resumen

El estudio de las manifestaciones cuánticas del caos clásico, presente en la dinámica de sistemas no lineales, permanece en la actualidad como un tema abierto a la investigación, siendo especialmente relevante en el estudio de sistemas realistas, es decir, aquellos susceptibles de verificación experimental. En esta tesis se analizan dichas manifestaciones, y por tanto la correspondencia entre los formalismos clásico y cuántico de la mecánica, a través del estudio de la dinámica vibracional clásica y cuántica de un sistema realista: la molécula de KCN.

Como paso previo, se desarrolla un modelo Hamiltoniano para sistema molecular KCN con dos grados de libertad, congelando la vibración en el grupo CN. Para ello, se obtiene una expresión analítica para la superficie de energía potencial vibracional, con las correspondientes derivadas de cualquier orden, adecuada para el estudio posterior de la dinámica vibracional. Esta expansión está basada en el ajuste en serie de las energías electrónicas obtenidas mediante cálculos *ab initio* de alto nivel, sobre una malla conveniente en las coordenadas vibracionales. La superficie de energía potencial obtenida que mejora sustancialmente la única superficie existente en la literatura, la cual predice un único isómero estable correspondiente a la configuración triangular. Sin embargo, los cálculos *ab initio* de alto nivel, tanto los realizados en esta tesis como los existentes en la literatura, muestran la existencia de dos isómeros estables, correspondientes a configuraciones triangular y lineal.

A continuación, se estudia la dinámica vibracional clásica mediante el análisis de las correspondientes superficies de sección de Poincaré conforme aumenta la energía del sistema, mostrándose la alta no linealidad de este sistema. Cabe destacar, como un resultado especialmente interesante de este estudio clásico, la aparición, sobre el punto de silla correspondiente a la configuración lineal CN-K, de una estructura regular con una evolución compleja. Si bien en la literatura ya se había establecido la existencia de este tipo de estructuras regulares sobre un punto de silla, nunca antes se había descrito para un sistema realista con la precisión y detalle con que se muestra en esta tesis.

Seguidamente, se estudia la dinámica vibracional cuántica analizando la estructura nodal de la función de onda, los ceros de la función de Husimi, y también la estadística de niveles de energía. En todos los casos, en correspondencia con los resultados clásicos, los resultados cuánticos muestran también un comportamiento caótico.

Finalmente, se estudia la correspondencia clásico-cuántica a través de las manifestaciones cuánticas del caos que se producen en el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, el cual presenta una repulsión de niveles generalizada (caos cuántico) en correspondencia con la alta no linealidad clásica del sistema. Sin embargo, en correspondencia con las diferentes islas de estabilidad que emergen del mar de caos en el espacio de fases clásico, se observan en el diagrama de correlación diferentes estados diabáticos que emergen del mar de repulsión de niveles, los cuales están asociados a la cuantización sobre dichas islas de estabilidad, ampliando los resultados publicados en la literatura a este respecto.

Abstract

The study of quantum manifestations of classical chaos is at present an area of active research, where many aspects remain open questions in the field of quantum chaos. This is especially important in the context of realistic systems, i.e., those in which actual experiments can be performed. In this Ph.D. thesis we analyze such manifestations, and then the correspondence between the formalisms of classical and quantum mechanics in a real system: the vibrations of the KCN molecule.

As the first step, we developed a Hamiltonian model for the molecular KCN system with 2 degrees of freedom, in which the CN stretching was kept frozen at its equilibrium distance. For this purpose, we computed an analytical expression for the corresponding potential energy surface and its derivatives, suitable for a subsequent study of the associated vibrational dynamics. This was done by a fitting procedure to a set of electronic energies over a grid of vibrational coordinates calculated with a high level quantum mechanical *ab initio* method. The potential energy surface obtained in this way represents a substantial improvement over the only one existing in the literature, which predicts the existence of only one (triangular) stable isomer. On the contrary, our high level *ab initio* calculations indicate the existence of two stable isomers, corresponding to a triangular and a linear geometries.

Next, we study the classical vibrational dynamics of our system by analyzing the corresponding Poincaré surfaces of section at different values of the excitation energy. This shows the high nonlinearity of the system. The most interesting result of this study is the existence of a region of regularity in phase space over the linear saddle CN–K configuration, which has a complex evolution as energy increases. The existence of this type of structures is well documented in the bibliography, but this is the first time, to the best of our knowledge, that it is reported in the dynamics of a realistic system.

After that, the vibrational dynamics of KCN is studied from a quantum point of view. This is done by analyzing the nodal structure of the eigenfunctions, the zeros of the associated Husimi functions, and the statistics of the energy levels. In all cases, an agreement with the classical conclusions is obtained, showing the quantum results also hints of a chaotic behaviour.

Finally, the classical-quantum correspondence in KCN is studied by means of the quantum manifestations that are observed in the eigenenergy correlation diagram using the Planck

constant as a parameter. They show a widespread level repulsion indicating the existence of quantum chaos as a result of the high nonlinearity of the system. However, due to the effect of the classical chains of islands associated to resonances existing embedded in the chaotic sea, it can be observed in the correlation diagrams the emergence of diabatic states corresponding to the quantization over the above mentioned stability islands. These results further extend other previously published by our research group.

Índice general

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract	ix
Introducción	1
1 Antecedentes y metodología	5
1.1 Antecedentes	5
1.1.1 Sistemas integrables y no integrables	5
1.1.2 Manifestaciones cuánticas del caos	11
1.1.3 Manifestaciones cuánticas del caos en sistemas moleculares triatómicos	13
1.2 Metodología	15
1.2.1 Cálculos clásicos	15
1.2.2 Cálculo de energías electrónicas	16
1.2.3 Cálculo de autoenergías y autoestados vibracionales	19
1.2.4 Cálculo de la estadística de niveles	21
2 Modelización del sistema	23
2.1 Sistema de coordenadas	23
2.2 Superficie de energía potencial	24
2.2.1 Cálculos <i>ab initio</i>	24
2.2.2 Expresión analítica	26
2.3 Resultados y discusión	27
2.4 Modos normales <i>versus</i> coordenadas de Jacobi	32
3 Dinámica vibracional clásica	35
3.1 Función hamiltoniana del sistema	35
3.2 Superficie de sección de Poincaré	36
3.3 Estructura global del espacio de fases	37
3.4 Región de estabilidad en el punto de silla	40
3.4.1 Evolución del espacio de fases	40
3.4.2 Evolución de la acción	44
	xI

3.4.3	Principales órbitas periódicas	46
4	Dinámica vibracional cuántica	49
4.1	Operador hamiltoniano del sistema	49
4.2	Autoestados del sistema	50
4.3	Superficies de sección cuánticas	56
4.4	Transición orden-caos	61
4.4.1	Estructura nodal	61
4.4.2	Diagrama de correlación	62
5	Correspondencia clásico cuántica	67
5.1	Cruces evitados	67
5.2	Estados diabáticos emergentes	69
5.3	Frontera de cicatrices	77
	Conclusiones	85
	Bibliografía	89
A	Funciones de onda	97

Índice de figuras

Figura 1.1	Diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck para el sistema molecular LiCN.	14
Figura 2.1	Coordenadas de Jacobi para el sistema molecular KCN.	23
Figura 2.2	Malla de puntos usada en los cálculos <i>ab initio</i> de la energía electrónica.	25
Figura 2.3	Distribución estadística del error absoluto del ajuste de los puntos calculados <i>ab initio</i>	26
Figura 2.4	Superficie de energía potencial y perfil de energía potencial a lo largo del camino de mínima energía.	29
Figura 2.5	Correspondencia entre los modos normales y las coordenadas de Jacobi en cada punto de equilibrio.	34
Figura 3.1	Superficies de sección de Poincaré compuestas, para diferentes energías.	39
Figura 3.2	Vista ampliada de la superficie de sección de Poincaré compuesta en el entorno de la configuración lineal CN-K para $E = 1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$	40
Figura 3.3	Igual que la fig. 3.2, para $E = 1600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$	41
Figura 3.4	Igual que la fig. 3.2, para $E = 3600\text{-}5500\text{ cm}^{-1}$	43
Figura 3.5	Evolución, conforme aumenta la energía, del área de la región regular de la configuración lineal CN-K.	45
Figura 3.6	Algunas órbitas periódicas de la configuración lineal CN-K que se corresponden con las principales resonancias en las figs. 3.3 y 3.4	47
Figura 4.1	Funciones de onda para los estados $n = 1\text{-}9$, localizados en el mínimo triangular.	53
Figura 4.2	Funciones de onda para los estados $n = 40, 61, 85, 112, 142, 172$, localizados en el mínimo lineal.	54
Figura 4.3	Funciones de onda para los estados $n = 101, 130, 164, 200, 238, 277$, localizados en el punto de silla lineal.	54
Figura 4.4	Funciones de onda para los estados $n = 242, 267, 324, 337, 371, 383$, localizados sobre órbitas periódicas tipo bisagra y tipo rotor.	55
Figura 4.5	Superficies de sección cuánticas para los estados $n = 1\text{-}9$, localizados en el mínimo triangular.	58
Figura 4.6	Superficies de sección cuánticas para los estados $n = 40, 61, 85, 112, 142, 172$, localizados en el mínimo lineal.	59

Figura 4.7	Superficies de sección cuánticas para los estados $n = 101, 130, 164, 200, 238, 277$, localizados en el punto de silla lineal.	59
Figura 4.8	Superficies de sección cuánticas para los estados $n = 242, 267, 324, 337, 371, 383$, localizados sobre órbitas periódicas tipo bisagra y tipo rotor.	60
Figura 4.9	Diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck.	63
Figura 4.10	Parámetro de Brody de la estadística de niveles para diferentes valores de la constante de Planck, y probabilidad acumulada correspondiente a los valores $\hbar = 0.1, 0.5$ u.a.	64
Figura 5.1	Diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, junto con las curvas de los modelos de oscilador armónico y de rotor impedido, aplicados para describir algunos de los estados regulares emergentes.	70
Figura 5.2	Autoestados correspondientes a la aproximación de oscilador armónico, localizados sobre el punto de silla lineal.	73
Figura 5.3	Igual que la fig. 5.2, para los estados localizados en el mínimo lineal excitados únicamente en la coordenada radial.	74
Figura 5.4	Igual que la fig. 5.2, para los estados localizados en el mínimo lineal excitados en ambas coordenadas radial y angular.	74
Figura 5.5	Autoestados correspondientes a la aproximación de rotor impedido, localizados sobre órbitas periódicas tipo bisagra en torno al punto de silla lineal y al mínimo lineal.	76
Figura 5.6	Acoplamiento entre los autoestados $ 3\rangle$ y $ 4\rangle$	78
Figura 5.7	Acoplamiento entre los autoestados $ 5\rangle$ y $ 6\rangle$	79
Figura 5.8	Funciones de onda regulares correspondientes a la desmezcla completa de los autoestados $ 3\rangle$ y $ 4\rangle$ y de los autoestados $ 5\rangle$ y $ 6\rangle$	81
Figura 5.9	Representación esquemática del diagrama de correlación $E/\hbar$ versus $\hbar$ para un sistema molecular genérico.	82
Figura 5.10	Representación de las tres regiones posibles propuestas sobre el diagrama de correlación $E/\hbar$ versus $\hbar$ de los sistemas moleculares LiCN y KCN.	83

Índice de tablas

Tabla 2.1	Valores numéricos de los parámetros del ajuste a la expansión en serie para la superficie de energía potencial.	28
Tabla 2.2	Valores numéricos de los parámetros del ajuste a la expansión en serie para el camino de mínima energía.	28
Tabla 2.3	Comparación de las longitudes de enlace, energía electrónica y frecuencias normales, para los mínimos de la superficie de energía potencial. . .	31
Tabla 2.4	Igual que la tabla 2.3, para los puntos de silla de la superficie de energía potencial.	31
Tabla 4.1	Autoenergías de los primeros 400 autoestados.	51
Tabla 4.1	(Continuación)	52
Tabla 5.1	Parámetros empleados en los modelos de oscilador armónico y rotor impedido, correspondientes a la modelización de los estados diabáticos que emergen en el diagrama de correlación.	71
Tabla 5.2	Parámetros que identifican los estados propios seleccionados, que se corresponden con estados de oscilador armónico y estados de tipo bisagra que emergen en el diagrama de correlación.	75
Tabla 5.3	Parámetros que identifican los estados propios correspondientes a la investigación sobre la frontera de cicatrices.	80

Introducción

Las manifestaciones cuánticas del caos clásico, presente en la dinámica de sistemas no lineales, permanecen en la actualidad como un tema abierto a la investigación. Además, existe un interés creciente en el estudio del caos en sistemas realistas, a saber, aquellos susceptibles de verificación experimental. La dinámica vibracional de las moléculas flexibles¹ entra claramente en esta categoría, siendo también relevante en muchos procesos químicos interesantes, como las reacciones unimoleculares de isomerización (García-Müller *et al.*, 2008, 2012, 2014), fotodisociación (Schinke, 1992), o de relajación energética intramolecular (Gruebele y Wolynes, 2004; Sibert III y Gruebele, 2006; Manikandan y Keshavamurthy, 2014). La tecnología láser y otras nuevas técnicas experimentales han hecho posible la observación experimental de estos procesos (Letokhov, 1989; Dai y Field, 1995), incluso en tiempo real (Zewail, 1992). Estos estudios también son interesantes en la teoría del estado de transición (Uzer *et al.*, 2002; Komatsuzaki y Berry, 2002; Bartsch *et al.*, 2005, 2012), donde la disponibilidad de modelos hamiltonianos realistas de referencia, así como de funciones de energía potencial adecuadas para este tipo de cálculos, es importante.

El objetivo principal de esta tesis es la investigación de la correspondencia entre mecánica clásica y mecánica cuántica, a través del estudio de la dinámica vibracional de un sistema no lineal (caótico) realista: el sistema molecular KCN. Un paso previo para alcanzar este objetivo, y a su vez objetivo también de esta tesis, consiste en obtener un modelo realista del sistema. La dinámica vibracional del sistema molecular KCN es un problema muy interesante, desde el punto de vista de la investigación en sistemas no lineales, por varias razones: en primer lugar, es un sistema realista, en segundo lugar, es un sistema altamente no lineal, y en tercer lugar, se puede modelizar como un sistema de dos grados de libertad, proporcionando así simplicidad matemática sin perder la esencia del caos. Por otro lado, respecto a la modelización de este sistema se han publicado en la literatura dos cálculos *ab initio*. En el primero de ellos (Wormer y Tennyson, 1981) se presenta una función de energía potencial ajustada a puntos *ab initio* obtenidos usando un nivel de cálculo bajo, para los estándares actuales, prediciendo la existencia

¹En inglés, *floppy molecules*. Se trata de moléculas con al menos un grado de libertad angular, correspondiente a un movimiento de flexión, que puede excitarse considerablemente con un aporte de energía relativamente bajo. Este comportamiento da lugar a una espectroscopía muy rica, como consecuencia de la exploración de regiones de la función de energía potencial completamente inarmónicas, espectroscopía que está muy alejada de la correspondiente a la aproximación tradicional basada en los modos normales de vibración.

de un único mínimo. En el segundo caso ([Lee et al., 2007](#)), si bien se emplea un nivel de cálculo alto que predice la existencia del segundo mínimo, sus resultados no resultan adecuados para estudios dinámicos, al estar restringidos únicamente a la obtención de los diferentes puntos de equilibrio de la superficie de energía potencial, sin proporcionar una función de energía potencial propiamente dicha.

Para alcanzar los objetivos propuestos se desarrolla en primer lugar, como se ha mencionado, un modelo del sistema molecular KCN con dos grados de libertad, congelando la vibración del grupo CN. Para ello, en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer ([Born y Oppenheimer, 1927](#)), se calculan las correspondientes energías electrónicas, sobre una malla adecuada, mediante cálculos *ab initio* de alto nivel, dando lugar a una superficie de energía potencial que posee dos mínimos. La superficie discretizada obtenida se ajusta con precisión espectroscópica a una expansión en serie sencilla, adecuada para los cálculos clásicos y cuánticos que se realizan a continuación. Tras estudiar la dinámica vibracional clásica y cuántica, se analiza la correspondencia existente, obteniéndose los resultados finales sobre las manifestaciones cuánticas del caos en este sistema.

La organización de la tesis es la siguiente.

El capítulo 1 se dedica a una descripción breve de los antecedentes relacionados con las manifestaciones cuánticas del caos, en particular en lo referente a sistemas moleculares, incluyendo la modelización de éstos. Asimismo, se describe la metodología correspondiente a los procedimientos de cálculo numérico utilizados en el desarrollo de la tesis.

En el capítulo 2 se desarrolla el modelo del sistema molecular KCN, el cual será empleado a lo largo de la tesis, obteniéndose una expresión funcional sencilla para la energía potencial que será fundamental para los cálculos clásicos y cuánticos posteriores.

En el capítulo 3 se estudia la dinámica vibracional clásica desde el punto de vista de la teoría del caos. Para ello, se utiliza como herramienta básica la superficie de sección de Poincaré compuesta, aplicándose tanto a la caracterización de la transición orden-caos como al estudio de algunas estructuras regulares interesantes que emergen en el mar de caos.

En el capítulo 4 se estudia la dinámica vibracional cuántica desde el punto de vista de las manifestaciones cuánticas del caos. En este caso se utilizan diferentes herramientas básicas, a saber, la estructura nodal de la función de onda, tanto en la representación de posiciones como en la representación de estados coherentes (ceros de la función de Husimi), el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, así como la estadística de niveles.

Finalmente, en el capítulo 5 se analiza la correspondencia entre la dinámica vibracional clásica y la dinámica vibracional cuántica, mostrándose las manifestaciones cuánticas que se observan en el diagrama de correlación, las cuales están directamente relacionadas con la estructura subyacente del espacio de fases clásico.

Tras este capítulo final, se enumeran las conclusiones obtenidas en la tesis.

La tesis se cierra con un apéndice, donde se reproducen las funciones de onda, en la representación de posiciones, correspondientes a los 400 primeros autoestados cuyas autoenergías cumplen el criterio de convergencia espectroscópica.

Capítulo 1

Antecedentes y metodología

Este capítulo se dedica a una descripción breve de los antecedentes relacionados con las manifestaciones cuánticas del caos, así como a los procedimientos de cálculo numérico utilizados en el desarrollo de la tesis. En la sec. 1.1 se introduce el concepto de caos clásico y de su correspondencia cuántica en sistemas hamiltonianos conservativos. Se revisan las manifestaciones cuánticas del caos clásico empleadas en esta tesis y, en particular, las referentes a sistemas moleculares triatómicos. Por otra parte, en la sec. 1.2 se describe la metodología correspondiente a los procedimientos de cálculo numérico empleados en la tesis.

1.1. Antecedentes

1.1.1. Sistemas integrables y no integrables

Dado que los sistemas moleculares son sistemas conservativos, nos centraremos en la exposición de las propiedades de este tipo de sistemas en los formalismos tanto clásico como cuántico de la mecánica.

Mecánica clásica

En mecánica clásica, la dinámica de un sistema conservativo con N grados de libertad, se puede describir mediante las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \quad (1.1a)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, \quad (1.1b)$$

donde $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N)$ son coordenadas generalizadas, $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_N)$ sus momentos conjugados, y $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ es la función hamiltoniana que describe el sistema.

La variación temporal de una función genérica $F(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, aplicando la regla de la cadena y teniendo en cuenta las ecuaciones de Hamilton, vendrá dada por

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + [F, H], \quad (1.2)$$

donde $[\cdot, \cdot]$ son los denominados corchetes de Poisson. Para dos funciones cualesquiera $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ y $g(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, el correspondiente corchete de Poisson se define como sigue

$$[f, g] = \sum_{k=1}^N \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k}. \quad (1.3)$$

Obsérvese que, aplicando la ec. (1.2), la variación temporal de la propia función hamiltoniana vendrá dada por

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + [H, H], \quad (1.4)$$

de manera que ésta será una constante del movimiento ($dH/dt = 0$) si, y solo si, no depende explícitamente del tiempo ($\partial H/\partial t = 0$), ya que los corchetes de Poisson de una función consigo misma son idénticamente cero. Así, en los sistemas conservativos la función hamiltoniana se mantendrá constante para todo tiempo, coincidiendo con la energía del sistema $H(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) = E$. Aplicando la ec. (1.2) a las propias variables de posición y momento, las ecuaciones de Hamilton se pueden expresar en la forma alternativa siguiente

$$\dot{\mathbf{q}} = [\mathbf{q}, H], \quad (1.5a)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = [\mathbf{p}, H]. \quad (1.5b)$$

Un sistema dinámico es integrable cuando sus ecuaciones del movimiento son resolubles por cuadratura. El teorema de Liouville (véase [Arnold, 1989](#), pág. 49) demuestra que un sistema hamiltoniano conservativo de N grados de libertad es integrable si existen N funciones $F_i(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ linealmente independientes en involución que se conservan. Empleando los corchetes de Poisson, el teorema de Liouville viene dado por la condición

$$[F_i, F_j] = 0, \quad (i, j = 1, \dots, N), \quad (1.6)$$

donde las funciones F_i son las N constantes del movimiento, siendo una de ellas la propia función hamiltoniana. Obsérvese entonces que todo sistema conservativo con un grado de libertad será integrable.

El espacio de fases, es decir, el espacio accesible para las coordenadas de posición y sus momentos conjugados, queda restringido por el número de constantes del movimiento. Así, la dimensión del espacio de fases vendrá dada por $d = 2N - m$, siendo N el número de grados de libertad del sistema y m el número de constantes del movimiento. Obsérvese que en el caso de los sistemas integrables se cumple $m = N$ y, por lo tanto, la dimensión del espacio de fases será $d = N$. En este caso, es posible realizar una transformación canónica $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rightarrow (\boldsymbol{\theta}, \mathbf{I})$, donde

las nuevas coordenadas son las denominadas variables de acción ($\mathbf{I}$) y ángulo ($\boldsymbol{\theta}$), tal que las ecuaciones de Hamilton (1.1) toman una forma especialmente sencilla, a saber

$$\dot{\boldsymbol{\theta}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{I}} = \boldsymbol{\omega}(\mathbf{I}), \quad (1.7a)$$

$$\dot{\mathbf{I}} = -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{\theta}} = 0. \quad (1.7b)$$

Dado que la función hamiltoniana depende únicamente de la variable de acción, las ecs. (1.7) tienen una solución obvia

$$\boldsymbol{\theta}(t) = \boldsymbol{\theta}_0 + \boldsymbol{\omega}(\mathbf{I})t, \quad (1.8a)$$

$$\mathbf{I}(t) = \mathbf{I}_0, \quad (1.8b)$$

siendo $\boldsymbol{\theta}_0$ y $\mathbf{I}_0$ las condiciones iniciales. Nótese que, en estas nuevas variables, la trayectoria i -ésima está confinada en la curva (θ_i, I_i) , con una estructura topológica de toro monodimensional, describiendo una circunferencia de radio I_{0i} con una frecuencia angular ω_i . Así, el espacio de fases estará formado por la composición de N toros monodimensionales que generan un toro N -dimensional. Este tipo de movimiento se denomina regular. Si la relación entre las N frecuencias $\boldsymbol{\omega}$ cumple la condición de resonancia $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{n}\omega'$, donde $\mathbf{n}$ es un vector de N componentes enteras y ω' un número real, el movimiento será periódico con periodo $T = 2\pi/\omega'$. Por el contrario, si no se cumple la condición indicada, el movimiento será cuasiperiódico, de manera que la trayectoria cubrirá densamente el toro a tiempo infinito.

Por otra parte, un sistema con N grados de libertad que no posea N constantes del movimiento será un sistema no integrable. En este caso, puede surgir el denominado comportamiento caótico, que se caracteriza por la sensibilidad extrema a las condiciones iniciales, esto es, cuando dos trayectorias cualesquiera con condiciones iniciales infinitesimalmente cercanas divergen exponencialmente. En el caso de sistemas no integrables conservativos, donde al menos existe una constante del movimiento (la energía), el espacio de fases estará restringido a una variedad $(2N - 1)$ -dimensional.

En el caso de un sistema conservativo con dos grados de libertad, donde el espacio de fases es tridimensional, se puede definir la denominada superficie de sección de Poincaré (SSP) [véase [Lichtenberg y Lieberman \(1992, pág. 17\)](#)]. Para una trayectoria dada, la SSP se obtiene considerando una superficie, contenida en el espacio de fases, quedando definida por los puntos de intersección de la trayectoria con dicha superficie, seleccionando un sentido de corte con la superficie arbitrario. Cada tipo de trayectoria, a saber, periódica o cuasiperiódica, da lugar a una representación característica en la SSP. Así, una trayectoria periódica cortará la superficie en una serie de puntos (puntos periódicos), que serán siempre los mismos a tiempo infinito. Sin embargo, una trayectoria cuasiperiódica se mostrará como una línea discontinua formada por diferentes puntos que, a tiempo infinito, dan lugar a una línea continua cerrada.

Las órbitas periódicas pueden tener un comportamiento estable o inestable frente a pequeñas perturbaciones. El carácter estable o inestable queda determinado por la matriz de monodromía ([Lichtenberg y Lieberman, 1992, pág. 202](#)), la cual está formada por las derivadas del

punto final respecto del punto inicial del espacio de fases, para tiempo igual al periodo. Esta matriz posee la propiedad de que su determinante es igual a la unidad. En el caso de un sistema conservativo con dos grados de libertad, la matriz de monodromía se puede definir sobre la SSP, siendo entonces una matriz de dimensión 2×2 . En este caso, el carácter estable o inestable de la órbita periódica viene determinado por el valor absoluto de la traza τ de la matriz: $|\tau| \leq 2$, órbita estable, $|\tau| > 2$, órbita inestable.

Consideremos un sistema no integrable conservativo cuya función hamiltoniana H puede escribirse como sigue

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_0(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + \epsilon H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}), \quad (1.9)$$

donde H_0 es integrable, H_1 es no integrable y $\epsilon \geq 0$ es un parámetro que determina el grado de integrabilidad. En el caso particular $\epsilon = 0$, el sistema será integrable y por tanto el movimiento quedará restringido a los toros invariantes de las ecs. (1.8). Para $\epsilon > 0$ el sistema será no integrable, si bien no necesariamente caótico. Para ϵ suficientemente pequeño, los toros invariantes se deformarán manteniendo su estructura topológica. Las condiciones para que esto se dé vienen dadas por el teorema KAM, debido a Kolmogorov (1954), Arnold (1961, 1962) y Moser (1962) [para una exposición más actual, véase Lichtenberg y Lieberman (1992, pág. 174)]. Para un sistema no integrable con dos grados de libertad, la condición que establece el teorema KAM para que un toro invariante no se rompa es la siguiente

$$\left| \frac{\omega_1}{\omega_2} - \frac{r}{s} \right| \geq \frac{K(\epsilon)}{s^{5/2}}, \quad (1.10)$$

donde ω_1 y ω_2 son las frecuencias en cada grado de libertad, r y s son números enteros coprimos y $K(\epsilon)$ es una función complicada de ϵ con la propiedad $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} K(\epsilon) = 0$.

Cuando se tiende a la condición de resonancia $\omega_2/\omega_1 \rightarrow r/s$, la ec. (1.10) no se satisfará ni aún para valores extremadamente pequeños de ϵ , destruyéndose los toros correspondientes. El comportamiento de estos toros resonantes está determinado por el teorema de Poincaré-Birkhoff (Poincaré, 1912; Birkhoff, 1913) [para una exposición más actual, véase Lichtenberg y Lieberman (1992, pág. 183)], el cual establece que, bajo perturbaciones suficientemente pequeñas, si bien el toro resonante es destruido, permanecerá un número par de puntos periódicos, siendo la mitad de ellos estables (puntos elípticos) y la otra mitad inestables (puntos hiperbólicos), dispuestos de forma alterna. En torno a los puntos elípticos se forman islas de estabilidad constituidas por toros invariantes junto con toros resonantes destruidos, donde a su vez permanecen puntos elípticos e hiperbólicos. En torno a los puntos hiperbólicos esta estructura se repite *ad infinitum*. Por otro lado, en torno a los puntos hiperbólicos se forman complicadas trayectorias, denominadas por Poincaré oscilaciones homoclínicas, las cuales dan lugar a bandas de estocasticidad. El solapamiento de estas bandas al aumentar la perturbación da lugar a la aparición de regiones caóticas, siguiendo el mecanismo descrito por Chirikov (1979) sobre la aparición del caos en sistemas conservativos.

Por otra parte, volviendo a la SSP, nótese que una trayectoria caótica se mostrará en la SSP como una nube de puntos dispersos que a tiempo infinito no presentan estructura aparente. Así,

tomando diferentes trayectorias con condiciones iniciales aleatorias, se obtiene la superficie de sección de Poincaré compuesta, la cual proporciona una imagen de las diferentes regiones regulares y caóticas del sistema, para una energía dada.

Mecánica cuántica

Por otra parte, en mecánica cuántica, la dinámica de un sistema conservativo con N grados de libertad, se puede describir a través de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}})|\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}|\Psi\rangle, \quad (1.11)$$

donde $\hat{\mathbf{Q}} = (\hat{Q}_1, \dots, \hat{Q}_N)$ es el operador de posición, $\hat{\mathbf{P}} = (\hat{P}_1, \dots, \hat{P}_N)$ el operador de momento conjugado, $\hat{H}(\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}})$ el operador hamiltoniano que describe el sistema y $|\Psi\rangle$ el vector que representa el estado del sistema. Empleando la representación de posiciones (en coordenadas cartesianas), la ec. (1.11) queda como sigue

$$\left(-\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{m_k} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + V(\mathbf{x}) \right) \langle \mathbf{x} | \Psi \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{x} | \Psi \rangle, \quad (1.12)$$

donde el objeto entre paréntesis es la representación de posiciones del operador hamiltoniano $H(\mathbf{x})$, correspondiendo el primer término a la energía cinética y el segundo término a la energía potencial, y $\langle \mathbf{x} | \Psi \rangle = \Psi(\mathbf{x})$ es la representación de posiciones del vector de estado o función de onda. La ec. (1.12) constituye la expresión clásica de la ecuación de Schrödinger.

Esta representación, donde los estados $|\Psi\rangle$ presentan una dependencia temporal, se denomina imagen de Schrödinger. Alternativamente, empleando el operador unitario de traslación temporal $\hat{U}$, se obtiene la denominada imagen de Heisenberg en la cual los estados $|\tilde{\Psi}\rangle$ son independientes del tiempo, tal que $|\Psi\rangle = \hat{U}|\tilde{\Psi}\rangle$.

Dado un operador $\hat{F}(\hat{\mathbf{Q}}, \hat{\mathbf{P}}, t)$, la variación temporal de su valor medio en un estado $|\Psi\rangle$, aplicando la regla de la cadena y teniendo en cuenta la ecuación de Schrödinger, vendrá dada por

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | [\hat{F}, \hat{H}] | \Psi \rangle, \quad (1.13)$$

donde $[\cdot, \cdot]$ es el conmutador cuántico. Dados dos operadores cualesquiera $\hat{F}$ y $\hat{G}$, el correspondiente conmutador se define como sigue

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}. \quad (1.14)$$

Considerando la imagen de Heisenberg, la ec. (1.13) adopta la forma siguiente

$$\frac{d\hat{\mathcal{F}}}{dt} = \frac{\partial \hat{\mathcal{F}}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\hat{\mathcal{F}}, \hat{\mathcal{H}}], \quad (1.15)$$

donde $\hat{\mathcal{F}} = \hat{U}^\dagger \hat{F} \hat{U}$ y $\hat{\mathcal{H}} = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U}$ son los operadores en la imagen de Heisenberg. Obsérvese que, dado que los estados en la imagen de Heisenberg no dependen del tiempo, éstos se han

eliminado de la expresión sin pérdida de generalidad. Así, en la imagen de Heisenberg toda la dependencia temporal se traslada a los operadores. Además, aplicando la ec. (1.15) al operador hamiltoniano, su variación temporal vendrá dada por

$$\frac{d\hat{\mathcal{H}}}{dt} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\mathcal{H}}], \quad (1.16)$$

de manera que, dado que el conmutador de un operador consigo mismo es nulo, paralelamente a lo que ocurre en mecánica clásica, la dependencia total del operador hamiltoniano con respecto al tiempo vendrá dada por su dependencia explícita. Así, en los sistemas conservativos el operador hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, de modo que la ecuación de Schrödinger será separable en la variable tiempo, obteniéndose la solución siguiente

$$|\Psi\rangle_t = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}t\hat{H}\right)|\Psi\rangle_0, \quad (1.17)$$

donde $|\Psi\rangle_0$ es el vector de estado para $t = 0$. Cuando un operador se conserva existen estados del sistema que son autoestados de dicho operador. Por tanto, en el caso de los sistemas conservativos, en los cuales el operador hamiltoniano se conserva, existirán autoestados $|E\rangle$, con autoenergías E , tal que

$$\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle. \quad (1.18)$$

Por otra parte, aplicando la ec. (1.15) a los propios operadores de posición y momento, se obtienen las ecuaciones cuánticas de la dinámica en la imagen de Heisenberg

$$\dot{\hat{\mathcal{Q}}} = [\hat{\mathcal{Q}}, \hat{\mathcal{H}}], \quad (1.19a)$$

$$\dot{\hat{\mathcal{P}}} = [\hat{\mathcal{P}}, \hat{\mathcal{H}}], \quad (1.19b)$$

Un sistema cuántico es integrable cuando existe un conjunto completo de observables compatibles, es decir, cuando existen tantos operadores representando una magnitud física que se conserva como grados de libertad posea el sistema. En este caso existirán estados del sistema que son autoestados de todos los operadores simultáneamente, con las correspondientes magnitudes físicas asociadas a sus autovalores totalmente definidas. Empleando los conmutadores cuánticos, la condición de integrabilidad para un sistema conservativo de N grados de libertad viene dada por la siguiente expresión

$$[\hat{F}_i, \hat{F}_j] = 0, \quad (i, j = 1, \dots, N), \quad (1.20)$$

donde $\hat{F}_i$ son los N operadores que se conservan, siendo uno de ellos el propio operador hamiltoniano. Obsérvese entonces que todo sistema conservativo con un grado de libertad será integrable.

Dado que la condición de integrabilidad cuántica es similar a la condición clásica, asumiendo la correspondencia entre conmutadores cuánticos y corchetes de Poisson, es esperable que si un sistema es cuánticamente integrable lo sea también su contraparte clásica, y viceversa. De

hecho, este paralelismo se observa en los primeros desarrollos formales de la mecánica cuántica, donde se realizaba una cuantización sobre los toros invariantes clásicos [cuantización EBK de [Einstein \(1917\)](#), [Brillouin \(1926\)](#) y [Keller \(1958\)](#) de sistemas integrables], tal que, a cada variable de acción le correspondía un número cuántico. También, para sistemas completamente caóticos, cabe destacar la cuantización de [Gutzwiller \(1971, 1980\)](#) mediante su celebrada fórmula de la traza. Sin embargo, el mencionado paralelismo entre mecánica clásica y mecánica cuántica no siempre se cumple, como mostró [Hietarinta \(1982, 1984\)](#) para ciertos sistemas particulares.

Por otra parte, como se ha indicado previamente, cuando no se cumple la condición de integrabilidad, en mecánica clásica puede surgir el comportamiento caótico caracterizado por la divergencia exponencial de trayectorias. Sin embargo, en mecánica cuántica no existen trayectorias que puedan divergir exponencialmente [obviando las trayectorias no locales de la teoría de Bohm (véase [Holland, 1993](#))], de manera que no es directamente aplicable el concepto de caos. Dejando a un lado la búsqueda de objetos cuánticos que pudieran divergir exponencialmente, en esta tesis nos centraremos en el estudio de las propiedades cuánticas exclusivas de sistemas clásicamente caóticos. Se trata de lo que [Berry \(1989\)](#) denominó *caología cuántica*, para evitar el término *caos cuántico* que era tabú por entonces, y que actualmente ha venido a denominarse como *manifestaciones cuánticas del caos*.

1.1.2. Manifestaciones cuánticas del caos

En esta sección se revisan las manifestaciones cuánticas del caos clásico analizadas en esta tesis, a saber, la distribución estadística que presentan las autoenergías, la estructura nodal de las funciones de onda en la representación de posiciones, y la distribución de ceros de la función de Husimi (densidad de probabilidad en la representación de estados coherentes), que no es sino la estructura nodal en la representación de estados coherentes. Además, se comentarán también las denominadas cicatrices cuánticas,¹ las cuales aparecerán al final de la tesis.

La teoría de matrices aleatorias, fue introducida por [Wigner \(1955, 1957, 1958\)](#) para explicar los resultados experimentales que se tenían de los espectros nucleares. Dado que no había una teoría bien establecida sobre la interacción nuclear, no se podía disponer de una expresión específica para el hamiltoniano correspondiente. Sin embargo, una forma alternativa de obtener una información cualitativa, respecto a las propiedades de simetría del sistema nuclear, fue mediante el análisis estadístico de los espectros experimentales. El teorema de Noether ([Goldstein et al., 2002](#), pág. 589) muestra que las propiedades de simetría están directamente relacionadas con las constantes del movimiento, y por consiguiente, con la integrabilidad o no integrabilidad del sistema. Así, se trata de estudiar cómo es la estadística del espaciado entre niveles consecutivos de energía en función de que existan más o menos constantes del movimiento. Esta distribución de espaciados está directamente relacionada con la propia matriz hamiltoniana de

¹En inglés, *scars*.

donde se obtienen las autoenergías. Una distribución de autoenergías aleatoria es consecuencia de una matriz asociada a un hamiltoniano integrable. Sin embargo, cuando desaparecen constantes del movimiento, aparece repulsión de niveles y el espectro deja de presentar una distribución aleatoria, surgiendo cierta estructura que revela la no integrabilidad del sistema. Inicialmente, la distribución de Wigner, que es la que se usa en esta tesis, fue deducida para una matriz ortogonal de dos dimensiones, resultando sin embargo una muy buena aproximación a un caso general. Esta generalización se ha desarrollado con rigor matemático, basándose en la teoría de matrices aleatorias, siendo la asunción de Wigner un caso particular de una colectividad de matrices gaussianas ortogonales de dimensión dos. Más allá de los espectros nucleares, la conjetura de Bohigas-Giannoni-Schmit (Bohigas *et al.*, 1984), la cual establece *grosso modo* que un sistema clásicamente caótico da lugar a una distribución tipo Wigner para las autoenergías de la contraparte cuántica, es la que se emplea como manifestación de caos cuántico.

La utilidad del estudio de la estructura nodal de las funciones de onda en la representación de posiciones, como indicador cuántico del caos, está ligada a la relación entre separabilidad frente a integrabilidad. Todo sistema separable es integrable, pero no al contrario. Si la función de onda es separable, entonces el sistema tendrá una estructura nodal bien definida y, por lo tanto, será posible asignar números cuánticos por recuento de nodos. Para un sistema de N grados de libertad, las estructuras nodales son variedades de dimensión $N - 1$. En el caso particular $N = 2$, estas estructuras se corresponden con líneas nodales, que es el caso del sistema estudiado en esta tesis. En un sistema integrable con dos grados de libertad, se asume que las líneas nodales asociadas a cada grado de libertad se intersecan. Por el contrario, cuando el sistema es no integrable, las líneas nodales no se cortan. Sin embargo, para los estados regulares, éstas formarán un patrón que se aproxima a la estructura nodal de un sistema integrable, mientras que, para los estados irregulares, formaran un patrón sin estructura aparente. Para un sistema cuántico no integrable, los estados cuánticos regulares se asocian con las estructuras regulares del espacio de fases clásico (toros invariantes), y los estados irregulares con las regiones caóticas (Stratt *et al.*, 1979). Sin embargo, como observaron de Leon *et al.* (1984), pueden existir estados aparentemente irregulares desde el punto de vista de la estructura nodal, debido a una resonancia de Fermi, es decir, un cruce evitado donde se produce la mezcla de dos estados regulares.

Por otra parte, Leboeuf y Voros (1990) mostraron que, para estados regulares, la distribución de ceros de la función de Husimi posee una estructura monodimensional, dispersándose por el espacio accesible en el caso de estados irregulares. Estos resultados fueron obtenidos para mapas cuantizados, si bien posteriormente Cibils *et al.* (1992) obtienen resultados similares para un sistema realista: el modelo de espín-bosón. Hágase notar que los ceros de la función de Husimi, o representación de estados coherentes, son ceros aislados en todos los casos. En definitiva, el estudio de la distribución de ceros de la función de Husimi se corresponde con el estudio de la estructura nodal en la representación de estados coherentes.

Finalmente, los estados cicatriz fueron estudiados por Heller (1984) en un régimen se-

miclásico, en el sentido de alta densidad de estados, quien acuñó el término *scar* para referirse a ellos. Dichos estados se caracterizan por poseer una función de onda cuyos máximos se distribuyen a lo largo de una órbita periódica inestable clásica. En su momento, la existencia de estas cicatrices cuánticas causó sorpresa, ya que, en dicho régimen semiclásico, se esperaba encontrar únicamente funciones de onda con una distribución de máximos irregular, dando lugar por ello a una extensa bibliografía. Si bien inicialmente las cicatrices cuánticas estaban asociadas a un régimen semiclásico, como se ha mostrado en sistemas moleculares, éstas aparecen también en un régimen puramente cuántico.

1.1.3. Manifestaciones cuánticas del caos en sistemas moleculares triatómicos

Aunque formalmente las manifestaciones cuánticas del caos se definieron en un régimen semiclásico (Berry, 1989), los estudios existentes en la literatura sobre sistemas moleculares muestran que dichas manifestaciones se pueden dar fuera de dicho régimen semiclásico. Un caso concreto es el de los estados cicatriz. Como se expondrá más adelante, en el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck aparece la denominada frontera de cicatrices, la cual separa la región de orden de la región de caos, en un régimen muy alejado del semiclásico (Arranz *et al.*, 1996b, 1997, 1998b, 2010b).

De entre los muchos trabajos sobre la aplicación de la estadística de niveles a los espectros de moléculas sencillas, cabe destacar los trabajos de Haller *et al.* (1983), donde se estudian los espectros de NO_2 y C_2H_4^+ en el contexto de la teoría de matrices aleatorias, así como el trabajo de Sitja y Pique (1994) sobre el CS_2 que muestra la posible correlación entre el espectro vibracional experimental con la transición al régimen clásicamente caótico. Por otro lado, los trabajos sobre el análisis de la distribución de niveles vibracionales para el sistema molecular HCN, parecen confirmar la correlación que existe entre el parámetro de Brody, parámetro que ajusta entre el régimen integrable y no integrable, y la deslocalización de los estados cuánticos, así como con el grado de caoticidad que presenta el sistema clásico en función de su energía (Pichierri *et al.*, 1995; Seidel *et al.*, 2000). Estos trabajos, muestran la utilidad de la aplicación de este tipo de estudio en sistemas moleculares que presentan caos clásico.

Respecto al criterio de la estructura nodal de la función de onda en la representación de posiciones, se han encontrado diferentes comportamientos en la literatura. En los trabajos realizados sobre las moléculas LiCN (Arranz *et al.*, 1997, 2005) y HCN (Seidel, 2001; Seidel *et al.*, 2002) se verifica que, para los primeros estados, es posible asignar números cuánticos por recuento de líneas nodales, mientras que al aumentar la energía deja de ser posible, apareciendo los estados irregulares. En el caso de la molécula HO_2 (Giralda, 2005; Seidel *et al.*, 2002) muy pocos estados tienen una estructura nodal que se pueda considerar estrictamente regular, produciéndose una transición al caos cuántico a baja energía en consonancia con la transición al caos clásico. Como veremos a lo largo de esta tesis, el sistema molecular KCN presenta en este

Figura 1.1: Diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck para el sistemas molecular LiCN [figura tomada de [Párraga et al. \(2017\)](#), fig. 4, panel izquierdo)].

aspecto un comportamiento similar al HO_2 .

Por otra parte, la distribución de ceros en la función de Husimi, propuesta por [Leboeuf y Voros \(1990\)](#), se ha verificado en diferentes sistemas moleculares triatómicos, a saber, LiCN ([Arranz et al., 1996a, 2005, 2013](#)), HCN ([Arranz et al., 2013](#)), HO_2 ([Arranz et al., 2013](#)) y HCP ([Arranz et al., 2010a](#)). Estos trabajos ponen de manifiesto la relación que existe entre los ceros y las líneas nodales en la caracterización de los estados como regulares e irregulares. Así, para un estado regular, cuya función de onda tiene bien definida su estructura nodal en la representación de posiciones, los ceros de la función de Husimi coinciden aproximadamente con el valor de los nodos en la coordenada de posición, teniendo un valor aproximadamente nulo en la coordenada de momento, de modo que la distribución de ceros es monodimensional ([Arranz et al., 2004](#)). Para un estado irregular, los ceros de la función de Husimi se extienden por el espacio accesible, dando lugar a una distribución bidimensional. En la transición entre los estados regulares e irregulares, aparecen estados localizados sobre órbitas periódicas estable e inestable (estado cicatriz) complementarias. En este caso, tantos ceros de la función de Husimi como puntos periódicos posee la órbita estable (inestable) se sitúan sobre los puntos periódicos de la órbita inestable (estable), permaneciendo el resto de ceros alineados con momento aproximadamente nulo ([Arranz et al., 2004](#)).

Cuando se estudia la transición orden-caos en un sistema cuántico a través de los estados estacionarios y sus correspondientes autoenergías, obtenemos una visión limitada al valor de la constante de Planck, que en definitiva, junto con las masa del sistema, constituye un factor relativo $\hbar^2/2m$. Una forma de obtener una visión más amplia de como se produce dicha transición,

es a través del estudio de la dependencia de las autoenergías vibracionales con la constante de Planck. Obsérvese que, desde un punto de vista realista, modificar la constante de Planck es equivalente a modificar las masas del sistema. Se obtiene así el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, el cual se ha mostrado como una herramienta útil en el estudio del caos cuántico (Arranz *et al.*, 1997, 1998b, 2010b). En particular, sobre dicho diagrama se ha definido la denominada frontera de cicatrices, la cual separa la región de orden de la región de caos mixto. En la fig. 1.1, tomada de la literatura, se muestra el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck para el sistema molecular LiCN, sistema que se puede considerar paradigmático a este respecto. En esta figura, las circunferencias magenta marcan las resonancias cuánticas (resonancias de Fermi) donde se forman los estados localizados sobre órbitas periódicas estable e inestable (estado cicatriz) que constituyen la frontera de cicatrices. Bajo dicha frontera, todos los estados son regulares, mientras que, superada la frontera, se encuentran estados regulares, irregulares, cicatriz, . . . , es decir, la región de caos mixto. Obsérvese que, en la zona de orden del diagrama no existe repulsión de niveles, la cual se observa claramente en la región de caos mixto, en buen acuerdo con la estadística de niveles. Obsérvese también la existencia de curvas hiperbólicas, correspondientes a los estados localizados sobre el isómero menos estable Li–CN, así como de líneas cuasirectas con pendiente positiva en la esquina superior derecha del diagrama, que corresponden con estados localizados sobre una órbita periódica de rotor. Los resultados obtenidos en esta tesis sobre el sistema molecular KCN, se analizarán en relación a estos resultados previos sobre el sistema LiCN.

1.2. Metodología

1.2.1. Cálculos clásicos

Para la resolución de las ecuaciones de Hamilton se ha empleado el método de Runge-Kutta de cuarto orden, junto con un control de paso adaptativo que asegura la precisión requerida en cada paso de integración (Press *et al.*, 1992). En nuestro caso se ha seleccionado una precisión de 10^{-9} para todas las variables (usando radianes para las variables angulares y unidades atómicas para el resto de variables).

El cálculo de los puntos de intersección que definen la SSP se ha realizado mediante interpolación lineal entre el punto anterior y posterior a dicha intersección.

Finalmente, las órbitas periódicas relevantes en esta tesis se han calculado mediante la propagación de la curva equipotencial, correspondiente a la energía total, y el análisis de la matriz de monodromía sobre la SSP obtenida de dicha propagación.

1.2.2. Cálculo de energías electrónicas

La dinámica de un sistema molecular compuesto por N núcleos y n electrones posee $(3N + 3n)$ grados de libertad, de los cuales $3N$ se asocian con el movimiento de los núcleos y $3n$ con el movimiento de los electrones. Empleando la representación de posiciones, la ecuación de autovalores del operador hamiltoniano global $H(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ del sistema, siendo $\mathbf{R}$ un vector formado por las $3N$ coordenadas nucleares y $\mathbf{r}$ un vector formado por las $3n$ coordenadas electrónicas, vendrá dado por

$$\begin{aligned} H(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= [T(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V(\mathbf{R}, \mathbf{r})]\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ &= E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.21)$$

donde $T(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ y $V(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ son los operadores de energía cinética y de energía potencial, respectivamente, y E y $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \langle \mathbf{R} \mathbf{r} | \Psi \rangle$ las correspondientes autoenergías y autofunciones. Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer (Born y Oppenheimer, 1927), donde se asume que los momentos nucleares son mucho más pequeños que los momentos electrónicos, el movimiento de ambos, núcleos y electrones, queda desacoplado, quedando así definido el concepto químico de molécula. Por tanto, se puede considerar que los electrones en una molécula se mueven en un campo con los núcleos fijos, mientras que los núcleos se mueven en un campo electrónico efectivo. De modo que se obtiene la siguiente ecuación de autovalores para el operador hamiltoniano electrónico

$$\begin{aligned} H_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= [T_{\text{el}}(\mathbf{r}) + V_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})]\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ &= E_{\text{el}}(\mathbf{R})\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \end{aligned} \quad (1.22)$$

donde $T_{\text{el}}(\mathbf{r})$ es el operador de energía cinética electrónica y $V_{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ el operador de energía potencial electrónica, el cual depende paramétricamente de la posición fija de los núcleos. Obsérvese que tanto las autofunciones Ψ_{el} como las autoenergías E_{el} dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares. Una vez resuelta la ecuación de autovalores electrónica (1.22), se puede resolver la ecuación de autovalores para el operador hamiltoniano nuclear

$$\begin{aligned} H_{\text{nu}}(\mathbf{R})\Psi_{\text{nu}}(\mathbf{R}) &= [T_{\text{nu}}(\mathbf{R}) + E_{\text{el}}(\mathbf{R})]\Psi_{\text{nu}}(\mathbf{R}) \\ &= E_{\text{nu}}\Psi_{\text{nu}}(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (1.23)$$

donde $T_{\text{nu}}(\mathbf{R})$ es el operador de energía cinética nuclear y $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$ la correspondiente autoenergía electrónica obtenida en la ec. (1.22), la cual actúa como operador de energía potencial efectiva para el movimiento nuclear.

A continuación nos centraremos en la resolución de la ecuación de la parte electrónica (1.22), de donde se obtiene las autoenergías E_{el} para una configuración fija de los núcleos. La resolución de la parte nuclear se abordará en la siguiente sección.

Para sistemas con más de un electrón, no es posible resolver la ec. (1.22) de forma analítica, y por lo tanto hay que hacerlo empleando métodos numéricos. En química computacional, la

forma estándar de obtener una primera aproximación *ab initio* de la solución consiste en expandir la función Ψ_{el} en una base ortonormal de orbitales moleculares $\{\Phi_i\}_{i=1}^{n/2}$. Para tener en cuenta el espín electrónico, los orbitales moleculares se multiplican por autofunciones del espín electrónico S , que puede tomar dos autovalores $s = +1/2$ (autofunción α) y $s = -1/2$ (autofunción β), las cuales son también ortonormales. Además, se debe cumplir el principio de exclusión de Pauli. En el caso de la función de onda electrónica, dicho principio implica que ésta debe de ser antisimétrica respecto del intercambio de electrones. Una forma de obtener una función de onda Ψ_{el} que satisfaga la condición de antisimetría, consiste en expresar ésta como un determinante de Slater. Así, para un sistema con n electrones y $n/2$ orbitales moleculares, la función de onda vendría dada por la siguiente expresión

$$\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \Phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \cdots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \Phi_1(\mathbf{r}_n)\beta(n) & \cdots & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \Phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix}, \quad (1.24)$$

donde cada fila representa todas las posibles combinaciones para cada electrón con los $n/2$ orbitales de la base, y $1/\sqrt{n!}$ es un factor de normalización. Obsérvese que en la ec. (1.24) el vector de posición global $\mathbf{r}$ se ha expresado en términos de los n vectores de posición de cada electrón $\mathbf{r}_i$, esto es $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$.

Los orbitales moleculares se expresan en términos de una combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones de base monoeléctricas. Estas funciones de base están centradas en los núcleos, constituyendo los denominados orbitales atómicos. En nuestro caso, se han empleado funciones de base de tipo gaussiano (GTO, por sus siglas en inglés²) las cuales dan lugar a expresiones analíticas para los elementos de matriz, permitiendo realizar los cálculos electrónicos en un tiempo asequible desde el punto de vista computacional. Obsérvese que, sin embargo, para construir las funciones de base se puede usar cualquier conjunto de funciones que constituyan una base. Los orbitales atómicos se optimizan para los átomos aislados, de modo que para tener en cuenta el efecto de la modificación de dichos orbitales atómicos por la presencia de los otros átomos de la molécula, se emplea una combinación lineal fija de orbitales atómicos, denominada base contraída. Así, cada orbital molecular Φ_i viene dado por la siguiente expresión

$$\Phi_i(\mathbf{r}_j) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} \Phi_p^{\text{GTO}}(\mathbf{r}_j) \right), \quad (1.25)$$

donde Φ_p^{GTO} son los orbitales atómicos gaussianos, $d_{\mu p}$ son los coeficiente fijos que determinan la base contraída y $c_{\mu i}$ son los coeficientes a calcular que determinarán el orbital molecular. En principio, se podría calcular la representación del operador hamiltoniano electrónico en esta base, diagonalizar y obtener los coeficientes $c_{\mu i}$ y las correspondientes autoenergías. Sin embargo, el carácter bielectrónico de este operador da lugar a problemas computacionales y de sistematización, de manera que la ecuación a resolver será la denominada ecuación de Roothaan

²En inglés, *Gaussian type orbital*.

(Roothaan, 1951)

$$FC = SC\epsilon, \quad (1.26)$$

donde F es la representación matricial del operador de Fock, C es la matriz formada por los coeficientes $c_{\mu i}$, S es la matriz de solapamiento de la base y ϵ es la matriz diagonal formada por las autoenergías electrónicas. A diferencia del operador hamiltoniano, el operador de Fock es un operador monoelectrónico, lo cual se consigue haciendo que cada electrón se mueva en el campo promedio creado por los demás electrones, de manera que se desprecian las interacciones interelectrónicas, es decir, no se incluye la denominada correlación electrónica. Obsérvese que la ec. (1.26) es una ecuación no lineal, en el sentido de que la matriz F depende de los coeficientes C que se quieren obtener, por lo que debe ser resuelta de forma iterativa hasta alcanzar la autoconsistencia (método del campo autoconsistente).

En los cálculos que se han llevado a cabo en esta tesis se ha utilizado la base extendida 6-311+G(2d), notación de Pople indicando que cada orbital atómico interno está descrito por una función gaussiana contraída que es una combinación lineal de 6 gaussianas primitivas y cada orbital atómico de valencia está formado por la combinación lineal de 3 funciones gaussianas, una de ellas como resultado de la contracción de 3 gaussianas primitivas, y cada una de las otras dos corresponden a una única gaussiana primitiva. Se trata de un tipo de base denominada triple z con valencia desdoblada³ (Krishnan *et al.*, 1980; Blaudeau *et al.*, 1997). Además, se han añadido dos conjuntos de funciones de polarización (Frisch *et al.*, 1984) con simetría D [símbolo “(2d)”] sobre cada uno de los átomos, así como funciones difusas (Clark *et al.*, 1983) con simetría S y P (símbolo “+”) para una mejor descripción de los orbitales de valencia. El símbolo “G” indica que las funciones de base son de tipo gaussiano.

Por otra parte, para incorporar la correlación electrónica, se ha utilizado el método de interacción de configuraciones (CI, por sus siglas en inglés⁴), el cual se basa en expresar la función de onda como una expansión de determinantes de Slater con diferentes excitaciones, expansión que converge asintóticamente a la solución exacta para la correlación electrónica. El primer nivel CI, excitaciones simples, consiste en considerar las excitaciones electrónicas al primer orbital virtual. En el siguiente nivel CI, excitaciones dobles, se consideran excitaciones al primer y segundo orbitales virtuales. En niveles superiores, excitaciones triples, cuádruples, etc., se consideran excitaciones al primero, segundo y tercero, al primero, segundo, tercero y cuarto, ... y así sucesivamente. A efectos prácticos es necesario truncar esta expansión, surgiendo el problema de la consistencia de tamaño. Este problema consiste en que las energías obtenidas conforme se disocia la molécula no convergen a las energías de los átomos separados. Para corregir este efecto, en esta tesis se ha empleado el método desarrollado por Pople *et al.* (1987), denominado método de interacción de configuraciones cuadrático con excitaciones simples y dobles (QCISD), con la opción de excitaciones perturbativas triples [QCISD(T)], donde las ecuaciones estándar del método CI se modifican introduciendo nuevos términos cuadráticos en

³En inglés, *split valence*.

⁴En inglés, *configuration interaction*.

los coeficientes de configuración que aseguran la consistencia de tamaño en la energía total resultante. En el cálculo de las energías electrónicas se ha empleado el método más preciso QCISD(T). Sin embargo, en la búsqueda de los puntos de equilibrio del sistema, debido a la incompatibilidad de la aproximación perturbativa a las excitaciones triples con el algoritmo de búsqueda [algoritmo de Berny, véase [Peng et al. \(1996\)](#)], se ha empleado el método QCISD.

1.2.3. Cálculo de autoenergías y autoestados vibracionales

La dinámica de los núcleos de un sistema molecular triatómico presenta 9 grados de libertad, de los cuales 3 se asocian con el movimiento traslacional, 3 con el vibracional y 3 con el rotacional. Esto implica que, en la representación de posiciones, el operador hamiltoniano para este sistema depende de 9 coordenadas de posición. Por otro lado, para el estudio de la dinámica vibracional, es decir, el movimiento relativo de los núcleos entre sí, es necesario separar los grados de libertad asociados a la traslación y a la rotación. Si bien es posible separar los grados de libertad asociados a la traslación, no es posible separar en rigor los de rotación de los de vibración, aunque sí es posible obtener un hamiltoniano vibracional, considerando estados no excitados rotacionalmente. Como mostraron [Tennyson y Sutcliffe \(1982\)](#), para una molécula triatómica el hamiltoniano nuclear $H_{\text{nu}}(x_1, \dots, x_9)$ puede expresarse, mediante una transformación adecuada de coordenadas, como sigue

$$H_{\text{nu}}(x_1, \dots, x_9) = H_{\text{t}}(X_1, X_2, X_3) + H_{\text{vr}}(v_1, \dots, v_6), \quad (1.27)$$

donde $H_{\text{t}}(X_1, X_2, X_3)$ se corresponde con el hamiltoniano traslacional del centro de masas del sistema y $H_{\text{vr}}(v_1, \dots, v_6)$ con el hamiltoniano vibrorrotacional. Para tratar de separar la parte rotacional de la vibracional, es necesario realizar un nuevo cambio de coordenadas. [Tennyson y Sutcliffe \(1982\)](#) proponen tomar como coordenadas vibracionales las coordenadas de Jacobi (R, r, θ) y como coordenadas de rotación los ángulos de Euler (ϕ, χ, ζ) , de manera que el hamiltoniano vibrorrotacional toma la siguiente forma

$$H_{\text{vr}}(R, r, \theta, \phi, \chi, \zeta) = H_{\text{v}}(R, r, \theta) + H'_{\text{vr}}(R, r, \theta, \phi, \chi, \zeta), \quad (1.28)$$

cumpliéndose, para el estado rotacional fundamental, $H'_{\text{vr}}(R, r, \theta, \phi, \chi, \zeta) = 0$. De manera que se realiza una pseudoseparación que conduce a la obtención de un hamiltoniano vibracional $H_{\text{v}}(R, r, \theta)$ para estados con excitación rotacional nula.

Para obtener tanto las autoenergías E como las funciones de onda $\Psi(R, r, \theta)$ asociadas al hamiltoniano vibracional $H_{\text{v}}(R, r, \theta)$, es necesario resolver la ecuación de autovalores

$$H_{\text{v}}(R, r, \theta)\Psi(R, r, \theta) = E\Psi(R, r, \theta). \quad (1.29)$$

En el caso de moléculas flexibles, es posible realizar una separación adiabática de la coordenada r fijando su valor, de manera que el sistema se reduce de tres a dos grados de libertad, quedando la ec. (1.29) como sigue

$$H_{\text{v}}(R, \theta)\Psi(R, \theta) = E\Psi(R, \theta). \quad (1.30)$$

El método de cálculo empleado en esta tesis para resolver la ec. (1.30) corresponde al denominado método de *representación de variable discreta - base gaussiana distribuida* (DVR-DGB, por sus siglas en inglés⁵) propuesto por Bačić y Light (1986). Este método es especialmente útil para calcular estados altamente excitados de moléculas triatómicas que presenten vibraciones de gran amplitud. Para resolver la ecuación de autovalores (1.30), se expande la dependencia angular de la función de onda en términos de $(j_{\text{máx}} + 1)$ polinomios de Legendre $P_j(\cos \theta)$ de la siguiente forma

$$\Psi(R, \theta) = \sum_{j=0}^{j_{\text{máx}}} f_j(R) P_j(\cos \theta), \quad (1.31)$$

donde $f_j(R)$ representa la dependencia radial. La transformación de variable discreta (DVR) de la parte angular viene dada por una matriz ortogonal cuyos elementos vienen dados por

$$t_{j\alpha} = \left(\frac{2j+1}{2} \right)^{1/2} \omega_\alpha^{1/2} P_j(\cos \theta_\alpha), \quad (1.32)$$

donde $\cos \theta_\alpha$ y ω_α son los puntos y pesos, respectivamente, de una cuadratura de Gauss-Legendre con $(j_{\text{máx}} + 1)$ puntos. La ventaja fundamental es que, en esta representación de variable discreta, la matriz correspondiente a la energía potencial es aproximadamente diagonal para cada ángulo θ_α , con la precisión de la cuadratura de Gauss-Legendre de $(j_{\text{máx}} + 1)$ puntos. Por otra parte, la dependencia de la parte radial viene dada por la siguiente expansión

$$f_j(R) = \sum_{\alpha=0}^{j_{\text{máx}}} t_{j\alpha} g_\alpha(R), \quad (1.33)$$

donde las funciones $g_\alpha(R)$ se expanden en una base de m_α funciones gaussianas distribuidas (DGB), tal que

$$g_\alpha(R) = \sum_{i=0}^{m_\alpha-1} c_i^\alpha \phi_i^\alpha(R), \quad (1.34)$$

siendo

$$\phi_i^\alpha(R) = \left(\frac{2A_i^\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-A_i^\alpha (R-R_i^\alpha)^2} \quad (1.35)$$

la i -ésima función gaussiana centrada en el punto $(R_i^\alpha, \theta_\alpha)$ de la superficie de energía potencial $V(R, \theta)$. Cada ángulo θ_α define un *rayo* sobre la superficie de energía potencial. Sobre cada rayo θ_α se distribuye una base de funciones gaussianas $\phi_i^\alpha(R)$ donde sus centros R_i^α se encuentran dentro del segmento delimitado por una energía máxima $E_{\text{máx}}$, tal que $V(R_i^\alpha, \theta_\alpha) \leq E_{\text{máx}}$. Los exponentes A_i^α de las funciones gaussianas están dados por

$$A_i^\alpha = \begin{cases} \frac{2\mu_1}{h^2} [E_{\text{máx}} - V(R_i^\alpha, \theta_\alpha)] C & \text{si } A > A_{\text{mín}} \\ A_{\text{mín}} & \text{si } A \leq A_{\text{mín}}, \end{cases} \quad (1.36)$$

donde C y $A_{\text{mín}}$ son dos parámetros adicionales que definen la base. Establecidos los parámetros $E_{\text{máx}}$, C y $A_{\text{mín}}$, sobre cada rayo se colocan tantas funciones gaussianas como sea posible, sin

⁵En inglés, *discrete variable representation - distributed Gaussian basis*.

superar un solapamiento máximo definido por un nuevo parámetro $S_{\text{máx}}$. Esto evita posibles dependencias lineales derivadas del cálculo numérico.

La diagonalización de la matriz hamiltoniana proporciona los niveles vibracionales y las funciones de onda del sistema considerado. El tamaño final de la matriz y por tanto los recursos computacionales necesarios para resolver el problema dependerán del valor de los parámetros $E_{\text{máx}}$, C , $A_{\text{mín}}$ y $S_{\text{máx}}$ que se haya introducido. Así, el número total de funciones gaussianas m_{tot} , teniendo en cuenta que m_{α} es el número de funciones gaussianas por rayo, será

$$m_{\text{tot}} = \sum_{\alpha=0}^{j_{\text{máx}}} m_{\alpha}. \quad (1.37)$$

La forma de proceder para disminuir los tiempos de cálculo empleados en diagonalizar la matriz hamiltoniana de dimensión $(m_{\text{tot}} \times m_{\text{tot}})$ es el siguiente. En primer lugar, se diagonaliza la matriz hamiltoniana de dimensión $(m_{\alpha} \times m_{\alpha})$ para cada rayo θ_{α} . A continuación, se seleccionan las M_{α} autofunciones del rayo θ_{α} de forma que sus autoenergías cumplan $E_i^{\alpha} \leq E_{\text{cut}}$, siendo E_{cut} un nuevo parámetro del método. Finalmente, se representa la matriz hamiltoniana en la base de autofunciones seleccionadas, teniendo en total

$$M_{\text{tot}} = \sum_{\alpha=0}^{j_{\text{máx}}} M_{\alpha} \quad (1.38)$$

funciones de base, reduciendo el problema a diagonalizar $(j_{\text{máx}} + 1)$ matrices de $(m_{\alpha} \times m_{\alpha})$ y una matriz de $(M_{\text{tot}} \times M_{\text{tot}})$ elementos. Obsérvese que $M_{\alpha} < m_{\alpha}$ y $M_{\text{tot}} \ll m_{\text{tot}}$, de modo que el problema computacional se reduce considerablemente.

1.2.4. Cálculo de la estadística de niveles

La estadística de niveles puede revelar el grado de integrabilidad de un sistema. Para un sistema integrable se asume que la distribución estadística de las diferencias entre niveles consecutivos es aleatoria. Así, la distribución de probabilidad asociada a un sistema integrable vendrá dada por la distribución de Poisson⁶

$$P_0(s) = \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{s}{D}\right), \quad (1.39)$$

siendo s el espaciado entre niveles y D el espaciado promedio. Por otra parte, para un sistema no integrable Wigner (1955, 1957, 1958) obtuvo la siguiente distribución de probabilidad

$$P_1(s) = \frac{\pi s}{2D^2} \exp\left(-\frac{\pi s^2}{4D^2}\right), \quad (1.40)$$

⁶Realmente, la distribución de Poisson es una distribución de variable discreta (Weisstein, 2009, pág. 2992), la cual se corresponde con los valores aleatorios de las autoenergías. La distribución de espaciados entre dichos valores viene dada por la distribución exponencial (Weisstein, 2009, pág. 1278), que es, en rigor, el nombre de la distribución en la ec. (1.39). Sin embargo, en la literatura sobre caos cuántico es común denominar a la distribución exponencial como distribución de Poisson.

que denominaremos distribución de Wigner.⁷ La distribución de probabilidad acumulada, es decir, la probabilidad de encontrar un espaciado menor o igual a s , en el caso de la distribución de Poisson es

$$W_0(s) = 1 - \exp\left(-\frac{s}{D}\right), \quad (1.41)$$

mientras que para la distribución de Wigner tenemos

$$W_1(s) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi s^2}{4D^2}\right). \quad (1.42)$$

Obsérvese que, mientras que en la distribución de Poisson la probabilidad de encontrar espaciados pequeños es muy alta, en el caso de la distribución de Wigner esta probabilidad es muy pequeña, dando lugar a lo que se denomina repulsión de niveles.

En un sistema genérico, la estadística de niveles que se observa será mixta, ya que para energías bajas los estados correspondientes serán aproximadamente integrables (estados regulares), aunque el sistema en rigor no lo sea. En efecto, cualquier mínimo suave presentará en primera aproximación un comportamiento armónico (modos normales). Al aumentar la energía, se empezarán a observar estados irregulares como la consecuencia de la no integrabilidad del sistema. Con el objeto de obtener una medida cuantitativa del grado de integrabilidad de un sistema Brody *et al.* (1981) propusieron la siguiente función

$$P_\beta(s) = \frac{(\beta + 1)s^\beta}{D^{\beta+1}} \left[\Gamma\left(\frac{\beta + 2}{\beta + 1}\right) \right]^{\beta+1} \exp\left(-\left[\frac{s}{D} \Gamma\left(\frac{\beta + 2}{\beta + 1}\right)\right]^{\beta+1}\right), \quad (1.43)$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma y $\beta \in [0, 1]$ el denominado parámetro de Brody. Obsérvese que, dado que $\Gamma(2) = 1$ y $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, para los valores $\beta = 0$ y $\beta = 1$ la distribución de Brody⁸ coincidirá con las distribuciones de Poisson y de Wigner, respectivamente. La probabilidad acumulada, en el caso de la distribución de Brody, es la siguiente

$$W_\beta(s) = 1 - \exp\left(-\left[\frac{s}{D} \Gamma\left(\frac{\beta + 2}{\beta + 1}\right)\right]^{\beta+1}\right), \quad (1.44)$$

la cual, se puede expresar en la forma lineal $y = a + bx$, tal que

$$\log(-\log(1 - W_\beta)) = \log\left(\Gamma\left(\frac{\beta + 2}{\beta + 1}\right)^{\beta+1}\right) + (\beta + 1) \log \frac{s}{D}, \quad (1.45)$$

de modo que el parámetro de Brody β puede ser obtenido, tras un ajuste por mínimos cuadrados, a la recta $y = a + bx$ a partir de la pendiente $b = \beta + 1$. Así, dado un conjunto de N autoenergías $E_n = (E_1, \dots, E_N)$, se calculan los espaciados $s_k = (E_{k+1} - E_k)$, con $k = (1, \dots, N - 1)$, se ordenan los espaciados obteniendo un conjunto ordenado $\{s_k^{\text{ord}}\}_{k=1}^{N-1}$, tal que $s_1^{\text{ord}} < s_2^{\text{ord}} < \dots < s_{N-1}^{\text{ord}}$ y, finalmente, se ajusta la ec. (1.45) a los $(N - 1)$ puntos (s_k^{ord}, k) .

⁷Más allá de la literatura sobre caos cuántico, esta distribución es conocida como distribución de Rayleigh (Weisstein, 2009, pág. 3286).

⁸Más allá de la literatura sobre caos cuántico, esta distribución es conocida como distribución de Weibull (Weisstein, 2009, pág. 4226).

Capítulo 2

Modelización del sistema

En este capítulo se desarrolla el modelo del sistema molecular KCN. En la sec. 2.1 se define el sistema de coordenadas empleado. En la sec. 2.2 se obtiene una expresión analítica para la energía potencial, la cual ajusta una malla de puntos previamente calculados mediante procedimientos *ab initio*. En la sec. 2.3 se discute la bondad del ajuste, comparándose además las propiedades moleculares derivadas con la literatura existente. Finalmente, en la sec. 2.4 se analiza la relación entre los modos normales y las coordenadas empleadas en el modelo. Los resultados presentados en este capítulo han sido publicados en [Párraga *et al.* \(2013\)](#).

2.1. Sistema de coordenadas

Con el objeto de obtener una superficie de energía potencial (SEP) que pueda ser utilizada para realizar cálculos vibracionales, se toman como coordenadas internas las coordenadas de Jacobi (R, r, θ) . Estas coordenadas resultan la elección natural para estudiar los movimientos espectroscópicamente relevantes de estiramiento y flexión que tienen lugar en las moléculas triatómicas, especialmente si uno de los enlaces es mucho más fuerte que los otros. Como se muestra en la fig. 2.1 en el caso del sistema molecular KCN, las coordenadas de Jacobi se definen de la siguiente manera. La coordenada r se corresponde directamente con la distancia del

Figura 2.1: Coordenadas de Jacobi para el sistema molecular KCN.

enlace del dímero C–N, la coordenada R se define como la distancia entre el átomo K y el centro de masas del fragmento C–N y, finalmente, la coordenada θ viene dada por el ángulo formado por las coordenadas R y r . De esta forma, las configuraciones lineales KCN y CNK se corresponden con los ángulos $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ rad, respectivamente. En términos espectroscópicos, r representa el estiramiento del enlace C–N, mientras que R y θ representan el estiramiento y la flexión del enlace K–CN. Obsérvese que el rango para estas coordenadas está dado por $(0 \leq R, r < \infty)$ y $(0 \leq \theta \leq \pi)$.

2.2. Superficie de energía potencial

2.2.1. Cálculos *ab initio*

Todos los cálculos *ab initio* se han realizado utilizando el paquete de programas GAUSSIAN (Frisch *et al.*, 2004). Para tener en cuenta la correlación electrónica, se selecciona el método de interacción de configuraciones cuadrático con excitaciones simples y dobles, así como excitaciones perturbativas triples [QCISD(T)]. Esto asegura la consistencia de tamaño (Pople *et al.*, 1987) necesaria para el cálculo de la SEP. En los cálculos de optimización geométrica, las excitaciones triples se descartan para aprovechar el cálculo de los gradientes analíticos del método QCISD, que es puramente variacional. Además, en todos los cálculos se emplea la base estándar de GAUSSIAN 6-311+G(2d), esto es, una base triple zeta con valencia desdoblada¹ (Krishnan *et al.*, 1980; Blaudeau *et al.*, 1997) mejorada con funciones difusas (Clark *et al.*, 1983) y de polarización (Frisch *et al.*, 1984). Mientras que la base triple zeta proporciona una representación precisa, las funciones difusas y de polarización añaden la flexibilidad necesaria a la base para representar adecuadamente las configuraciones nucleares que se encuentran lejos del equilibrio. En todos los casos se ha tomado el valor de convergencia en energía predeterminado de 10^{-7} u.a. Finalmente, se han seleccionado los números másicos correspondientes a los isótopos más abundantes $^{39}\text{K}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$, siendo las masas reales de estos isótopos, incluyendo el defecto de masa, calculadas por el paquete de programas GAUSSIAN.

Las configuraciones de equilibrio estable e inestable se obtienen utilizando el algoritmo de Berny (Peng *et al.*, 1996). Con este método se encuentra un punto de equilibrio estable en $(R, r, \theta) = (4.903, 2.224, 0.547)$ (u.a., u.a., π rad), con frecuencias para los modos normales $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (159, 292, 2097)$ cm^{-1} , correspondiente al mínimo absoluto de la SEP. Además, se obtiene un segundo punto de equilibrio estable para la configuración lineal K–CN en $(R, r, \theta) = (6.141, 2.210, 0)$ (u.a., u.a., π rad), con frecuencias $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (81, 273, 2162)$ cm^{-1} , así como dos puntos de equilibrio inestable, es decir, dos puntos de silla, el primero correspondiente a la otra configuración lineal CN–K en $(R, r, \theta) = (5.683, 2.223, 1)$ (u.a., u.a., π rad) con frecuencias $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (i40, 304, 2113)$ cm^{-1} , y el segundo a una configuración triangular

¹En inglés, *split valence*.

Figura 2.2: Malla de 285 puntos (R_i, θ_j) empleada en los cálculos *ab initio* de la energía electrónica ϵ_{ij} . En todos los casos, $\epsilon_{ij} \leq 7000 \text{ cm}^{-1}$. El código de color corresponde a la estadística del error absoluto en el ajuste de la energía a la expresión analítica propuesta (véase la fig. 2.3).

en $(R, r, \theta) = (5.893, 2.212, 0.175)$ (u.a., u.a., π rad) con frecuencias $(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = (i88, 316, 2151) \text{ cm}^{-1}$. Como se muestra en la sección 2.4, los modos normales (η_1, η_2, η_3) corresponden aproximadamente con las coordenadas de Jacobi (θ, R, r) , de forma que las frecuencias de los modos normales $(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ también corresponden aproximadamente con las frecuencias de Jacobi $(\omega_\theta, \omega_R, \omega_r)$. Una característica relevante es que la frecuencia ω_r es un orden de magnitud mayor que las otras dos frecuencias, ω_R y ω_θ . Entonces, se puede considerar una separación adiabática del movimiento en la coordenada r frente al resto de coordenadas, lo que permite estudiar, en buena aproximación, la molécula KCN como un sistema de dos grados de libertad en (R, θ) con r constante en el valor de equilibrio $r_{\text{eq}} = 2.224$ u.a. (mínimo absoluto). Obsérvese que el valor de equilibrio de la coordenada r es muy similar en todos los puntos críticos encontrados.

Con el objeto de obtener una región representativa para el ajuste de la energía electrónica a una expansión en serie, se define una malla en el espacio de configuración (R, θ) de la siguiente manera. Primero, el rango angular $0 \leq \theta \leq \pi$ se discretiza tomando pasos $\Delta\theta = \pi/18$ rad, es decir cada 10° . Seguidamente, para cada valor angular de θ_i , la coordenada R se discretiza tomando pasos $\Delta R = 0.1890$ u.a, esto es cada $0.1 \text{ \AA}$, condicionados a que la energía electrónica cumpla $\epsilon_{ij} \leq 7000 \text{ cm}^{-1}$. De esta forma, se obtiene la malla de 285 puntos mostrada en la fig. 2.2. Posteriormente, se realizan cálculos *ab initio* de energía electrónica en cada punto de la malla, con $r = r_{\text{eq}}$ constante.

Figura 2.3: Distribución estadística del error absoluto del ajuste de los 285 puntos calculados *ab initio*.

2.2.2. Expresión analítica

Se ha obtenido una expresión analítica para la SEP, adecuada para cálculos de dinámica vibracional, ajustando los valores de energía electrónicos *ab initio* de la malla (R_i, θ_j) a la expansión en serie

$$V(R, \theta) = \sum_{n=0}^{n_{\text{máx}}} \sum_{m=0}^{m_{\text{máx}}} C_{nm} [1 - e^{-\alpha(R-R_0)}]^n \cos(m\theta), \quad (2.1)$$

que contiene $(n_{\text{máx}} + 1) \times (m_{\text{máx}} + 1)$ parámetros de ajuste lineales C_{nm} , y dos no lineales α y R_0 . Esta expansión en serie también se puede expresar de la siguiente manera. Para un valor θ dado, tenemos

$$V_{\theta}(R) = \sum_{n=0}^{n_{\text{máx}}} A_{\theta n} [1 - e^{-\alpha(R-R_0)}]^n, \quad (2.2)$$

con la dependencia en θ implícita en los coeficientes $A_{\theta n}$, definidos como

$$A_{\theta n} = \sum_{m=0}^{m_{\text{máx}}} C_{nm} \cos(m\theta). \quad (2.3)$$

La expansión en la coordenada R en la ec. (2.2) corresponde al potencial de Morse perturbado introducido por [Huffaker \(1976\)](#), que es ampliamente utilizado para moléculas diatómicas, mientras que la expansión en la coordenada θ en la ec. (2.3) es una serie par de Fourier. Hay que tener en cuenta que la serie de Huffaker tiene un radio de convergencia dado por $(R_0 - \log 2/\alpha, \infty)$ ([Camacho et al., 1994](#)), de manera que ningún punto (R_i, θ_j) del ajuste debe

tener un valor de R_i fuera de este intervalo. El procedimiento de ajuste llevado a cabo es el siguiente. Para cada valor fijo de la coordenada angular θ_j , los N_j puntos de energía ϵ_{ij} calculados en (R_i, θ_j) se ajustaron a la expansión en serie de la ec. (2.2), definiendo el error cuadrático como

$$\begin{aligned}\Delta_j^2 &= \sum_{i=1}^{N_j} [\epsilon_{ij} - V_{\theta_j}(R_i)]^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N_j} \left[\epsilon_{ij} - \sum_{n=0}^{n_{\text{máx}}} A_{\theta_{jn}} (1 - e^{-\alpha(R_i - R_0)})^n \right]^2,\end{aligned}\tag{2.4}$$

y resolviendo numéricamente la ecuación de minimización

$$\frac{\partial \Delta_j^2}{\partial A_{\theta_{jn}}} = 0,\tag{2.5}$$

para obtener los valores óptimos de los coeficientes $A_{\theta_{jn}}$ dada una suposición inicial de los parámetros no lineales α y R_0 , y del grado de expansión $n_{\text{máx}}$. Además, se calcula la media cuadrática σ_A a partir de las diferencias entre los datos de energía *ab initio* y los valores dados por la expansión ajustada. Este cálculo se itera cambiando los valores iniciales de los parámetros de ajuste no lineales, guiados por el valor numérico del gradiente de σ_A en el espacio (α, R_0) y también aumentando el grado de la expansión hasta que la media cuadrática cumpla la condición $\sigma_A < 1 \text{ cm}^{-1}$. Posteriormente, los coeficientes optimizados $A_{\theta_{jn}}$ se introducen en la serie par de Fourier (2.3) y aplicando el error cuadrático

$$\Delta_n^2 = \sum_{j=1}^M \left[A_{\theta_{jn}} - \sum_{m=0}^{m_{\text{máx}}} C_{nm} \cos(m\theta_j) \right]^2,\tag{2.6}$$

con $M = 19$ (número de puntos en la coordenada θ incluidos en la malla) y resolviendo numéricamente la ecuación de minimización

$$\frac{\partial \Delta_n^2}{\partial C_{nm}} = 0,\tag{2.7}$$

se obtienen los parámetros de ajuste lineales C_{nm} , para un valor inicial del grado de la expansión $m_{\text{máx}}$. Como en el caso anterior, el cálculo se itera, aumentando el grado de la expansión, hasta que la media cuadrática σ_C de las diferencias entre los datos *ab initio* y los valores de la expansión ajustada cumpla $\sigma_C < 1 \text{ cm}^{-1}$.

2.3. Resultados y discusión

Los valores numéricos de los parámetros optimizados de la ec. (2.1) para la SEP global del KCN que se obtienen con el procedimiento de ajuste descrito en la sección 2.2.2 se dan en la tabla 2.1. Hay que resaltar que se ha tenido en cuenta el radio de convergencia para la serie de

Tabla 2.1: Valores numéricos de los parámetros del ajuste a la expansión en serie (2.1) para la superficie de energía potencial.

		$\alpha = 0.3500000 \text{ u.a.}^{-1}$			$R_0 = 4.8000000 \text{ u.a.}$		
		$C_{mn} \text{ (u.a.)}$					
$m \backslash n$	0	1	2	3	4	5	
0	0.0300883	−0.2134409	0.5896668	−0.4206166	0.0729087	0.0578923	
1	0.0218704	−0.1004659	0.0945985	0.0530252	−0.1331254	0.0655379	
2	0.0365412	−0.2334365	0.4282943	−0.3007120	0.0266408	0.0455366	
3	0.0072045	−0.0310209	0.0427741	−0.0159284	−0.0134304	0.0114334	
4	0.0077335	−0.0400981	0.0820251	−0.0900044	0.0598689	−0.0209769	
5	0.0011877	−0.0068288	0.0173076	−0.0241703	0.0186429	−0.0064511	
6	0.0008668	−0.0060092	0.0184400	−0.0325037	0.0322706	−0.0137776	
7	0.0001767	−0.0015509	0.0059104	−0.0113799	0.0105288	−0.0035557	
8	0.0001047	−0.0010527	0.0045240	−0.0096980	0.0099876	−0.0038594	
9	0.0000256	−0.0002911	0.0011267	−0.0018664	0.0011834	−0.0000828	
10	0.0000121	−0.0001376	0.0006148	−0.0014319	0.0017249	−0.0008255	
11	−0.0000014	0.0000799	−0.0007471	0.0026259	−0.0039172	0.0020593	
12	−0.0000046	0.0000893	−0.0005417	0.0013756	−0.0013991	0.0003409	
13	−0.0000094	0.0001803	−0.0012336	0.0039793	−0.0062265	0.0038301	
14	−0.0000083	0.0001251	−0.0006876	0.0017723	−0.0021972	0.0010722	
15	−0.0000095	0.0001536	−0.0009339	0.0026254	−0.0033585	0.0015222	
16	−0.0000071	0.0000813	−0.0003228	0.0005810	−0.0005290	0.0002432	
17	−0.0000081	0.0000945	−0.0003567	0.0004236	0.0001918	−0.0004699	
18	−0.0000030	0.0000251	−0.0000449	−0.0001024	0.0003809	−0.0003003	

Tabla 2.2: Valores numéricos de los parámetros del ajuste a la expansión en serie (2.8) para el camino de mínima energía.

n	$a_n \text{ (u.a.)}$	n	$a_n \text{ (u.a.)}$
0	5.4462444732	5	-0.0010130958
1	0.2334564415	6	0.0058189823
2	0.4998689054	7	-0.0003533387
3	-0.0022285587	8	-0.0014070227
4	-0.0386511943	9	0.0000837943

Figura 2.4: (Abajo) Superficie de energía potencial obtenida ajustando la expresión analítica (2.1) con las energías *ab initio* calculadas en la malla de puntos mostrada en la fig. 2.2. La superficie se representa mediante curvas de nivel espaciadas cada 700 cm^{-1} , añadiéndose también una escala de color donde los colores más oscuros representan valores más bajos de la energía. Se ha superpuesto en línea azul gruesa el camino de mínima energía que conecta los mínimos y los puntos de silla de la superficie. (Arriba) Perfil de energía potencial a lo largo del camino de mínima energía.

Huffaker $(R_0 - \log 2/\alpha, \infty) = (2.82, \infty) \text{ u.a.}$, y por tanto todos los valores R_i en la malla de puntos utilizados están dentro de este valor, como se puede verificar en la fig. 2.2.

Se puede obtener una medida de la calidad del procedimiento a partir del error absoluto del ajuste Δ_{ajs} , es decir, de la diferencia absoluta entre las energías *ab initio* en los puntos de la matriz y las energías correspondientes dadas por la expansión en serie. Debido a que la convergencia en las energías *ab initio* es de 10^{-7} u.a. , solo se han considerado diferencias hasta 10^{-6} u.a. La distribución de los errores absolutos se muestra en la fig. 2.3, donde se observa que, en el peor de los casos, solo dos puntos del total de los 285 tienen un error en el ajuste $\Delta_{\text{ajs}} = 4 \times 10^{-6} \text{ u.a.} = 0.878 \text{ cm}^{-1}$. Por tanto, el ajuste en la expansión en serie reproduce los datos *ab initio* dentro de la precisión de 1 cm^{-1} en todos los casos. La distribución de errores

Δ_{ajs} en el espacio de configuración (R_i, θ_j) es esencialmente homogénea, como se muestra por el código de color en la fig. 2.2.

La SEP del sistema molecular KCN obtenida de la expansión en serie ajustada con la ec. (2.1) se muestra en parte inferior de la fig. 2.4. Como se puede ver, la SEP posee dos mínimos: un mínimo absoluto profundo con una configuración triangular en $\theta \approx \pi/2$ rad, y un mínimo poco profundo con una configuración lineal en $\theta = 0$. Así como dos puntos de silla: un punto de silla correspondiente a una configuración triangular en $\theta \approx \pi/6$ rad, y un punto de silla casi plano correspondiente a una configuración lineal en $\theta = \pi$ rad. Esta es una diferencia cualitativa con la SEP de [Wormer y Tennyson \(1981\)](#) la cual predice solo el mínimo triangular, correspondiendo las dos configuraciones lineales en su cálculo con puntos de silla.

El camino de mínima energía (CME) que une todos los puntos de equilibrio, mínimos y puntos de silla, se ha calculado numéricamente y ajustado a la serie par de Fourier

$$R_{\text{eq}}(\theta) = \sum_{n=0}^9 a_n \cos(n\theta), \quad (2.8)$$

donde los valores optimizados de los coeficientes a_n se dan en la tabla 2.2. En la fig. 2.4 se representa el CME en la parte inferior, superpuesto a la SEP, mientras que el perfil de energía a lo largo del CME $V_{\text{eq}}(\theta) = V(R_{\text{eq}}(\theta), \theta)$ se muestra en la parte superior. Aquí, se hace claramente visible el carácter de los mínimos, así como la forma más o menos curvada de los puntos de silla.

Las propiedades moleculares, es decir, las distancias de enlace, la energía electrónica y las frecuencias de los modos normales, obtenidas a partir de la optimización *ab initio* QCISD de los puntos de equilibrio, junto con los valores correspondientes para las mismas propiedades obtenidos del ajuste de la SEP, se muestran con el objeto de ser comparados, en la tabla 2.3 para los mínimos y en la tabla 2.4 para los puntos de silla. Obsérvese que, en todos los casos, hay un buen acuerdo entre ambos cálculos. Realmente, el mayor desacuerdo corresponde a los valores electrónicos de energía (obviamente, excepto en el mínimo absoluto, que se toma nulo por convenio). Esto no es sorprendente, ya que se debe al hecho de que los cálculos *ab initio* utilizados para los datos del ajuste incluyen excitaciones perturbativas triples. Asimismo, en las tablas se aportan otros valores existentes en la literatura, como los resultados de los cálculos *ab initio* usando el método de clúster acoplado con sustituciones simples, dobles y triples no iterativas CCSD(T) ([Lee et al., 2007](#)), así como los resultados experimentales de [van Vaals et al. \(1984\)](#), [Ismail et al. \(1975\)](#) y de [Leroi y Klemperer \(1961\)](#). Como se puede ver, en todos los casos, existe un buen acuerdo con los resultados obtenidos del ajuste.

Con respecto a los cálculos en las tablas 2.3 y 2.4, hay un aspecto que merece la pena mencionar. Las dos frecuencias de los modos normales obtenidas usando la expansión (2.1) se calcularon de forma estándar ([Goldstein et al., 2002](#)) mediante el uso de la función hamiltoniana vibracional en coordenadas de Jacobi definida en la sección 3.1. De esta manera, las frecuencias

Tabla 2.3: Comparación de las longitudes de enlace (en u.a.), energía electrónica (en cm^{-1}) y frecuencias de los modos normales (en cm^{-1}), obtenidas de la optimización *ab initio*, del ajuste a la expansión en serie y de la literatura, para los dos mínimos de la superficie de energía potencial.

	Mínimo triangular		
	$\ell_{\text{KC}}, \ell_{\text{KN}}, \ell_{\text{CN}}$	ϵ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$
<i>Ab initio</i> QCISD	5.22, 4.86, 2.22	0	159, 292, 2097
Ajuste a la expansión en serie	5.19, 4.87, 2.22 ^a	0	160, 291, ...
Lee <i>et al.</i> (2007) [CCSD(T)]	5.16, 4.82, 2.23	0	166, 299, 2048
van Vaals <i>et al.</i> (1984) (expt.)	5.14, 4.82, 2.21	...	157, ..., ...
Ismail <i>et al.</i> (1975) (expt.)	..., ..., ...	...	139, 288, 2050
Leroi y Klemperer (1961) (expt.)	..., ..., ...	...	207, ..., 2158
	Mínimo lineal		
	$\ell_{\text{KC}}, \ell_{\text{KN}}, \ell_{\text{CN}}$	ϵ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$
<i>Ab initio</i> QCISD	4.95, 7.16, 2.21	1420	81, 273, 2162
Ajuste a la expansión en serie	4.95, 7.17, 2.22 ^a	1376	80, 275, ...
Lee <i>et al.</i> (2007) [CCSD(T)]	4.91, 7.12, 2.21	1530	..., ..., ...

^aManteniendo la coordenada r constante en el valor correspondiente al mínimo absoluto $r_{\text{eq}} = 2.22$ u.a.

Tabla 2.4: Igual que la tabla 2.3, para los dos puntos de silla de la superficie de energía potencial.

	Punto de silla triangular		
	$\ell_{\text{KC}}, \ell_{\text{KN}}, \ell_{\text{CN}}$	ϵ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$
<i>Ab initio</i> QCISD	4.92, 6.78, 2.21	1539	i88, 316, 2151
Ajuste a la expansión en serie	4.91, 6.78, 2.22 ^a	1492	i87, 318, ...
Lee <i>et al.</i> (2007) [CCSD(T)]	..., ..., ...	1613	..., ..., ...
	Punto de silla lineal		
	$\ell_{\text{KC}}, \ell_{\text{KN}}, \ell_{\text{CN}}$	ϵ	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$
<i>Ab initio</i> QCISD	6.88, 4.66, 2.22	834	i40, 304, 2113
Ajuste a la expansión en serie	6.88, 4.66, 2.22 ^a	940	i37, 305, ...
Lee <i>et al.</i> (2007) [CCSD(T)]	..., ..., ...	1087	..., ..., ...

^aManteniendo la coordenada r constante en el valor correspondiente al mínimo absoluto $r_{\text{eq}} = 2.22$ u.a.

de los modos normales ω_1 y ω_2 en el punto de equilibrio $(R_{\text{eq}}, \theta_{\text{eq}})$ están dadas por las raíces de la ecuación de cuarto orden

$$A\omega^4 + B\omega^2 + C = 0, \quad (2.9)$$

donde

$$A = \frac{1}{4}\mu_1\mu_{12\text{eq}}, \quad (2.10a)$$

$$B = -\frac{1}{4} \left[\mu_1 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} \right)_{\text{eq}} + \mu_{12\text{eq}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{\text{eq}} \right], \quad (2.10b)$$

$$C = \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right)_{\text{eq}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} \right)_{\text{eq}} - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R \partial \theta} \right)_{\text{eq}}^2 \right], \quad (2.10c)$$

y

$$\mu_{12\text{eq}} = \left(\frac{1}{\mu_1 R_{\text{eq}}^2} + \frac{1}{\mu_2 r_{\text{eq}}^2} \right)^{-1}. \quad (2.11)$$

Obsérvese que las derivadas necesarias para los cálculos se obtienen, muy fácilmente, de forma analítica a partir de la ec. (2.1). Poder hacer uso de derivadas analíticas es un aspecto importante para garantizar una buena precisión en los cálculos vibracionales clásicos que se describen en los siguientes capítulos.

2.4. Modos normales *versus* coordenadas de Jacobi

En esta sección, se muestra gráficamente la relación entre las coordenadas de Jacobi (R, r, θ) y los modos normales (η_1, η_2, η_3) para cada punto de equilibrio del sistema molecular KCN, donde los índices de los modos normales se toman en un orden creciente respecto a los valores correspondientes a su frecuencia, es decir, $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$.

Con este propósito, para cada punto de equilibrio, se considera la representación cartesiana de los modos normales respecto del centro de masas calculados por GAUSSIAN

$$\begin{aligned} \eta_i = & \sum_{X=\text{K,C,N}} (x_{X\text{eq}} + a_{X_i} \cdot x_X) + \sum_{X=\text{K,C,N}} (y_{X\text{eq}} + b_{X_i} \cdot y_X) \\ & + \sum_{X=\text{K,C,N}} (z_{X\text{eq}} + c_{X_i} \cdot z_X), \quad (i = 1, 2, 3), \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde $(x_{X\text{eq}}, y_{X\text{eq}}, z_{X\text{eq}})$ son las posiciones de equilibrio de cada átomo con $(X = \text{K, C, N})$, $(a_{X_i}, b_{X_i}, c_{X_i})$ son los coeficientes del i -ésimo modo normal calculados por GAUSSIAN, y (x_X, y_X, z_X) son las coordenadas cartesianas en torno a la posición de equilibrio para cada átomo X .

Basándonos en la representación cartesiana, el cálculo de las distancias internucleares para el modo i -ésimo es como sigue

$$\begin{aligned} \ell_{XY}^2 = & (x_{X_{eq}} - x_{Y_{eq}} + a_{X_i} \cdot x_X - a_{Y_i} \cdot x_Y)^2 + (y_{X_{eq}} - y_{Y_{eq}} + b_{X_i} \cdot y_X - b_{Y_i} \cdot y_Y)^2 \\ & + (z_{X_{eq}} - z_{Y_{eq}} + c_{X_i} \cdot z_X - c_{Y_i} \cdot z_Y)^2, \quad (XY = KC, KN, CN), \end{aligned} \quad (2.13)$$

siendo ℓ_{XY} la distancia entre los átomos X e Y . Así, las coordenadas de Jacobi correspondientes a la representación cartesiana se obtendrán por medio de las relaciones en la ec. (2.13) y la relación entre las distancias internucleares ($\ell_{KC}, \ell_{KN}, \ell_{CN}$) y las coordenadas de Jacobi (R, r, θ) dada por

$$R^2 = \mu_C \ell_{KC}^2 + \mu_N \ell_{KN}^2 - \mu_C \mu_N \ell_{CN}^2, \quad (2.14a)$$

$$r = \ell_{CN}, \quad (2.14b)$$

$$\cos \theta = \frac{1}{2R} \left[(\mu_N - \mu_C) \ell_{CN} + \frac{\ell_{KN}^2 - \ell_{KC}^2}{\ell_{CN}} \right], \quad (2.14c)$$

donde $\mu_C = m_C/(m_C + m_N)$ y $\mu_N = m_N/(m_C + m_N)$, siendo m_X las masas atómicas correspondientes.

Para obtener la relación entre los modos normales y las coordenadas de Jacobi, se introduce una elongación cartesiana $x_X, y_X, z_X \in [-1/4, 1/4]$ Å, con $X = K, C, N$ en torno a cada punto de equilibrio, y se procede a calcular, por un lado, los valores correspondientes a los modos normales, usando la ec. (2.12) y, por otro, con las ecs. (2.13) y (2.14), los valores correspondientes a las coordenadas de Jacobi. Para mejorar la comparación entre ambas coordenadas, se han definido unas nuevas versiones normalizadas de las mismas, de la siguiente manera. El modo normal i -ésimo se define ahora como $\tilde{\eta}_i = (\eta_i - \eta_{i_{eq}})/(\eta_i - \eta_{i_{eq}})_{\text{máx}}$, donde la nueva coordenada es relativa al valor de equilibrio del modo normal $\eta_{i_{eq}}$, y se normaliza dividiendo por el valor máximo $(\eta_i - \eta_{i_{eq}})_{\text{máx}}$. Del mismo modo, las coordenadas de Jacobi normalizadas se definen como $\tilde{q} = (q - q_{eq})/\tilde{q}'_{\text{máx}}$, con $(q = R, r, R_{eq}\theta)$, donde $\tilde{q}'_{\text{máx}} = \text{máx}((R - R_{eq})_{\text{máx}}, (r - r_{eq})_{\text{máx}}, R_{eq}(\theta - \theta_{eq})_{\text{máx}})$, es decir, la nueva coordenada se normaliza con el valor máximo de entre las tres máximas diferencias. Obsérvese que, para una comparación dimensionalmente adecuada para la coordenada angular, se utiliza la longitud de arco desde el punto de equilibrio $R_{eq}\theta$ en lugar del ángulo θ .

En la fig. 2.5 se muestra la relación entre ambas coordenadas normalizadas, los modos normales ($\tilde{\eta}_1, \tilde{\eta}_2, \tilde{\eta}_3$) y las coordenadas de Jacobi ($\tilde{R}, \tilde{r}, \tilde{R}_{eq}\theta$) en cada punto de equilibrio. Obsérvese que, en los cuatro casos, el modo normal η_3 es esencialmente la coordenada de Jacobi r (o $-r$, en el punto de silla lineal), siendo la contribución de las coordenadas R y θ insignificante. Por otro lado, en las dos configuraciones lineales de equilibrio, el modo normal η_2 es esencialmente la coordenada R de Jacobi, y el modo normal η_1 se corresponde aproximadamente con la coordenada de Jacobi $-\theta$, pero con una pequeña contribución de la coordenada r . Sin embargo, el comportamiento de la coordenada r es casi cuadrático, por lo que su contribución relativa tiende a cero en el límite para las oscilaciones muy pequeñas. Por último, en las dos configuraciones triangulares de equilibrio, la aproximación $(\eta_1, \eta_2) \approx (\theta, R)$ es peor. En el

Figura 2.5: Correspondencia entre los modos normales normalizados $\tilde{\eta}_i$ ($i = 1, 2, 3$) y las coordenadas de Jacobi normalizadas $\tilde{q}$ en cada punto de equilibrio, donde $\tilde{q} = \tilde{R}$ (línea verde), $\tilde{q} = \tilde{r}$ (línea azul), $\tilde{q} = \tilde{R}_{eq}\theta$ (línea roja), para una elongación cartesiana $[-1/4, 1/4]$ Å, en torno al punto de equilibrio. También se indican el grupo de simetría de la molécula en el punto de equilibrio y las correspondientes representaciones irreducibles de los modos normales en la notación de Schönflies. Los índices de los modos normales están en orden de frecuencia ascendente, es decir, $\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$.

mínimo, esta aproximación podría ser aceptable, con una contaminación de la otra coordenada de Jacobi de aproximadamente el 20 %, pero en el punto de silla la aproximación falla, con una contaminación de alrededor del 40 % en el modo η_1 , y en torno al 80 % en el modo η_2 . En las configuraciones triangulares se obtendrían mejores aproximaciones para los modos η_1 y η_2 usando las coordenadas a lo largo del CME definido en la ec. (3.4), es decir, $(\eta_1, \eta_2) \approx (\vartheta, \rho)$.

Capítulo 3

Dinámica vibracional clásica

En este capítulo se estudia la dinámica vibracional clásica desde el punto de vista de la teoría del caos. En la sec. 3.1 se detalla el modelo hamiltoniano empleado para el estudio del sistema molecular KCN. En la sec. 3.2 se define una superficie de sección de Poincaré a lo largo del camino de mínima energía. Ésta será la herramienta básica empleada para caracterizar las diferentes regiones regulares y caóticas del espacio de fases. En la sec. 3.3 se estudia la evolución del espacio de fases conforme aumenta la energía, mostrándose la transición orden-caos, así como la aparición de diferentes islas de estabilidad en el mar de caos. Finalmente, en la sec. 3.4 se realiza un estudio detallado de la evolución de las estructuras regulares que emergen sobre el punto de silla correspondiente a la configuración lineal. Los resultados presentados en este capítulo han sido publicados en [Párraga *et al.* \(2018\)](#).

3.1. Función hamiltoniana del sistema

La función hamiltoniana puramente vibracional, es decir, sin excitación rotacional, del sistema molecular KCN en coordenadas de Jacobi (R, r, θ) viene dada ([Tennyson y Sutcliffe, 1982](#)) por

$$H = \frac{P_R^2}{2\mu_1} + \frac{P_r^2}{2\mu_2} + \left(\frac{1}{\mu_1 R^2} + \frac{1}{\mu_2 r^2} \right) \frac{P_\theta^2}{2} + V(R, r, \theta), \quad (3.1)$$

donde $\mu_1 = m_K(m_C + m_N)/(m_K + m_C + m_N)$ y $\mu_2 = m_C m_N/(m_C + m_N)$ son las masas reducidas, siendo m_X la correspondiente masa atómica, P_R , P_r y P_θ son los momentos conjugados y $V(R, r, \theta)$ la función de energía potencial. Si contemplamos la aproximación a dos grados de libertad, considerando que la coordenada r se mantiene fija en su posición de equilibrio $r = r_{eq}$, obtenemos

$$H = \frac{P_R^2}{2\mu_1} + \left(\frac{1}{\mu_1 R^2} + \frac{1}{\mu_2 r_{eq}^2} \right) \frac{P_\theta^2}{2} + V(R, r_{eq}, \theta), \quad (3.2)$$

donde $V(R, r_{eq}, \theta)$ es la función potencial bidimensional dada por el ajuste a la superficie de energía potencial (SEP) de la ec. (2.1).

3.2. Superficie de sección de Poincaré

La evolución temporal del sistema hamiltoniano dado por la ec. (3.2) queda definida por las siguientes ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden

$$\dot{R} = \frac{P_R}{\mu_1}, \quad (3.3a)$$

$$\dot{\theta} = P_\theta \left(\frac{1}{\mu_1 R^2} + \frac{1}{\mu_2 r_{\text{eq}}^2} \right), \quad (3.3b)$$

$$\dot{P}_R = -\frac{\partial V}{\partial R} + \frac{P_\theta^2}{\mu_1 R^3}, \quad (3.3c)$$

$$\dot{P}_\theta = -\frac{\partial V}{\partial \theta}. \quad (3.3d)$$

La resolución de las ecs. (3.3) nos permite obtener las trayectorias clásicas en coordenadas $(R, \theta, P_R, P_\theta)$. En general, el sistema de ecuaciones diferenciales (3.3) es un sistema no integrable, por lo que hay que recurrir a métodos numéricos para su resolución.

Dado que en sistemas conservativos de dos grados de libertad la dimensión del espacio de fases se reduce a una variedad tridimensional embebida en un espacio tetradimensional, no es posible dibujar una representación gráfica completa. Con el fin de obtener una representación gráfica adecuada del espacio de fases, se recurrirá a la superficie de sección de Poincaré (SSP), formada por los puntos de cada trayectoria dada por las ecs. (3.3) que intersecta la superficie de corte $R_{\text{eq}}(\theta)$ en un determinado sentido del movimiento.

Para que esta superficie de sección conserve el área, es necesario realizar una transformación canónica de coordenadas, haciendo que la función $R_{\text{eq}}(\theta)$ se corresponda con un valor constante de una coordenada. Consideremos entonces la transformación

$$\rho = R - R_{\text{eq}}(\theta), \quad (3.4a)$$

$$\vartheta = \theta, \quad (3.4b)$$

$$P_\rho = P_R, \quad (3.4c)$$

$$P_\vartheta = P_\theta + P_R \left(\frac{dR_{\text{eq}}(\theta)}{d\theta} \right), \quad (3.4d)$$

donde la sección $\rho = 0$ se corresponde con el camino de mínima energía (CME) $R_{\text{eq}}(\theta)$. Reescribiendo la hamiltoniana, dada por la ec. (3.2), en las nuevas coordenadas

$$H'(\rho, \vartheta, P_\rho, P_\vartheta) = E, \quad (3.5)$$

se obtiene una función cuadrática en P_ρ

$$aP_\rho^2 + bP_\rho + c = 0, \quad (3.6)$$

con

$$a = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2\mu_1} + \left(\frac{dR_{eq}}{d\theta} \right)_{\theta=\vartheta}^2 \left(\frac{1}{\mu_1[R_{eq}(\vartheta) + \rho]^2} + \frac{1}{\mu_2 r_0^2} \right) \right], \quad (3.7a)$$

$$b = - \left[\left(\frac{dR_{eq}}{d\theta} \right)_{\theta=\vartheta} \left(\frac{1}{\mu_1[R_{eq}(\vartheta) + \rho]^2} + \frac{1}{\mu_2 r_0^2} \right) P_{\vartheta} \right], \quad (3.7b)$$

$$c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_1[R_{eq}(\vartheta) + \rho]^2} + \frac{1}{\mu_2 r_0^2} \right) P_{\vartheta} + V(R_{eq}(\vartheta) + \rho, \vartheta) - E, \quad (3.7c)$$

donde la solución viene dada por

$$P_{\rho}^{\pm}(\rho, \vartheta, P_{\rho}; E) = \frac{-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}}{2a}. \quad (3.8)$$

Así, para una energía E , dada una elección arbitraria del signo en la ec. (3.8), que aquí se toma negativo, y haciendo la sección $\rho = 0$, se obtiene la SSP en las coordenadas $(\vartheta, P_{\vartheta})$. Todos los puntos de la SSP se trasladan al intervalo $\vartheta \in [0, \pi]$ rad teniendo en cuenta la simetría del sistema.

3.3. Estructura global del espacio de fases

Combinando en la misma gráfica las SSP obtenidas de la propagación de un conjunto de trayectorias, todas con la misma energía, pero con diferentes condiciones iniciales aleatorias que muestreen el espacio de fases accesible, se obtienen las denominadas superficies de sección de Poincaré compuestas (SSPC). En la fig. 3.1 se muestran tales superficies para un rango de energías que van desde $E = 45 \text{ cm}^{-1}$ a $E = 7900 \text{ cm}^{-1}$, lo que permite obtener una imagen de la conforme aumenta la energía vibracional, de la estructura global del espacio de fases del sistema molecular KCN, así como de su dinámica.

Las SSPC representadas en la fila superior de la fig. 3.1, correspondientes a energías $E = 45, 65, 145 \text{ cm}^{-1}$, muestran el inicio del caos. Obsérvese que es posible entender la evolución del sistema con la ayuda de los teoremas de Poincaré-Birkhoff y Kolmogorov-Arnold-Moser (Lichtenberg y Lieberman, 1992). Para $E = 45 \text{ cm}^{-1}$, el comportamiento que se observa es completamente regular y corresponde a las vibraciones moleculares en torno al mínimo absoluto de la SEP. Todas las estructuras que aparecen son toros invariantes o cadenas de islas. Para $E = 65 \text{ cm}^{-1}$ el punto elíptico principal (central) ha sufrido una bifurcación de tipo tridente, donde el punto fijo original se vuelve hiperbólico (inestable) y aparecen dos nuevos puntos elípticos estables. A medida que aumenta la energía, siguiendo el mecanismo de Chirikov (Chirikov, 1979), la separatriz que surge de esta bifurcación se rompe, lo que lleva a la aparición de una banda de estocasticidad apreciable para $E = 145 \text{ cm}^{-1}$.

En la segunda fila de la fig. 3.1 se muestran las SSPC para $E = 250, 290, 320 \text{ cm}^{-1}$, donde puede verse la evolución de las dos principales resonancias 1:2 estables (relación de frecuencias $\omega_{\theta}:\omega_R$), que se corresponden, por un lado, con la cadena de dos islas ya existente a $E = 45 \text{ cm}^{-1}$, y por otro, con la nueva cadena de dos islas que surge de la bifurcación

tridente de la órbita periódica principal. Para $E = 250 \text{ cm}^{-1}$ se puede ver como la primera resonancia 1:2 sufre una bifurcación tridente, mientras que la otra resonancia 1:2 permanece estable. Obsérvese que para $E = 290 \text{ cm}^{-1}$ la separatriz que surge de esta nueva bifurcación se ha roto, volviéndose inestable y generando un mar de caos en esta región. Por último, para $E = 320 \text{ cm}^{-1}$ la resonancia 1:2 que permanecía estable también sufre una nueva bifurcación tridente.

La tercera fila de la fig. 3.1 se dedica a la emergencia de estructuras estables en ambas configuraciones moleculares lineales, K-CN y CN-K, para energías $E = 1300, 1500, 2400 \text{ cm}^{-1}$. Puede verse cómo para $E = 1300 \text{ cm}^{-1}$, un valor relativamente bajo de energía, el movimiento aparentemente caótico ocupa todo el espacio de fases energéticamente accesible. A medida que la energía aumenta hasta $E = 1500 \text{ cm}^{-1}$, las regiones correspondientes a las dos configuraciones lineales se conectan, permitiendo así que el átomo K pueda rotar alrededor del grupo CN. Obsérvese además que, siendo la dinámica alrededor del mínimo absoluto caótica, permanece una región de regularidad alrededor de la configuración lineal CN-K, en $\vartheta = 0$. Estas nuevas estructuras estables, a saber, una familia principal de toros, y una cadena de cuatro islas asociada a su alrededor, se explican por la presencia de un mínimo local en la SEP. Sin embargo, si bien la emergencia de una pequeña estructura regular (toro) en la región correspondiente al punto de silla $(\vartheta, P_\vartheta) = (\pi \text{ rad}, 0)$, región que era completamente caótica a energías más bajas, resulta sorprendente, aún lo es más el hecho de que al aumentar la energía, esta región no solo persiste, sino que además su área crece, mientras que las estructuras estables en la región correspondiente al mínimo lineal se han vuelto caóticas, como se muestra en la figura para $E = 2400 \text{ cm}^{-1}$. Aunque es conocido que en la parte superior de los puntos de silla puede haber una regularidad cuántica debido a recurrencias (Arranz *et al.*, 2010b; Gomez Llorente *et al.*, 1992), un fenómeno descrito por primera vez por Heller (1984) y conocido como cicatrización¹ (Revuelta *et al.*, 2013, 2016), no es común la aparición, si es que se produce, de este tipo de regiones regulares clásicas sobre un punto de silla en sistemas moleculares. Es por esto que será tratado con mayor detalle en la siguiente sección.

Por último, en la última fila de la fig. 3.1, para $E = 7200, 7700, 7900 \text{ cm}^{-1}$, se muestra como a muy alta energía emergen nuevas estructuras estables. Así, para $E = 7200 \text{ cm}^{-1}$ podemos observar la aparición de una pequeña familia de toros en la región en torno a $\vartheta = \pi/2 \text{ rad}$, con $P_\vartheta < 0$. Para $E = 7700 \text{ cm}^{-1}$ esta familia de toros se ha extendido, y además ha surgido una nueva familia de toros en la región alrededor de $\vartheta = \pi/2 \text{ rad}$, con $P_\vartheta > 0$. Para $E = 7900 \text{ cm}^{-1}$, la familia de toros con $P_\vartheta < 0$ aún permanece, y una segunda familia de toros ha emergido con $P_\vartheta > 0$. Todas estas estructuras regulares corresponden a un movimiento tipo “bisagra”, término acuñado por Henderson *et al.* (1992), movimiento angular de ida y vuelta del átomo K alrededor del grupo CN, donde $P_\vartheta < 0$ corresponde al movimiento de bisagra alrededor de la configuración lineal CN-K y $P_\vartheta > 0$ corresponde al movimiento de bisagra alrededor de la configuración lineal K-CN.

¹En inglés, *scarring*.

Figura 3.1: Superficies de sección de Poincaré compuestas, con trayectorias regulares (azul) y caóticas (rojo), para diferentes energías. El área gris corresponde a la región energéticamente inaccesible.

3.4. Región de estabilidad en el punto de silla

3.4.1. Evolución del espacio de fases

Con el fin de investigar el fenómeno de la aparición de islas de regularidad en la parte superior del punto de silla, correspondiente a la configuración lineal CN–K, se ha procedido a calcular las SSPC para diferentes valores de la energía de excitación vibracional. En concreto, en el rango comprendido entre 1200 y 5500 cm^{-1} se observa el proceso completo de creación y destrucción de dichas estructuras regulares. Los resultados obtenidos se muestran en las figs. 3.2, 3.3 y 3.4.

En la fig. 3.2 se aprecia, en la región bajo estudio, el nacimiento de una zona regular en el entorno del punto de silla $(\vartheta, P_\vartheta) = (\pi \text{ rad}, 0)$. Como se puede ver, para $E = 1200 \text{ cm}^{-1}$ y $E = 1300 \text{ cm}^{-1}$ todas las trayectorias en el espacio de fases son de carácter irregular, quedando patente la estructura hiperbólica alrededor del punto de silla central. Obsérvese en la representación gráfica lo pequeño que es el intervalo considerado para las variables ϑ y P_ϑ . Para $E = 1400 \text{ cm}^{-1}$ el punto fijo central se ha estabilizado, tras sufrir una bifurcación tridente subcrítica, generando a su alrededor un área de regularidad que se llena de toros invariantes con forma de elipses alargadas horizontalmente (en la escala gráfica elegida para las figuras). Para $E = 1500 \text{ cm}^{-1}$ se aprecia un crecimiento de esta región regular. Adviértase que el origen de este crecimiento regular sobre el punto de silla es de naturaleza dinámica. En las figs. 3.3 y 3.4, con el fin de analizar la evolución completa de la región regular sobre el punto de silla, se muestra una serie de SSPC para el intervalo de energía vibracional comprendido entre 1600 y 5500 cm^{-1} . Obsérvese como para los primeros valores, en concreto en el rango $E = 1600\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$, el área regular en esta región continúa creciendo, aumentando el número de toros invariantes. Sin embargo, para $E = 1900 \text{ cm}^{-1}$ comenzamos a observar, muy cerca del la frontera entre las regiones regular y caótica, la existencia de una primera cadena de islas correspondiente a una resonancia $1:10$ entre las frecuencias de flexión ω_θ y estiramiento

Figura 3.2: Vista ampliada de la superficie de sección de Poincaré compuesta en el entorno de la configuración lineal CN–K para $E = 1200\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$.

Figura 3.3: Igual que la fig. 3.2, para $E = 1600\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$. Obsérvese que aquí el rango representado en los ejes es mayor que en la fig. 3.2.

$\omega_R (\omega_\theta:\omega_R)$. En las gráficas correspondientes al rango $E = 2000\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ se observa cómo comienzan a desarrollarse estructuras resonantes de diferentes órdenes que, a medida que la energía crece, se van desplazando hacia el exterior del espacio de fases hasta que son absorbidas por la región caótica. Así, la cadena de islas correspondiente a la resonancia 1:10 se ha desplazado hasta la frontera con el mar de caos para $E = 2000 \text{ cm}^{-1}$, desapareciendo dentro de esta para $E = 2100 \text{ cm}^{-1}$. Para $E = 2000 \text{ cm}^{-1}$ se puede observar una cadena de islas 1:8, la cual va aumentando su área en el espacio de fases y desplazándose hacia el borde caótico a medida que la energía aumenta, alcanzándolo a $E = 2200 \text{ cm}^{-1}$. A esta energía se observa una nueva resonancia 1:6 que sigue el mismo mecanismo de crecimiento y desplazamiento hacia el exterior, destruyéndose progresivamente por la perturbación inducida por el crecimiento de la excitación vibracional con el aumento de la energía, quedando totalmente absorbida por el mar caótico que la rodea para $E = 2600 \text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, en el rango $E = 2600\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ se observa otra cadena de islas correspondiente a una nueva resonancia 1:10, así como su evolución con crecimiento y desplazamiento hacia el exterior de la región regular, hasta su inmersión en el mar de caos para $E = 2800 \text{ cm}^{-1}$.

Especialmente interesante es el hecho de que a partir de $E = 2800 \text{ cm}^{-1}$ toda la estructura de las islas regulares internas cambia drásticamente, debido a la aparición de una resonancia 1:4 muy destacada alrededor del punto fijo central. El área de la estructura de cuatro islas crece considerablemente hasta $E = 3000 \text{ cm}^{-1}$, llenando la mayor parte del área regular del espacio de fases. Más allá de este valor de energía, esta cadena de islas 1:4 comienza a desintegrarse en el mar de caos, desapareciendo finalmente para $E = 3500 \text{ cm}^{-1}$. Mientras tanto, la región de regularidad alrededor de la resonancia central 0:1 permanece, manteniendo aproximadamente su área, la cual está llena de elipses alargadas a lo largo de un eje diagonal.

El destino final de esta isla central de regularidad se ilustra en la fig. 3.4. En la primera fila de la figura se observa el desarrollo de dos nuevas resonancias. La más exterior, que se inicia a $E = 3500 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a una resonancia 1:10, mientras que la más interna se corresponde con una resonancia 1:6. La primera desaparece rápidamente en una amplia banda de caos heteroclínico, como se puede ver claramente para $E = 3700 \text{ cm}^{-1}$, siendo apenas visible para $E = 3800 \text{ cm}^{-1}$. En el intervalo $E = 3900\text{-}4100 \text{ cm}^{-1}$ la resonancia 1:6 está ya en el borde de la región regular, y en este rango de energía se puede observar su proceso de destrucción, generando una nueva banda de caos homoclínico. Este proceso se completa para $E = 4200 \text{ cm}^{-1}$. Durante el mismo proceso se han formado otras cadenas de islas internas que, como puede verse en las gráficas correspondientes, están formadas por resonancias 1:8 y 1:14. Obviamente, las resonancias 1:10 y 1:12, deben estar también, aunque no se aprecian debido a que no han sido recogidas por el muestreo aleatorio de nuestro procedimiento de cálculo. Para $E = 4400 \text{ cm}^{-1}$ la resonancia 1:8 se destruye y, posteriormente, para $E > 4500 \text{ cm}^{-1}$, se observa también la destrucción de la resonancia 1:14.

El proceso final de destrucción de la región regular se inicia a $E = 4300 \text{ cm}^{-1}$, donde vemos que el punto fijo central se ha vuelto inestable tras una bifurcación tridente, en la que nacen

 Figura 3.4: Igual que la fig. 3.3, para $E = 3600\text{-}5500 \text{ cm}^{-1}$.

dos nuevas órbitas estables. Este hecho cambia drásticamente la estructura global en la región regular. Una banda de caos homoclínico aparece en torno a las dos islas de regularidad que existen alrededor de las órbitas periódicas recién creadas. La banda de caos que rodea a las dos islas es claramente visible para $E = 4600 \text{ cm}^{-1}$. Finalmente, por encima de $E = 4800 \text{ cm}^{-1}$, el caos comienza a extenderse, debido a la destrucción progresiva de las dos regiones estables recién creadas, hasta que dejan de ser visibles para $E \geq 5500 \text{ cm}^{-1}$.

Como resumen, podemos destacar que partiendo de una resonancia inestable 0:1, visible como un punto en el espacio de fases para $E = 1200 \text{ cm}^{-1}$, en el rango $E = 1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ ésta sufre una bifurcación tridente, estabilizándose la resonancia 0:1 inicial y generando dos órbitas periódicas inestables. Esta resonancia 0:1 se mantiene estable y alrededor de ella evolucionan cadenas de islas que, a medida que crecen en el espacio de fases con el aumento de la energía, se van desplazando hacia el exterior de la zona regular hasta que son absorbidas por el mar de caos. Este mecanismo de crecimiento y destrucción de islas persiste hasta $E = 4300 \text{ cm}^{-1}$ donde la resonancia 0:1 se vuelve inestable, debido de nuevo a una bifurcación tridente, donde esta vez las órbitas creadas son estables, siendo estas completamente absorbidas por el mar de caos para $E = 5500 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.2. Evolución de la acción

Con el fin de profundizar en el estudio de la región de estabilidad sobre el punto de silla, hemos procedido a calcular el área correspondiente a la región regular conforme aumenta la energía. Obsérvese que obviamente tendrá unidades de acción, ya que representa el área de una superficie de sección en el espacio de fases, correspondiendo en este caso a la acción J_ϑ asociada a la coordenada ϑ . Los valores correspondientes para este área se han calculado con precisión integrando numéricamente el área que esta dentro de los límites dados por las zonas representadas en azul (regiones regulares) en las gráficas de las figs. 3.2 - 3.4, la cual se ha delimitado manualmente con polígonos irregulares de alto orden. Los resultados se muestran en la fig. 3.5.

Como se puede ver, los resultados obtenidos son interesantes. Obsérvese que la gráfica completa consta de seis regiones diferenciadas, que coinciden con la evolución de la estructura del espacio de fases que se ha discutido en la sección 3.4.1. Así, en la primera región, para $E < 2100 \text{ cm}^{-1}$, se observa un crecimiento monótono de la acción debido a la estabilización del punto fijo central que da lugar a un crecimiento con la energía de la superficie que ocupa la zona regular en el entorno del punto de silla. Entre $E = 2100$ y 2900 cm^{-1} se observa una región con aspecto de dientes de sierra, donde la acción aumenta y disminuye bruscamente a lo largo de todo el intervalo considerado. Este patrón es producido por el mecanismo de crecimiento (aumento de la acción) seguido de un desplazamiento hacia el exterior y por último la destrucción (disminución de la acción) de las cadenas de islas. En el rango $E = 2900\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ se produce la destrucción de la resonancia 1:4 y como consecuencia se observa una caída grande

Figura 3.5: Evolución, conforme aumenta la energía, del área de la región regular de la configuración lineal CN-K. Las líneas discontinuas indican los rangos de energía correspondientes a los diferentes comportamientos discutidos en el texto.

de la acción debido al gran tamaño que tenía la cadena de islas asociada a esta resonancia. Entre $E = 3000$ y 4200 cm^{-1} entramos otra vez en una región con aspecto de sierra, alternando el aumento y la disminución de la acción. Como antes, estamos otra vez en una zona donde se reproduce el mecanismo de crecimiento, desplazamiento hacia el exterior e inmersión en el mar de caos de las cadenas de islas. Pasada esta región, en el rango $E = 4200$ - 4600 cm^{-1} , se observa otra caída pronunciada del valor de la acción, en este caso, producida por la bifurcación tridente de la resonancia 0:1 que da lugar a una resonancia 1:2 produciendo una disminución del área regular inundada por el mar de caos que rodea esta nueva cadena de dos islas. Por último, a partir de $E = 4600 \text{ cm}^{-1}$ entramos en la última zona que presenta un aspecto de sierra, donde de nuevo se reproduce el mecanismo de crecimiento, desplazamiento y destrucción de islas. En este caso, este mecanismo se da hasta que toda la región de orden generada en torno al punto de silla queda sumergida en el mar de caos. Obsérvese que, considerando el mecanismo descrito de crecimiento, desplazamiento y destrucción de islas, así como la infinitud de posibles órbitas periódicas (OP), la zona de la curva en forma de dientes de sierra probablemente presente un comportamiento fractal.

En resumen, conforme aumenta la energía, existe una primera zona ($E < 2100 \text{ cm}^{-1}$) de crecimiento monótono producido por la aparición y el aumento del área de la zona de estabilidad sobre el punto de silla. El resto de zonas ($E > 2100 \text{ cm}^{-1}$) presentan una estructura de aspecto fractal debido al mecanismo de crecimiento, desplazamiento hacia el borde y destrucción de las cadenas de islas. Destacan dos caídas bruscas, producidas por la destrucción de las cadenas de islas de mayor área, asociadas a las resonancias 1:4 ($E = 2900$ - 3000 cm^{-1}) y 0:1 ($E = 4200$ - 4600 cm^{-1}).

Por otra parte obsérvese que los valores del área regular, o acción angular J_θ , en la fig. 3.5 son mayores que $\hbar^2$ en la mayor parte del rango de energía considerado. Asumiendo un modelo de rotor cuántico $E_{n_\theta} \sim \hbar^2 n_\theta^2$, esto implica que al menos el estado fundamental rotacional podría ser cuantizado sobre las estructuras clásicas regulares estudiadas. En los capítulos 4 y 5 volveremos sobre este punto.

3.4.3. Principales órbitas periódicas

Para concluir nuestro estudio del movimiento regular en la región del espacio de fases correspondiente a la configuración lineal CN–K, se ha calculado la representación en el espacio de configuraciones (R, θ) de las OP más sencillas, correspondientes a algunas de las cadenas de islas estudiadas en la sección precedente. En la fig. 3.6 se muestran los resultados de estos cálculos, donde la notación para cada órbita periódica $[\omega_\theta:\omega_{Re}(i)]$ indica el orden de la resonancia, así como su carácter estable (inestable). Obsérvese que todas las OP, excepto las 1:3e, presentan puntos de retorno absolutos, es decir, donde todos los momentos se hacen simultáneamente cero. Las OP 1:3e poseen el mismo grafo, recorrido en un sentido o en el opuesto en cada caso, dando lugar a una cadena de seis islas (3 + 3) en la SSPC. De ahí el uso del símbolo “+” en la notación empleada en las gráficas correspondientes. Por otra parte, obsérvese también que todas la OP, excepto las 1:3i, son simétricas respecto de la líneas de simetría $\theta = \pi$ rad.

Las seis primeras OP mostradas en la fig. 3.6, que se corresponden con las resonancias estables e inestables 1:8, 1:6 y 1:4, presentan un patrón sencillo con un grafo en forma de zigzag, disminuyendo el número de zigzag hasta llegar a la resonancia 1:4. Sin embargo, para $E > 2900 \text{ cm}^{-1}$ el patrón se vuelve más complejo, mostrando un grafo resultante que es combinación de las trayectorias sencillas en forma de V y de I correspondientes a las resonancias 1:2e y 0:1i, respectivamente, que se muestran para $E = 4500 \text{ cm}^{-1}$. Este patrón complejo comienza en la resonancia 1:3e, desdoblándose los dos brazos en V de los extremos de la resonancia 1:4i. A continuación, se repite este mecanismo incrementándose los brazos en V y, posteriormente, desdoblándose los dos brazos en V de los extremos.

Con estos resultados, tenemos una visión más completa de la estructura y extensión de la zona de regularidad para la configuración lineal CN–K descrita previamente. Además, proporciona cierta información útil con respecto al posible origen del movimiento regular producido por las vibraciones moleculares que tiene lugar en la parte superior del punto de silla de la SEP. Por un lado, la amplitud de este movimiento regular se produce en un intervalo extremadamente estrecho para los valores angulares, $(0.9 < \theta < 1.1) \pi$ rad. En este intervalo, la función de energía potencial se puede suponer constante, y las equipotenciales que limitan el movimiento en R pueden suponerse líneas rectas y paralelas. Como resultado, la dinámica debería ser similar a la de una partícula rebotando en una caja,² que se sabe que son marginalmente estables (Lichtenberg y Lieberman, 1992). Sin embargo, esto es solo una parte de la explicación, ya que

²En inglés, *bouncing ball*.

Figura 3.6: Algunas órbitas periódicas de la configuración lineal CN–K que se corresponden con las principales resonancias mostradas en las superficies de sección de Poincaré compuestas representadas en las figs. 3.3 y 3.4. La notación para la órbita periódica incluida en cada gráfica $[\omega_\theta:\omega_{Re}(i)]$ indica el orden de resonancia, así como su carácter estable (inestable).

como vemos en las trayectorias de las OP de la fig. 3.6, hay un fuerte acoplamiento dinámico, haciendo que las órbitas se doblen fuertemente hacia atrás y hacia adelante en la coordenada angular θ cuando rebotan, respectivamente, en las curvas equipotenciales superior e inferior.

Capítulo 4

Dinámica vibracional cuántica

En este capítulo se estudia la dinámica vibracional cuántica desde el punto de vista de las manifestaciones cuánticas del caos. En la sec. 4.1 se detalla el modelo hamiltoniano cuántico empleado para el estudio del sistema molecular KCN. En la sec. 4.2 se obtienen las autoenergías y las funciones de onda de los autoestados en la representación de posiciones, analizando la estructura nodal que presentan. En la sec. 4.3 se analiza la distribución de ceros de la función de Husimi (estructura nodal en la representación de estados coherentes). Finalmente, en la sec. 4.4 se investiga la transición cuántica orden-caos, empleando el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, así como la estadística de niveles. Parte de los resultados presentados en este capítulo han sido publicados en [Párraga *et al.* \(2013\)](#).

4.1. Operador hamiltoniano del sistema

Para la resolución cuántica de un problema vibracional, la representación de posiciones resulta más adecuada que la de momentos. Por una parte, la interpretación de los resultados resulta más intuitiva y, por otra parte, la representación de momentos del operador de energía potencial presenta importantes dificultades técnicas. En cualquier caso, siempre es posible transformar los estados cuánticos obtenidos en la representación de posiciones a cualquier otra representación, como efectivamente se hará en este capítulo para obtener la representación de estados coherentes.

El operador hamiltoniano vibracional obtenido por [Tennyson y Sutcliffe \(1982\)](#) para estados no excitados rotacionalmente, que se corresponde con la representación de posiciones en

coordenadas de Jacobi (R, r, θ) de la función hamiltoniana de la ec. (3.1), viene dado por

$$H(R, r, \theta) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1 R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_2 r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{\mu_1 R^2} + \frac{1}{\mu_2 r^2} \right] \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + V(R, r, \theta), \quad (4.1)$$

donde, como en el caso clásico, $\mu_1 = m_K(m_C+m_N)/(m_K+m_C+m_N)$ y $\mu_2 = m_C m_N/(m_C+m_N)$ son las masas reducidas, siendo m_K , m_C y m_N las masas de los núcleos de potasio, carbono y nitrógeno, respectivamente. El elemento de volumen dv viene definido por

$$dv = R^2 r^2 \sin \theta \sin \chi \, dR \, dr \, d\theta \, d\phi \, d\chi \, d\zeta, \quad (4.2)$$

el cual se corresponde con un espacio hexadimensional, donde las coordenadas (ϕ, χ, ζ) son ángulos de Euler.

Por otra parte, considerando la aproximación a dos grados de libertad, como se vio en el caso clásico, asumiendo que la coordenada r se mantiene constante en su valor de equilibrio $r = r_{eq}$, la ec. (4.1) se transforma en

$$H(R, \theta) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1 R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{\mu_1 R^2} + \frac{1}{\mu_2 r_{eq}^2} \right] \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + V(R, r_{eq}, \theta), \quad (4.3)$$

siendo $V(R, r_{eq}, \theta)$ la función de energía potencial obtenida en el capítulo 2. El elemento de volumen dv viene dado en este caso por

$$dv = R^2 \sin \theta \, dR \, d\theta \, d\phi, \quad (4.4)$$

el cual, obsérvese que se corresponde con un espacio *tridimensional*. Los límites de integración para este elemento de volumen son $0 < R < \infty$, $0 < \theta < \pi$ y $0 < \phi < 2\pi$.

4.2. Autoestados del sistema

Las funciones propias y las autoenergías asociadas al operador hamiltoniano de la ec. (4.3) se obtuvieron utilizando el método de *representación de variable discreta - base gaussiana distribuida* (DVR-DGB, por sus siglas en inglés¹) propuesto por Bačić y Light (1986). Este método está diseñado específicamente para sistemas moleculares con movimientos vibracionales de gran amplitud, proporcionando con buena precisión estados altamente excitados empleando un

¹En inglés, *discrete variable representation - distributed Gaussian basis*.

Tabla 4.1: Autoenergías (en cm^{-1}) de los primeros 400 autoestados.

n	E_n	n	E_n	n	E_n	n	E_n	n	E_n
1	223	41	1589	81	2107	121	2516	161	2886
2	377	42	1615	82	2113	122	2532	162	2890
3	491	43	1625	83	2135	123	2537	163	2899
4	541	44	1630	84	2143	124	2551	164	2907
5	623	45	1654	85	2153	125	2562	165	2917
6	694	46	1668	86	2161	126	2572	166	2922
7	743	47	1684	87	2167	127	2582	167	2933
8	787	48	1693	88	2173	128	2589	168	2938
9	836	49	1707	89	2195	129	2592	169	2940
10	875	50	1714	90	2203	130	2603	170	2958
11	910	51	1739	91	2219	131	2614	171	2960
12	971	52	1745	92	2223	132	2623	172	2973
13	984	53	1755	93	2231	133	2634	173	2978
14	1030	54	1782	94	2255	134	2636	174	2983
15	1053	55	1796	95	2259	135	2644	175	2993
16	1076	56	1805	96	2271	136	2665	176	3005
17	1098	57	1817	97	2291	137	2668	177	3010
18	1123	58	1831	98	2295	138	2676	178	3021
19	1161	59	1854	99	2301	139	2682	179	3023
20	1167	60	1865	100	2313	140	2694	180	3033
21	1202	61	1872	101	2319	141	2698	181	3035
22	1220	62	1873	102	2325	142	2712	182	3045
23	1260	63	1883	103	2336	143	2715	183	3063
24	1278	64	1910	104	2347	144	2726	184	3075
25	1305	65	1918	105	2361	145	2726	185	3078
26	1318	66	1925	106	2366	146	2739	186	3090
27	1342	67	1948	107	2384	147	2756	187	3094
28	1368	68	1965	108	2395	148	2764	188	3109
29	1384	69	1969	109	2404	149	2774	189	3123
30	1396	70	1982	110	2406	150	2786	190	3134
31	1417	71	1992	111	2418	151	2796	191	3136
32	1437	72	2005	112	2431	152	2809	192	3139
33	1461	73	2008	113	2432	153	2812	193	3150
34	1487	74	2026	114	2446	154	2825	194	3160
35	1489	75	2031	115	2456	155	2828	195	3163
36	1512	76	2036	116	2468	156	2837	196	3168
37	1531	77	2063	117	2482	157	2846	197	3175
38	1550	78	2077	118	2489	158	2859	198	3182
39	1576	79	2084	119	2494	159	2869	199	3196
40	1587	80	2093	120	2509	160	2875	200	3200

Tabla 4.1: (Continuación)

n	E_n	n	E_n	n	E_n	n	E_n	n	E_n
201	3209	241	3512	281	3794	321	4070	361	4324
202	3219	242	3517	282	3799	322	4075	362	4333
203	3225	243	3522	283	3807	323	4080	363	4342
204	3230	244	3527	284	3820	324	4087	364	4349
205	3237	245	3537	285	3824	325	4094	365	4355
206	3244	246	3544	286	3829	326	4098	366	4356
207	3249	247	3549	287	3835	327	4104	367	4364
208	3253	248	3560	288	3841	328	4109	368	4369
209	3263	249	3564	289	3846	329	4116	369	4372
210	3273	250	3571	290	3852	330	4124	370	4381
211	3285	251	3579	291	3870	331	4126	371	4385
212	3295	252	3587	292	3876	332	4134	372	4391
213	3298	253	3598	293	3884	333	4147	373	4391
214	3304	254	3609	294	3887	334	4151	374	4411
215	3309	255	3615	295	3891	335	4160	375	4416
216	3328	256	3621	296	3901	336	4167	376	4425
217	3332	257	3624	297	3905	337	4171	377	4426
218	3341	258	3631	298	3913	338	4183	378	4429
219	3345	259	3641	299	3925	339	4185	379	4438
220	3352	260	3650	300	3927	340	4194	380	4447
221	3360	261	3659	301	3932	341	4196	381	4450
222	3371	262	3672	302	3941	342	4199	382	4462
223	3377	263	3675	303	3950	343	4209	383	4466
224	3381	264	3688	304	3954	344	4217	384	4469
225	3398	265	3690	305	3964	345	4224	385	4476
226	3404	266	3696	306	3970	346	4230	386	4480
227	3412	267	3702	307	3975	347	4238	387	4483
228	3419	268	3711	308	3981	348	4248	388	4488
229	3424	269	3714	309	3990	349	4255	389	4496
230	3436	270	3720	310	4000	350	4263	390	4504
231	3442	271	3730	311	4002	351	4271	391	4510
232	3454	272	3735	312	4012	352	4273	392	4523
233	3460	273	3747	313	4019	353	4278	393	4524
234	3467	274	3755	314	4020	354	4284	394	4532
235	3471	275	3757	315	4033	355	4291	395	4539
236	3481	276	3764	316	4043	356	4294	396	4545
237	3488	277	3772	317	4047	357	4300	397	4554
238	3490	278	3778	318	4050	358	4310	398	4558
239	3496	279	3782	319	4060	359	4313	399	4566
240	3507	280	3792	320	4065	360	4318	400	4569

Figura 4.1: Funciones de onda $\langle R\theta|n \rangle$ para los estados $n = 1-9$, localizados en el mínimo triangular. La escala de color representa la amplitud, con los colores más oscuros correspondiendo a los valores más altos y los tonos cálido-frío indicando signos opuestos. El camino de mínima energía y la equipotencial se representan en línea continua azul y negra, respectivamente.

número relativamente pequeño de funciones de base. En concreto, es posible obtener N estados $\langle R\theta|n \rangle$ ($n = 1, \dots, N$) convergidos en energía a 1 cm^{-1} (precisión espectroscópica) con una base de $3N$ funciones. En nuestro caso, empleando un conjunto de 894 funciones de base, se obtuvieron 400 funciones propias con sus respectivas autoenergías convergidas dentro del intervalo de 0.5 cm^{-1} , mejorando considerablemente la expectativa dada por Bačić y Light (1986). La convergencia de las autoenergías fue verificada empleando una base de 2417 funciones. Los valores de las autoenergías correspondientes a estos 400 estados se dan en la tabla 4.1. Además, una muestra representativa de los estados estacionarios $\langle R\theta|n \rangle$ calculados se representa en las figs. 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4.

En la fig. 4.1 se presentan los primeros 9 autoestados, todos ellos localizados en el mínimo triangular ($\theta \approx \pi/2 \text{ rad}$) de la superficie de energía potencial (SEP). Obsérvese como a partir del estado $n = 3$, cuya autoenergía es de tan solo 491 cm^{-1} , resulta difícil realizar una asignación

Figura 4.2: Igual que la fig. 4.1, para los estados $n = 40, 61, 85, 112, 142, 172$, localizados en el mínimo lineal.

Figura 4.3: Igual que la fig. 4.1, para los estados $n = 101, 130, 164, 200, 238, 277$, localizados en el punto de silla lineal.

Figura 4.4: Igual que la fig. 4.1, para los estados $n = 242, 267, 324, 337, 371, 383$, localizados sobre órbitas periódicas tipo bisagra (paneles superiores) y tipo rotor (paneles inferiores). Las órbitas periódicas se representan en línea continua roja.

de números cuánticos (n_R, n_θ) debido a la estructura nodal irregular que presentan las funciones de onda. Esto se estudiará con mas detalle en la sección 4.4.

En la fig. 4.2 se muestran diferentes estados propios localizados en el mínimo lineal ($\theta = 0$), donde se han seleccionado los autoestados con números cuánticos consecutivos $n_R = 0, 1, \dots, 9$. Obsérvese que todos los estados seleccionados están únicamente excitados en la coordenada R , ya que, debido a la poca profundidad del mínimo lineal, cualquier excitación en la coordenada θ conduce a la deslocalización del estado sobre todo el dominio de θ . [Henderson et al. \(1992\)](#) encontraron estados propios similares a estos, si bien la SEP de Wormer y Tennyson que usaron ([Wormer y Tennyson, 1981](#)) posee un punto de silla, en vez de un mínimo, en la configuración lineal K–CN.

En la fig. 4.3 se muestra una serie de estados propios localizados sobre el punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad), donde también se han representado estados con números cuánticos consecutivos $n_R = 4, 5, \dots, 9$. Al igual que en el caso del mínimo lineal, [Henderson et al. \(1992\)](#) encontraron estados similares, presentando la SEP de Wormer y Tennyson utilizada también un punto de silla en la configuración lineal CN–K.

Finalmente, en la fig. 4.4 se incluyen algunos estados propios que están localizados sobre órbitas periódicas (OP) estables, similares a los encontrados también por [Henderson et al. \(1992\)](#). En la parte superior de la figura se han representado algunos estados tipo *bisagra*, deno-

minados así por estar localizados sobre una OP cuya trayectoria oscila angularmente en torno a $\theta = \pi$ rad, mientras que en la parte inferior se incluye una muestra de estados tipo rotor, los cuales están localizados sobre una OP cuya trayectoria recorre los 2π rad de la coordenada angular. Obsérvese que, en este segundo caso, dado que la OP no es simétrica respecto al plano de simetría en $\theta = \pi$ rad, se trata realmente de dos OP cuyos grafos están relacionados por dicho plano de simetría.

4.3. Superficies de sección cuánticas

Con el objeto de definir una superficie de sección cuántica (SSC), es necesario seleccionar previamente una función de distribución en el espacio de fases. Entre las diversas funciones propuestas en la literatura (Lee, 1995), las más ampliamente usadas son la de Wigner (Wigner, 1932) y la de Husimi (Husimi, 1940). En nuestro caso hemos empleado la función de Husimi, la cual es siempre no negativa, se corresponde con la densidad de probabilidad en cierta base, como se describe a continuación, y además las distribuciones de sus ceros son relevantes en el estudio del caos cuántico (Leboeuf y Voros, 1990; Arranz *et al.*, 1996a, 1998b, 2005, 2013; Wisniacki *et al.*, 2011).

La función de Husimi $\mathcal{H}(z)$ de un estado $|\Psi\rangle$ que pertenece a un sistema con N grados de libertad, puede expresarse como la densidad de probabilidad en la representación de estados coherentes del oscilador armónico

$$\mathcal{H}(z) = \frac{1}{\pi^N} |\langle z | \Psi \rangle|^2, \quad (4.5)$$

donde $|z\rangle = |z_1\rangle \otimes \cdots \otimes |z_N\rangle$ son los estados coherentes, definidos como los autoestados del operador aniquilación $\hat{a}_k = 2^{-1/2}[\alpha_k \hat{X}_k + i\hat{P}_k/(\alpha_k \hbar)]$, cuyos autovalores vienen dados por $z_k = 2^{-1/2}[\alpha_k \bar{x}_k + i\bar{p}_k/(\alpha_k \hbar)]$, siendo $\bar{x}_k = \langle \Psi | \hat{X}_k | \Psi \rangle$ y $\bar{p}_k = \langle \Psi | \hat{P}_k | \Psi \rangle$ los correspondientes valores medios de posición y de momento, respectivamente. Los parámetros α_k vienen dados por $\alpha_k = \sqrt{m_k \omega_k / \hbar}$, como una función de la masa m_k y la frecuencia armónica ω_k del k -ésimo grado de libertad, y de la constante de Planck $\hbar$. Obsérvese que la posición y el momento aparecen en la parte real e imaginaria, respectivamente, del autovalor.

La representación de estados coherentes $\langle z | \Psi \rangle$ se puede obtener a partir de la representación de posiciones $\langle x | \Psi \rangle$ mediante el cambio de base

$$\langle z | \Psi \rangle = \int d^N x \langle z | x \rangle \langle x | \Psi \rangle, \quad (4.6)$$

donde $\langle z | x \rangle = \langle z_1 | x_1 \rangle \cdots \langle z_n | x_n \rangle$ es el estado coherente del oscilador armónico con

$$\langle x_k | z_k \rangle = \left(\frac{\alpha_k}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} [|z_k|^2 - z_k^2] \right) \exp \left(-\frac{1}{2} [\alpha_k x_k - \sqrt{2} z_k]^2 \right). \quad (4.7)$$

La representación de estados coherentes para los estados propios del KCN se ha obtenido a partir de las autofunciones DVR-DGB $\langle R | \theta | n \rangle$ previamente calculadas y utilizando el cambio

de base de la ec. (4.6), expresando las coordenadas cartesianas en términos de las coordenadas de Jacobi,

$$x_1 = R \sin \theta \cos \phi, \quad (4.8a)$$

$$x_2 = R \sin \theta \sin \phi, \quad (4.8b)$$

$$x_3 = R \cos \theta, \quad (4.8c)$$

y empleando el elemento de volumen indicado en la ec. (4.4). Seguidamente, a través de la ec. (4.5), se ha construido la función de Husimi

$$\mathcal{H}(\bar{R}, \bar{\theta}, \bar{\phi}, \bar{P}_R, \bar{P}_\theta, \bar{P}_\phi) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} |\langle \bar{R} \bar{\phi} \bar{\theta} \bar{P}_R \bar{P}_\theta \bar{P}_\phi | n \rangle|, \quad (4.9)$$

tomando las variables de posición y de momento de las partes real e imaginaria en lugar de usar las variables complejas, así como expresando las posiciones medias cartesianas en términos de coordenadas de Jacobi, conforme a las ecs. (4.8), y los momentos medios cartesianos en términos de los correspondientes momentos conjugados

$$\bar{p}_1 = \bar{P}_R \sin \bar{\theta} \cos \bar{\phi} + \bar{P}_\theta \frac{\cos \bar{\theta} \cos \bar{\phi}}{\bar{R}} - \bar{P}_\phi \frac{\sin \bar{\phi}}{\bar{R} \sin \bar{\theta}}, \quad (4.10a)$$

$$\bar{p}_2 = \bar{P}_R \sin \bar{\theta} \sin \bar{\phi} + \bar{P}_\theta \frac{\cos \bar{\theta} \sin \bar{\phi}}{\bar{R}} + \bar{P}_\phi \frac{\cos \bar{\phi}}{\bar{R} \sin \bar{\theta}}, \quad (4.10b)$$

$$\bar{p}_3 = \bar{P}_R \cos \bar{\theta} - \bar{P}_\theta \frac{\sin \bar{\theta}}{\bar{R}}. \quad (4.10c)$$

Obsérvese que, debido al uso de las posiciones y momentos en vez de las variables complejas, el factor de normalización π^{-N} en la ec. (4.5) debe ser reemplazado por $(2\pi\hbar)^{-N}$ en la ec. (4.9).

Con el fin de obtener una representación gráfica adecuada comparable con los cálculos clásicos, se ha definido la SSC basada en la función de Husimi de la ec. (4.9) anulando la posición y momento conjugado de la coordenada ignorable ϕ , y realizando la misma transformación que en el caso clásico [ecs. (3.4)], con la superficie de sección definida sobre el camino de mínima energía (CME)

$$\mathcal{H}_n^s(\bar{\vartheta}, \bar{P}_\vartheta) = \mathcal{H}(\bar{\rho} = 0, \bar{\vartheta}, \bar{\phi} = 0, \bar{P}_\rho = P_\rho^-(\bar{\rho}, \bar{\vartheta}, \bar{P}_\vartheta; E_n), \bar{P}_\vartheta, \bar{P}_\phi = 0), \quad (4.11)$$

donde $P_\rho^-(\bar{\rho}, \bar{\vartheta}, \bar{P}_\vartheta; E_n)$ es el momento clásico correspondiente definido en la ec. (3.8).

Además, se han calculado los ceros de las SSC de los primeros estados estacionarios ($n = 1-9$), los cuales pueden resultar relevantes respecto al establecimiento del comportamiento caótico, mientras que para los estados altamente excitados la representación gráfica de las SSC ya muestra el aspecto global de su distribución de ceros, de modo que los ceros no han sido explícitamente calculados. La técnica empleada para el cálculo de ceros fue la desarrollada por [Arranz et al. \(1998a\)](#), basada en las propiedades del índice de una curva.

Figura 4.5: Superficies de sección cuánticas $\mathcal{H}_n^s(\bar{\vartheta}, \bar{P}_\vartheta)$, para los estados $n = 1-9$, localizados en el mínimo triangular. Los ceros calculados de esta función se han marcado con círculos.

La distribución de ceros de la función de Husimi (Leboeuf y Voros, 1990), y en su caso la de la correspondiente SSC (Cibils *et al.*, 1992), se ha mostrado como una herramienta útil en el estudio del caos cuántico, incluyendo su aplicación a sistemas moleculares (Arranz *et al.*, 1996a, 1998b, 2005, 2013). Como mostraron Leboeuf y Voros (1990), la distribución de ceros de un estado regular es monodimensional, mientras que en el caso de un estado caótico ésta es bidimensional, dispersándose los ceros por el espacio de fases accesible.

En las figs 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se representan la SSC $\mathcal{H}_n^s(\bar{\vartheta}, \bar{P}_\vartheta)$, basadas en la función de Husimi, de los autoestados cuyas funciones de onda $\langle R\theta|n\rangle$ fueron previamente mostradas en las figs. 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4.

En la fig. 4.5 se presentan los 9 primeros autoestados localizados en el mínimo triangular ($\theta \approx \pi/2$ rad) de la SEP. Obsérvese que, en paralelo con la dificultad en la asignación de números cuánticos en la representación de posiciones, al aumentar la energía la distribución de ceros se dispersa (distribución bidimensional), en correspondencia con la estructura nodal

Figura 4.6: Igual que la fig. 4.5, para los estados $n = 40, 61, 85, 112, 142, 172$, localizados en el mínimo lineal.

Figura 4.7: Igual que la fig. 4.5, para los estados $n = 101, 130, 164, 200, 238, 277$, localizados en el punto de silla lineal.

Figura 4.8: Igual que la fig. 4.5, para los estados $n = 242, 267, 324, 337, 371, 383$, localizados sobre órbitas periódicas tipo bisagra (paneles superiores) y tipo rotor (paneles inferiores). Los puntos periódicos correspondientes se han marcado con círculos.

irregular que muestran estos estados en la representación de posiciones.

En las figs. 4.6 y 4.7 se representan estados localizados en el mínimo lineal ($\theta = 0$) y en el punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad), respectivamente. En las funciones de onda correspondientes (figs. 4.2 y 4.3) se mostró que estos estados están excitados únicamente en la coordenada R . Como consecuencia, las SSC realizadas a lo largo del CME no poseen ceros en las regiones en torno a $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ rad, donde los estados están localizados. Sin embargo, evidenciando la alta sensibilidad de la función de Husimi para mostrar la estructura en las regiones de baja amplitud, las SSC referidas presentan una rica estructura de máximos y mínimos (ceros) en todo el espacio de fases accesible.

Finalmente, en la fig. 4.8 se muestran estados localizados sobre OP. Obsérvese como, en este caso, los máximos están principalmente localizados sobre los correspondientes puntos periódicos donde la OP se interseca con el CME, si bien esta correspondencia es imperfecta. Así, en el caso de los estados localizados sobre OP tipo bisagra, se pueden observar algunos máximos que no tienen correspondencia con los puntos periódicos. Efectivamente, como ya se mostraba en la representación de posiciones (fig. 4.4), aunque la mayor parte de la amplitud de las funciones de onda se localiza sobre la OP tipo bisagra, también existe cierta parte que se localiza en regiones ajenas a dicha OP. En el siguiente capítulo se clarificará este punto, mediante el estudio de las estructuras regulares que emergen en el *diagrama de correlación*. Por otra parte, en el caso de los estados localizados sobre OP tipo rotor, la correspondencia es aún peor. Como

ya se podía observar en las funciones de onda de la fig. 4.4, estos estados están *parcialmente* localizados sobre la OP tipo rotor representada, si bien claramente existe una contribución no despreciable de otros estados, lo que da lugar a los resultados mostrados en la muy imperfecta correspondencia mostrada en las SSC de la fig. 4.8.

4.4. Transición orden-caos

4.4.1. Estructura nodal

La estructura nodal de las autofunciones, es decir, la región donde la función de onda en la representación de posiciones se anula, permite clasificar los estados cuánticos en regulares o irregulares (Stratt *et al.*, 1979; de Leon *et al.*, 1984). Así, aquellos que presentan una estructura nodal en forma de mallado regular, permitiendo una clara asignación de números cuánticos, se clasifican como regulares, mientras que aquellos estados en los que no es posible hacer esta asignación se consideran irregulares, y por lo tanto caóticos. Por otra parte, como se indicó en la sección precedente, la distribución de ceros de la función de Husimi, esto es, la estructura nodal en la representación de estados coherentes, también permite caracterizar el comportamiento regular o caótico de los estados propios de forma paralela a como lo hace el patrón nodal para la función de onda. (Leboeuf y Voros, 1990; Cibils *et al.*, 1992). En este caso, como se ha indicado previamente, una distribución de ceros monodimensional se corresponde con un estado regular, siendo el número de ceros igual al número cuántico asociado, mientras que una distribución bidimensional indicaría la pérdida de dicha regularidad. Además, en sistemas moleculares con la SSC realizada a lo largo del CME, como es nuestro caso, se ha mostrado que en el caso de los estados regulares los ceros aparecen alineados en $\bar{P}_\vartheta \approx 0$, estando la transición cuántica al caos marcada por el desplazamiento de alguno de estos ceros hacia posiciones correspondientes a puntos periódicos de ciertas OP (Arranz *et al.*, 1996a, 1998b, 2004, 2005, 2010b, 2013). En definitiva, la distribución de ceros de la función de Husimi se ha mostrado como una herramienta complementaria a la estructura nodal en la representación de posiciones.

Al examinar los patrones nodales de las funciones de onda de los primeros estados excitados (figs. 4.1 y 4.5), correspondientes a estados localizados en el mínimo triangular, se puede concluir que, salvo el primer estado excitado $n = 2$, se trata de estados no regulares. Así, desde el punto de vista de la representación de posiciones (fig. 4.1), no es posible encontrar líneas nodales paralelas y/o perpendiculares al CME, mientras que analizando el patrón nodal en la representación de estados coherentes (fig. 4.5), se observa como los ceros se alejan del valor $\bar{P}_\vartheta \approx 0$, dando lugar a una distribución bidimensional.

Por otra parte, para los estados localizados tanto en el mínimo léneal como en el punto de silla léneal, que se corresponden con estados excitados principalmente en la coordenada más armónica R , aún siendo posible asignar números cuánticos n_R (figs. 4.2 y 4.3), indicando

aparentemente estados regulares, el análisis de la distribución de ceros de la función de Husimi (figs. 4.6 y 4.7) muestra la existencia de una estructura nodal compleja e irregular, situada en las zonas de baja amplitud de las funciones de onda.

En resumen, el análisis de la estructura nodal de los estados estacionarios del sistema K-CN revela un comportamiento irregular, excepto en el caso del estado fundamental $n = 1$ y en el del primer estado excitado $n = 2$, mostrando una transición cuántica al caos a partir de los siguientes estados $n = 3$ y $n = 4$. Obsérvese que, como se mostró en la sec. 3.3, el punto fijo elíptico principal que se observa en la dinámica clásica se bifurca a muy baja energía, lo que lleva a la aparición de cadenas de islas y bandas de estocasticidad. Así, para el valor de la autoenergía del estado fundamental, el espacio de fases clásico ya es mixto, conteniendo grandes regiones de caos. En consecuencia, los estados propios no se cuantizan sobre toros situados alrededor del punto fijo elíptico principal, sino que lo hacen sobre las cadenas de islas procedentes de las bifurcaciones, lo que da lugar al patrón nodal irregular observado.

4.4.2. Diagrama de correlación

La correlación entre las autoenergías E_n de los estados cuánticos estacionarios obtenidos para diferentes valores de la constante de Planck $\hbar$, representada mediante el correspondiente diagrama de correlación E_n versus $\hbar$, ha sido ampliamente estudiada en la bibliografía (Arranz *et al.*, 1997, 1998b, 2010b; Losada *et al.*, 1999), mostrando la utilidad que tiene usar esta representación en la comprensión de las manifestaciones cuánticas del caos, así como de la correspondencia entre las formulaciones clásica y cuántica de la mecánica. Analizando este diagrama es posible entender como interaccionan unos estados con otros, ya sea a través de una mezcla permanente, o bien mediante cruces accidentales, con o sin intercambio total de carácter. Es posible observar la evolución de los autoestados al disminuir $\hbar$ (o E_n), permitiendo así que autoestados que inicialmente no se cuantizan sobre toros, las estructuras regulares clásicas, lo hagan, revelando su naturaleza regular. Se ha descrito así la existencia de una frontera orden-caos en el diagrama de correlación E_n versus $\hbar$, formada por la mezcla de estados regulares que da lugar a cicatrices cuánticas, separando el diagrama en una región de orden (estados regulares con cruces accidentales) y una región de caos mixto (estados regulares e irregulares, cicatrices, y mezclas permanentes). Por otra parte, obsérvese que en el cálculo de autovalores del operador hamiltoniano [ec. (4.1)] la constante de Planck aparece únicamente en el factor $\hbar^2/2\mu_i$, de manera que la variación de $\hbar$ es equivalente a la variación inversa de las masas reducidas.

Para construir el diagrama es necesario calcular las autoenergías para diferentes valores de $\hbar$, de forma similar a como se hizo para $\hbar = 1$ u.a. En este caso se utilizó el método DVR-DGB con una base de en torno a 800 funciones, obteniéndose 300 estados $\langle R\theta|n\rangle$ ($n = 1, \dots, 300$), convergidos en energía a 1 cm^{-1} , para cada valor de $\hbar$ en el conjunto $\hbar = \{0.10, 0.11, \dots, 3.00\}$ u.a. Debido a cuestiones numéricas, no es posible obtener resultados para los valores $\hbar < 0.10$ a.u.

Figura 4.9: Diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck. Para obtener una representación gráfica más clara, la energía se ha dividido por la constante de Planck.

En la fig. 4.9 se muestra el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck para el sistema molecular K–CN. Obsérvese que, para obtener una representación gráfica más clara, los valores de las autoenergías se han dividido por la constante de Planck, separándose así las líneas de cada autoenergía en la región de valores bajos de $\hbar$, donde de otra manera serían indistinguibles. Se puede observar, en la región representada en el diagrama, la existencia generalizada de repulsión entre niveles de energía, producida por mezclas permanentes de autoestados. Como se asume en la conjetura de Bohigas-Giannoni-Schmit (Bohigas *et al.*, 1984) en el marco de la teoría de matrices aleatorias (Mehta, 2004), la repulsión de niveles se corresponde con el régimen caótico. A diferencia de los resultados previamente encontrados en sistemas moleculares (Arranz *et al.*, 1998b, 2010b), en este caso no se observa claramente ninguna zona de orden en el diagrama, así como tampoco se observa la correspondiente frontera de cicatrices.

Para realizar un análisis cuantitativo del comportamiento esencialmente caótico que presenta el diagrama, se ha realizado la correspondiente estadística de niveles, ajustando el resultado a una distribución de Brody para los diferentes valores de $\hbar$. La distribución de Brody (Brody *et al.*, 1981) consiste en un ajuste, mediante un parámetro $\beta \in [0, 1]$, entre las dos distribuciones extremas: la distribución de Poisson ($\beta = 0$), donde no existe repulsión de niveles y se corresponde con un sistema integrable, y la distribución de Wigner ($\beta = 1$), donde se produce repulsión de niveles y se corresponde con un sistema caótico. De forma estándar, estas distribuciones se representan en función del espaciado de niveles adimensional, es decir, en unidades del espaciado promedio.

Figura 4.10: Parámetro de Brody β de la estadística de niveles para diferentes valores de $\hbar$ (a), y probabilidad acumulada W en función del espaciado adimensional $\tilde{s}$, correspondiente a los valores $\hbar = 0.1$ u.a. (b) y $\hbar = 0.5$ u.a. (c). Las curvas de probabilidad acumulada de las distribuciones de Poisson ($\beta = 0$) y Wigner ($\beta = 1$) se han representado en color azul y en color rojo, respectivamente.

En la fig. 4.10 (a) se muestra el parámetro de Brody obtenido para diferentes valores de $\hbar$. Si bien el número de niveles (300 autoenergías) resulta insuficiente para obtener una buena estadística, los resultados se pueden considerar como una estimación, de ahí que el parámetro de Brody aparezca como una banda, en vez de una línea clara, al variar la constante de Planck. En cualquier caso, se observa claramente un comportamiento cercano a la distribución de Wigner ($\beta = 1$), que se corresponde con el régimen caótico, en el rango de $\hbar$ calculado. Obsérvese, sin embargo, la tendencia del parámetro de Brody a disminuir conforme la constante de Planck tiende a cero. En particular, en la fig. 4.10 (b), correspondiente al menor valor calculado $\hbar = 0.1$ u.a., se puede observar como la probabilidad acumulada calculada W se separa ligeramente de la curva de Wigner, acercándose hacia la curva de Poisson. Por su parte, en la fig. 4.10 (c), que corresponde a un valor intermedio característico $\hbar = 0.5$ u.a., podemos observar una probabilidad acumulada que se distribuye esencialmente sobre la curva de Wigner. En resumen, el análisis de la estadística de niveles avala la afirmación previa sobre el carácter caótico generalizado del diagrama de correlación, si bien también parece sugerir la existencia de una región regular para valores de $\hbar$ extremadamente pequeños ($\hbar < 0.1$ u.a.), donde no se han podido calcular las autoenergías.

Finalmente, como se indicó en la sec. 3.3, la transición clásica orden-caos en el sistema molecular K-CN conduce a un espacio de fases mixto, donde coexisten regiones caóticas y regulares. En el siguiente capítulo se estudiará detalladamente la correspondencia entre la estructura del espacio de fases clásico y el diagrama de correlación cuántico, donde, si bien existe un carácter caótico generalizado (repulsión de niveles), también existen ciertas estructuras emergentes regulares que, como veremos, se corresponden con las islas de regularidad clásicas. A este respecto, obsérvense en la fig. 4.9 las curvas hiperbólicas con pendiente negativa que emergen en la parte inferior izquierda del diagrama, así como en las curvas casi rectas con

pendiente positiva que emergen en la parte superior derecha. También se investigará la cuestión sobre dónde está la región regular y la frontera de cicatrices en el diagrama de correlación del sistema molecular K–CN.

Capítulo 5

Correspondencia clásico cuántica

En este capítulo se estudia la correspondencia entre los resultados clásicos y cuánticos previamente obtenidos, obteniéndose una correspondencia entre las diferentes estructuras regulares y caóticas que aparecen en el espacio de fases clásico y las estructuras observadas en el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck. En la sec. 5.1 se definen los conceptos de estado diabático y estado adiabático, los cuales serán básicos para el análisis del diagrama de correlación. En la sec. 5.2 se estudian en detalle los estados diabáticos emergentes en el diagrama de correlación, mostrando la correspondencia de éstos con las islas de regularidad que emergen del mar de caos clásico. Finalmente, en la sec. 5.3 se estudia la existencia en el diagrama de correlación de la denominada en la literatura frontera de cicatrices, la cual separaría la regiones de orden y caos cuántico. Los resultados presentados en este capítulo han sido publicados en [Párraga *et al.* \(2017, 20xx\)](#).

5.1. Cruces evitados

En el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, presentado en el capítulo precedente, es aplicable la denominada *regla de no cruzamiento* de von Neumann y Wigner ([von Neumann y Wigner, 1929](#)). En efecto, el cruce de dos autoestados implica que en el punto de cruce ambos poseen la misma autoenergía, para lo cual es necesario que se satisfagan, simultáneamente, dos condiciones.¹ De modo que, en general, se necesita variar dos parámetros independientes para que se produzca el cruce de estados, si bien, como se demuestra en la teoría de grupos ([Falicov, 1966](#)), cuando los estados involucrados poseen diferente simetría (en rigor, cuando pertenecen a diferentes representaciones irreducibles del grupo de simetría del sistema) los elementos extradiagonales de la matriz hamiltoniana se anulan, dando lugar a una única condición que se satisface variando un único parámetro. En el caso del diagrama de correlación

¹En el caso general, donde los autoestados son *complejos* en vez de reales, y la matriz hamiltoniana *hermítica* en vez de simétrica, el número de condiciones simultáneas es de tres.

E_n versus $\hbar$, todos los estados poseen la misma simetría y tenemos un único parámetro (la constante de Planck), de manera que todos los cruces serán cruces evitados.

En este contexto, los estados que cumplen la regla de no cruzamiento se denominan *adiabáticos*, produciéndose en cada cruce evitado una resonancia cuántica o resonancia de Fermi (Fermi, 1931), manifestación cuántica de la correspondiente resonancia clásica, que da lugar a la mezcla de los estados involucrados. Alternativamente, frente a la representación adiabática, es posible definir una representación *diabática*, en la cual los estados no se mezclan. En esta representación el carácter de los estados implicados se mantiene, produciéndose un cruce verdadero, si bien, en este caso, entre los valores medios de sus energías más que entre sus autoenergías, ya que los estados diabáticos dejan de ser autoestados del hamiltoniano.

La interacción o mezcla entre dos estados $|m\rangle$ y $|n\rangle$ viene dada por el acoplamiento $\langle m | (\partial/\partial\hbar) | n \rangle$, el cual es función del parámetro variable, en este caso la constante de Planck. Así, los estados adiabáticos cumplen $\langle m | (\partial/\partial\hbar) | n \rangle \neq 0$ y $\langle m | \hat{H} | n \rangle = E_n \delta_{mn}$, mientras que para los estados diabáticos $\langle \chi_i | (\partial/\partial\hbar) | \chi_j \rangle = 0$ y $\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle \neq 0$, siendo $\hat{H}$ el correspondiente operador hamiltoniano. Los estados diabáticos $|\chi_i\rangle$ y adiabáticos $|m\rangle$ involucrados en una resonancia cuántica se relacionan por medio de una transformación ortogonal²

$$\begin{pmatrix} |\chi_i\rangle \\ |\chi_j\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \xi & \sin \xi \\ -\sin \xi & \cos \xi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} |m\rangle \\ |n\rangle \end{pmatrix}, \quad (5.1)$$

tal que, aplicando la condición diabática $\langle \chi_i | (\partial/\partial\hbar) | \chi_j \rangle = 0$, el ángulo de mezcla $\xi \in [0, \pi/2]$ vendrá dado por la ecuación diferencial

$$\frac{d\xi}{d\hbar} = \langle m | \frac{\partial}{\partial\hbar} | n \rangle. \quad (5.2)$$

Luego el ángulo de mezcla ξ será función de $\hbar$, correspondiéndose con el área bajo la curva del acoplamiento $\langle m | (\partial/\partial\hbar) | n \rangle$ como función de $\hbar$. Obsérvese que, cuando el área total bajo el acoplamiento es de $\pi/2$, se produce un intercambio total entre los estados, de modo que, conforme nos alejamos del cruce, los estados diabático y adiabático tienden al mismo valor. Sin embargo, cuando dicha área es menor que $\pi/2$, el intercambio es parcial, dando lugar a una mezcla permanente de los estados iniciales.

Por otra parte, los valores del acoplamiento en función de $\hbar$, el cual determina la mezcla entre los estados estacionarios, se puede obtener aplicando la forma extradiagonal del teorema de Hellmann-Feynman (Born y Fock, 1928; Fernández y Castro, 1987), que en nuestro caso lleva a

$$\langle m | \frac{\partial}{\partial\hbar} | n \rangle = \frac{1}{E_n - E_m} \langle m | \frac{\partial \hat{H}}{\partial\hbar} | n \rangle \quad (5.3)$$

²En el caso general, considerando autoestados *complejos* en vez de reales, la transformación adecuada será *unitaria* en vez de ortogonal. En este caso general, la transformación ortogonal puede no dar lugar a los resultados esperados (Oregi y Arranz, 2014).

para la ecuación de valores propios $\hat{H}|m\rangle = E_m|m\rangle$, donde $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano correspondiente [en nuestro caso, el operador dado en la ec. (4.1)]. Para el cálculo de los elementos $\langle m|(\partial\hat{H}/\partial\hbar)|n\rangle$ en términos de las expansiones en serie dadas por el método DVR-DGB se emplearon las expresiones obtenidas por [Arranz et al. \(1997\)](#).

5.2. Estados diabáticos emergentes

Como se mostró en el capítulo precedente, el diagrama de correlación E_n versus $\hbar$ presenta un carácter caótico generalizado, en consonancia con el carácter caótico generalizado del espacio de fases clásico estudiado en la sección 3.3. Sin embargo, como puede apreciarse en la fig. 5.1 (izquierda), donde representamos de nuevo el diagrama de correlación elongado verticalmente, del mar de repulsión de niveles (caos cuántico) emergen diversas series de curvas formadas por cruces evitados consecutivos. Obsérvese la existencia de curvas bien marcadas, formadas por cruces evitados muy estrechos, y curvas más difusas, formadas por cruces evitados anchos, indicando en cualquier caso la existencia de ciertos estados diabáticos característicos. Como mostraremos, estos estados diabáticos que emergen del mar de caos se corresponden con las islas (toros invariantes) que emergen del mar de caos en el espacio de fases clásico. En particular, nos centraremos en las curvas hiperbólicas con pendiente negativa que emergen en la parte inferior izquierda del diagrama, así como en las curvas casi rectas con pendiente positiva que emergen en la parte superior derecha. Para estudiar el comportamiento de estos estados diabáticos emergentes, se han considerado dos modelos muy simples, a saber, el modelo de oscilador armónico, definido por una función de energía potencial cuadrática, y el modelo de rotor impedido, definido por una función de energía potencial sinusoidal.

Para el movimiento de estiramiento, asociado principalmente a la coordenada R , se aplicará el modelo de oscilador armónico en todos los casos. En este modelo, las autoenergías E_m están dadas por $E_m = V_{\min} + \hbar\omega(m + 1/2)$, donde $V_{\min}$ es el mínimo de la función de energía potencial, siendo $\hbar, \omega$ y m , la constante de Planck, la frecuencia del oscilador y el número cuántico, respectivamente.

Para el movimiento de flexión, asociado esencialmente a la coordenada θ , se aplicará el modelo de rotor impedido ([Barker y Shovlin, 2004](#)). En este modelo, para baja energía, por debajo de la barrera energética $V_{\max}$, las autoenergías vienen dadas aproximadamente mediante la expresión del oscilador armónico. Así, a baja energía, consideraremos el modelo de oscilador armónico (OA)

$$E_{n_1 n_2}^{\text{OA}}(\hbar) = E_0^{\text{OA}} + \hbar \left[\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (5.4)$$

donde E_0^{OA} es el mínimo de la función de energía potencial, y los subíndices 1 y 2 se refieren a los movimientos de estiramiento y flexión, respectivamente.

Figura 5.1: (Izquierda) Diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, donde con propósitos de claridad gráfica se han dividido las autoenergías por la constante de Planck. (Derecha) Curvas resultantes de los modelos de oscilador armónico [ec. (5.4)] y de rotor impedido [ec. (5.5)] aplicados para describir algunos de los estados regulares que emergen en el diagrama de correlación. Las curvas azules, corresponden a estados en el entorno del punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad), mientras que las curvas rojas corresponden a estados en el entorno del mínimo lineal ($\theta = 0$). Todas las curvas han sido etiquetadas con los números cuánticos correspondientes (n_1, n_2) .

Tabla 5.1: Parámetros empleados en los modelos de oscilador armónico (OA) y rotor impedido (RI) [ecs. (5.4) y (5.5), respectivamente], correspondientes a la modelización representada en la fig. 5.1 (derecha) de los estados diabáticos en el entorno del punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad) y del mínimo lineal ($\theta = 0$) que emergen en el diagrama de correlación.

	$E_0^{\text{OA/RI}}$	ω_1	ω_2	B
Modelo	(cm^{-1})	($\text{cm}^{-1}/\text{u.a.}$)	($\text{cm}^{-1}/\text{u.a.}$)	($\text{cm}^{-1}/\text{u.a.}^2$)
OA silla	940	305	37	—
OA mín.	1376	275	80	—
RI silla	2400	305	—	0.73
RI mín.	2900	275	—	0.55

Por otra parte, para valores muy por encima de la barrera energética $V_{\text{máx}}$, las autoenergías se obtienen en primera aproximación por la expresión del rotor libre, pero desplazado una cantidad igual a la mitad de la barrera energética (Barker y Shovlin, 2004), esto es $E_m = V_{\text{máx}}/2 + \hbar^2 B m^2$, siendo B una constante rotacional modificada que no depende de $\hbar$, donde se ha extraído el factor de la constante de Planck para hacerlo explícito dentro de la expresión. De modo que, en este caso, consideraremos el modelo de rotor impedido (RI)

$$E_{n_1 n_2}^{\text{RI}}(\hbar) = E_0^{\text{RI}} + \hbar \omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar^2 B n_2^2, \quad (5.5)$$

donde el término cuadrático corresponde al movimiento de flexión, el término lineal al movimiento de estiramiento, y el término independiente E_0^{OA} recoge la energía mínima posible asociada al estiramiento junto con la mitad de la energía correspondiente a la barrera energética de flexión.

Se ha aplicado el modelo OA de la ec. (5.4) al punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad) y al mínimo lineal ($\theta = 0$) de la función de energía potencial del sistema molecular K–CN, obteniendo las curvas correspondientes representadas en la fig. 5.1 (derecha). Obsérvese que, en la representación $E/\hbar$ versus $\hbar$, la expresión dada en la ec. (5.4) conduce a curvas hiperbólicas debido al término independiente E_0^{OA} . Los parámetros utilizados en ambos casos se muestran en la tabla 5.1, correspondiéndose con la energía potencial y las frecuencias de los modos normales en cada punto característico del modelo desarrollado en el capítulo 2 (véanse las tablas 2.3 y 2.4). Obsérvese que, en el caso del punto de silla lineal, se ha tomado el módulo real de la frecuencia $|i\omega_2|$ en lugar de la frecuencia imaginaria original $i\omega_2$. Comparando las curvas del modelo OA en el panel derecho de la fig. 5.1 con el diagrama de correlación representado en el panel izquierdo, se puede observar que los estados diabáticos que emergen como curvas hiperbólicas difusas en dicho panel izquierdo coinciden con los estados armónicos sobre el punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad), y los estados diabáticos que emergen como curvas hiperbólicas bien marcadas coinciden con los estados armónicos sobre el mínimo lineal ($\theta = 0$).

Con el fin de verificar la correspondencia establecida en el modelo OA, hemos seleccionado

un conjunto de estados propios correspondientes a estados diabáticos sobre las curvas hiperbólicas difusas, así como un conjunto de estados propios correspondientes a estados diabáticos sobre las curvas hiperbólicas bien marcadas. Los parámetros que identifican ambos conjuntos de estados propios se indican en la tabla 5.2. Como se puede observar en las figs. 5.2, 5.3 y 5.4, donde hemos representado la función de onda $\langle R|\theta|n\rangle_{\hbar}$ correspondiente a ambos conjuntos de estados propios, claramente, los autoestados seleccionados corresponden en primera aproximación a los estados de oscilador armónico indicados, con la asignación de números cuánticos obtenida del patrón nodal de las funciones de onda.

Cabe señalar la relación entre el carácter marcado/difuso que presentan las curvas diabáticas en el diagrama de correlación y el carácter estable/inestable de los estados diabáticos correspondientes. Obsérvese que la excitación en la coordenada de estiramiento R es más estable en el sentido de que la energía potencial en esta dirección es más armónica, mientras que la excitación en la coordenada de flexión θ es más inestable debido a que en la correspondiente dirección la energía potencial es más anarmónica e incluso repulsiva. Así, encontramos que los estados localizados sobre el mínimo lineal ($\theta = 0$), que presentan solamente excitaciones en la coordenada R $[(0, 0), (1, 0), \dots, (5, 0)]$, generan en el diagrama curvas diabáticas bien marcadas. Sin embargo, aquellos estados diabáticos que presentan también excitaciones en la coordenada θ $[(0, 2), (1, 2), \dots, (5, 2)]$, conducen a curvas ligeramente difusas. Por último, aquellos estados localizados sobre el punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad), inestable por su propia naturaleza, generan en el diagrama curvas muy difusas. Nótese que, como parece razonable en este ultimo caso, el sistema no soporta excitaciones en la coordenada θ . En el marco de la correspondencia entre mecánica clásica y mecánica cuántica, todos estos estados regulares, incluidos aquellos localizados sobre el punto de silla, se asociarían a la cuantización sobre los correspondientes toros invariantes descritos en la sección 3.3.

Por otro lado, hemos aplicado el modelo RI de la ec. (5.5) a los estados diabáticos que emergen en la parte superior derecha del diagrama de correlación. Obsérvese que, en este caso, los parámetros del modelo, con excepción de ω_1 , no pueden obtenerse directamente de las propiedades del sistema, de modo que los parámetros utilizados indicados en la tabla 5.1 se obtuvieron mediante ajuste a las correspondientes curvas diabáticas emergentes del diagrama de correlación. En efecto, la constante rotacional B en la ec. (5.5) estaría dada por el coeficiente del momento angular de la función hamiltoniana [ec. (3.2)], concretamente $B = (1/\mu_1 R^2 + 1/\mu_2 r_{eq}^2)/2$. Sin embargo, no es posible calcular el parámetro B en este caso, ya que el momento de inercia $(1/\mu_1 R^2 + 1/\mu_2 r_{eq}^2)^{-1}$ no es constante, presentando una dependencia con la coordenada R . Algunas curvas obtenidas de este modelo se han representado en la parte superior de la fig. 5.1 (derecha). Obsérvese que en la representación $E/\hbar$ versus $\hbar$, la expresión del modelo RI de la ec. (5.5) genera curvas de funciones racionales, con un comportamiento hiperbólico para valores de $\hbar$ bajos (una asíntota vertical en $\hbar = 0$, debida al término independiente) y con comportamiento rectilíneo para valores altos (una asíntota oblicua en $E/\hbar = \omega_1/2 + \hbar B n_2^2$, debida al término cuadrático). Comparando las curvas del modelo

Figura 5.2: Autoestados $\langle R\theta | n \rangle_{\hbar}$ especificados en la tabla 5.2, correspondientes a la aproximación de oscilador armónico, localizados sobre el punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad). La escala de color representa la amplitud, con los colores más oscuros correspondiendo a los valores más altos y los tonos cálido-frío indicando signos opuestos. El camino de mínima energía y la equipotencial se representan en línea continua azul y negra, respectivamente. Se indican los correspondientes números cuánticos (n_1, n_2) .

Figura 5.3: Igual que la fig. 5.2, para los estados localizados en el mínimo lineal ($\theta = 0$), excitados únicamente en la coordenada R .

Figura 5.4: Igual que la fig. 5.2, para los estados localizados en el mínimo lineal ($\theta = 0$), excitados en ambas coordenadas R y θ . Obsérvese que se trata de las excitaciones en la coordenada θ de los estados mostrados en la fig. 5.3.

Tabla 5.2: Parámetros que identifican los estados propios representados en las figs. 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5, que se corresponden aproximadamente con estados de oscilador armónico (OA) y estados de tipo bisagra que emergen en el diagrama de correlación en el entorno del punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad) y del mínimo lineal ($\theta = 0$).

Tipo	$\hbar$ (u.a.)	E (cm ⁻¹)	n	(n_1, n_2)
OA en punto silla	0.366	1006	99	(0, 0)
	0.420	1127	100	(1, 0)
	0.528	1347	97	(2, 0)
	0.432	1406	160	(3, 0)
	1.160	2557	93	(4, 0)
	1.060	2719	127	(5, 0)
	0.798	2524	191	(6, 0)
	0.800	2756	230	(7, 0)
	0.930	3311	247	(8, 0)
OA en el mínimo	0.621	1509	92	(0, 0)
	0.525	1556	140	(0, 2)
	0.628	1687	120	(1, 0)
	0.590	1749	148	(1, 2)
	0.606	1845	161	(2, 0)
	0.644	1971	166	(2, 2)
	0.658	2069	180	(3, 0)
	0.632	2144	210	(3, 2)
	0.836	2485	168	(4, 0)
	0.825	2612	192	(4, 2)
	0.664	2439	255	(5, 0)
	0.680	2591	278	(5, 2)
Bisagra en el punto de silla	2.160	8750	282	(0, 42)
	2.060	8720	308	(0, 44)
	1.910	8330	331	(0, 46)
Bisagra en el mínimo	2.200	8854	277	(0, 46)
	2.100	8790	300	(0, 48)
	1.980	8570	322	(0, 50)

Figura 5.5: Autoestados $\langle R\theta|n\rangle_h$ especificados en la tabla 5.2, correspondientes a la aproximación de rotor impedido, localizados sobre órbitas periódicas tipo bisagra en torno al punto de silla lineal ($\theta = \pi$ rad) (paneles superiores) y al mínimo lineal ($\theta = 0$) (paneles inferiores). Las correspondientes órbitas periódicas estables se han representado en línea roja. La escala de color representa la amplitud, con los colores más oscuros correspondiendo a los valores más altos y los tonos cálido-frío indicando signos opuestos. El camino de mínima energía y la equipotencial se representan en línea continua azul y negra, respectivamente. Se indican los correspondientes números cuánticos (n_1, n_2) .

RI en el panel derecho de la fig. 5.1 con el diagrama de correlación representado en el panel izquierdo, se puede observar como los estados diabáticos que emergen como curvas casi rectas en la parte superior derecha del diagrama coinciden con los estados del modelo RI para valores de $\hbar$ altos (asíntota oblicua).

Como en el caso del modelo OA, para verificar la correspondencia establecida y poder identificar los estados para cada una de las series con pendiente diferente, se han seleccionado dos conjuntos de estados que se corresponden con las curvas casi rectas situadas en la parte superior derecha del diagrama de correlación. Los parámetros que identifican ambos conjuntos de estados propios en el diagrama de correlación se indican en la tabla 5.2. Curiosamente, como se puede observar en la fig. 5.5, donde hemos representado la función de onda correspondiente a ambos conjuntos de estados propios, los autoestados seleccionados se corresponden, en lugar de con los estados de tipo rotor esperados, con los denominados estados de tipo *bisagra*, estados estacionarios localizados sobre órbitas periódicas estables que presentan un movimiento de flexión de ida y vuelta. Cada grupo de estados correspondientes a las dos series con diferente

pendiente se corresponden con estados tipo bisagra localizados alrededor de cada una de las dos posibles configuraciones lineales de la molécula.

Los estados de tipo rotor emergiendo como estados diabáticos principalmente formados por rectas oblicuas en el diagrama de correlación $E/\hbar$ versus $\hbar$, ya se identificaron en el sistema molecular Li–CN (Arranz *et al.*, 1997), lo que hace especialmente interesante el comportamiento de los estados tipo bisagra encontrados. En una primera aproximación, se puede considerar que estos estados pertenecen a un sistema definido por la coordenada angular θ sometida al potencial dado por el perfil de energía a lo largo de la correspondiente órbita periódica (OP) asociada al estado tipo bisagra. Bajo esta aproximación, el movimiento alrededor de cada configuración lineal ($\theta = 0$ o $\theta = \pi$ rad), es decir, en el rango de la coordenada θ limitado por la intersección entre la OP tipo bisagra y el camino de mínima energía (CME), reproduce aproximadamente un impedimento sinusoidal similar al del modelo de rotor impedido. Es interesante observar que, en este caso, la mitad de la barrera de energía $V_{\text{máx}}/2$ correspondiente al modelo de rotor impedido es similar, aunque ligeramente menor, que el valor del ajuste del parámetro E_0^{RI} .

En resumen, en esta sección hemos mostrado la correspondencia entre las islas de estabilidad, que emergen del mar de caos en el espacio de fases clásico, y los estados diabáticos con una estructura nodal bien definida, que emergen del mar de repulsión de niveles en el diagrama de correlación cuántico. Estos estados diabáticos emergentes pueden permanecer ocultos si solo se considera un valor fijo de la constante de Planck, típicamente $\hbar = 1$ u.a., lo que muestra la utilidad que tiene el diagrama de correlación E_n versus $\hbar$.

5.3. Frontera de cicatrices

Como se indicó en la sección. 4.4.2, a diferencia de los resultados encontrados en diferentes sistemas moleculares (Arranz *et al.*, 2010b, 1997), en el diagrama de correlación del sistema molecular K–CN no se observa una región de orden, exceptuando quizás la región correspondiente al estado fundamental $|1\rangle$, cuya función de onda es esencialmente gaussiana, junto con el primer estado excitado $|2\rangle$, esencialmente un estado regular con números cuánticos $(n_R, n_\theta) = (0, 1)$, así como tampoco se observa la correspondiente frontera de cicatrices. Sin embargo, asumiendo las conclusiones establecidas en la bibliografía (Arranz *et al.*, 2010b, 1997, 1998b) donde se muestra la existencia de las regiones de orden y caos, separadas por la denominada frontera de cicatrices, podemos conjeturar que en nuestro sistema tanto la región de orden como la frontera de cicatrices se encuentran dentro de la región correspondiente al rango $\hbar \in (0, 0.1)$ u.a. del diagrama de correlación, donde como se indicó, no fue posible obtener las autoenergías debido a problemas de cálculo numérico para valores de $\hbar$ muy bajos.

Para investigar esta conjetura, hemos centrado nuestra atención en los autoestados de más baja energía y más cercanos a la región de orden en $\hbar = 0.1$ u.a., es decir, aquellos estados

Figura 5.6: Acoplamiento entre los autoestados $|3\rangle$ y $|4\rangle$ en el intervalo $\hbar \in [0.1, 0.5]$ u.a. Se indica también el ángulo de mezcla dado por el área bajo la curva. En los paneles superiores se muestran las funciones de onda, representadas en escala de color, correspondientes a los autoestados $|m\rangle_{\hbar}$ para $\hbar = 0.1$ u.a. (columna izquierda), a los autoestados para $\hbar = 0.5$ u.a. (columna derecha), así como la desmezcla con $\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(-\xi) & \sin(-\xi) \\ -\sin(-\xi) & \cos(-\xi) \end{pmatrix}$ de estos últimos. La escala de color representa la amplitud, con los colores más oscuros correspondiendo a los valores más altos y los tonos cálido-frío indicando signos opuestos. El camino de mínima energía y la equipotencial se representan en línea continua azul y negra, respectivamente. Las órbitas periódicas 1:2 involucradas se han representado con línea continua roja. Se indican los correspondientes números cuánticos (n_1, n_2) , donde el símbolo “ $\sim$ ” indica la tendencia inferida para $\hbar < 0.1$ u.a.

 Figura 5.7: Igual que la fig. 5.6, para los autoestados $|5\rangle$ y $|6\rangle$.

que, conforme a los resultados establecidos para otros sistemas moleculares, estarían más cercanos a la frontera de cicatrices. Obviando los estados fundamental y primer excitado, ambos esencialmente regulares, los estados propios más adecuados para nuestros propósitos son los autoestados $|3\rangle$, $|4\rangle$, $|5\rangle$ y $|6\rangle$.

En la fig. 5.6 se ha representado la curva del acoplamiento correspondiente a los estados propios $|3\rangle$ y $|4\rangle$ para el intervalo $\hbar \in [0.1, 0.5]$ u.a. Obsérvese que, en el intervalo representado, la curva se corresponde con la parte derecha de la cola del acoplamiento, tal que su máximo estaría dentro del intervalo $\hbar \in (0, 0.1)$ u.a. Además, se han incluido en la parte superior de la figura las funciones de onda involucradas, donde se puede observar que los estados propios irregulares $|3\rangle$ y $|4\rangle$ en $\hbar = 0.5$ u.a. (paneles de la derecha) se localizan sobre OP 1:2 estable e inestable, respectivamente, también representadas en la figura. Obsérvese que, en ambos casos, es posible asignar los números cuánticos $(0, 2)$ a lo largo de la trayectoria de cada OP, correspondiéndose con las dos principales resonancias clásicas 1:2 discutidas en la sec. 3.3.

Tabla 5.3: Parámetros que identifican los estados propios representados en las figs. 5.6 y 5.7 correspondientes a la investigación sobre la frontera de cicatrices. El símbolo “ $\sim$ ” indica la tendencia para $\hbar < 0.1$ u.a.

$\hbar$ (u.a.)	E (cm $^{-1}$)	n	(n_1, n_2)	Tipo
0.1	50.19	3	$\sim(0,2)$	$\sim$ regular
0.1	53.57	4	$\sim(1,0)$	$\sim$ regular
0.1	65.80	5	$\sim(0,3)$	$\sim$ regular
0.1	69.88	6	$\sim(1,1)$	$\sim$ regular
0.5	250.57	3	(0,2)	localizado
0.5	272.33	4	(0,2)	cicatriz
0.5	322.64	5	(0,3)	localizado
0.5	353.99	6	(0,3)	cicatriz

Concretamente, ambas OP 1:2 son claramente identificables en el panel para $E = 250$ cm $^{-1}$ de la fig. 3.1. Por otro lado, en los paneles de la izquierda de la fig. 5.6, se puede observar que los estados propios $|3\rangle$ y $|4\rangle$ en $\hbar = 0.1$ u.a. parecerían tender a estados regulares con números cuánticos (1, 0) y (0, 2), respectivamente. Obsérvese que esta asignación de números cuánticos conduce a un orden de resonancia $|\Delta n_1|:|\Delta n_2| = 1:2$ para la resonancia cuántica, en correspondencia con la resonancia clásica 1:2, lo que estaría en acuerdo con las características de la frontera de cicatrices establecidas en el literatura (Arranz *et al.*, 2010b, 1997, 1998b). Para verificar el acoplamiento, hemos desmezclado los autoestados en $\hbar = 0.5$ u.a. aplicando la transformación ortogonal inversa, obteniendo los estados diabáticos correspondientes con un patrón nodal similar al de los autoestados para $\hbar = 0.1$ u.a. En definitiva, parece razonable suponer que la curva del acoplamiento mostrada en la fig. 5.6 es la cola del acoplamiento de la resonancia cuántica 1:2 que se correspondería con la resonancia más baja de la frontera de cicatrices en el sistema molecular K–CN.

De manera similar, en la fig. 5.7 se ha representado la curva para el acoplamiento correspondiente a los estados propios $|5\rangle$ y $|6\rangle$ en el intervalo $\hbar \in [0.1, 0.5]$ u.a. Obsérvese que, en este caso, los estados propios irregulares $|5\rangle$ y $|6\rangle$ para $\hbar = 0.5$ u.a. (paneles de la derecha) están localizados sobre las resonancias clásicas 1:2 estable e inestable, respectivamente, con números cuánticos (0, 3) a lo largo de cada OP. Además, estos estados propios en $\hbar = 0.1$ u.a. (paneles de la izquierda) también parecen tender a estados regulares con números cuánticos (1, 1) y (0, 3), lo que implicaría un orden de resonancia $|\Delta n_1|:|\Delta n_2| = 1:2$ para la resonancia cuántica. Así, podemos suponer que este caso se correspondería con la segunda resonancia cuántica 1:2 de la frontera de las cicatrices.

Los parámetros que identifican los estados representados en las figs. 5.6 y 5.7 se resumen en la tabla 5.3.

Figura 5.8: Funciones de onda regulares correspondientes a la desmezcla completa de los autoestados $|3\rangle$ y $|4\rangle$ (columna izquierda), y de los autoestados $|5\rangle$ y $|6\rangle$ (columna derecha), ambos en $\hbar = 0.5$ u.a.. La escala de color representa la amplitud, con los colores más oscuros correspondiendo a los valores más altos y los tonos cálido-frío indicando signos opuestos. El camino de mínima energía y la equipotencial se representan en línea continua azul y negra, respectivamente. Se indican los números cuánticos apropiados (n_1, n_2) .

Por otro lado, en contraposición a las conclusiones que hemos establecido, se podría argumentar que el patrón nodal de los autoestados $|3\rangle$, $|4\rangle$, $|5\rangle$ y $|6\rangle$ en $\hbar = 0.1$ u.a., así como el de los estados diabáticos similares desmezclados en $\hbar = 0.5$ u.a., no muestran un patrón nodal regular claro y que, realmente, éste no es muy diferente del patrón nodal correspondiente a estos estados propios en $\hbar = 0.5$ u.a. En efecto, como se ha indicado anteriormente para ambos acoplamientos, en el intervalo $\hbar \in [0.1, 0.5]$ u.a. estamos capturando únicamente la parte correspondiente a la cola del acoplamiento, de modo que en $\hbar = 0.1$ u.a. la desmezcla está aún muy lejos de completarse. Sin embargo, podemos ampliar la desmezcla más allá de $\hbar = 0.1$ u.a., aumentando heurísticamente el ángulo de mezcla ξ , hasta obtener el patrón nodal regular buscado. Así es como se han obtenido los estados diabáticos representados en la fig. 5.8, donde se puede observar un patrón nodal regular muy claro. Esto demuestra que los estados propios localizados sobre las resonancias clásicas 1:2 estable e inestable, correspondientes a estados cicatriz para $\hbar = 0.5$ u.a., son generados por las correspondientes resonancias cuánticas 1:2, siendo entonces constituyentes de la frontera de cicatrices entre la región de orden y la región de caos mixto en el sistema molecular K-CN.

Finalmente, considerando los resultados obtenidos junto con los resultados establecidos en la literatura (Arranz *et al.*, 2010b, 1997, 1998b), se propone en la fig. 5.9 una representación

Figura 5.9: Representación esquemática del diagrama de correlación $E/\hbar$ versus $\hbar$ para un sistema molecular genérico, donde se muestran las tres regiones posibles. Dependiendo del sistema molecular específico, el límite entre las regiones puede moverse como indican las flechas.

esquemática del diagrama de correlación para un sistema molecular genérico. En función de los valores concretos de las masas atómicas, así como de la topografía de la función de energía potencial del sistema a estudiar, el límite entre estas regiones puede moverse en el sentido que indican las flechas. De esta manera, el diagrama de correlación completo para el sistema molecular K–CN representado en la fig. 5.1, con $\hbar > 0.1$ u.a., corresponde principalmente a la región de caos mixto, excepto los estados fundamental y primer excitado, encontrándose la región de la frontera de cicatrices y la región de orden dentro del intervalo $0 < \hbar < 0.1$ u.a. Por otro lado, el caso del sistema molecular Li–CN descrito en la literatura (Arranz *et al.*, 1997) sería un caso paradigmático donde las tres regiones son claramente visibles. En la fig. 5.10 se han marcado las tres posibles regiones sobre los diagramas de correlación de ambos sistemas moleculares.

En resumen, en esta sección se ha mostrado que la correspondencia establecida en la bibliografía entre las islas de estabilidad principales, junto con los correspondientes puntos hiperbólicos complementarios, que aparecen en el comienzo del caos clásico, y la frontera de cicatrices en el diagrama de correlación cuántico, también se produce en el sistema molecular K–CN. Sin embargo, en este sistema dicha frontera de cicatrices, así como la correspondiente región de orden, no han podido ser calculadas debido a que se encuentran compactadas en un rango de valores de $\hbar$ muy pequeños donde surgen problemas técnicos con el cálculo numérico. Aún así, mediante el análisis de las colas de los correspondientes acoplamientos, la existencia de esta correspondencia entre resonancias clásicas y resonancias cuánticas ha podido ser inferida.

Figura 5.10: Representación del diagrama de correlación $E/\hbar$ versus $\hbar$ para los sistemas moleculares LiCN (panel izquierdo) y KCN (panel derecho), donde se muestran las tres regiones posibles que se indican en la fig. 5.9.

Conclusiones

A lo largo de esta tesis se han estudiado las manifestaciones cuánticas del caos en el sistema molecular altamente no lineal KCN. Para la descripción del sistema se ha desarrollado un modelo, matemáticamente adecuado para llevar a cabo los cálculos realizados, basado en cálculos *ab initio* de alto nivel para las energías electrónicas. A continuación se enumeran las conclusiones obtenidas, agrupadas en dos bloques, el primero referido a la modelización del sistema, y el segundo al estudio conjunto de la dinámica clásica, cuántica y la correspondencia entre ambas, que ha permitido analizar las manifestaciones cuánticas del caos.

Las conclusiones obtenidas respecto a la modelización del sistema son las siguientes:

- 1.1 El sistema molecular KCN posee dos isómeros estables, correspondientes a una configuración triangular $\text{K}_{\text{CN}}^{\text{K}}$, más estable, y a una configuración lineal K–CN, mucho menos estable. En la función de energía potencial, los mínimos absoluto y relativo, asociados con dichas configuraciones triangular y lineal, respectivamente, están separados por puntos de silla asociados también con sendas configuraciones triangular $\text{K}_{\text{CN}}^{\text{K}}$ y lineal CN–K. En todos los casos, los valores obtenidos mediante cálculos *ab initio* para las propiedades moleculares presentan un buen acuerdo con los resultados, tanto teóricos como experimentales, existentes en la literatura.
- 1.2 Podemos establecer una correspondencia entre las coordenadas de Jacobi (θ, R, r) y los modos normales (η_1, η_2, η_3) , en orden creciente de frecuencias ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$), definidos en cada punto de equilibrio: los dos mínimos, triangular y lineal, y los dos puntos de silla, triangular y lineal. En los cuatro casos, el modo normal η_3 es esencialmente la coordenada de Jacobi r . Por otra parte, en las dos configuraciones lineales de equilibrio, el modo normal η_2 es esencialmente la coordenada R de Jacobi, y el modo normal η_1 se corresponde aproximadamente con la coordenada θ de Jacobi. Por último, en las dos configuraciones triangulares de equilibrio, la correspondencia $(\eta_1, \eta_2) \approx (\theta, R)$ es peor. En el mínimo, esta correspondencia podría ser aceptable, pero en el punto de silla la correspondencia falla claramente.
- 1.3 El sistema molecular KCN se puede describir con precisión mediante un modelo de dos grados de libertad. En efecto, en los cuatro puntos de equilibrio, la frecuencia ω_3 , asociada a la coordenada r de Jacobi, es un orden de magnitud mayor que las otras dos frecuen-

cias ω_1 y ω_2 . Además, el valor de la coordenada r en los cuatro puntos de equilibrio es muy similar. Por lo tanto, podemos realizar una separación adiabática de la coordenada r respecto de las otras dos coordenadas, modelizando la dinámica vibracional mediante las coordenadas R y θ , manteniendo constante la coordenada r . Esta conclusión es acorde con los resultados existentes en la literatura.

- 1.4 La superficie de energía potencial que modeliza el sistema molecular KCN queda descrita, con precisión espectroscópica, mediante una expansión en serie de Huffaker para la coordenada radial R , acoplada a una expansión en serie par de Fourier para la coordenada angular θ . Esta expansión en serie acoplada está ajustada a un malla de puntos *ab initio* de alto nivel, calculados con una precisión de un orden de magnitud sobre la precisión espectroscópica, tal que dicho ajuste tiene finalmente precisión espectroscópica. Además, esta expansión permite la obtención de derivadas analíticas de la energía potencial, lo que resulta muy adecuado para llevar a cabo los cálculos vibracionales clásicos.
- 1.5 La superficie de energía potencial obtenida mejora sustancialmente la única superficie existente en la literatura, basada en cálculos *ab initio* de nivel mínimo, la cual predice un único isómero estable correspondiente a la configuración triangular. Sin embargo, los cálculos *ab initio* de alto nivel, tanto los realizados en esta tesis como los existentes en la literatura, muestran la existencia de dos isómeros estables, correspondientes a las configuraciones triangular y lineal.

Las conclusiones obtenidas respecto al estudio conjunto de la dinámica clásica, cuántica y la correspondencia entre ambas son las siguientes:

- 2.1 La dinámica vibracional clásica del sistema molecular KCN, considerando que es un sistema conservativo de dos grados de libertad, es altamente no lineal. Efectivamente, como se ha mostrado en la evolución frente a la energía de las superficies de sección de Poincaré compuestas, las regiones regulares del espacio de fases son minoritarias respecto a la región caótica para la energía del estado fundamental cuántico, y prácticamente inexistentes para la energía del primer estado excitado. Sin embargo, a más altas energías, diferentes estructuras regulares se crean y se destruyen dentro del mar de caos.
- 2.2 Sobre el punto de silla lineal emerge, a una energía muy por encima de la energía del mismo, una estructura regular con una evolución compleja. Conforme aumenta la energía, esta región regular primero crece, a continuación diferentes cadenas de islas se crean y se destruyen, y finalmente decrece y también se destruye. Si bien en la literatura ya se había establecido la existencia de este tipo de estructuras regulares sobre un punto de silla, nunca antes se había descrito para un sistema realista con la precisión y el detalle con que se muestra en esta tesis.
- 2.3 La dinámica vibracional cuántica del sistema molecular KCN, en correspondencia con el comportamiento clásico, es extremadamente irregular. En efecto, la estructura nodal de

las funciones de onda en la representación de posiciones es ciertamente irregular, excepto para los estados fundamental y primer excitado. Paralelamente, la estructura nodal de las funciones de onda en la representación de estados coherentes (ceros de la función de Husimi) muestra igualmente dicho carácter irregular.

- 2.4 Aplicando el formalismo de la estadística de niveles, el sistema molecular KCN presenta caos cuántico propiamente dicho, en buen acuerdo con lo observado en el estudio de la estructura nodal previamente apuntado. Así, el diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck muestra una repulsión de niveles generalizada, de tal manera que el correspondiente parámetro de Brody desvela que la estadística subyacente es esencialmente de tipo Wigner.
- 2.5 Las islas de estabilidad que emergen del mar de caos clásico se manifiestan en el diagrama de correlación como estados diabáticos que emergen del mar de repulsión de niveles, mostrándose estos estados más o menos difusos en función de la menor o mayor estabilidad, respectivamente, de la estructura clásica correspondiente. En particular, los estados diabáticos emergentes correspondientes a la cuantización sobre la estructura regular que emerge sobre el punto de silla lineal son especialmente difusos.
- 2.6 Los estados diabáticos que emergen para valores altos de la energía y de la constante de Planck, cuyo comportamiento es principalmente rectilíneo en la representación $E/\hbar$ versus $\hbar$, no son necesariamente estados de rotor, como se había observado en la literatura. En efecto, en el sistema molecular KCN los estados con estas características se localizan sobre órbitas periódicas de tipo *bisagra*, siguiendo un modelo de rotor impedido correspondiente a un movimiento de flexión de ida y vuelta.
- 2.7 La frontera de cicatrices en el sistema molecular KCN está constituida por cruces evitados con orden de resonancia 1:2, de tal manera que los autoestados implicados se localizan sobre órbitas periódicas estable e inestable cuyo orden de resonancia es también 1:2. Esta conclusión se ha inferido a partir del comportamiento de la colas de los acoplamientos entre los estados de más baja energía sobre el mínimo valor de $\hbar$ que se ha podido calcular, en conjunción con las propiedades de la frontera de cicatrices establecida en la literatura. En efecto, debido a la alta no linealidad de este sistema, la frontera de cicatrices propiamente dicha se encuentra comprimida en una región del diagrama de correlación correspondiente a valores de $\hbar$ extremadamente pequeños, donde técnicamente no se han podido realizar los cálculos correspondientes.
- 2.8 La región regular en el sistema molecular KCN, consecuentemente con la conclusión previa sobre la frontera de cicatrices, se encuentra entonces también comprimida en una estrecha región del diagrama de correlación para valores de $\hbar$ aún más pequeños. Este comportamiento se corresponde con la aparición de regiones caóticas en el espacio de fases clásico para energías muy bajas, inferiores a la autoenergía del estado fundamental cuántico.

- 2.9 El diagrama de correlación de autoenergías frente a la constante de Planck, para un sistema molecular genérico, consta de una región de orden y una región de caos mixto separadas por la región de la frontera de cicatrices, como se había establecido en la literatura. Sin embargo, en función de los valores concretos de las masas atómicas, así como de la topografía de la función de energía potencial del sistema en particular, alguna de estas regiones puede quedar oculta en una estrecha franja de valores de $\hbar$ extremadamente pequeños, donde el diagrama de correlación no pueda ser calculado por motivos técnicos.

Bibliografía

- Arnold, V. I. (1961). *The stability of the equilibrium position of a Hamiltonian System of ordinary differential equations in the general elliptic case [en ruso]*. Dokl. Akad. Nauk SSSR 137, 255. [Traducción al inglés: *The stability of the equilibrium position of a Hamiltonian System of ordinary differential equations in the general elliptic case*, en Vladimir I. Arnold—*Collected Works Vol.1*, editado por A. B. Givental, B. A. Khesin, J. E. Marsden, A. N. Varchenko, V. A. Vassilev, O. Ya. Viro y V. M. Zakalyukin, Springer-Verlag, Berlin, 2009, pág. 224].
- Arnold, V. I. (1962). *On the behavior of an adiabatic invariant under slow periodic variation of the Hamiltonian [en ruso]*. Dokl. Akad. Nauk SSSR 142, 758. [Traducción al inglés: *On the behavior of an adiabatic invariant under slow periodic variation of the Hamiltonian*, en Vladimir I. Arnold—*Collected Works Vol.1*, editado por A. B. Givental, B. A. Khesin, J. E. Marsden, A. N. Varchenko, V. A. Vassilev, O. Ya. Viro y V. M. Zakalyukin, Springer-Verlag, Berlin, 2009, pág. 243].
- Arnold, V. I. (1989). *Mathematical Methods of Classical Mechanics*. Springer-Verlag, New York.
- Arranz, F. J., Benito, R. M., y Borondo, F. (2004). *Topology of the distribution of zeros of the Husimi function in the LiNC-LiCN molecular system*. J. Chem. Phys. 120, 6516.
- Arranz, F. J., Benito, R. M., y Borondo, F. (2005). *Vibrational dynamics of the floppy LiNC-LiCN molecular system*. J. Chem. Phys. 123, 044301.
- Arranz, F. J., Borondo, F., y Benito, R. M. (1996a). *Distribution of zeros of the Husimi function in a realistic Hamiltonian molecular system*. Phys. Rev. E 54, 2458.
- Arranz, F. J., Borondo, F., y Benito, R. M. (1996b). *Transition from order to chaos in molecular wave functions and spectra*. J. Chem. Phys. 104, 6401.
- Arranz, F. J., Borondo, F., y Benito, R. M. (1997). *Avoided crossings, scars, and transition to chaos*. J. Chem. Phys. 107, 2395.
- Arranz, F. J., Borondo, F., y Benito, R. M. (1998a). *Probability density distributions in phase space*. J. Mol. Structure (Theochem) 426, 87.

- Arranz, F. J., Borondo, F., y Benito, R. M. (1998b). *Scar formation at the edge of the chaotic region*. Phys. Rev. Lett. 80, 944.
- Arranz, F. J., Safi, Z. S., Benito, R. M., y Borondo, F. (2010a). *Zeros of the Husimi function and quantum numbers in the HCP molecule*. Eur. Phys. J. D 60, 279.
- Arranz, F. J., Seidel, L., Giralda, C. G., Benito, R. M., y Borondo, F. (2010b). *Scars at the edge of the transition from order to chaos in the isomerizing molecular systems LiNC-LiCN and HCN-HNC, and HO₂*. Phys. Rev. E 82, 026201.
- Arranz, F. J., Seidel, L., Giralda, C. G., Benito, R. M., y Borondo, F. (2013). *Onset of quantum chaos in molecular systems and the zeros of the Husimi function*. Phys. Rev. E 87, 062901.
- Barker, J. R. y Shovlin, C. N. (2004). *An approximation for hindered rotor state energies*. Chem. Phys. Lett. 383, 203.
- Bartsch, T., Hernandez, R., y Uzer, T. (2005). *Transition state in a noisy environment*. Phys. Rev. Lett. 95, 058301.
- Bartsch, T., Revuelta, F., Benito, R. M., y Borondo, F. (2012). *Reaction rate calculation with time-dependent invariant manifolds*. J. Chem. Phys. 136, 224510.
- Bačić, Z. y Light, J. C. (1986). *Highly excited vibrational levels of “floppy” triatomic molecules: a discrete variable representation-distributed Gaussian basis approach*. J. Chem. Phys. 85, 4594.
- Berry, M. (1989). *Quantum chaology, not quantum chaos*. Phys. Scr. 40, 335.
- Birkhoff, G. (1913). *Proof of Poincaré’s geometric theorem*. Trans. Amer. Math. Soc. 14, 14.
- Blaudeau, J. P., McGrath, M. P., Curtiss, L. A., y Radom, L. (1997). *Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca*. J. Chem. Phys. 107, 5016.
- Bohigas, O., Giannoni, M. J., y Schmit, C. (1984). *Characterization of chaotic quantum spectra and universality of level fluctuation laws*. Phys. Rev. Lett. 52, 1.
- Born, M. y Fock, V. (1928). *Beweis des adiabatsatzes*. Z. Phys. 51, 165.
- Born, M. y Oppenheimer, R. (1927). *Zur quantentheorie der molekeln*. Ann. Phys. 389, 457. [Traducción al inglés: *On the quantum theory of molecules*, en *Quantum Chemistry—Classic Scientific Papers*, editado por H. Hettema, World Scientific, Singapore, 2000, pág. 1].
- Brillouin, L. (1926). *Remarques sur la mécanique ondulatoire*. J. Phys. Radium 7, 353.
- Brody, T. A., Flores, J., French, J. B., Mello, P. A., Pandey, A., y Wong, S. S. (1981). *Random-matrix physics: spectrum and strength fluctuations*. Rev. Mod. Phys. 53, 385.

- Camacho, J. J., Pardo, A., y Poyato, J. M. L. (1994). *Power-series expansions as fitting functions of potential-energy curves*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, 23.
- Chirikov, B. V. (1979). *A universal instability of many-dimensional oscillator systems*. Phys. Rep. 52, 263.
- Cibils, M. B., Cuche, Y., Leboeuf, P., y Wreszinski, W. F. (1992). *Zeros of the Husimi functions of the spin-boson model*. Phys. Rev. A 46, 4560.
- Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., y Schleyer, P. V. (1983). *Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F*. J. Comput. Chem. 4, 294.
- Dai, H. L. y Field, R. W. (1995). *Molecular Dynamics and Spectroscopy by SEP*. World Scientific, Singapore.
- de Leon, N., Davis, M. J., y Heller, E. J. (1984). *Quantum manifestations of classical resonance zones*. J. Chem. Phys. 80, 794.
- Einstein, A. (1917). *Zum quantensatz von Sommerfeld und Epstein verhandl.* Verhandl. Dtsch. Phys. Ges. 19, 82. [Traducción al inglés: *On the quantum theorem of Sommerfeld and Epstein*, en *The Collected Papers of Albert Einstein Vol. 6–English Translation Supplement*, editado por M. J. Klein, A. J. Kox y R. Schulman, Princeton University Press, Princeton, 1997, pág. 434].
- Falicov, L. M. (1966). *Group theory and its physical applications*. The University of Chicago Press, Chicago.
- Fermi, E. (1931). *Über den Ramaneffekt des kohlendioxys*. Z. Phys. 71, 250.
- Fernández, F. M. y Castro, E. A. (1987). *Hypervirial Theorems*. Springer, Berlin.
- Frisch, M. J., Pople, J. A., y Binkley, J. S. (1984). *Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets*. J. Chem. Phys. 80, 3265.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Jr., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., adn K. Raghavachari, A. D. R., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui,

- Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., y Pople, J. A. (2004). *Gaussian 03, Revision C.01*. Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- García-Müller, P. L., Borondo, F., Hernandez, R., y Benito, R. M. (2008). *Solvent-induced acceleration of the rate of activation of a molecular reaction*. Phys. Rev. Lett. 101, 178302.
- García-Müller, P. L., Hernandez, R., Benito, R. M., y Borondo, F. (2012). *Detailed study of the direct numerical observation of the Kramers turnover in the $\text{LiNC} \rightleftharpoons \text{LiCN}$ isomerization rate*. J. Chem. Phys. 137, 204301.
- García-Müller, P. L., Hernandez, R., Benito, R. M., y Borondo, F. (2014). *The role of the CN vibration in the activated dynamics of $\text{LiNC} \rightleftharpoons \text{LiCN}$ isomerization in an argon solvent at high temperatures*. J. Chem. Phys. 141, 074312.
- Giralda, C. G. (2005). *Métodos de Cálculo Científico Aplicados a la Caracterización Clásica y Cuántica de la Dinámica Vibracional de Sistemas Caóticos. Aplicación al Sistema Molecular HO_2* . Editorial CIEMAT, Madrid.
- Goldstein, H., Poole, C., y Safko, J. (2002). *Classical Mechanics*. Addison-Wesley, New York.
- Gomez Llorente, J. M., Borondo, F., Berenguer, N., y Benito, R. M. (1992). *Saddle point resonances in a bound system with classical chaos*. Chem. Phys. Lett. 192, 430.
- Gruebele, M. y Wolynes, P. G. (2004). *Vibrational energy flow and chemical reactions*. Acc. Chem. Res. 37, 261-267.
- Gutzwiller, M. C. (1971). *Periodic orbits and classical quantization conditions*. J. Math. Phys. 12, 343.
- Gutzwiller, M. C. (1980). *Classical quantization of a Hamiltonian with ergodic behavior*. Phys. Rev. Lett. 45, 150.
- Haller, E., Köppel, H., y Cederbaum, L. S. (1983). *On the statistical behaviour of molecular vibronic energy levels*. Chem. Phys. Lett. 101, 215.
- Heller, E. J. (1984). *Bound-state eigenfunctions of classically chaotic hamiltonian systems: scars of periodic orbits*. Phys. Rev. Lett. 53, 1515.
- Henderson, R., Lam, H. A., y Tennyson, J. (1992). *Highly excited vibrational states of the KCN molecule*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 3287.
- Hietarinta, J. (1982). *Quantum integrability is not a trivial consequence of classical integrability*. Phys. Lett. A 93, 55.

- Hietarinta, J. (1984). *Classical versus quantum integrability*. J. Math. Phys. 25, 1833.
- Holland, P. R. (1993). *The Quantum Theory of Motion*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Huffaker, J. N. (1976). *Diatomic molecules as perturbed Morse oscillators. I. Energy levels*. J. Chem. Phys. 64, 3175.
- Husimi, K. (1940). *Some formal properties of the density matrix*. Prog. Phys.-Math. Soc. Jpn. 22, 264.
- Ismail, Z. K., Hauge, R. H., y Margrave, J. L. (1975). *Infrared studies of matrix isolated sodium and potassium chloride and cyanide dimers*. J. Mol. Spectrosc. 54, 402.
- Keller, J. B. (1958). *Corrected Bohr-Sommerfeld quantum conditions for nonseparable systems*. Ann. Phys. (N.Y.), 4, 180.
- Kolmogorov, A. N. (1954). *On the preservation of conditionally periodic motions under small perturbations of the Hamilton function [en ruso]*. Dokl. Akad. Nauk SSSR 98, 527. [Traducción al inglés: *On the preservation of conditionally periodic motions under small perturbations of the Hamilton function*, en *Selected Works of A. N. Kolmogorov Vol. I*, editado por V. M. Tikhomirov, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, pág. 349].
- Komatsuzaki, T. y Berry, R. S. (2002). *Chemical reaction dynamics: many-body chaos and regularity*. Adv. Chem. Phys. 123, 79.
- Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., y Pople, J. A. (1980). *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*. J. Chem. Phys. 72, 650.
- Leboeuf, P. y Voros, A. (1990). *Chaos-revealing multiplicative representation of quantum eigenstates*. J. Phys. A 23, 1765.
- Lee, D., Lim, I. S., Lee, Y. S., Hagebaum-Reignier, D., y Jeung, G. (2007). *Molecular properties and potential energy surfaces of the cyanides of the groups I and II metal atoms*. J. Chem. Phys. 126, 244313.
- Lee, H.-W. (1995). *Theory and application of the quantum phase-space distribution functions*. Phys. Rep. 259, 147.
- Leroi, G. E. y Klemperer, W. (1961). *Infrared spectra of sodium and potassium cyanide*. J. Chem. Phys. 35, 774.
- Letokhov, V. S. (1989). *Laser Spectroscopy of Highly Vibrationally Excited Molecules*. Adam Hilger, Bristol.
- Lichtenberg, A. J. y Lieberman, M. A. (1992). *Regular and Chaotic Dynamics*. Springer-Verlag, New York.

- Losada, J. C., Estebaranz, J. M., Benito, R. M., Arranz, F. J., y Borondo, F. (1999). *Periodic orbits and chaos in the classical and quantum mechanics of molecular systems*. Int. J. Bif. Chaos 9, 2285.
- Manikandan, P. y Keshavamurthy, S. (2014). *Dynamical traps lead to the slowing down of intramolecular vibrational energy flow*. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 111, 14354.
- Mehta, M. L. (2004). *Random Matrices*. Elsevier, Amsterdam.
- Moser, J. (1962). *On invariant curves of area-preserving mappings of an annulus*. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl. II 1962, 1.
- Oregi, I. y Arranz, F. J. (2014). *Distribution of zeros of the Husimi function in systems with degeneracy*. Phys. Rev. E 89, 022909.
- Peng, C., Ayala, P. Y., Schlegel, H. B., y Frisch, M. J. (1996). *Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states*. J. Comput. Chem. 17, 49.
- Pichierri, F., Botina, J., y Rahman, N. (1995). *Intramolecular dynamics from a statistical analysis of vibrational levels: Application of two coupled Morse oscillator models to the HCN molecule*. Phys. Rev. A 52, 2624.
- Poincaré, H. (1912). *Sur un théorème de géométrie*. Rend. Circ. Matem. Palermo 33, 375.
- Pople, J. A., Head-Gordon, M., y Raghavachari, K. (1987). *Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies*. J. Chem. Phys. 87, 5968.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., y Flannery, B. P. (1992). *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Párraga, H., Arranz, F. J., Benito, R. M., y Borondo, F. (2013). *Ab initio potential energy surface for the highly nonlinear dynamics of the KCN molecule*. J. Chem. Phys. 139, 194304.
- Párraga, H., Arranz, F. J., Benito, R. M., y Borondo, F. (2017). *Quantum correspondence of classical phase space structures in the correlation diagram of eigenenergies versus Planck constant*. Chaotic Model. Simul. 2017, 479.
- Párraga, H., Arranz, F. J., Benito, R. M., y Borondo, F. (2018). *Above saddle-point regions of order in a sea of chaos in the vibrational dynamics of KCN*. J. Phys. Chem. A 122, 3433-3441.
- Párraga, H., Arranz, F. J., Benito, R. M., y Borondo, F. (20xx). *Using correlation diagrams to study the vibrational spectrum of highly nonlinear floppy molecules: The KCN case*. Phys. Rev. E (enviado).
- Revuelta, F., Benito, R. M., Borondo, F., y Vergini, E. G. (2013). *Using basis sets of scar functions*. Phys. Rev. E 87, 042921.

- Revuelta, F., Vergini, E. G., Benito, R. M., y Borondo, F. (2016). *Scar functions, barriers for chemical reactivity, and vibrational basis sets*. J. Phys. Chem. A 120, 4928.
- Roothaan, C. C. J. (1951). *New developments in molecular orbital theory*. Rev. Mod. Phys. 23, 69.
- Schinke, R. (1992). *Photodissociation Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Seidel, L. (2001). *Dinámica no Lineal del Movimiento Vibracional del Sistema Molecular HCN/HNC: Correspondencia entre la Mecánica Clásica y la Mecánica Cuántica*. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid.
- Seidel, L., Benito, R. M., y Borondo, F. (2000). *Energy level statistics in a molecular system with three degrees of freedom: HCN/HNC*. Nonlinear Phenom. Complex Syst. 3, 376.
- Seidel, L., Giralda, C. G., Benito, R. M., y Borondo, F. (2002). *Quantum manifestations of classical trajectories in molecular systems*. Int. J. Quantum Chem. 86, 175.
- Sibert III, E. L. y Gruebele, M. (2006). *Molecular vibrational energy flow and dilution factors in an anharmonic state space*. J. Chem. Phys. 124, 024317.
- Sitja, G. y Pique, J. P. (1994). *Transition to softof chaos in the vibrational spectrum the CS₂ molecule*. Phys. Rev. Letters 73, 232.
- Stratt, R. M., Handy, N. C., y Miller, W. H. (1979). *On the quantum mechanical implications of classical ergodicity*. J. Chem. Phys. 71, 3311.
- Tennyson, J. y Sutcliffe, B. T. (1982). *The ab initio calculation of the vibrational-rotational spectrum of triatomic systems in the close-coupling approach, with KCN and H₂Ne as examples*. J. Chem. Phys. 77, 4061.
- Uzer, T., Jaffé, C., Palacián, J., Yanguas, P., y Wiggins, S. (2002). *The geometry of reaction dynamics*. Nonlinearity 15, 957.
- van Vaals, J. J., Meerts, W. L., y Dymanus, A. (1984). *High-resolution molecular-beam spectroscopy of NaCN and Na¹³CN*. Chem. Phys. 86, 147.
- von Neumann, J. y Wigner, E. P. (1929). *Über das verhalten von eigenwerten bei adiabatischen prozessen*. Phys. Z. 30, 467. [Traducción al inglés: *On the behavior of eigenvalues in adiabatic processes*, en *Quantum Chemistry—Classic Scientific Papers*, editado por H. Hettema, World Scientific, Singapore, 2000, pág. 25].
- Weisstein, E. W. (2009). *Encyclopedia of Mathematics*. CRC Press-Chapman & Hall, Boca Raton, FL.
- Wigner, E. P. (1932). *On the quantum correction for thermodynamic equilibrium*. Phys. Rev. 40, 749.

- Wigner, E. P. (1955). *Characteristic vectors of bordered matrices with infinite dimensions I*. Ann. Math. 62, 548.
- Wigner, E. P. (1957). *Characteristic vectors of bordered matrices with infinite dimensions II*. Ann. Math. 65, 203.
- Wigner, E. P. (1958). *On the distribution of the roots of certain symmetric matrices*. Ann. Math. 67, 325.
- Wisniacki, D. A., Saraceno, M., Arranz, F. J., Benito, R. M., y Borondo, F. (2011). *Poincaré-Birkhoff theorem in quantum mechanics*. Phys. Rev. E 84, 026206.
- Wormer, P. E. S. y Tennyson, J. (1981). *Ab initio SCF calculations on the potential energy surface of potassium cyanide (KCN)*. J. Chem. Phys. 75, 1245.
- Zewail, A. (1992). *The Chemical Bond: Structure and Dynamics*. Academic Press, San Diego.

Apéndice A

Funciones de onda

En este apéndice se reproducen las funciones de onda en la representación de posiciones $\langle R|\theta|n\rangle$ para los estados $n = 1-400$, todos ellos con su autoenergía convergida dentro del intervalo de 0.5 cm^{-1} . La escala de color representa la amplitud, con los colores más oscuros correspondiendo a los valores más altos y los tonos cálido-frío indicando signos opuestos. El camino de mínima energía y la equipotencial se representan en línea continua azul y negra, respectivamente.