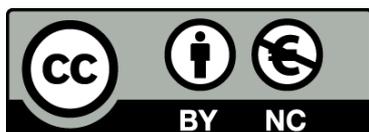




UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

**Un estudio teórico de las reacciones elementales:  
C + FH --- CF + H y O + FH --- OF + H**

José María Lucas Alcorta



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons.**

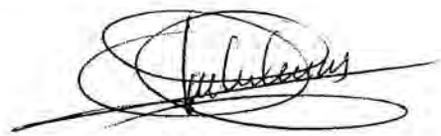
This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License.**

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA-FISICA

"UN ESTUDIO TEORICO DE LAS REACCIONES ELEMENTALES :  
C + FH ---> CF + H    y    O + FH ---> OF + H "

Memoria presentada para optar al  
Grado de Doctor en Química por el  
Licenciado D. José María Lucas  
Alcorta



Barcelona, noviembre de 1986

0700855986



Antonio Aguilar Navarro, Profesor titular del Departamento de Química-Física de la Universidad de Barcelona

CERTIFICA : Que el presente trabajo, titulado "Un estudio teórico de las reacciones elementales  $C + FH \rightarrow CF + H$  y  $O + FH \rightarrow OF + H$ ", ha sido realizado bajo su dirección por el Licenciado en Ciencias Químicas D. José María Lucas Alcorta , y constituye su memoria de Tesis Doctoral.

Barcelona, noviembre de 1986

*Antonio Aguilar*

Fausto Sanz Carrasco, Profesor Titular y Director en funciones del Departamento de Química-Física de la Universidad de Barcelona

CERTIFICA : Que el presente trabajo, titulado "Un estudio teórico de las reacciones elementales  $C + FH \rightarrow CF + H$  y  $O + FH \rightarrow OF + H$ ", ha sido realizado en este Departamento bajo la Dirección del Prof. Dr. Antonio Aguilar Navarro. Constituye la memoria de Tesis Doctoral del Licenciado en Ciencias Químicas D. José María Lucas Alcorta, cuya presentación se autoriza.

Barcelona, noviembre de 1986



Nunca se llega a valorar lo suficiente la aportación de todas las personas que nos rodean al desarrollo del trabajo que queda plasmado en una memoria como la que aquí se presenta. Tal vez la mejor muestra de agradecimiento sea, además de la evidente reciprocidad en todo aquello que está a nuestro alcance, esforzarse en conseguir un resultado digno de la ayuda recibida. Ante la dificultad de esto último, debe quedar claro en todo caso que las posibles deficiencias son enteramente responsabilidad propia, mientras que gran parte del mérito corresponde a

Antonio Aguilar, Director de la tesis, cuyo entusiasmo por la Cinética Química tanto en las aulas como en el trabajo diario fue la causa principal de que me atreviera a entrar en este campo, y cuya altura personal y absoluta disponibilidad para la discusión y el estudio hacen que nunca haya lamentado tal decisión

Albert Solé, del cual me siento cerca en la manera de pensar y que, además de poner a mi disposición sus conocimientos de informática y de otras cosas, siempre ha estado abierto a comentar y discutir todo aquello que yo necesitaba

Los demás miembros del grupo, Miguel, Ramón, Margarita y Jaime, cuyos respectivos trabajos me han permitido disponer de una variedad de enfoques y conocimientos de gran utilidad.

Fernando y Jaime, compañeros de carrera y ahora de trabajo; Francesc, Juan y Juan Carlos, antes profesores y ahora también compañeros; Cesc, Jaume, Eudald y José . Todos ellos muy diferentes entre sí, pero que coinciden en formar una de las partes más dinámicas del Departamento, con lo que ello supone de estímulo para el trabajo diario.

Los alumnos que he tenido, pues gran parte de mis conocimientos básicos de Química-Física se asentaron como consecuencia de las cuestiones planteadas durante la tarea docente.

Finalmente, y de modo muy especial, a mi familia, que siempre ha confiado en mí más que yo mismo y a quien nunca podré agradecer bastante la paciencia y los ánimos que me dieron en todo momento,

y a todos mis amigos, de los que no es necesario citar los nombres pues cada uno sabe que no me olvido de él, y que también siguieron, aunque fuera a distancia, la tarea realizada, animando cuando hacía falta, y distrayendo la atención cuando también eso era necesario.

La mayor parte de los cálculos contenidos en la presente memoria han sido realizados en un ordenador VAX 11/750, dentro del proyecto objeto de la beca CAICYT 0657/81 del Ministerio de Educación y Ciencia.

I N D I C E

1.- <u>INTRODUCCION</u> . . . . .	6
2.- <u>FUNDAMENTO TEORICO</u> . . . . .	11
2.1.- Generalidades . . . . .	12
2.1.1.- Descripción mecanocuántica del sistema . . . . .	12
2.1.2.- Aproximación adiabática . . . . .	16
2.1.3.- Superficies de potencial . . . . .	19
2.2.- Métodos de cálculo de la energía electrónica. . . . .	24
2.2.1.- Resolución de la ecuación electrónica. Métodos "ab initio" . . . . .	24
2.2.2.- Métodos aproximados . . . . .	30
2.2.3.- Energía de correlación . . . . .	32
2.2.4.- Conjuntos de base . . . . .	35
2.3.- Métodos estadísticos de estudio de reacciones . . . . .	38
2.3.1.- Teoría del estado de transición . . . . .	38
2.3.2.- Extensiones . . . . .	42
2.4.- Métodos dinámicos de estudio de reacciones . . . . .	45
2.4.1.- Generalidades . . . . .	45
2.4.2.- Resolución de la ecuación nuclear según la Mecánica Clásica . . . . .	47
2.4.3.- Resolución de la ecuación nuclear según la Mecánica Cuántica . . . . .	53
2.4.3.1.- Formalismo dependiente del tiempo . . . . .	53
2.4.3.2.- Formalismo independiente del tiempo . . . . .	58

2.4.3.3.- Secciones eficaces . . . . .	62
2.4.3.4.- Métodos de resolución . . . . .	64
2.4.4.- Reducciones dimensionales. Dinámica colineal . . . . .	67
3.- <u>DESCRIPCION DE LA METODOLOGIA EMPLEADA</u> . . . . .	70
3.1.- Cálculo de superficies de potencial . . . . .	71
3.1.1.- Generalidades sobre los métodos empleados . . . . .	71
3.1.2.- Elección de la base . . . . .	73
3.1.3.- Energía de correlación. Método Moller- Plesset . . . . .	76
3.1.4.- Realización de los cálculos. Programa GAUSSIAN 80 . . . . .	80
3.2.- Obtención de superficies analíticas . . . . .	82
3.2.1.- Características generales de la red de puntos a calcular . . . . .	82
3.2.2.- Aplicabilidad de los métodos . . . . .	85
3.2.3.- Descripción del método de interpolación local . . . . .	88
3.3.- Estudio dinámico de las reacciones. Métodos cuánticos . . . . .	93
3.3.1.- Método "close-coupling". Descripción . .	93
3.3.2.- Sistemas de coordenadas . . . . .	94
3.3.3.- Desarrollo del Hamiltoniano en coordenadas naturales . . . . .	97
3.3.4.- Representación del Hamiltoniano en la base vibracional . . . . .	101
3.3.5.- Construcción de la base . . . . .	105

3.3.6.- Resolución del sistema de ecuaciones acopladas . . . . .	107
3.3.7.- Propagación de las soluciones . . . . .	110
3.3.7.1.- Condiciones de continuidad . . . . .	110
3.3.7.2.- Construcción recursiva de la matriz R . . . . .	113
3.3.8.- Condiciones de contorno asintóticas: obtención de probabilidades de reacción. . . . .	114
3.3.9.- Realización de los cálculos. Programa RXN1D . . . . .	115
3.4.- Estudio dinámico de las reacciones. Cálculo de trayectorias clásicas . . . . .	116
3.4.1.- Sistema de ecuaciones a resolver . . . . .	116
3.4.2.- Determinación de condiciones iniciales . . . . .	117
3.4.3.- Resultados finales . . . . .	119
3.4.4.- Realización de los cálculos. Programa TCL1D . . . . .	120
4.- <u>SUPERFICIES DE POTENCIAL. SISTEMAS C+FH y O+FH.</u> . . . . .	122
4.1.- Sistema C + FH . . . . .	123
4.1.1.- Cálculos preliminares . . . . .	123
4.1.2.- Correlación de estados . . . . .	131
4.1.2.1.- Geometría colineal . . . . .	131
4.1.2.2.- Geometrías angulares . . . . .	135
4.1.3.- Descripción de las superficies . . . . .	138
4.1.4.- Comparación de las superficies . . . . .	150
4.1.5.- Características de adiabaticidad de la reacción . . . . .	152
4.2.- Sistema O + FH . . . . .	159
4.2.1.- Cálculos preliminares . . . . .	159

4.2.2.-	Correlación de estados . . . . .	164
4.2.3.-	Descripción de la superficie . . . . .	166
4.2.4.-	Características de adiabaticidad de la reacción . . . . .	168
4.3.-	Comparación con sistemas análogos . . . . .	170
5.-	<u>DINAMICA DE LA REACCION</u> $C + FH \rightarrow CF + H$ . . . . .	173
5.1.-	Cálculos cuánticos . . . . .	174
5.1.1.-	Determinación de parámetros del método . . . . .	174
5.1.1.1.-	Superficies de separación . . . . .	175
5.1.1.2.-	Parámetros de integración . . . . .	176
5.1.1.3.-	Características de la base . . . . .	177
5.1.2.-	Aplicación al sistema $C + FH$ . . . . .	178
5.1.3.-	Resultados para la superficie ${}^3A''$ . . . . .	186
5.1.4.-	Resultados para la superficie ${}^3A'$ . . . . .	193
5.1.5.-	Resultados para la superficie ${}^3\Pi$ . . . . .	201
5.1.6.-	Resultados para la superficie ${}^3F$ . . . . .	205
5.2.-	Cálculos de trayectorias clásicas . . . . .	210
5.2.1.-	Determinación de parámetros del método y condiciones iniciales . . . . .	210
5.2.2.-	Resultados para la superficie ${}^3A''$ . . . . .	215
5.2.3.-	Resultados para la superficie ${}^3A'$ . . . . .	221
5.2.4.-	Resultados para la superficie ${}^3\Pi$ . . . . .	227
5.3.-	Comparación y análisis de resultados . . . . .	233
5.4.-	Características globales de la reacción . . . . .	246
6.-	<u>DINAMICA DE LA REACCION</u> $O + FH \rightarrow OF + H$ . . . . .	250
6.1.-	Cálculos cuánticos . . . . .	251
6.1.1.-	Determinación de parámetros . . . . .	251
6.1.2.-	Resultados . . . . .	253

6.2.- Cálculos de trayectorias clásicas . . . . .	259
6.2.1.- Resultados . . . . .	260
6.3.- Discusión de resultados . . . . .	266
7.- <u>CONCLUSIONES</u> . . . . .	268
8.- <u>BIBLIOGRAFIA</u> . . . . .	273

1.- I N T R O D U C C I O N

Un objetivo fundamental de la química teórica es la caracterización, justificación y predicción de la reactividad de las especies químicas. Cualquier aproximación a este fin que no se reduzca a una mera sistematización de conocimientos empíricos debe partir del punto de vista microscópico, que se basa en el estudio de las características estructurales y propiedades de las especies reaccionantes, así como de las interacciones que se establecen entre ellas.

Es evidente que este estudio microscópico, por su propia naturaleza, ha de referirse necesariamente a un proceso elemental, entendiendo como tal la "colisión" simple entre dos o a lo sumo tres especies atómicas o moleculares (pudiendo en algunos casos intervenir otras entidades como las paredes del recipiente, fotones de radiación, etc.). En las reacciones complejas, la combinación de diversas etapas o procesos elementales constituye lo que se llama el mecanismo de la reacción, y permite deducir los parámetros cinéticos globales observados a partir de las características de las etapas elementales del mecanismo.

En cualquier caso, tanto si se trata de reacciones complejas como de reacciones elementales, la naturaleza eminentemente macroscópica de muchos de los resultados que se obtienen al llevar a cabo una reacción química en el laboratorio, exige la aplicación de métodos basados en la mecánica estadística a los

resultados microscópicos surgidos del estudio estructural, de manera que sea factible una interpretación correcta de las características observadas de la reacción.

De hecho, para las reacciones que tienen lugar en fases condensadas este tratamiento estadístico no puede limitarse al estudio de la reacción en sí misma, pues las interacciones entre todas las especies presentes (reactivos, productos, medio) no son despreciables, influyendo considerablemente en el desarrollo de la reacción. Por el contrario, para las reacciones en fase gas y a presión reducida, es factible la separación del estudio de la interacción reactiva y de su generalización estadística, lo cual simplifica el problema en gran medida.

El estudio teórico de reacciones en fase gas viene justificado, por tanto, por la posibilidad de aplicar de un modo más riguroso los métodos conocidos de la química cuántica. (En realidad, en el estado actual de los conocimientos y técnicas de cálculo, la resolución exacta de las ecuaciones planteadas para un sistema reaccionante sólo es posible para las reacciones en fase gas, y aún dentro de éstas, para los sistemas más sencillos. En cualquier otro caso se hace imprescindible la aplicación de aproximaciones más o menos drásticas). No obstante, éste no es el único interés que presenta este tipo de reacciones. Por un lado, existen abundantes procesos entre moléculas sencillas que tienen lugar en fase gaseosa, y que están relacionados con aspectos de gran importancia contemporánea, como puede ser el estudio de la reactividad de compuestos detectados en astrofísica, procesos atmosféricos de alta y baja atmósfera, así como de aquéllos que tienen influencia en la contaminación, o también de reacciones que se emplean para

la obtención del láser químico. Por otro lado, el conocimiento detallado de las características cinéticas de una reacción en fase gaseosa puede proporcionar una base útil para iniciar un estudio de reacciones semejantes en fases condensadas (o en general, en condiciones diferentes). Hay que indicar también la gran ventaja que se deriva de la existencia de técnicas experimentales de vanguardia (haces moleculares, etc.) que proporcionan gran cantidad de información sobre los mecanismos microscópicos fundamentales de reacciones en fase gas, lo que permite la comparación directa en muchos casos con los resultados deducidos de los modelos teóricos.

Dentro de este campo de estudio, han recibido especial atención desde el punto de vista experimental las reacciones del tipo átomo-molécula diatómica en las cuales interviene la molécula de fluoruro de hidrógeno. Sin embargo, desde el punto de vista teórico, sólo se han realizado cálculos con precisión sobre las reacciones de este tipo que involucran los átomos sencillos como los de H, Li o Be, y ello principalmente tanto por las dificultades propias del estudio dinámico como de la obtención de superficies de potencial de exactitud suficiente. El objetivo del presente trabajo se orienta esencialmente a ampliar el conocimiento sobre el tipo de reacciones citado, concretándolo a las que tienen lugar entre la molécula de FH y el átomo de carbono o de oxígeno. El trabajo realizado comprende las dos partes esenciales que constituyen el estudio teórico de un proceso químico elemental, es decir, la caracterización del sistema en cuanto hace referencia a su comportamiento estático (superficies de potencial) y la obtención de resultados dinámicos dentro de las aproximaciones que es necesario establecer para hacer factible dicho estudio.

La estructuración de la memoria en relación a su contenido es, en líneas generales, la siguiente. En el capítulo 2 se hace una revisión de los fundamentos del estudio teórico de procesos químicos elementales. En el capítulo 3 se discute con detalle la metodología que se ha seguido en los dos aspectos antes mencionados, superficies y dinámica. A continuación, en el capítulo 4 se presentan los resultados del estudio "ab initio" de las reacciones indicadas. Por último, los capítulos 5 y 6 contienen los resultados correspondientes al comportamiento dinámico de ambos sistemas sobre las superficies de potencial antes calculadas, intentando precisar con detalle las características que pudieran ser significativas, tanto para una eventual comparación con estudios experimentales, como para relacionarlas con las otras reacciones en las que interviene la molécula de FH.

2.- FUNDAMENTO TEORICO

## 2.1.- GENERALIDADES

### 2.1.1.- Descripción mecanocuántica del sistema

Consideramos el caso de una reacción elemental entre dos especies, átomos o moléculas. El sistema está compuesto globalmente por  $n$  electrones y  $N$  núcleos. Tomando como sistema de referencia uno fijo en el espacio (llamado "sistema de referencia del laboratorio") y designando por  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  a las coordenadas de los electrones y por  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$  a las coordenadas de los núcleos, el sistema vendrá descrito en un instante de tiempo dado por una función de onda total  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t)$  de acuerdo con los postulados de la Mecánica Cuántica. La ecuación de Schrödinger para el sistema global es

$$H \Psi(\vec{r}, \vec{R}; t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, \vec{R}; t)$$

donde el operador hamiltoniano tiene la forma  $H = T_R + H_{elec}$  siendo  $T_R$  el operador energía cinética de los núcleos:

$$T_R = \sum_{M=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_M} \nabla_M^2$$

y  $H_{elec}$  el hamiltoniano electrónico

$$H_{elec} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{M=1}^N \frac{Z_M e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_M|} + \sum_{M=1}^{N-1} \sum_{M'>M}^N \frac{Z_M Z_{M'} e^2}{|\vec{R}_M - \vec{R}_{M'}|}$$

Teniendo en cuenta que las características del proceso de reacción que se estudia vendrán determinadas en última instancia por el movimiento relativo de todas las partículas que constituyen el sistema, es conveniente proceder a un cambio en el sistema de coordenadas de referencia que elimine la contribución debida al movimiento de traslación del conjunto. Normalmente se escoge como origen el centro de masas del conjunto de todas las partículas. En el nuevo sistema de referencia, las coordenadas que se consideran son las tres correspondientes al centro de masas ( $\vec{S}$ ), las  $3n$  correspondientes a los  $n$  electrones (relativas al centro de masas) y  $3N-3$  coordenadas nucleares. Para estas últimas, es usual elegir un conjunto de coordenadas internas que sea adecuado para la resolución posterior de las ecuaciones en las que están involucradas.

La aplicación de este cambio de coordenadas conduce a una expresión para el hamiltoniano total del sistema del tipo

$$H = T_S + T_R' + H'_{elec}$$

donde

$$T_S = -\frac{\hbar^2}{2M_T} \nabla_S^2$$

corresponde a la energía cinética del movimiento global de traslación (puesto que  $\nabla_S$  depende de las coordenadas del centro de masas);

$$T_R' = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{M=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_M} \nabla_M^2$$

es la energía cinética del movimiento relativo de los núcleos, con el sumatorio extendido hasta  $N-1$  para indicar que se emplean coordenadas internas y, por último,

$$H'_{elec} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2\mu_i} \nabla_i^2 + U_{ee} + U_{eN} + U_{NN}$$

es el hamiltoniano electrónico, en el cual los términos de energía potencial no varían, ya que dependen únicamente de la distancia entre partículas.  $\mu_M, \mu_i$  son masas reducidas, cuyo valor concreto depende del tipo de coordenadas utilizadas.

En las expresiones anteriores correspondientes a la energía cinética de núcleos y de electrones, se han despreciado los términos llamados de "polarización de masas", dependientes de los términos cruzados  $\vec{\nabla}_i \vec{\nabla}_j$ , y que surgen de la aplicación correcta de la transformación de coordenadas laboratorio  $\rightarrow$  centro de masas, pero cuya importancia es muy pequeña, salvo en el caso de colisiones de elevada energía [1,2]. Por simplicidad tampoco se han considerado en el hamiltoniano términos de tipo relativista como, por ejemplo, los de interacción spin-órbita, aunque en algunos casos su influencia puede no ser del todo despreciable.

La importancia de la transformación de coordenadas realizada radica esencialmente en que permite una resolución más sencilla de las ecuaciones planteadas, al eliminar la contribución del centro de masas. No obstante, debe tenerse en cuenta que algunos resultados experimentales corresponden evidentemente al sistema de coordenadas del laboratorio, con lo cual será necesario efectuar la transformación correspondiente antes de proceder a cualquier tipo de comparación.

La presencia en el hamiltoniano del término  $\sum_i \sum_M \frac{Z_M e^2}{|r_i - R_M|}$  que depende de las coordenadas nucleares y electrónicas, impide que la función de onda global se pueda factorizar como producto de una función electrónica y otra nuclear. La aproximación más utilizada para resolver el problema se basa en la gran diferencia de masas entre los núcleos y los electrones y la consiguiente diferencia entre las velocidades de ambos tipos de

partículas. Se supone que la distribución electrónica es capaz de ajustarse instantáneamente a la geometría nuclear, con lo cual el movimiento nuclear no será afectado por el electrónico más que en la forma de un potencial promedio que únicamente depende de la posición de los núcleos. Esta aproximación se cumple bastante bien en muchos casos, pero existen también sistemas en los cuales ambos movimientos (nuclear y electrónico) deben considerarse conjuntamente.

Una manera de resolver la ecuación de Schrödinger global del sistema consiste en expresar la función de onda total  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t)$  como combinación lineal de algún conjunto completo ortonormal de funciones. Para ello se toma como base un conjunto de funciones electrónicas estacionarias que dependen paramétricamente de las posiciones nucleares  $\phi_k(\vec{r}; \vec{R})$ . De esta manera:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t) = \sum_k \phi_k(\vec{r}; \vec{R}) \cdot \chi_k(\vec{R}, t)$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger, integrando respecto a las coordenadas electrónicas y aplicando la ortonormalidad de las funciones de base  $\phi_k$ , se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas /2/:

$$\left[ T_R(\vec{R}) + a_{kk}(\vec{R}) + E_{kk}(\vec{R}) \right] \chi_k(\vec{R}, t) + \sum_{k \neq k'} \left[ b_{kk'}(\vec{R}) + a_{kk'}(\vec{R}) + E_{kk'}(\vec{R}) \right] \chi_{k'}(\vec{R}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k(\vec{R}, t)$$

donde

$$a_{kk'} = \sum_{M=1}^{N-1} -\frac{\hbar^2}{2\mu_M} \langle \phi_k | \nabla_M^2 | \phi_{k'} \rangle$$

$$b_{kk'} = \sum_{M=1}^{N-1} -\frac{\hbar^2}{2\mu_M} \langle \phi_k | \nabla_M | \phi_{k'} \rangle \nabla_M$$

$$E_{\kappa\kappa'} = \langle \phi_{\kappa} | H_{elec} | \phi_{\kappa'} \rangle$$

Los elementos diagonales  $E_{\kappa\kappa}$  dan lugar a las llamadas superficies de energía potencial, y los términos  $a_{\kappa\kappa}$  representan pequeñas correcciones a estas superficies, normalmente despreciables. Los términos no diagonales  $E_{\kappa\kappa'}$  representan interacciones entre los diferentes estados electrónicos correspondientes a las funciones de base. Por otro lado, los elementos no diagonales  $a_{\kappa\kappa'}$  y  $b_{\kappa\kappa'}$  representan acoplamientos entre estados electrónicos debidos al movimiento nuclear, y en último término son los causantes de transiciones entre diferentes estados electrónicos inducidas por éste.

Es interesante resaltar que las ecuaciones acopladas citadas anteriormente son exactamente equivalentes a la ecuación de Schrödinger global del sistema, dentro de las aproximaciones ya citadas al tratar el cambio de sistema de referencia. Las aproximaciones que se consideran a continuación intentan reducir la dificultad de resolución del citado sistema de ecuaciones.

### 2.1.2.- Aproximación adiabática

Debido a la gran diferencia entre las masas electrónica y nuclear, generalmente es posible encontrar para reacciones a bajas energías, un conjunto de funciones electrónicas  $\phi_{\kappa}$  para el cual se cumpla que la mayor parte de los términos de acoplamiento (no diagonales) citados sean despreciables. La representación electrónica más usual es la adiabática, en la cual las funciones de base que se escogen son las funciones propias del

hamiltoniano electrónico:

$$H_{elec} \phi_k(\vec{r}; \vec{R}) = E_k \phi_k(\vec{r}; \vec{R})$$

En este caso se cumple, evidentemente, que  $E_{kk'} = \delta_{kk'} \cdot E_k$

En la representación adiabática, y suponiendo despreciables todos los términos de acoplamiento (aproximación de Born-Oppenheimer), el sistema de ecuaciones obtenido se transforma en un conjunto de ecuaciones diferenciales no acopladas que describen cada una de ellas el movimiento nuclear en una superficie de potencial (reacción adiabática):

$$\left[ T_R(\vec{R}) + E_k(\vec{R}) \right] \chi_k(\vec{R}, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_k(\vec{R}, t)$$

A través de una descripción semiclásica /1,3/ se pueden determinar de un modo cualitativo las condiciones en las cuales la aproximación adiabática es suficientemente válida, y que se reducen básicamente a que exista una diferencia de energía suficiente entre los distintos estados electrónicos, y a que las velocidades del movimiento nuclear no sean excesivamente grandes, es decir, para procesos de colisión a bajas energías.

Para las situaciones en las cuales la aproximación adiabática no es adecuada, existen otros tipos de representaciones electrónicas que pueden emplearse para la resolución de las ecuaciones acopladas. Este es el caso, por ejemplo, de los sistemas cuyas superficies de potencial presentan cruces o bien zonas de máxima proximidad. Si la simetría de los estados electrónicos correspondientes a las superficies coincide, la representación adiabática exacta, es decir, la que resulta de la resolución exacta del hamiltoniano electrónico, conduce a la obtención de superficies con cruces evitados. Si la energía de las moléculas no es suficientemente baja, puede ocurrir que sea

más probable la transición a otra superficie que la reordenación electrónica rápida que implicaría la permanencia en la misma superficie adiabática. Por esta razón, para evitar en la medida de lo posible que los términos de acoplamiento que gobiernan las transiciones tengan valores apreciables, sería más adecuado emplear una representación electrónica aproximada en la cual se mantenga la configuración electrónica de cada superficie (representación diabática) /2,4/.

Hasta aquí, el estudio formal desde el punto de vista teórico del sistema de átomos o moléculas correspondiente a una reacción química, ha conducido a la separación entre movimiento nuclear y electrónico, con la aparición del concepto de superficie de potencial y del carácter de adiabaticidad o no del proceso reactivo. Sobre esta base, existen varios tipos de métodos que permiten obtener resultados de interés sobre las características de la reacción, bien sean macroscópicas o microscópicas. En general estos métodos pueden clasificarse en dos grupos:

-Métodos estadísticos : Consideran las características topológicas de la superficie de potencial (puntos estacionarios, zonas asintóticas, geometrías de equilibrio y de transición, etc.) y efectúan un tratamiento estadístico que, bajo ciertas hipótesis de trabajo, permite calcular unos valores de la constante de velocidad del proceso. Ciertamente, la aplicación de la estadística ya desde el principio conlleva la imposibilidad de obtener información sobre las características de una reacción individualizada. Los resultados suponen en realidad el promedio de un gran número de procesos reactivos individuales. Entre estos métodos, el más utilizado es la Teoría del Estado de Transición, y los desarrollos posteriores efectuados sobre

la misma.

-Métodos dinámicos : También llamados métodos de colisiones. Se basan en la resolución de las ecuaciones del movimiento nuclear, clasificándose también en varios tipos según el grado de exactitud o el tipo de aproximaciones que se adoptan para obtener las soluciones. Estos métodos se centran más concretamente en las características intrínsecas del proceso de colisión individual entre las partículas reaccionantes, con lo cual las influencias debidas a cada uno de los parámetros implicados (energía relativa inicial, energía interna en forma de excitaciones rotacionales o vibracionales, orientaciones, etc.) pueden ser estudiadas en detalle. Al mismo tiempo, los resultados se obtienen también a un nivel microscópico, pudiéndose recabar gran cantidad de información como secciones eficaces, distribuciones energéticas de productos, distribuciones angulares, probabilidades de reacción, fenómenos de resonancia, etc. En cualquier caso, siempre es factible un tratamiento posterior de los resultados dirigido a la obtención de magnitudes macroscópicas análogas a las que resultan de la utilización directa de los métodos estadísticos.

### 2.1.3.- Superficies de potencial

Como se ha visto, la separación de los movimientos nuclear y electrónico implica considerar la reacción química como una reordenación de los núcleos dentro del potencial determinado por las interacciones electrónicas y las repulsiones entre núcleos, es decir, dentro de lo que se ha llamado superficie de potencial. Es evidente, por tanto, que el primer paso necesario

al iniciar el estudio teórico de un proceso elemental, ya sea reactivo o no, consiste en conocer las superficies de potencial asociadas a la "supermolécula" del sistema considerado, las cuales habrán de obtenerse por resolución de la ecuación electrónica. En principio, esta necesidad es independiente de si el sistema responde más o menos exactamente a las condiciones de adiabaticidad, en las cuales la aproximación de Born-Oppenheimer y por tanto la limitación del estudio del sistema a una única superficie de potencial tienen plena validez, ya que, por una parte, los resultados del estudio electrónico del sistema pueden aportar información importante sobre la posible influencia de fenómenos no adiabáticos (junto, claro está, con la evidencia experimental que pueda existir) y, por otra parte, en bastantes ocasiones y aunque sólo sea para simplificar cálculos de considerable dificultad, la no adiabaticidad se tiene en cuenta "a posteriori", como perturbación al comportamiento del sistema en condiciones adiabáticas.

Es evidente la imposibilidad de obtener por resolución directa de la ecuación de Schrödinger una expresión analítica para las superficies de potencial en función de las coordenadas nucleares que figuran como parámetros en la propia ecuación. Forzosamente, el cálculo de la energía electrónica debe ser realizado individualmente para cada configuración geométrica de los núcleos, pero la determinación de una superficie de potencial mediante un método discreto de este tipo presenta inmediatamente dos problemas de importancia. En primer lugar, la dimensión del espacio de configuraciones geométricas nucleares (es decir, la dimensión de la superficie de potencial) depende, como es lógico, del número de átomos que están involucrados en la reacción, lo cual implica que cualquier sistema no trivial

(con más de dos átomos) exige un número extraordinario de evaluaciones de la energía potencial y, por tanto, de resoluciones de la ecuación electrónica, para poder representar de una manera adecuada todas las zonas de la superficie. La consecuencia inmediata es el enorme costo en tiempo de cálculo que representa el conocimiento de la superficie, sobre todo si el nivel de precisión requerido en la energía electrónica es elevado.

En segundo lugar, la discretización de la superficie de potencial exigida por su cálculo, dificulta en gran medida su utilización al aplicar los métodos de resolución de la ecuación nuclear (tanto dinámicos como estadísticos). La mayor parte de las veces, este hecho se traduce en la necesidad de convertir la "tabla" de energías que representa la superficie, en una expresión analítica, bien sea por ajuste de los puntos individuales a alguna expresión con forma adecuada (minimizando las diferencias por variación de algún conjunto de parámetros), o bien por aplicación de métodos de interpolación local. En cualquier caso, estos métodos pueden acarrear la introducción de errores o imprecisiones en las energías, que deberán ser evaluados para estimar su eventual influencia en los resultados cinéticos que puedan obtenerse.

Atendiendo a las dificultades mencionadas, los métodos de cálculo de superficies de potencial deben ser elegidos cuidadosamente con el fin de obtener la máxima precisión al menor costo posible. En este sentido, las características del sistema que se estudia pueden exigir un mayor o menor grado de exactitud en los métodos empleados para la resolución de la ecuación electrónica, con el fin de obtener una precisión suficiente en los resultados. Por otro lado, la información que ha

de proporcionar la superficie de cara a su utilización para la determinación de parámetros cinéticos depende del tipo de método empleado:

-- En los métodos estadísticos, particularmente en la Teoría del Estado de Transición, únicamente se requiere el conocimiento detallado de la superficie de potencial en las zonas asintóticas, correspondientes a las situaciones de reactivos y productos, y en las zonas que podríamos calificar de "fuerte interacción", como las estructuras del estado de transición, posibles intermedios, etc.. El resto de la superficie es poco relevante para el cálculo de velocidades de reacción. Este hecho permite dedicar un mayor esfuerzo a la caracterización precisa de las citadas zonas clave, así como obviar la necesidad de realizar un ajuste de la superficie. Además, permite aprovechar los métodos existentes de búsqueda y caracterización de puntos estacionarios.

-- Los métodos dinámicos que resuelven la ecuación nuclear para el sistema, requieren un conocimiento preciso de la totalidad de la superficie de potencial, ya que se estudia el comportamiento de los núcleos en su paso desde la zona de reactivos a la de productos, bien sea clásicamente, con lo cual se trata de seguir una trayectoria sobre la superficie, o bien con aplicación de métodos cuánticos (resolución de la ecuación de Schrödinger nuclear, propagando una solución a lo largo de toda una coordenada de reacción que conecta las zonas asintóticas). Aunque también aquí las zonas características antes citadas son de una importancia esencial, la imprecisión en las zonas intermedias puede conducir a una distorsión en los resultados, especialmente en aquellos propios de un análisis microscópico.

Una alternativa al cálculo completo de una superficie de

potencial consiste en el empleo de superficies semiempíricas, es decir, aquellas que combinan una forma general deducida mediante algún tratamiento teórico (probablemente simplificado), con una serie de parámetros ajustables que pueden modificarse de manera que algunas de las características más relevantes de la superficie coincidan con las obtenidas a partir de la evidencia experimental acerca del proceso en cuestión. Las superficies de este tipo más empleadas son las basadas en el método DIM (Diatomics-in-Molecules) o en algunas aproximaciones de tipo enlace-valencia. El fundamento del método DIM consiste en expresar el hamiltoniano completo del sistema poliatómico como suma de hamiltonianos correspondientes a todos los posibles subsistemas atómicos y diatómicos. La información relativa a las propiedades de estos subsistemas puede ser obtenida por cálculo "ab initio" de los fragmentos, o bien a partir de datos experimentales conocidos /5,6/. Este tipo de superficies es adecuado para su utilización en cálculos dinámicos de reacciones ya que, por su propia construcción, describen con bastante exactitud cualquier tipo de disociación de la supermolécula en fragmentos, es decir, las situaciones de reactivos y de posibles productos.

Entre las superficies semiempíricas hay que citar también a las de tipo LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) /7/, que por su simplicidad han sido ampliamente utilizadas sobre todo para el estudio de sistemas triatómicos desde el punto de vista dinámico. La relativa rigidez que presentan estas superficies puede ser paliada mediante la adición de parámetros cuyos valores óptimos se determinan de manera que la superficie reproduzca las principales características del sistema, ya sean conocidas por cálculos "ab initio", o a través de datos experimentales.

## 2.2.- MÉTODOS DE CÁLCULO DE LA ENERGÍA ELECTRÓNICA

### 2.2.1.- Resolución de la ecuación electrónica. Métodos "ab initio"

La energía electrónica correspondiente al sistema se obtiene por resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica para una configuración nuclear dada  $\vec{R}$  :

$$H_{elec} \phi_k(\vec{r}, \vec{R}) = E_k \phi_k(\vec{r}, \vec{R})$$

siendo 
$$H_{elec} = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + U_{ee} + U_{eN} - U_{NN}$$

y donde el término  $U_{NN}$  de repulsiones nucleares es una constante (para una geometría fija) que puede incluirse en el valor de la energía. Expresada en unidades atómicas, la ecuación que debe resolverse es /8/:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{M=1}^N \frac{Z_M}{r_{iM}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi_k = (E_k - U_{NN}) \phi_k$$

La resolución analítica de esta ecuación sólo es posible en el caso monoeléctrico. No obstante, la solución para un caso general puede expresarse de manera exacta como una combinación lineal de un conjunto de funciones apropiadas, denominadas determinantes de Slater, correspondiendo cada uno de ellos a una configuración electrónica concreta:

$$\phi_k = \sum_{l=1}^{\infty} C_{kl} \Phi_l$$

El desarrollo anterior es exacto, pero la imposibilidad de trabajar con series infinitas implica que sólo podemos encon-

trar funciones de onda aproximadas, obtenidas truncando el desarrollo, es decir, limitando la base de funciones  $\bar{\Phi}_\ell$  a aquéllas que, en principio, cabe esperar que contribuyan en mayor medida a la función total. Si se conocen los determinantes de Slater, el cálculo de la función de onda se reduce a hallar los mejores valores para los coeficientes del desarrollo, lo cual se efectúa aplicando el método variacional, que en este caso conduce a la resolución de una ecuación secular /8,9/. Este método se conoce como Interacción de Configuraciones (CI).

Evidentemente, la condición previa necesaria es disponer de las funciones  $\bar{\Phi}_\ell$ . Como es bien sabido, un determinante de Slater es el producto antisimetrizado de un conjunto de spin-orbitales moleculares los cuales, como funciones monoeléctricas, vienen a representar de alguna manera a cada uno de los electrones de la molécula:

$$\bar{\Phi}_\ell = | \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n | \quad \varphi_i : \text{spin-orbital}$$

Las funciones monoeléctricas (spin-orbitales) que forman los determinantes de Slater se obtienen generalmente por aplicación del método Hartree-Fock. Se supone previamente que la función de onda que describe el estado fundamental del sistema puede expresarse como un único determinante de Slater. Dentro de esta aproximación, la mejor función de onda resulta ser aquélla que minimiza la energía electrónica, es decir el valor esperado del hamiltoniano electrónico  $H_{elec}$ . Aplicando el método variacional, se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock, cuya resolución proporciona los spin-orbitales que mejor describen el sistema (a este nivel de aproximación) y que vienen dados

por:

$$f(i) \varphi_a(i) = \varepsilon_a \varphi_a(i)$$

donde  $f$  es el llamado operador de Fock, que puede expresarse como:

$$f(i) = h(i) + \sum_b J_b(i) - K_b(i)$$

siendo

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

el operador monoeléctrico, y  $J_b(i)$  y  $K_b(i)$  los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente, definidos de manera que:

$$\langle \varphi_a | J_b | \varphi_a \rangle = \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\langle \varphi_a | K_b | \varphi_a \rangle = \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2$$

La resolución exacta de estas ecuaciones proporciona los spin-orbitales Hartree-Fock. Hay que indicar que se trata de ecuaciones de pseudo-valores propios que deben resolverse iterativamente, ya que el operador de Fock depende funcionalmente de las soluciones del sistema a través de  $J$  y  $K$ . La dificultad importante que presenta la resolución directa de este sistema de ecuaciones integrodiferenciales puede reducirse expresando las funciones solución como combinación lineal de un conjunto de funciones de base. El sistema de ecuaciones de Hartree-Fock puede transformarse consecuentemente en un sistema de ecuaciones lineales para la obtención de los coeficientes del desarrollo en la base elegida. En el límite de una base infinita, las soluciones serán los spin-orbitales Hartree-Fock. En otro caso únicamente se obtendrá una aproximación cuya calidad dependerá de la calidad de la base empleada. Las

funciones de base que se emplean más frecuentemente son funciones localizadas en los átomos que constituyen el sistema (el método empleado se denomina entonces MO-LCAO). El sistema de ecuaciones lineales resultante debe resolverse iterativamente hasta conseguir la autoconsistencia (método SCF).

La aplicación concreta del método Hartree-Fock a un sistema molecular se realiza de manera diferente según que el tipo de configuración que se pretende estudiar sea de capas cerradas o abiertas. Los formalismos más utilizados en cada caso son, respectivamente el Hartree-Fock restringido (RHF) y el no restringido (UHF).

En un sistema de capas cerradas, con un número par de electrones, se supone que todos los orbitales moleculares están doblemente ocupados o, lo que es equivalente, que una misma función espacial corresponde a dos spin-orbitales de spin opuesto. Según esto, el determinante de Slater RHF es de la forma:

$$| \psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_{n/2} \bar{\psi}_{n/2} |$$

donde la barra horizontal indica spin  $\beta$ , y se observa que sólo hay  $n/2$  funciones espaciales diferentes. Las ecuaciones generales de Hartree-Fock anteriormente expuestas pueden reducirse en este caso a ecuaciones de pseudo-valores propios para las funciones espaciales (orbitales moleculares), cada uno de los cuales está ocupado por dos electrones /9/:

$$f(x_1) \psi_a(x_1) = \epsilon_a \psi_a(x_1)$$

donde el operador de Fock se expresa:

$$f(1) = h(1) + \sum_a^{n/2} 2 J_a(1) - K_a(1)$$

Si las funciones  $\Psi_i$  se expresan como combinación lineal de un conjunto de funciones de base:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

el sistema de ecuaciones de Hartree-Fock se transforma en un sistema de ecuaciones lineales (ecuaciones de Roothaan /10/) que se puede escribir en forma matricial como:

$$F \cdot C = S \cdot C \cdot \epsilon$$

donde  $S$  es la matriz de solapamiento y  $F$  la matriz del operador de Fock en la base elegida;  $C$  es la matriz de coeficientes del desarrollo y  $\epsilon$  la matriz diagonal de energías orbitales. Las ecuaciones se simplifican si se ortogonaliza la base, con lo cual se cumple  $S = \mathbb{1}$ . La energía electrónica total se obtiene como:

$$E_{elec} = \sum_{a=1}^{n/2} h_{aa} + \epsilon_a$$

donde  $h_{aa}$  es el valor esperado del hamiltoniano monoeléctrico.

En un sistema de capas abiertas, que puede corresponder al estado fundamental de una molécula con número impar de electrones o a estados excitados de cualquier molécula, el formalismo que se utilice debe contemplar la existencia de electrones no apareados. Es posible resolver estos problemas desde un punto de vista análogo al del método RHF con algunas modificaciones /11/, el cual presenta la ventaja de que las soluciones que proporciona son funciones propias del operador de spin  $S^2$ , pero cuya resolución es bastante compleja. El formalismo UHF, por el contrario, es bastante más sencillo de

llevar a la práctica, pero presenta el inconveniente de que sus soluciones no son funciones propias de  $S^2$ . Otra ventaja del método UHF es que permite explicar de manera satisfactoria (al menos cualitativamente) algunos procesos de disociación de moléculas en estado fundamental singlete, en fragmentos con configuración de capas abiertas.

Una función de onda UHF está formada por un conjunto de funciones  $\varphi_j^\alpha$  y  $\varphi_j^\beta$  que describen respectivamente los electrones con spin  $\alpha$  y  $\beta$ . La aplicación de las ecuaciones de Hartree-Fock a una función de este tipo conduce a dos sistemas de ecuaciones de pseudo-valores propios, uno para cada tipo de spin, pero que no pueden ser resueltos independientemente el uno del otro:

$$f^\alpha(1) \cdot \varphi_j^\alpha(1) = \epsilon_j^\alpha \varphi_j^\alpha(1)$$

$$f^\beta(1) \cdot \varphi_j^\beta(1) = \epsilon_j^\beta \varphi_j^\beta(1)$$

donde los operadores de Fock tienen la forma:

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{n_\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{n_\beta} J_a^\beta$$

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{n_\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{n_\alpha} J_a^\alpha$$

La utilización de un conjunto de funciones base en el que se desarrollan las soluciones de las ecuaciones de Hartree-Fock conduce, de manera análoga al caso del método RHF, a la obtención de dos sistemas de ecuaciones lineales (ecuaciones de Pople-Nesbet para el método UHF /12/) cuya resolución iterativa proporciona los orbitales UHF para el sistema en estudio (con la aproximación que permita la calidad de la base).

### 2.2.2.- Métodos aproximados

La principal dificultad que se presenta en la aplicación práctica de los métodos anteriormente expuestos (llamados "ab initio" puesto que en principio no realizan ninguna aproximación más allá de la que viene impuesta por la limitación de la base), radica en la extraordinaria cantidad de cálculos que deben llevarse a cabo, principalmente de las integrales mono y bielectrónicas sobre las funciones de base, en las que se descomponen las integrales de Coulomb y de intercambio, así como del proceso iterativo de autoconsistencia. Se han propuesto diferentes tipos de aproximaciones que reducen el número de integrales a calcular, bien por eliminación de aquéllas cuya importancia es menor o bien por sustitución de algunas de ellas por diversos tipos de parámetros optimizados de manera que los resultados obtenidos coincidan con algún conjunto de datos experimentales conocidos. Estos métodos se conocen generalmente como métodos semiempíricos y en general son bastante apropiados para su utilización en sistemas moleculares de gran tamaño, en los cuales un cálculo "ab initio" resultaría prohibitivo, ya que usualmente sólo emplean en el cálculo los electrones de la capa de valencia.

Por su propia concepción, estos métodos semiempíricos intentan reproducir las características de los cálculos "ab initio", pero haciendo uso de la transferibilidad de algunas propiedades entre diferentes moléculas ya que, normalmente, los parámetros que utilizan se refieren a átomos o a enlaces, y se han determinado tomando como referencia un número limitado de moléculas.

La rapidez de cálculo que permiten estos métodos hace

factible su aplicación a la caracterización de superficies de potencial, donde el número de determinaciones de la energía electrónica será en general elevado, si bien no siempre está claro que la parametrización realizada con moléculas estables pueda dar resultados precisos al estudiar estructuras de transición o intermedios.

Existen muchos tipos de métodos semiempíricos, algunos orientados al tratamiento de sistemas  $\pi$ -electrónicos (EHT, Pariser-Parr-Pople, etc.), otros de tipo más general, basados en la aproximación ZDO /13/ en diferentes grados, como CNDO, INDO, MINDO, MNDO, etc. que se diferencian en el tipo y la cantidad de integrales que consideran, y en los criterios adoptados para la obtención de parámetros a partir de resultados experimentales.

Otro tipo totalmente diferente de métodos lo constituyen aquellos que se basan en la utilización de pseudo-potenciales /14/ para la descripción de las capas internas de la molécula. De esta manera se puede reducir drásticamente el tiempo de cálculo manteniendo la estructura formal de un método "ab initio", y sobre todo, es actualmente la única manera factible de llevar a cabo cálculos con una cierta precisión sobre sistemas que incluyen átomos pesados. En estos casos, el elevado número de electrones de cada átomo hace muy difícil un cálculo típico "ab initio" con una base de calidad suficiente y, además, los efectos de tipo relativista que aparecen son ya de una importancia no despreciable.

### 2.2.3.- Energía de correlación

Como ya se ha visto, el método Hartree-Fock se construye dentro de la aproximación monodeterminantal, en la cual se supone que la función de onda puede expresarse como un único determinante de Slater. La energía que se obtiene según este método en el límite de una base infinita (límite Hartree-Fock) se diferencia de la energía real del sistema en una cantidad cuya importancia depende de las características de la molécula, pero que no puede ser despreciada al estudiar el comportamiento químico de los sistemas. Esta energía adicional se conoce como energía de correlación, ya que es debida al efecto de la correlación de spin en el movimiento electrónico, que no es tenida en cuenta por el método Hartree-Fock. La resolución exacta de la ecuación electrónica, tal como se ha planteado anteriormente permite obtener la energía real (no relativista) del sistema, pero implica considerar un número infinito de configuraciones electrónicas (método CI o de interacción de configuraciones)/9,15/.

La realización práctica del método de interacción de configuraciones necesita previamente un cálculo Hartree-Fock, que proporciona una serie de spin-orbitales sobre los cuales se construirán las configuraciones excitadas. De hecho, la limitación en la base de orbitales atómicos que se emplee y, por consiguiente, la limitación en el número de spin-orbitales Hartree-Fock, implica la pérdida de exactitud del desarrollo CI. Con un conjunto de  $K$  spin-orbitales en un sistema de  $n$  electrones pueden formarse  $\binom{K}{n}$  determinantes de Slater diferentes, contruidos a partir del fundamental por sustituciones de  $1, 2, \dots, n$  funciones. Un cálculo CI que tenga en cuenta

todas las posibles configuraciones se denomina full-CI, y no es una solución exacta del problema electrónico más que en el espacio generado por los  $K$  spin-orbitales que se han empleado como base. Es interesante señalar que la utilización de distintos conjuntos de base dentro del mismo espacio puede redundar en una aceleración de la convergencia del desarrollo CI, entendida como una reducción en el número de configuraciones mínimo que es preciso retener para obtener resultados de una precisión suficiente /15/. Asimismo, es ventajoso emplear funciones de configuración adaptadas a la simetría del sistema con el fin de simplificar en lo posible los cálculos. Un cálculo full-CI para un sistema no trivial es extraordinariamente costoso si la base es de cierta calidad. Por ello usualmente suele reducirse el número de configuraciones. Así se efectúan cálculos que incluyen únicamente todas las mono y diexcitaciones posibles (SDCI). Estas aproximaciones funcionan tanto mejor cuanto menor es la molécula, pero generalmente proporcionan una estimación bastante fiable de la energía de correlación.

Otra aproximación que intenta reducir la magnitud de un cálculo CI es el método Multiconfiguracional (MCSCF). En éste se limita el número de configuraciones a un conjunto muy reducido de ellas, pero se optimizan en cada paso del proceso autoconsistente las propias funciones spin-orbital que constituyen los determinantes de Slater, ya que se comprueba en muchos casos que los spin-orbitales Hartree-Fock no son los óptimos para un cálculo de interacción de configuraciones no completo. La implementación del método es complicada /16/ pero se aplica con éxito a sistemas que necesitan de más de una configuración para ser descritos convenientemente, entre los que se encuentran la mayoría de los procesos reactivos.

El empleo de aproximaciones para reducir la dificultad que conlleva un cálculo full-CI introduce en el problema un factor distorsionador. Puede demostrarse /9,15/ que cualquier cálculo CI aproximado no es consistente en cuanto al tamaño del sistema, es decir, que el valor de la energía de correlación que proporciona no está relacionado linealmente con el número de átomos involucrados. Esta inexactitud, aunque pequeña, puede ser importante cuando se estudian procesos reactivos y se comparan las energías de una "supermolécula" y de los posibles fragmentos en los que puede descomponerse.

Existen métodos de tratar la correlación electrónica que solucionan este problema y que se basan esencialmente en cambiar la concepción de la función de onda empleada, o en aplicación de la teoría de perturbaciones. En el primer caso se considera que un sistema de  $N$  electrones es equivalente a un problema de  $N(N-1)/2$  pares de electrones (geminales), los cuales pueden considerarse independientes o acoplados (método "coupled-cluster") /9,17/. En la teoría de perturbaciones, el hamiltoniano del sistema se divide en dos partes: una  $H_0$  de la cual se conocen sus funciones y valores propios, y una perturbación  $V$ . La energía y la función de onda exactas se expresan como un desarrollo infinito de términos de complejidad creciente en los que intervienen  $V$  y las soluciones de  $H_0$ . Si la elección de  $H_0$  es adecuada y  $V$  es pequeño, cabe esperar que el desarrollo converja rápidamente hacia el valor exacto (Este método se expone posteriormente con más detalle).

La principal desventaja inherente a estos métodos es su carácter no variacional, que implica que cualquier aproximación realizada al llevar a la práctica unas expresiones o desarrollos en principio exactos, puede conducir a valores de la

energía total inferiores a los reales (es decir, valores excesivos de la energía de correlación). La elección entre los diferentes métodos expuestos vendrá dada en cada caso por las características propias del sistema (en cuanto a la importancia que previsiblemente puedan tener los efectos de correlación) y, evidentemente, por las posibilidades o recursos de cálculo disponibles.

#### 2.2.4.- Conjuntos de base

Como se ha indicado, el método usual de resolución de las ecuaciones que proporcionan la energía electrónica implica la necesidad de elegir un conjunto de funciones de base en el cual se desarrollará la solución. En principio, cualquier tipo de función puede emplearse como base, siempre y cuando genere, al menos en el límite, el espacio de soluciones. Entre los tipos de funciones más utilizadas pueden citarse los orbitales atómicos hidrogenoides (obtenidos por resolución analítica de la ecuación de Schrödinger correspondiente), los orbitales atómicos Hartree-Fock (aunque éstos presentan la dificultad de que sólo se conocen en forma numérica), los orbitales de Slater (STO), las funciones gaussianas (GTO), y los lóbulos gaussianos (FSGO) /8,9,18,19/. La utilización en un problema concreto de un tipo de función debe decidirse de acuerdo con criterios de adecuación al problema y de mayor o menor facilidad de cálculo.

La parte radial de los orbitales tipo Slater (STO) tiene la forma general:

$$R_n = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta \cdot r}$$

donde  $N$  es una constante de normalización, y  $\xi$  es un parámetro llamado exponente orbital, cuyo valor óptimo puede determinarse variacionalmente. El comportamiento de estas funciones es muy semejante al de los orbitales hidrogenoides y por tanto son muy adecuadas para su utilización en átomos polieletrónicos, pero su aplicación a moléculas tropieza con la considerable dificultad que presenta la evaluación de las integrales multicéntricas, que involucran orbitales de Slater centrados en átomos diferentes.

En cuanto a las funciones gaussianas, la parte radial es del tipo:

$$R_n = N \cdot r^{n-1} e^{-\alpha r^2}$$

donde  $N$  y  $\alpha$  tienen un significado análogo al ya citado para los STO. El comportamiento de estas funciones es bastante defectuoso, ya que no presentan cúspide en el origen ( $r=0$ ) y tampoco describen adecuadamente las zonas externas, alejadas del núcleo, lo cual implica la necesidad de emplear un mayor número de funciones en el desarrollo para lograr una descripción suficiente del sistema. En compensación, la evaluación de las integrales multicéntricas entre orbitales gaussianos es mucho más sencilla que en el caso de los orbitales de Slater, con lo cual la desventaja que constituye el mayor tamaño de la base se compensa con creces por la reducción del tiempo de cálculo necesario. Por esta razón, las funciones gaussianas son las utilizadas con mayor frecuencia en cálculos moleculares.

Un procedimiento que se emplea habitualmente para conseguir una reducción adicional del tiempo de cálculo utilizando GTO's es el llamado "contracción de la base". Se entiende por contracción la utilización como funciones de base de deter-

minadas combinaciones lineales de funciones gaussianas, construidas de manera que el orbital resultante se asemeje lo más posible a algún tipo de función de comportamiento adecuado (orbital de Slater, hidrogenoide, Hartree-Fock, etc.), para lo cual se determinan previamente los valores óptimos de los coeficientes de la combinación lineal o coeficientes de contracción y de los exponentes orbitales de las gaussianas (primitivas) que los forman. Dado que las combinaciones se mantienen invariables, el problema se reduce obviamente a la optimización variacional de los coeficientes de desarrollo de la función total en la base de orbitales contraídos. La consecuencia de este método es que puede utilizarse una base de funciones de comportamiento adecuado manteniendo la facilidad de cálculo propia de las funciones gaussianas, ya que una integral entre orbitales contraídos se descompone de forma trivial en sumas de integrales entre primitivas.

De acuerdo con este esquema y según el tamaño (y por consiguiente la calidad) de las bases, estas se pueden clasificar en "single-zeta", "doble-zeta", "triple-zeta", etc., términos que indican el número de funciones de base (orbitales contraídos) que se emplean para describir cada uno de los orbitales atómicos internos y de valencia. Esta clasificación es independiente del número de primitivas que constituyen cada orbital, el cual también varía según los tipos de base, influyendo evidentemente en su calidad. Otra forma de aumentar la calidad de la base consiste en añadir las llamadas funciones de polarización, que describen las primeras subcapas no ocupadas de cada átomo (orbitales p en el hidrógeno, d en los elementos del primer periodo, etc.).

## 2.3.- MÉTODOS ESTADÍSTICOS DE ESTUDIO DE REACCIONES

### 2.3.1.- Teoría del estado de transición

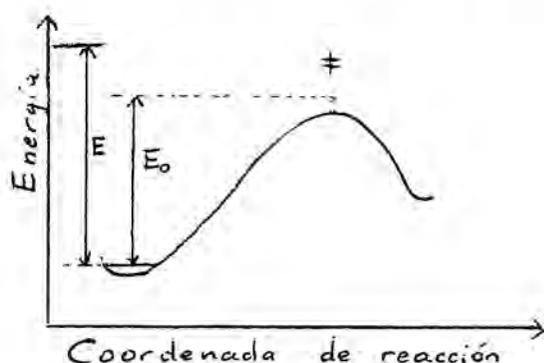
En esta teoría se considera al sistema reaccionante en su totalidad como una supermolécula, de manera que el proceso de recombinación de átomos puede ser tratado como un "movimiento" intramolecular, equivalente a un desplazamiento del punto que representa al sistema sobre la superficie de potencial, desde una zona que corresponde a los reactivos hasta otra correspondiente a los productos, caracterizadas porque en cada caso algunas distancias interatómicas son significativamente grandes. Se supone, por lo tanto, que la evolución de la reacción es adiabática.

Sobre la superficie de potencial se define una "configuración de no retorno", llamada estado de transición o complejo activado, caracterizada por la condición de que si el sistema la alcanza, inevitablemente se transformará en productos. De hecho, en cualquier caso no trivial, esta configuración no es un único punto en la superficie de potencial, sino más bien un lugar geométrico de separación entre las zonas definidas como de reactivos y de productos, cuya dimensión depende de la dimensión de la superficie completa. En la mayor parte de los casos, cabe esperar que el estado de transición esté próximo al denominado "punto de silla" (si existe), pero no necesariamente debe contenerlo. El camino de mínima energía por el cual los reactivos pasan a productos atravesando el estado de transición es el llamado camino de reacción, si bien una definición rigurosa del mismo debe hacerse con cuidado para evitar ambigüedades en el caso de utilizar diferentes tipos de

coordenadas /8,20/.

De acuerdo con la definición anterior, lo único que hace falta para determinar la velocidad de la reacción es conocer el número de supermoléculas que alcanzan la configuración de complejo activado, independientemente de cuál haya sido su camino anterior, supuesto, claro está, que dicha configuración es conocida.

La suposición estadística básica de la teoría del estado de transición establece que todos los estados cuánticos posibles de la supermolécula en la configuración de complejo activado son igualmente probables /21,22/. Considerando el perfil simplificado del camino de reacción:



$E$  = energía total

$E_0$  = energía de la barrera

‡ : estado de transición

(donde las energías están medidas desde el estado fundamental de reactivos hasta el del estado de transición),  $E - E_0$  es la energía disponible en el estado de transición, que ha de distribuirse entre el movimiento correspondiente a la coordenada de reacción  $q$  que por traslación conduce a productos ( $\mathcal{E}_T$ ) y el resto de los grados de libertad del complejo activado ( $\mathcal{E}_I$ ) es decir :

$$E - E_0 = \mathcal{E}_T + \mathcal{E}_I$$

Para un valor dado de  $\mathcal{E}_T$  (comprendido entre  $\mathcal{E}_T$  y  $\mathcal{E}_T + d\mathcal{E}_T$ ) la contribución a la velocidad de paso de moléculas por la

configuración del estado de transición es :

$$dr^\ddagger = v^\ddagger dN^\ddagger$$

donde  $v^\ddagger$  es la velocidad según la coordenada  $q$  ( $v^\ddagger = \dot{q}$ ) y  $dN^\ddagger$  es el número de moléculas por unidad de longitud en la zona del estado de transición, con energía entre  $\epsilon_T$  y  $\epsilon_T + d\epsilon_T$ , valor que, de acuerdo con la hipótesis estadística adoptada, es igual al número de estados traslacionales por unidad de longitud. Aplicando resultados conocidos de la Mecánica Estadística se obtiene /21,23/ :

$$dr^\ddagger = \frac{1}{h} d\epsilon_T = \frac{1}{h} dE$$

donde la última igualdad es válida para un valor fijo de  $\epsilon_T$ . Aplicando nuevamente la igualdad de probabilidad de todos los estados cuánticos posibles, como cada estado interno contribuye a  $dr^\ddagger$  en la misma cuantía, se obtiene la velocidad total para un valor dado de la energía total  $E$  (entre  $E$  y  $E + dE$ , velocidad microcanónica) en la forma :

$$K(E) dE = \sum_{N_{E-E_0}^\ddagger} dr^\ddagger = \sum_{N_{E-E_0}^\ddagger} \frac{1}{h} dE = \frac{1}{h} N_{E-E_0}^\ddagger dE$$

donde  $N_{E-E_0}^\ddagger$  indica el número de estados internos del complejo activado que verifican  $\epsilon_T \leq E - E_0$ . Este valor puede calcularse en principio, si se conoce con bastante exactitud la forma de la superficie de potencial en la zona del complejo activado cuya localización, al menos de entrada, es arbitraria.

En la deducción anterior no se ha supuesto en ningún momento la existencia de condiciones de equilibrio. Como caso particular, la obtención de un valor macroscópico para la velocidad de reacción requiere aplicar algún modelo de distribución de probabilidad de energías. Por ejemplo, si se supone

una distribución de Boltzmann para los estados de los reactivos, una sencilla integración proporciona :

$$k(T) = \int_0^{\infty} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot k(E) dE$$

donde  $Z$  es la función de partición de los reactivos (incluyendo la parte interna y la traslacional). La resolución explícita de la integral conduce a la expresión conocida de la teoría del estado de transición /21/ :

$$k(T) = \frac{kT}{h} \left( \frac{Z_I^\ddagger}{Z_T Z_I} \right) \cdot \exp\left(-E_0/kT\right)$$

Se observa que la obtención de la constante de velocidad macroscópica únicamente requiere el conocimiento de las funciones de partición. Por tanto es suficiente con conocer las características de la superficie de potencial en la zona de reactivos y en la del estado de transición.

La suposición de que existe una distribución de equilibrio entre los reactivos, aplicada para obtener  $k(T)$ , no es necesariamente cierta, ya que las características de la reacción pueden conducir a que reaccionen preferentemente unas moléculas más que otras, según su energía. Si la reacción es más rápida que el tiempo de relajación de la distribución, la hipótesis es incorrecta, y la teoría puede conducir a resultados erróneos, salvo que se corrija adecuadamente la distribución empleada.

### 2.3.2.- Extensiones

Uno de los principales problemas que presenta la teoría tal como se ha formulado proviene de una de sus hipótesis básicas : la existencia de una configuración de no retorno. La interpretación de esta situación desde un punto de vista dinámico puede realizarse considerando el espacio de las fases correspondiente al sistema, y definiendo en él una función  $\chi_r(p,q)$  tal que adopta el valor 1 si la trayectoria que pasa por el punto  $(p,q)$  conduce a productos, es decir, si esa trayectoria tiene sus extremos (a  $t = -\infty$  y  $t = +\infty$ ) en reactivos y productos respectivamente, y el valor 0 en cualquier otra situación. En un caso trivial monodimensional, en el cual la coordenada de reacción es el único desplazamiento posible, la expresión resultante de la constante de velocidad es de la forma /20/ :

$$k = (2\pi m kT)^{-1/2} \int \frac{p}{m} \chi_r(p,q) \exp(-H(p,q)/kT) dT$$

para un valor dado de  $q$ , que en este caso podría ser en principio cualquiera, ya que todas las trayectorias reactivas pasan por todos los puntos del eje  $q$ . La teoría del estado de transición, reemplaza la función  $\chi_r$  por otra análoga  $\chi_+$  definida desde el punto de vista de formación de productos como

$$\chi_+(p,q) = \begin{cases} 1 & \text{si } p > 0 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

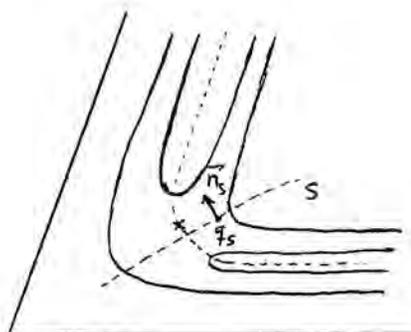
De esta manera se eliminan los aspectos dinámicos, ya que basta con conocer el valor de  $p$  en el punto  $q$  elegido como estado de transición. La inexactitud de la teoría proviene de esta sustitución, puesto que sólo es exacta si  $\chi_+(p,q)$  coincide

con  $\chi_r(p, q)$  en el punto elegido, para todo valor de  $p$ . Dado que  $\chi_+$  depende claramente de la posición del estado de transición, y es menos restrictivo que  $\chi_r$ , es evidente que la teoría tiende a sobreestimar las constantes de velocidad. En este hecho está basado el tratamiento variacional que se aplica a la teoría del estado de transición. Se trata de localizar el complejo activado en el lugar que minimice la constante de velocidad. En el caso unidimensional citado, el único criterio posible es energético, con lo cual el estado de transición se localiza sin ambigüedad en el máximo de la curva de potencial. En casos multidimensionales, las consideraciones han de incluir también el resto de grados de libertad.

Para una reacción colineal del tipo  $A + BC$ , la separación entre las zonas de reactivos y productos es una superficie en el espacio de las fases, equivalente a una curva ( $s$ ) en la típica representación de equipotenciales. La expresión para la constante de velocidad es /22/ :

$$k = \frac{1}{Z} \int d\vec{p} ds (\vec{p} \cdot \vec{n}_s) \chi_r(\vec{p}, \vec{q}_s) \exp(-H(p, q)/kT)$$

donde  $ds (\vec{p} \cdot \vec{n}_s)$  define un rectángulo tal que todas las



partículas con momento  $\vec{p}$  que se encuentran en su interior, cruzarán la curva  $s$  de separación en el tiempo  $dt$  hacia productos si  $\vec{p} \cdot \vec{n}_s$  es positivo, y hacia reactivos si es negativo. Al realizar nuevamente la sustitución de  $\chi_r$  por  $\chi_+$  se sobreestima la veloci-

dad de paso, ya que no se consideran con su signo aquellas

trayectorias que han atravesado la superficie pero vuelven a cruzarla hacia reactivos ( $\vec{p} \cdot \vec{n}_s < 0$ ). Por tanto, el valor obtenido de la teoría del complejo activado depende claramente de la posición de la superficie divisora, cuya situación óptima se encontrará variacionalmente, minimizando la velocidad de reacción. Esta modificación de la teoría se denomina usualmente VTST (Variational Transition State Theory), e incluye numerosas variantes sobre cómo localizar la superficie óptima /24-26/

Otro problema que implica una cierta inexactitud de la teoría del estado de transición es la consideración puramente clásica del grado de libertad de traslación correspondiente a la coordenada de reacción. La no inclusión del efecto túnel conduce normalmente a la obtención de valores inferiores a los reales para la velocidad de reacción. Existen métodos de introducir correcciones cuánticas a los valores calculados según la VTST /25,26/, y también pueden citarse algunos intentos de tratar el sistema en la teoría del estado de transición desde un punto de vista cuántico, sin admitir la separación entre el movimiento de traslación de la coordenada de reacción y los restantes grados de libertad /22/. Por último, es interesante recordar que la teoría no conduce a resultados correctos en el caso de reacciones no adiabáticas, salvo que se apliquen correcciones que tengan en cuenta de alguna manera la probabilidad de transiciones a otras superficies de potencial.

## 2.4.-MÉTODOS DINÁMICOS DE ESTUDIO DE REACCIONES

### 2.4.1.- Generalidades

El objetivo común de todos los métodos dinámicos aplicados al estudio teórico de reacciones elementales consiste en la resolución de la ecuación del movimiento nuclear, obtenida como ya se ha visto, después de separar este movimiento del electrónico. Suponiendo que en las condiciones del problema puede aplicarse la aproximación adiabática, si la superficie de potencial en la cual se considera que tiene lugar la reacción es conocida con suficiente precisión, la ecuación que debe resolverse es :

$$\left[ T_R(\vec{R}) + E(\vec{R}) \right] \chi(\vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{R}, t)$$

donde  $E(\vec{R})$  expresa la función de potencial (superficie),  $T_R$  es el operador correspondiente a la energía cinética de los núcleos, y  $\chi(\vec{R}, t)$  la función de onda que describe el sistema de núcleos.

Desde el punto de vista dinámico y en analogía con el concepto de movimiento en una superficie de potencial ya citado al tratar la teoría del estado de transición, el proceso representado en la ecuación anterior puede considerarse, en el caso de una reacción bimolecular, como la colisión de las dos moléculas reaccionantes, por lo cual la resolución de dicha ecuación debe conducir al conocimiento de las características del estado final asociado a este proceso de colisión, en función de los parámetros iniciales que se imponen como condiciones de contorno.

Una clasificación conveniente de los posibles estados finales es la que se basa en el concepto de "canal de colisión", definido como cualquier posible descomposición del sistema global (supermolécula) en subsistemas estables caracterizados por su naturaleza, es decir, por los átomos que los constituyen, y por los estados cuánticos en que se encuentran (considerados aisladamente). Los canales de colisión pueden ser clasificados en tres tipos principales. En primer lugar, el canal de entrada, correspondiente exactamente a los reactivos en su estado inicial, denominado canal elástico puesto que es el resultado de una colisión puramente elástica, entendiendo como tal aquella que únicamente afecta a las características del movimiento relativo de las especies involucradas en la colisión; los canales inelásticos, en los cuales no se produce ninguna reordenación nuclear, es decir, las especies consideradas "finales" son las mismas que las iniciales, si bien existe transferencia de energía entre diferentes grados de libertad; y por último, los denominados canales reactivos, en los cuales las especies finales son diferentes de las iniciales, incluyéndose aquí todas las posibilidades de estados cuánticos para los productos (nuevamente considerados aisladamente). Por otra parte, es importante tener en cuenta que no todos los canales que pueden considerarse en principio dentro de un sistema dado serán accesibles al mismo. La energía total que el sistema posee inicialmente, al conservarse a lo largo del proceso debido a la no intervención de fuerzas externas, permite realizar la distinción entre canales abiertos (accesibles) y cerrados (no accesibles).

La resolución exacta de la ecuación nuclear mencionada es un problema de gran dificultad en la práctica totalidad de los

casos de interés. De aquí surge la necesidad de efectuar aproximaciones que permitan la obtención de resultados, aunque la validez de éstos esté limitada por la aplicabilidad de cada aproximación a las condiciones concretas del caso que se estudia. De acuerdo con el formalismo empleado para dicha resolución, podemos clasificar los métodos en clásicos y cuánticos.

#### 2.4.2.- Resolución de la ecuación nuclear según la Mecánica Clásica

El hecho básico empleado para justificar la validez de la separación de los movimientos nuclear y electrónico lo constituía precisamente la gran diferencia de masas entre núcleos y electrones. El mismo argumento es el que justifica una de las primeras aproximaciones lógicas que se aplican a la resolución de la ecuación nuclear: se considera el movimiento de los núcleos como un fenómeno que puede ser descrito con suficiente exactitud mediante la utilización de la Mecánica Clásica. El carácter "cuántico" del sistema queda reducido por tanto, al problema, que se supone previamente resuelto, de conocer la superficie de potencial.

Desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, se trata de resolver el problema del movimiento de  $N$  partículas (núcleos) sometidas a un potencial que viene determinado por la posición de dichas partículas y que está representado por una superficie de potencial. Utilizando el formalismo Hamiltoniano, el sistema de  $N$  núcleos está descrito por  $3N$  coordenadas generalizadas ( $q_i$ ) y los  $3N$  momentos conjugados correspondientes ( $p_i$ ). La elección de las coordenadas a emplear es

arbitraria, aunque es conveniente realizarla de manera que las ecuaciones resultantes no sean excesivamente difíciles de resolver, y procurando además que las coordenadas empleadas puedan relacionarse fácilmente con las distancias interatómicas que son de interés para lograr una descripción adecuada del sistema (por ejemplo, en términos de distancias entre reactivos o productos, enlaces importantes, etc.) Por otra parte, debe tenerse en cuenta que el sistema de coordenadas que se utilice ha de estar referido al centro de masas del sistema, según se vio al tratar la separación del movimiento del centro de masas en el cambio del sistema de referencia del laboratorio, lo cual conduce de manera trivial a la reducción en 6 del número de variables que deben considerarse.

Una vez caracterizadas las coordenadas a usar, el sistema de ecuaciones que debe resolverse es /27/:

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$i = 1, 2, \dots, 3N-3$$

donde H representa la función Hamiltoniana clásica la cual, por tratarse de un sistema conservativo, es equivalente a la energía total del mismo, es decir  $H = T + V$ , donde T y V son, respectivamente, las energías cinética y potencial.

Evidentemente, la resolución práctica de estas ecuaciones requiere conocer previamente las expresiones de T y V en función de las coordenadas empleadas, lo cual demuestra la necesidad de disponer de expresiones analíticas para la superficie de potencial que permitan obtener de forma rápida los valores del potencial y de sus derivadas para cada configu-

ración geométrica de los núcleos.

Las ecuaciones de Hamilton citadas anteriormente constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden cuya complejidad implica necesariamente la utilización de métodos numéricos para proceder a su integración. Eventualmente, podría reducirse la dimensión del sistema de ecuaciones aplicando las dos condiciones de conservación que deben cumplirse forzosamente debido a que sobre el sistema no actúan fuerzas externas : conservación de la energía y del momento angular total. No obstante, las ecuaciones diferenciales resultantes son generalmente más difíciles de resolver que las originales, por lo cual estas condiciones no suelen aplicarse. Por otra parte, los criterios de conservación de energía y momento angular constituyen un test de gran utilidad para comprobar la precisión y exactitud del método de integración numérica empleado.

Es evidente también que la resolución del sistema de ecuaciones precisa la atribución de unos valores iniciales para todas las variables implicadas, las cuales incluyen distancias iniciales, orientación relativa de reactivos, velocidades iniciales, etc.. Para cada conjunto de condiciones iniciales, la resolución de las ecuaciones de Hamilton conduce a la obtención de una trayectoria en el espacio de las fases del sistema que marca la evolución de éste a lo largo del proceso de colisión. El punto final de la trayectoria (punto final de la integración del sistema de ecuaciones diferenciales), se determina arbitrariamente de acuerdo con alguna condición final. Normalmente, se considera finalizada la trayectoria cuando el análisis de las coordenadas generalizadas en un punto de la misma indica claramente que ha tenido lugar alguna separación de especies, bien

sean las mismas que se consideraron como reactivos u otras diferentes.

Analizando los valores que tienen las variables del sistema (posiciones y momentos) al final de la trayectoria, pueden obtenerse conclusiones relativas a las características del proceso de colisión lo cual, por tratarse de un evento individual, permite obtener información de tipo microscópico. Ciertamente, esta información sólo puede relacionarse con las condiciones iniciales que se fijaron para el cálculo de la trayectoria, pero si se estudia una serie de trayectorias para un conjunto de condiciones iniciales escogido adecuadamente, es posible llegar a establecer, al menos de forma aproximada, la influencia de algún parámetro en los resultados de la colisión.

Desde el punto de vista de la obtención de velocidades de reacción, la única información que proporciona una trayectoria individual es si conduce o no a productos. Dado que los parámetros cinéticos globales de una reacción química se refieren habitualmente a un sistema macroscópico, en el cual las condiciones iniciales de los reactivos pueden ser muy variadas, es evidente que la obtención de un resultado global como la velocidad de reacción pasa por la aplicación de algún método estadístico que transforme los resultados discretos de las trayectorias a un valor macroscópico promedio. En la práctica se realiza el cálculo de trayectorias para un gran número de condiciones iniciales.

De todas las variables que definen la trayectoria podemos distinguir dos grupos. El primero está formado por aquellas variables cuyos valores en el sistema reaccionante siguen algún tipo de distribución no uniforme, por ejemplo, energías de colisión, posiciones y momentos ligados a los estados vibracio-

nales y rotacionales de los reactivos, etc.. El cálculo de trayectorias debe realizarse para todos los valores de estas variables que sean accesibles por el sistema en las condiciones en las que se pretende estudiar la reacción. El otro tipo de variables incluye aquéllas que pueden adoptar en principio cualquier valor dentro de un rango de definición, y comprende principalmente las que determinan la orientación relativa de las especies reaccionantes y las fases vibracionales. Aunque los valores iniciales de estas variables pueden ser cualesquiera, no por ello dejan de tener influencia en el resultado final de la trayectoria. El método práctico de tratarlas puede ser la realización de un conjunto de trayectorias que cubran todo el rango de variables de un modo uniforme, o bien, si el número de éstas hace tal pretensión inalcanzable, puede realizarse un muestreo aleatorio del espacio generado por ellas (método de Monte Carlo) /28-30/.

El procedimiento general empleado para la obtención de constantes de velocidad puede organizarse, según lo anterior, en varias etapas :

- Selección de conjuntos de valores para las variables del primer tipo. El método más empleado es el denominado cuasi-clásico, en el cual se considera que el estado inicial de los reactivos viene determinado por un valor de la energía traslacional relativa, y por sus estados cuánticos de vibración y rotación, a partir de los cuales se obtienen los valores iniciales de algunas de las variables implicadas.
- Para cada conjunto de los elegidos se realiza un cálculo de trayectorias en el cual las restantes variables adoptan valores seleccionados según el método de Monte Carlo. El resultado que se obtiene es la probabilidad de reacción

correspondiente a los reactivos en el estado fijado (valor que se relaciona directamente con la sección eficaz de reacción, parámetro de gran utilidad en el análisis de resultados experimentales de colisiones).

-- El valor de la velocidad de reacción se obtiene por suma de las probabilidades de reacción específicas de cada estado inicial, ponderadas de acuerdo con las funciones de distribución correspondientes.

La validez del método de trayectorias clásicas depende del tipo de sistema que se esté estudiando. En general, sus resultados son mejores cuanto más pesados son los núcleos y cuanto mayor sea la energía en los diferentes grados de libertad del sistema (siempre que se mantenga la validez de la aproximación adiabática), es decir, cuanto más cerca se está del límite clásico, el cual puede estimarse a partir de la longitud de onda de De Broglie asociada al sistema /1,2/. Asimismo, proporciona resultados bastante correctos sobre valores que representan un promedio /28/. Por el contrario, no pueden obtenerse por cálculo de trayectorias resultados típicamente cuánticos, como fenómenos de resonancia o interferencia, o contribuciones de efecto túnel a la velocidad de reacción, que pueden ser de importancia en situaciones concretas.

### 2.4.3.- Resolución de la ecuación nuclear según la Mecánica Cuántica

#### 2.4.3.1.- Formalismo dependiente del tiempo

De acuerdo con el formalismo general de la Mecánica Cuántica /31,32/, la solución de la ecuación correspondiente al movimiento nuclear (sección 2.4.1) puede expresarse en la imagen de Schrödinger en la forma :

$$\Psi(\vec{R}, t) = U(t, t_0) \Psi(\vec{R}, t_0)$$

donde, con un cambio de notación evidente,  $\Psi(\vec{R}, t)$  representa la función de onda que describe el sistema de núcleos en el instante  $t$  ;  $\Psi(\vec{R}, t_0)$  es la función de onda en el instante inicial  $t_0$  , y  $U(t, t_0)$  es el operador de evolución temporal, que satisface la ecuación integral :

$$U(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H \cdot U(t', t_0) dt'$$

dentro de la cual se halla incluida la condición inicial  $U(t_0, t_0) = 1$  .

Para el caso de sistemas conservativos, es decir, aquéllos en los cuales el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, como es el que nos ocupa, la ecuación anterior puede resolverse sin dificultad, resultando la siguiente expresión para el operador de evolución temporal :

$$U(t, t_0) = \exp \left[ -i (t-t_0) H / \hbar \right]$$

en donde el operador exponencial se define en términos de su desarrollo en serie.

De acuerdo con la definición dada anteriormente de los canales de reacción, podemos suponer una descomposición del Hamiltoniano del sistema en la forma :

$$H = H_{\alpha} + V_{\alpha} = H_{\beta} + V_{\beta} = \dots$$

donde los subíndices  $\alpha, \beta, \dots$  indican cada una de las posibles reordenaciones atómicas del sistema en fragmentos diferentes. En cada caso, el término  $V_i$  representa la interacción entre las partículas del canal  $i$ , y  $H_i$  (hamiltoniano libre), describe dichas partículas cuando no interaccionan entre sí (cuando  $V_i$  tiende a cero). Ciertamente, cada una de las descomposiciones anteriores puede incluir varios canales de colisión, que se diferenciarán en los estados finales de las especies que los forman.

De acuerdo con esta separación y juntamente con el operador de evolución temporal definido anteriormente, es posible considerar para cada uno de los canales de reacción un operador de evolución propio, que correspondería a la situación de interacción nula, es decir, aquella en la cual el sistema viene descrito por  $H_i$ . Según lo ya visto para el operador  $U$  se tiene :

$$U_i(t, t_0) = \exp \left[ -i(t-t_0) H_i / \hbar \right]$$

El sentido físico de un proceso de colisión considerado como fenómeno dependiente del tiempo, consiste en la evolución de un sistema que en el pasado ( $t = -\infty$ ) se encontraba en el canal  $i$  y el estado  $i_m$ , hasta el futuro ( $t = \infty$ ) en el cual el sistema corresponderá al canal  $j$  y estado  $j_n$ , que

pueden coincidir o no con el inicial. Por consiguiente, el estudio teórico de un proceso de este tipo según el mencionado formalismo requiere, como paso esencial, examinar los límites del operador de evolución temporal en las zonas asintóticas ( $t = \pm \infty$ ).

Si representamos por  $\Psi(\vec{R}, 0)$  el estado del sistema en el instante inicial ( $t_0 = 0$ ), es evidente que por aplicación del operador evolución temporal se tiene :

$$\Psi(\vec{R}, t) = \exp[-itH/\hbar] \Psi(\vec{R}, 0)$$

Limitándonos inicialmente por simplicidad al caso de que exista un único canal de reacción, es decir, una única descomposición  $H = H_0 + V$ , puede considerarse que en el pasado remoto ( $t = -\infty$ ) la interacción representada por  $V$  no existía, con lo cual el sistema evolucionaría de acuerdo con  $U_0(t)$ . En el límite, el estado del sistema puede describirse como :

$$\Psi(\vec{R}, t) \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} e^{-itH_0/\hbar} \psi_{in}(\vec{R}')$$

Análogamente, una vez transcurrido un tiempo suficientemente largo la interacción habrá desaparecido, pudiéndose representar en el límite el estado del sistema :

$$\Psi(\vec{R}, t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} e^{-itH_0/\hbar} \psi_{out}(\vec{R}')$$

Las funciones  $\psi_{in}(\vec{R}')$ ,  $\psi_{out}(\vec{R}')$  representan estados propios del Hamiltoniano libre (estados asintóticos).

A partir de lo anterior se deduce fácilmente la expresión:

$$\Psi(\vec{R}, 0) = \lim_{t \rightarrow \mp \infty} e^{itH/\hbar} e^{-itH_0/\hbar} \psi_{in/out}(\vec{R}') = \Omega_{\pm} \psi_{in/out}(\vec{R}')$$

donde los operadores de Møller, que incluyen el paso al límite, vienen definidos como :

$$\Omega_{\pm} \equiv \lim_{t \rightarrow \mp \infty} U^{-1}(t) U_0(t)$$

Dado que en un experimento de colisión sólo son observables los estados asintóticos (inicial y final), más útil que conocer la función de onda de colisión  $\Psi(\vec{R}, t)$ , es obtener de alguna manera la relación que existe entre los estados  $\psi_{in}$  y  $\psi_{out}$ . Para ello, y teniendo en cuenta que :

$$\psi_{out}(\vec{R}') = \Omega_{-}^{\dagger} \Psi(\vec{R}, 0) = \Omega_{-}^{\dagger} \Omega_{+} \psi_{in}(\vec{R}')$$

se define el operador de colisión S como :

$$S \equiv \Omega_{-}^{\dagger} \Omega_{+}$$

también denominado "matriz S".

La matriz S es independiente del tiempo, ya que los operadores de Møller que la definen también lo son. Los elementos de esta matriz representan la amplitud de probabilidad de que a un sistema que inicialmente se encontraba en un estado  $\psi_{in}$  le corresponda un estado final después de la interacción  $\psi_{out}$ , siendo ambos, valores asintóticos de la función de colisión  $\Psi(\vec{R}, t)$ .

Puede demostrarse que, si se cumplen ciertos requisitos formales /31/, el tratamiento anterior se extiende al caso de que existan varias posibles descomposiciones del Hamiltoniano correspondientes a diferentes canales de reacción. Para cada uno de ellos existirán unos operadores de Møller definidos como

$$\Omega_I^\alpha = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \left[ \exp(itH/\hbar) \exp(-itH_\alpha/\hbar) \right]$$

Cada uno de estos operadores actúa en el subespacio formado por los estados asintóticos pertenecientes a su canal de reacción. En el espacio de Hilbert suma directa de estos subespacios se puede definir un operador de Møller global /31/, a partir del cual la definición de la matriz S es análoga a la ya vista.

El espacio de Hilbert de las soluciones asintóticas de entrada coincide con el de las de salida (propiedad de completitud asintótica) y es equivalente al subespacio del espacio de Hilbert correspondiente al Hamiltoniano global, ortogonal a los estados ligados de éste. Debido a esto, se cumple que el operador de colisión (matriz S) es unitario, lo cual es congruente con el principio de conservación de la probabilidad. (La demostración se puede hacer sin dificultad para el caso de las colisiones elásticas. En el caso inelástico o reactivo, existen problemas para una demostración rigurosa /31/).

Los estados asintóticos para cada canal de reacción están caracterizados por la función de onda interna de cada fragmento y los momentos de sus centros de masa. Así, por ejemplo, en el caso de una colisión colineal (restringida a una dimensión) entre un átomo A y una molécula diatómica BC, las funciones de onda asintóticas son el producto de una función propia vibracional correspondiente a la molécula diatómica (AB o BC dependiendo del canal de reacción) y un paquete de onda que representa el movimiento relativo entre las dos entidades, equivalente al movimiento de una partícula libre, caso al que puede reducirse la parte cinemática de cualquier proceso de colisión binaria. Para el caso citado  $A + BC$ , el paquete de

onda puede expresarse en la forma :

$$\bar{\Phi}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) \exp(ikx - i\omega t) dk$$

donde  $r$  es la distancia entre el átomo y la molécula diatómica;  $p = k \hbar$  es el momento correspondiente al movimiento relativo, y  $g(k)$  es una función de peso (o amplitud) que puede determinarse por transformada de Fourier inversa si se conoce el paquete  $\bar{\Phi}(r, t)$  en algún instante, por ejemplo para  $t = 0$  /33/.

#### 2.4.3.2.- Formalismo independiente del tiempo

La resolución de la ecuación nuclear puede abordarse desde un punto de vista diferente, haciendo uso del hecho ya comentado de que el Hamiltoniano del sistema no depende explícitamente del tiempo. Según esto, la dependencia temporal de la función de onda puede separarse en la forma :

$$\Psi(\vec{R}, t) = \varphi(\vec{R}) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right)$$

donde  $E$  representa la energía total del sistema, que es constante de acuerdo con la propiedad ya mencionada del Hamiltoniano. Sustituyendo esta solución particular en la ecuación nuclear, se obtiene la ecuación independiente del tiempo :

$$H \varphi(\vec{R}) = E \cdot \varphi(\vec{R})$$

Las soluciones de esta ecuación se denominan soluciones estacionarias del proceso de colisión.

La interpretación física del carácter estacionario de estas soluciones puede hacerse considerando en lugar del proceso de colisión simple, el que tiene lugar entre un haz monoenergético de partículas y un blanco formado por las otras partículas. El resultado observable para cada ángulo es otro haz estacionario de partículas. Según este punto de vista, el comportamiento asintótico de las soluciones de la ecuación debe corresponder inicialmente al producto de una onda plana incidente, por las funciones propias de los fragmentos iniciales y, finalmente, al producto de las funciones propias de los fragmentos finales por una onda esférica centrada en la posición del blanco (o en el "centro" de la interacción) y cuya amplitud dependerá de la orientación. Hay que señalar que, evidentemente, según este formalismo el paso al límite no implica a la coordenada temporal, sino a las coordenadas espaciales que representan en cada canal la separación entre los fragmentos involucrados, ya sean reactivos o productos. Por consiguiente, tal como es lógico en un estado estacionario, la indicación "inicial" o "final" no tiene connotaciones temporales más que por analogía con el mismo proceso considerado según el formalismo dependiente del tiempo.

Si consideramos como caso simple un proceso de colisión elástica (equivalente al problema de dispersión de una partícula única sin estructura por un potencial, si se emplean coordenadas relativas al centro de masas), la ecuación de Schrödinger estacionaria que debe resolverse es :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r)$$

donde se tiene

$$E = \frac{p^2}{2\mu}, \quad \vec{p} = \hbar \vec{k}$$

Introduciendo el potencial reducido  $U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(r)$

la ecuación que se obtiene es :

$$[\nabla_r^2 + k^2 - U(r)] \psi(\vec{r}) = 0$$

Suponiendo que  $V(r)$  tiende a cero más deprisa que  $1/r$ , es decir, que las fuerzas que actúan no son de tipo Coulombiano, la solución estacionaria  $\psi_k^{(+)}(r)$  satisface la condición asintótica :

$$\psi_k^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left[ \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + f(\Omega) \cdot \frac{\exp(ikr)}{r} \right]$$

Es decir, a grandes distancias la función estacionaria es la superposición de una onda plana incidente de vector de onda  $\vec{k}$  y de una onda esférica emergente cuya amplitud  $f(\Omega)$  depende de la orientación, representada por el ángulo sólido  $\Omega$ , y es inversamente proporcional a la distancia al origen del potencial.

En el caso de colisiones inelásticas, la condición de contorno que se aplica debe tener en cuenta los diferentes estados posibles de los fragmentos, es decir :

$$\psi_{k_\alpha}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(i\vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}) \cdot \phi_\alpha + \sum_\gamma \frac{e^{ik_\gamma r}}{r} \cdot f_{\alpha\gamma}(\Omega) \cdot \phi_\gamma$$

donde los subíndices  $\alpha, \gamma$  indican los diferentes canales de reacción, y las funciones  $\phi_i$  representan los estados propios del hamiltoniano asintótico.

Finalmente, para el caso de colisiones reactivas, las condiciones de contorno son análogas a las inelásticas,

teniendo en cuenta únicamente la posibilidad de diversos conjuntos de funciones propias correspondientes a los diferentes canales de reacción, y la necesidad de definir cuidadosamente las coordenadas espaciales a partir de las cuales se obtienen los estados asintóticos, debido a los problemas que presenta la reordenación atómica.

Desde un punto de vista formal, las funciones de onda solución del problema estacionario de colisión pueden obtenerse por aplicación de transformadas de Fourier a las funciones correspondientes del formalismo dependiente del tiempo (en la imagen de Schrödinger) en la forma /34/ :

$$\Psi(\vec{R}, E) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} \Psi(\vec{R}, t) dt$$

$$\Psi_{\substack{\text{in} \\ \text{out}}}(\vec{R}, E) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt} \Psi_{\substack{\text{in} \\ \text{out}}}(\vec{R}, t) dt$$

Aplicando estas transformaciones a las relaciones que ligan  $\Psi(\vec{R}, t)$  y  $\Psi_{\substack{\text{in} \\ \text{out}}}(\vec{R}, t)$  a través de los operadores de Møller, y teniendo en cuenta que éstos son independientes del tiempo, se observa que su significado se mantiene inalterado al tratar las soluciones estacionarias, con lo cual el operador de colisión o matriz  $S$  relaciona de modo análogo los estados inicial y final del proceso de colisión. Para el caso elástico :

$$\Psi_{\text{out}}(E) = S \Psi_{\text{in}}(E)$$

No obstante, con objeto de relacionar de manera directa las probabilidades de transición entre estados en el proceso de colisión, con las expresiones asintóticas de las soluciones, es conveniente utilizar la llamada matriz de transición  $T$ , cuyos elementos se definen en la forma /33/ :

$$T_{ij} \equiv \langle \phi_{k_i} | v | \psi_{k_j}^{(+)} \rangle$$

donde  $\psi_{k_j}^{(+)}$  es la onda estacionaria de colisión, correspondiente a una onda incidente  $k_j$ , y  $\phi_{k_i}$  es el estado final, caracterizado por un vector de onda final  $k_i$ . Puede demostrarse que :

$$T_{ij} = - \frac{\hbar^2}{4\pi^2 \mu} f_{ij}$$

y la relación entre las matrices S y T es  $S = 1 - 2\pi i T$

En rigor hay que indicar que el tratamiento estacionario es una idealización ya que, incluso en un haz "monoenergético", las partículas que lo componen deberían describirse mediante un paquete de ondas formado por superposición de ondas estacionarias libres. No obstante, la forma detallada del paquete de onda no afecta en la mayoría de los casos a los resultados, si bien debería considerarse si se quieren analizar fenómenos de ensanchamiento o interferencia.

#### 2.4.3.3.- Secciones eficaces

De acuerdo con la interpretación estacionaria de un proceso de colisión, que coincide en esencia con su realización experimental, es posible definir fácilmente un observable de gran utilidad precisamente para comparar los resultados experimentales y los obtenidos a partir de modelos teóricos, y que se conoce como sección eficaz.

La sección eficaz diferencial para un canal dado, en un proceso de colisión, se define como la relación entre el flujo de partículas emitidas por unidad de ángulo sólido en el canal considerado y el flujo incidente, todo ello referido a un

centro de dispersión. La relación de este parámetro, que en principio es fácil de determinar experimentalmente, con la teoría antes propuesta, se obtiene directamente a partir de un estudio de la densidad de corriente de probabilidad asociada a la ecuación de Schrödinger /3,31-34/. Para el caso de colisiones elásticas, se puede demostrar que la sección eficaz diferencial coincide con el cuadrado de la amplitud de dispersión :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2$$

Si se trata de colisiones inelásticas o reactivas, el tratamiento es análogo, obteniéndose :

$$\frac{d\sigma_{ij}}{d\Omega} = \frac{k_j}{k_i} |f_{ij}(\Omega)|^2$$

donde el factor  $k_j/k_i$  surge de la diferencia entre los momentos de las ondas asociadas a canales diferentes.

En cualquier caso, la sección eficaz total se obtiene por integración extendida a toda la esfera :

$$\sigma_{TOT} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

El concepto de sección eficaz, que se relaciona con un cociente de amplitudes o, lo que es equivalente, con las probabilidades de transición, puede aplicarse también a los resultados de trayectorias clásicas, considerando las probabilidades de reacción como la relación entre el número de trayectorias que conducen a un canal determinado y el número total de trayectorias calculadas.

#### 2.4.3.4.- Métodos de resolución

En cualquiera de los dos formalismos generales expuestos, no es posible la resolución analítica de las ecuaciones planteadas, lo cual implica la necesidad de hacer uso de métodos numéricos o aplicar aproximaciones. En este sentido hay que señalar que los métodos basados en el formalismo dependiente del tiempo presentan, en general, una mayor dificultad práctica, lo cual justifica que, salvo algunas excepciones /35-39/, la mayor parte de los cálculos cuánticos de colisiones se hayan basado en resolver la ecuación estacionaria del movimiento nuclear. La manera concreta de llevar a cabo el cálculo depende de las características del sistema que se considera (número de átomos involucrados, dimensionalidad, etc.), y del proceso de colisión en sí, es decir, si es elástico, inelástico o reactivo.

En el caso de colisiones elásticas para sistemas cuyo potencial tiene simetría esférica, el método más usual consiste en desarrollar la solución en términos de polinomios de Legendre, relacionados, como es sabido, con los armónicos esféricos, funciones propias del operador momento angular  $L^2$ , correspondiendo cada término a un valor del número cuántico  $l$  (desarrollo en ondas parciales /3,32-34,40/). Los coeficientes del desarrollo se obtienen como solución de una ecuación radial que puede resolverse por métodos numéricos. Como todos los métodos que utilizan series para resolver ecuaciones diferenciales, la solución obtenida será exacta si el desarrollo es infinito o, en la práctica, si el sistema permite una convergencia rápida con un reducido número de términos. En otro caso, si el número de valores del momento angular que deben conside-

rarse es elevado, lo cual sucede generalmente para sistemas de masa elevada, no es posible realizar la resolución numérica exacta de las ecuaciones radiales para cada onda parcial, debiendo aplicarse aproximaciones (método WKB /3,32/, desarrollo y aproximación de Born /3,32-34/, etc.).

Para el caso de colisiones inelásticas, la situación es más compleja debido a la existencia de diversos canales de colisión posibles, correspondientes a los diferentes estados propios de los fragmentos considerados asintóticamente. El método usual de resolución de la ecuación de Schrödinger estacionaria asociada al sistema es el denominado "close-coupling" /41/. Consiste en desarrollar la función de onda solución como combinación lineal de algún conjunto completo ortogonal de funciones de base que dependan de las coordenadas internas de los fragmentos. Usualmente, esta base está formada por las funciones propias de los diferentes estados de las moléculas que constituyen los fragmentos de manera que, en la práctica, cada elemento de la base corresponde a un determinado canal de colisión. Los coeficientes del desarrollo son nuevamente funciones radiales, en el sentido de que dependen de alguna coordenada que describe únicamente la posición relativa de los fragmentos a lo largo del proceso de colisión, y se obtienen por resolución de un conjunto de ecuaciones acopladas. Las dificultades del método provienen de la resolución de este sistema, tanto en lo que se refiere a su dimensión, que puede ser muy grande para sistemas con muchos grados de libertad y de masas elevadas, como a la forma concreta que presenten dichas ecuaciones, la cual depende esencialmente de las características del potencial de interacción y del tipo de conjunto de base empleado. Asimismo, debe tenerse en cuenta que las solu-

ciones encontradas deberán cumplir con las condiciones asintóticas propias del sistema.

La resolución práctica del sistema de ecuaciones acopladas puede realizarse directamente mediante algún método numérico, o bien aplicando diferentes métodos de simplificación del cálculo /41/, (por ejemplo, propagación de la solución a lo largo de una coordenada de colisión, resolución de las ecuaciones por sectores y reconstrucción posterior de la solución total, etc.), que evidentemente, sólo son exactos en el límite. Cabe citar entre los primeros, los métodos propuestos por Kouri /42/, Diestler y McKoy /43,44/ y Lester /45/. Entre los segundos, el más usual es el método de propagación de la matriz  $R$ , de Light y Walker /46/, que se describirá con detalle posteriormente. Debe citarse también la existencia de diversos tipos de aproximaciones orientadas a reducir el número de ecuaciones acopladas que deben resolverse, y que se basan principalmente en la pequeña diferencia de energías que existe entre los canales que se diferencian únicamente en el estado rotacional. Los métodos más utilizados son los que aplican las aproximaciones denominadas "centrifugal sudden" (CS) e "infinite order sudden" (IOS). Detalles sobre los fundamentos y aplicabilidad de estos métodos pueden encontrarse en la bibliografía /41/.

Finalmente, en el caso de las colisiones reactivas, los métodos de resolución de la ecuación estacionaria son análogos a los ya citados para el caso inelástico, si bien surgen dificultades adicionales al llevarlos a la práctica, debido sobre todo al aumento en el número de canales posibles, y al problema de conseguir un sistema de coordenadas capaz de describir adecuadamente al sistema tanto en las zonas de "fuerte

interacción" como en cualquiera de sus posibles reordenaciones asintóticas. De hecho, estas dificultades tienen la entidad suficiente como para justificar la inexistencia de cálculos cuánticos precisos en tres dimensiones para reacciones más complejas que la bien conocida  $H + H_2$ . Se hace imprescindible, por consiguiente, recurrir a aproximaciones más o menos drásticas, bien sean del tipo de las citadas anteriormente, o bien de reducción del problema de colisión a espacios de menor dimensión (es decir, reacciones colineares o coplanares, por ejemplo).

#### 2.4.4.- Reducciones dimensionales. Dinámica colineal

Una de las maneras de simplificar la obtención de resultados precisos sobre la dinámica en sistemas en los que tienen lugar procesos inelásticos o reactivos consiste, como ya se ha anotado anteriormente, en reducir la dimensionalidad del problema, entendiéndolo por ello el establecimiento de ligaduras que disminuyan el número de grados de libertad de que disfruta el sistema. Para sistemas en los que intervienen moléculas de cierto tamaño, es factible en algunos casos considerar que algún grupo de átomos conserva invariable su geometría interna a lo largo del proceso. Por ejemplo, se comprueba que en bastantes reacciones la geometría del grupo  $CH_3$  se mantiene prácticamente inalterada al pasar de reactivos a productos (siempre, claro está, que no haya rotura de enlaces pertenecientes al grupo), lo cual, a efectos del estudio dinámico, sugiere la sustitución del grupo metilo por una única partícula, de masa equivalente a la del grupo y centrada en su

centro de masas. Esta aproximación ha sido aplicada con éxito en cálculos de trayectorias clásicas /47-51/, permitiendo una reducción considerable en la complejidad de la superficie de potencial necesaria y en la dimensión del sistema de ecuaciones diferenciales que debe resolverse.

En un planteamiento mecanocuántico, las reducciones que se apliquen habrán de ser más drásticas ya que, incluso para reacciones sencillas en las que intervienen únicamente tres átomos (reacciones del tipo  $A + BC$ ), la gran cantidad de canales que se obtienen combinando los diferentes estados de rotación y vibración de la molécula diatómica correspondiente a cada canal de reacción impide llevar a cabo un cálculo rigurosamente exacto. Para reacciones de este tipo, se ha aplicado frecuentemente la aproximación colineal, que consiste en estudiar la reacción limitando su dinámica a un espacio unidimensional. De esta manera, sólo se hace necesario tener en cuenta dos de las tres distancias interatómicas posibles, ya que la tercera está completamente determinada al ser fijo el ángulo entre las otras dos. Los únicos grados de libertad internos de los fragmentos que quedan son los correspondientes a la vibración de las diatómicas del canal de entrada y del de salida, éste último único debido a restricciones de orientación. Con esta simplificación es posible aplicar sin excesivo costo los métodos rigurosos de resolución de las ecuaciones acopladas del sistema, al ser razonablemente reducido el número de canales involucrados, si bien es necesario aceptar a cambio la pérdida de una cierta cantidad de información sobre el comportamiento dinámico del sistema.

La utilidad de los cálculos colineales radica en que pueden proporcionar detalles de importancia que ayuden a la

interpretación de la dinámica real (tridimensional) del sistema. Hay que indicar también que son numerosas las reacciones del tipo  $A + BC$  cuya superficie de potencial favorece en gran medida una aproximación colineal de los reactivos, debido a que en la zona de máxima interacción la configuración más favorable energéticamente es lineal. Esto indica que dicha geometría representará un papel importante en la dinámica de la reacción, sobre todo a bajas energías, cercanas al umbral, y justifica la realización de cálculos colineales. Evidentemente, lo que nunca podrán proporcionar estos cálculos es información en la que intervenga de alguna manera la rotación del sistema, tanto en lo que se refiere a la transferencia de energía entre grados de libertad, como a la influencia de la rotación por sus consecuencias de movilidad de orientación, en la efectividad de los procesos de colisión reactivos /52/.

3.-DESCRIPCION DE LA  
METODOLOGIA EMPLEADA

### 3.1.- CALCULO DE SUPERFICIES DE POTENCIAL

#### 3.1.1.- Generalidades sobre los métodos empleados

Ya se ha dicho anteriormente que los criterios que deben emplearse para la elección de alguno de los diferentes métodos de cálculo de la energía electrónica dependen del sistema que se estudia y de las posibilidades de cálculo disponibles. Teniendo en cuenta que lo que pretendemos obtener son superficies de potencial que representen correctamente a un sistema reactivo, hay varios aspectos que deben considerarse.

Independientemente de la posibilidad de que existan cruces de estados a lo largo de algún camino de reacción, o de que el sistema global sea de capas abiertas, el hecho de que hayan varias posibles reordenaciones de átomos (al menos dos para el caso triatómico colineal) y, por consiguiente, diferentes moléculas en las zonas asintóticas, implica evidentemente la imposibilidad de representar correctamente la función de onda mediante un cálculo monodeterminantal del tipo restringido (RHF). Es bien conocido que este método no es capaz de describir adecuadamente, por ejemplo, la disociación del estado fundamental de una molécula diatómica. Idealmente, y renunciando ya de principio a la realización de un cálculo full-CI por razones obvias, el método más adecuado podría ser un

cálculo multiconfiguracional en el cual intervinieran al menos tres configuraciones, las dos asintóticas, más una tercera para mejorar la descripción de la zona de "fuerte interacción" /53/. En la práctica, si se pretende emplear una base de cierta calidad y calcular un número suficiente de puntos de la superficie, incluso este método excede a las posibilidades de cálculo de las que se disponen.

Una alternativa no ideal, pero cuyos resultados cabe esperar que sean bastante precisos, es la realización de un cálculo sencillo Hartree-Fock, pero en su variante no restringida (UHF), la cual ya se ha dicho que proporciona descripciones suficientemente adecuadas en sistemas que presentan comportamiento de capas abiertas, incluyendo problemas de disociación. Posteriormente, la energía de correlación del sistema se evalúa mediante la aplicación de un método perturbacional (Moller-Plesset).

Es cierto que, aunque las energías relativas que se obtienen de un cálculo UHF pueden ser bastante próximas a las reales, la función de onda correspondiente no presenta un comportamiento correcto, ya que contiene contribuciones no despreciables de configuraciones electrónicas de multiplicidad superior /9/, como consecuencia de lo cual la solución UHF no es función propia del operador de spin  $S^2$ . Ello puede ser un problema de cara a la utilización posterior de esta función de onda como punto de partida de cálculos perturbacionales. Sin embargo, esta influencia de los estados electrónicos excitados normalmente sólo aparece con cierta intensidad en las zonas asintóticas, en las que alguna de las separaciones atómicas se hace grande, mientras que cuando las distancias son reducidas la función de onda está formada esencialmente por el estado que

nos interesa salvo, eventualmente, en las proximidades de algún cruce o acercamiento de estados. En cualquier caso, un control del valor esperado del operador  $S^2$  permite conocer, aunque sea de manera aproximada, el grado de contaminación y, por tanto, la calidad de la función obtenida en el sentido mencionado.

### 3.1.2.- Elección de la base

Dado que la esencia del método Hartree-Fock LCAO consiste en expresar las funciones orbital molecular como combinación lineal de un conjunto de funciones de base, es evidente que la selección de ésta es un aspecto de gran importancia que influirá necesariamente en la calidad de los resultados obtenidos. Nuevamente las características del sistema (en este caso principalmente el número atómico de los átomos que lo constituyen) y las posibilidades de cálculo serán los factores que determinarán la elección de una base. Basta considerar, por ejemplo, que el tiempo de cálculo necesario para evaluar la energía electrónica crece con la cuarta potencia del número de funciones que forman la base.

Según se vio en la sección 2.2.4, el tipo de base más usual en cálculos de energía electrónica es aquél que emplea orbitales de Slater como aproximación más cercana a los orbitales atómicos, contruidos a partir de combinaciones lineales fijas (contracciones) de funciones gaussianas. Existe abundante bibliografía sobre los tipos de combinaciones lineales que deben emplearse, los criterios que se siguen para hallar los coeficientes de contracción y los exponentes orbitales de las gaussianas, todo ello relacionado con los objetivos que se

pretenden conseguir, ya que puede suceder que diferentes propiedades de un sistema no sean descritas con el mismo nivel de calidad por una misma base /19/. En nuestro caso, y dado que no se trata de encontrar una base óptima para el cálculo de superficies de potencial en sistemas reactivos (si es que tal base existe), sino de construir las superficies de algunas reacciones concretas con un grado de precisión suficiente, se emplearán algunas de las bases más usuales, cuya amplia utilización permite una razonable seguridad en cuanto a su fiabilidad y, por otra parte, hace posible una rápida comparación de los resultados con cálculos sobre otros sistemas realizados con la misma base.

Siguiendo la notación de Pople /54/ para las bases del tipo antes mencionado, podemos citar las bien conocidas STO-3G (mínima), 3-21G, 4-31G, 6-31G, juntamente con las que se obtienen a partir de éstas por adición de funciones de polarización. Las bases 4-31G y 6-31G son llamadas generalmente "split-valence", para indicar que son de tipo doble-zeta, pero que únicamente utilizan dos funciones STO (contracciones de gaussianas) para describir los electrones de la capa de valencia, mientras que los de capas internas se suponen bien representados con una sola función. En principio, ésta no es una aproximación excesivamente drástica, ya que la mayor parte de las propiedades de interés químico y de reactividad vienen regidas por los electrones de la capa de valencia /9,18/.

Concretamente, para la base 6-31G que será la empleada en los cálculos de superficies de potencial, la notación indica que las dos funciones de la capa de valencia están representadas por la contracción de 3 y 1 gaussianas primitivas, respectivamente, mientras que las funciones de la capa interna,

que para los átomos del primer periodo se limitan a la  $1s$ , están representadas por la contracción de 6 gaussianas primitivas. La adición de funciones de polarización se realiza bien únicamente con un conjunto de funciones de tipo  $d$  centradas en los átomos pesados (6-31G\*) o bien añadiendo además un conjunto de funciones de tipo  $p$  sobre los átomos de hidrógeno (6-31G\*\*).

Además de las consideraciones básicas sobre tamaño de la base en el sentido de que, evidentemente, una base mayor proporciona mejores valores de la energía y de la función de onda, hay otros aspectos que deben citarse en relación con las características de calidad de la base. Así, para una base mínima (tipo STO-3G), puede comprobarse /9/ que la aplicación de métodos de perturbaciones proporciona una energía de correlación que está bastante lejos del resultado correcto full-CI sobre la misma base ( $\sim 65\%$ ). Sin embargo, el mismo tratamiento efectuado sobre la función solución utilizando una base del tipo 6-31G\*\* proporciona aproximadamente un 95% de la energía de correlación full-CI. Este es un argumento de importancia que aconseja la utilización de bases como mínimo de esta calidad en cálculos de superficies de potencial.

Todavía otra cuestión debe considerarse al tratar de la base. Uno de los efectos que produce la incompletitud de la base en cualquier cálculo de la energía electrónica se observa claramente cuando se intenta calcular la energía de algún tipo de interacción intermolecular como diferencia entre la energía del sistema global y la suma de energías de los fragmentos independientes. Aparece un error debido a que en los cálculos individuales no se emplean las mismas funciones de base que para el sistema global, ya que en cada caso faltan las centra-

das en el otro fragmento. Este hecho se conoce como error de superposición de base (BSSE) y es de gran importancia cuando se estudian interacciones de tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc.. Existen métodos que permiten corregir estos errores /55/, si bien su aplicación al caso de superficies de potencial para procesos reactivos no puede realizarse de manera sencilla y uniforme para toda la superficie. Hay que hacer notar, de todos modos, que la magnitud de este error, en principio, suele ser lo suficientemente pequeña (del orden de 2 Kcal/mol /56/) como para que pueda ser despreciada en procesos reactivos para los cuales las barreras energéticas son mucho mayores. En cambio, podría tener influencia importante en la forma concreta de la superficie de potencial en zonas críticas y para reacciones que no presentan grandes barreras. En cualquier caso, se comprueba también que la magnitud del error de superposición de base se reduce considerablemente al aumentar la calidad de la misma /56/. Por esta razón, no se ha tenido en cuenta el posible efecto de este error en los resultados que se expondrán posteriormente.

### 3.1.3.- Energía de correlación. Método Møller-Plesset

La aplicación de la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger al cálculo de la energía de correlación electrónica en un sistema atómico o molecular fue propuesta inicialmente por Møller y Plesset /57/, habiendo sido objeto de modificaciones posteriores agrupadas en conjunto bajo el nombre de "many body perturbation theory" por analogía con los tratamientos similares que se realizan en el campo de la Física. La

esencia del método Møller-Plesset consiste en utilizar como punto de partida para el desarrollo perturbacional el Hamiltoniano Hartree-Fock del sistema que se considera, bien sea en su forma restringida o no restringida. Básicamente el desarrollo del método, aplicado ya al cálculo de un sistema polielectrónico cualquiera es como sigue /9,58/ :

El hamiltoniano del sistema puede descomponerse en la forma  $H = H_0 + V$  donde  $H_0 = \sum_i f_i$ , siendo  $f_i$  el operador de Fock correspondiente al electrón  $i$  con lo cual se cumple :

$$f_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i$$

y

$$V = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum v^{HF}(i)$$

Las funciones propias de  $H_0$  son los determinantes de Slater, del tipo :

$$\Psi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_n|$$

para el estado fundamental, y los que se obtienen por sustitución de spin-orbitales ocupados  $\chi_i$  por otros virtuales  $\chi_a$  en la forma :

$$\Psi_{i \rightarrow a}^{(0)} \quad ; \quad \Psi_{ij \rightarrow ab}^{(0)} \quad , \quad \text{etc.}$$

En la forma usual de aplicar el método perturbacional se tiene :

$$H = H_0 + \lambda V \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

donde  $\lambda$  es un parámetro que al final adoptará el valor 1. Realizando un desarrollo en serie de Taylor para la variable  $\lambda$  se tienen las siguientes expresiones para la energía y la función de onda del estado fundamental :

$$\Psi_0^\lambda = \Psi_0^{(0)} + \lambda \Psi_0^{(1)} + \lambda^2 \Psi_0^{(2)} + \dots$$

$$E^\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

Sustituyendo este desarrollo en la ecuación de Schrödinger global  $H\Psi = E\Psi$ , e igualando los coeficientes de los términos en  $\lambda^i$ , se obtiene (en notación de Dirac) :

$$H_0 |\Psi_0^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi_0^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\Psi_0^{(1)}\rangle + V |\Psi_0^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi_0^{(1)}\rangle + E^{(1)} |\Psi_0^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\Psi_0^{(2)}\rangle + V |\Psi_0^{(1)}\rangle = E^{(0)} |\Psi_0^{(2)}\rangle + E^{(1)} |\Psi_0^{(1)}\rangle + E^{(2)} |\Psi_0^{(0)}\rangle$$

$$H_0 |\Psi_0^{(3)}\rangle + V |\Psi_0^{(2)}\rangle = E^{(0)} |\Psi_0^{(3)}\rangle + E^{(1)} |\Psi_0^{(2)}\rangle + E^{(2)} |\Psi_0^{(1)}\rangle + E^{(3)} |\Psi_0^{(0)}\rangle$$

Multiplicando por la izquierda por  $\langle \Psi_0^{(0)} |$  y utilizando las relaciones de ortogonalidad

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)} \rangle = 1$$

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(n)} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(n)} \rangle = 0 \quad (n \geq 1)$$

se obtiene :

$$E^{(0)} = \langle \Psi_0^{(0)} | H_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(1)} \rangle$$

$$E^{(3)} = \langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_0^{(2)} \rangle$$

Puede observarse que la suma de los dos primeros términos en el desarrollo de la energía es igual al valor obtenido según el método Hartree-Fock, es decir :

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | H_0 + V | \Psi_0^{(0)} \rangle = E^{HF}$$

con lo cual la primera corrección a la energía es el término de orden 2 . Así :

$$E(UMP2) = E(UHF) + E^{(2)}$$

$$E(UMP3) = E(UHF) + E^{(2)} + E^{(3)}$$

Para calcular los valores de estas correcciones de orden superior es necesario conocer previamente las correcciones de orden 1 y 2 a la función de onda. Puede demostrarse /9/ que la expresión correspondiente a la corrección  $E^{(2)}$  es :

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

donde  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  representa los estados excitados solución del Hamiltoniano  $H_0$  (determinantes de Slater con sustituciones). Es evidente que el sumatorio no incluye el estado fundamental, pero hay que indicar también que no todos los estados excitados contribuyen a la corrección ya que, por el teorema de Brillouin, las excitaciones simples anulan el término correspondiente, y las excitaciones de 3 o más spin-orbitales también desaparecen debido a que la perturbación  $V$  sólo contiene términos de dos partículas. Por ello, la corrección puede explicitarse como :

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0^{(0)} | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

donde los índices  $a, b$  indican spin-orbitales ocupados y los  $r, s$  spin-orbitales virtuales. O bien, en notación más compacta:

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{| \langle ab || rs \rangle |^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}$$

donde  $\langle ab || rs \rangle \equiv \langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle$

y

$$\langle ab | rs \rangle \equiv \int \chi_a^*(1) \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Análogamente puede obtenerse la expresión para la corrección de orden 3 /9,58/.

Como se ve, el cálculo de las correcciones de energía puede realizarse a partir de los resultados intermedios de un cálculo Hartree-Fock, ya que las integrales que aparecen pueden obtenerse directamente por transformación de las integrales bielectrónicas ya calculadas.

Puede demostrarse que los desarrollos Møller-Plesset para la energía, tanto de orden 2 como de orden 3, tienen la propiedad de ser consistentes con el tamaño de las moléculas /58/.

### Realización de los cálculos. Programa GAUSSIAN 80

La realización práctica de los cálculos de energía necesarios para construir las superficies de potencial, de acuerdo con la metodología descrita anteriormente, se ha basado en la utilización del programa GAUSSIAN 80 /59/. Este es un programa general de cálculo "ab initio" Hartree-Fock, con funciones de base de tipo gaussiano, que admite las opciones

RHF y UHF , y que incluye además la posibilidad de efectuar cálculos de perturbaciones por el método Møller-Plesset hasta orden 3 . El programa permite utilizar directamente bases de tipo standard, según la denominación de Pople (STO-3G, 3-21G, 4-31G, 6-31G, etc. más funciones de polarización), si bien también es posible introducir bases de otro tipo explicitando el número de funciones asignadas a cada átomo, los exponentes orbitales y coeficientes de contracción. Las únicas limitaciones vienen dadas por la necesidad de utilizar exclusivamente funciones gaussianas de tipo s p d , así como por las disponibilidades de memoria para el almacenamiento de integrales.

También están incorporadas en el programa un conjunto de rutinas que permiten realizar optimizaciones de geometría, en el sentido de obtener la geometría a la que corresponde la energía mínima dentro del nivel de aproximación elegido. La estructura del programa es modular, y su utilización no ofrece problemas especiales más allá de los propios de cualquier método "ab initio" (como por ejemplo, problemas de convergencia).

Los cálculos se han llevado a cabo utilizando la versión del programa adaptada para su funcionamiento bajo el sistema operativo VAX/VMS en un ordenador VAX 11/750 .

### 3.2.- OBTENCION DE SUPERFICIES ANALITICAS

#### 3.2.1.- Características generales de la red de puntos

La caracterización de una superficie de potencial mediante una red de puntos presenta ciertos problemas que ya fueron mencionados en la sección 2.1.3. Por ello, la elección concreta del conjunto de geometrías cuyas energías han de ser calculadas, debe realizarse de manera que se minimicen los defectos de este tipo de representación. Por otro lado, la red de puntos deberá ser también adecuada para su tratamiento posterior en el método de ajuste funcional analítico que se utilice con vistas al estudio dinámico.

El primer paso a realizar es la elección del tipo de coordenadas que se emplearán, la cual conviene hacerla en función de las ventajas que presenten en cuanto a conseguir una descripción de la superficie fácil de visualizar y en la que la distinción entre las diferentes zonas, principalmente los canales asintóticos, pueda hacerse con facilidad en términos de alguna coordenada. En sistemas poliatómicos, esta elección no siempre es trivial, dependiendo de las características concretas de las reordenaciones que pueden producirse. En el caso triatómico colineal, que es el que nos ocupa, el sistema de coordenadas más sencillo es el que emplea directamente las dos distancias interatómicas (A-B, B-C), ya que cualquier otro tipo que haya de emplearse para el estudio dinámico se obtiene con facilidad por transformación de aquél y, además, es de utilización inmediata para la obtención de representaciones de la superficie, ya sea tridimensionales o por curvas de nivel.

Es evidente que, cuanto más fina sea la red, mayor será la

precisión con la que describirá la superficie, ventaja que se contrapone al costo de tiempo de cálculo necesario. Teniendo en cuenta que la superficie debe ser utilizada posteriormente en estudios de tipo dinámico, las necesidades de precisión de la superficie vendrán en función de los requerimientos del método dinámico. Si bien todo el espacio de configuraciones geométricas nucleares que constituye la superficie de potencial es importante, son de capital interés las zonas correspondientes a los estados asintóticos, y la zona cercana al máximo según el camino de reacción, en la cual las dos distancias interatómicas son reducidas y la interacción entre las partículas es más intensa. Estas zonas deberán ser descritas por la superficie con la mayor exactitud posible.

En el caso asintótico, y teniendo en cuenta que la configuración asociada se limita a un átomo y una molécula diatómica separados por una distancia infinita, los requerimientos de precisión son más fáciles de alcanzar, ya que existe un único grado de libertad y, además, los cálculos pueden realizarse sin tener en cuenta el átomo aislado, es decir, obteniendo la energía de la molécula diatómica para diferentes valores de su distancia internuclear, lo cual implica una reducción sustancial de tiempo de cálculo. La energía real correspondiente a la superficie en cada una de estas configuraciones asintóticas se obtiene como suma de la energía de la molécula y la energía del átomo aislado.

Para el caso de la zona de "fuerte interacción", las necesidades de precisión exigen que la red de puntos sea suficientemente fina, es decir, que la distancia entre dos puntos contiguos corresponda a un incremento pequeño de la distancia interatómica, puesto que es en esta zona donde pueden darse las

variaciones más rápidas en la energía del sistema como función de la geometría, y aparecer también irregularidades que influyan de modo importante en la dinámica. La delimitación de esta zona no es algo que pueda hacerse "a priori", ya que cada sistema puede presentar un comportamiento diferente. Por ello, una técnica adecuada consiste en comenzar los cálculos para distancias cortas y avanzar en la red en el sentido de aumentar la separación entre átomos hasta observar que la variación de la energía se suaviza y muestra una tendencia a acercarse a los valores asintóticos.

Finalmente, la zona intermedia comprendida entre la central y la asintótica es la que, en principio, debe presentar menos problemas, debido a que la variación de la energía no muestra generalmente saltos bruscos o irregularidades. Por ello, la distancia entre puntos contiguos de la red puede aumentarse con el fin de disminuir el número total de puntos a calcular. No obstante, deben observarse cuidadosamente los resultados, a fin de poder detectar eventualmente la existencia de algún comportamiento irregular (pozos de entrada o salida, pequeñas barreras, etc.) cuya aparición exigiría llevar a cabo un barrido más fino de la zona.

Otro aspecto a considerar es la delimitación de las dimensiones de la zona concreta de la superficie que se calculará. Estas están en función, evidentemente, del sistema que se estudia, pero también del tipo de método de ajuste analítico que se empleará. Así, si se pretende utilizar una superficie analítica con parámetros variables, ajustando éstos de modo que la superficie se aproxime tanto como sea posible a los puntos calculados, y suponiendo que el comportamiento global de la expresión utilizada es el correcto (tendencia de variación

suave hacia las zonas asintóticas y crecimiento rápido para distancias reducidas), no son demasiado relevantes los límites que se escojan, siempre y cuando incluyan toda la zona de interés para la reacción, que origina las características concretas de ésta. Por el contrario, si se emplea un método de interpolación local, no existe ningún comportamiento global adecuado ya que, por definición, el carácter analítico sólo existe localmente. En consecuencia, tiene gran importancia que los límites de la zona calculada coincidan con los límites de accesibilidad del sistema. Más concretamente, la distancia de separación que se adopte como correspondiente a la zona asintótica ha de ser suficientemente elevada para que la interacción átomo-molécula sea despreciable, y la mínima distancia de separación interatómica ha de corresponder a una configuración cuya energía la haga prácticamente prohibida para el sistema a las energías normales. Todo esto depende, evidentemente, del tipo de sistema que se trata, pero debe tenerse cuidado suficiente para evitar la aparición de características espúreas o artefactos en la superficie interpolada, debidos a un barrido incompleto al efectuar los cálculos. Los detalles concretos sobre la aplicación práctica del método de interpolación se explicitan en el siguiente apartado.

### 3.2.2.- Aplicabilidad de los métodos

La elección entre los dos tipos de métodos antes citados para construir una superficie analítica a partir de los puntos calculados teóricamente, es decir, ajuste a expresiones analíticas e interpolación local, debe hacerse atendiendo a las

ventajas e inconvenientes que puede presentar cada uno de ellos. Así, la utilización de funciones con parámetros ajustables permite conservar en la expresión analítica final de la superficie algo del contenido físico que constituye la base de la expresión en su forma general, así como, en cierto modo, comparar las superficies que corresponden a distintos sistemas analizando la variación que presentan los valores ajustados de los parámetros. En contrapartida, en numerosas ocasiones la expresión que se utiliza no tiene la flexibilidad suficiente para adaptarse, por mera variación de sus parámetros, al comportamiento mostrado por los puntos calculados de la superficie, a menos que se aumente considerablemente el número de parámetros, lo que implica una mayor dificultad para obtener los valores óptimos de éstos y, además, la pérdida de gran parte del significado físico que contenía la forma original de la función.

Los métodos de interpolación local /60/, por su parte, carecen totalmente de un fundamento físico subyacente, pues se limitan a la obtención de expresiones analíticas para la energía, de validez limitada a una zona reducida de la superficie, lo cual permite lograr un ajuste suficientemente preciso utilizando expresiones con muy pocos términos. La única manera en la que el resto de la superficie influye en este ajuste local es a través de las propiedades de continuidad de la función y de sus derivadas que ha de poseer la función global en todas las "fronteras" que delimitan las zonas que definen el carácter local. Por este hecho, los métodos de interpolación presentan una gran flexibilidad en su comportamiento, limitado únicamente por el tamaño de las zonas o, lo que es lo mismo, por el espaciado entre los puntos de los que se poseen valores calcu-

lados. Esta característica los hace de gran interés para su aplicación inmediata a los cálculos teóricos de una superficie, ya que el resultado que se obtendrá no mostrará comportamientos ficticios debidos a la forma concreta de una expresión funcional dada, siempre y cuando se cumplan ciertos requisitos de orden práctico que se comentan en detalle más adelante.

Cabe matizar, sin embargo, que lo dicho aquí se aplica al caso de superficies bidimensionales, como son las que nos ocupan en el presente trabajo. Si el número de dimensiones es mayor (el ejemplo más sencillo lo constituyen las reacciones  $A + BC$  en tres dimensiones), aunque en teoría el funcionamiento del método es el mismo, surgen problemas no fáciles de resolver relacionados con el tipo de coordenadas que se emplean para definir las geometrías nucleares, sus límites de definición, posibles duplicidades en la descripción de un mismo punto, etc./53/. Además, las consideraciones de orden práctico antes apuntadas exigirían una red de puntos calculados excesivamente numerosa y, por tanto, de gran costo.

En cuanto a las ventajas que pueden presentar estos dos tipos de métodos para su utilización en los estudios dinámicos, puede decirse que, al menos en principio, ambos pueden ser aplicados sin problemas, pues son capaces de proporcionar fácilmente tanto los valores de la energía para cualquier geometría nuclear como los de las derivadas parciales respecto a las coordenadas. Pueden darse, sin embargo, algunas diferencias. Por ejemplo, el cálculo de trayectorias clásicas se realiza con más facilidad con expresiones funcionales ajustadas ya que, al necesitar únicamente los valores de las derivadas para resolver las ecuaciones de Hamilton, la precisión de los algoritmos numéricos de integración depende de la exactitud en

las derivadas del potencial, y éstas siempre presentan mejores características de continuidad cuando se calculan a partir de una expresión funcional que cuando se obtienen del método de interpolación. Por el contrario, en la mayor parte de los métodos cuánticos de resolución del problema dinámico, no es factible la introducción del potencial en forma de una función más o menos complicada, sino que el método seguido consiste en ajustar localmente el potencial a alguna expresión simple adecuada para el método de resolución, con lo cual lo único que interesa es que los valores que se emplean para este ajuste local y que se obtienen de la superficie, sean suficientemente precisos, lo que puede conseguirse, en principio, con cualquiera de los dos procedimientos citados.

### 3.2.3.-Descripción del método de interpolación local

El método de interpolación local cúbica bidimensional que se ha utilizado /61/, se aplica sobre una red de puntos correspondientes a diferentes geometrías nucleares para las cuales se ha calculado su energía. Por imperativos de la implementación concreta del método se hace necesario que la red empleada sea completa, si bien no es preciso que la distancia entre nodos contiguos sea siempre la misma. Los espacios locales de interpolación están determinados por los rectángulos de la red cuyos vértices son nodos contiguos.

Para cada una de las direcciones  $x$  e  $y$ , correspondientes a las distancias interatómicas  $R(AB)$  y  $R(BC)$ , se ajustan localmente expresiones del tipo :

$$E(x_i, y_j) = ax^3 + bx^2 + cx + d$$

$$E(x_i, y_j) = py^3 + qy^2 + ry + s$$

aplicando en cada nodo las condiciones de continuidad de la función y de las derivadas primera y segunda (respecto a  $x$  en el primer caso y respecto a  $y$  en el segundo). Por último, los dos conjuntos independientes de funciones cúbicas ("spline") correspondientes a las direcciones  $x$  e  $y$  se combinan para conseguir una función de dos variables con las mismas características de continuidad ya citadas /61/.

Hay que indicar que, además de las condiciones de contorno de continuidad que han de cumplirse en cada nodo, es necesario proporcionar otras condiciones límite que deben cumplirse para los nodos situados en las fronteras de la red. Normalmente consisten en asignar los valores de las derivadas primera o segunda en los puntos frontera. En nuestro caso se ha adoptado una solución mixta, que se justifica por la existencia de dos tipos de fronteras en la red: las que vienen definidas por valores pequeños de alguna de las coordenadas, y las de valores grandes. Dada la necesidad de limitar las dimensiones de la red, se ha adoptado el criterio de que al máximo valor de las coordenadas de la red (nodos finales), le corresponden los valores de energía asintóticos si bien, para la interpolación, este valor máximo de la coordenada es finito y escogido de manera que sea lo suficientemente grande para asegurar que la interacción residual sea despreciable, y lo suficientemente pequeño para que no aparezcan artefactos. En estas fronteras, la condición límite impuesta es la anulación de la primera derivada.

En las fronteras correspondientes a la zona repulsiva (valores pequeños de las coordenadas), es evidente que no es

adecuada la condición de anulación de las derivadas, debido a que el crecimiento de la energía es muy rápido. En este caso se ha aprovechado una de las opciones del método que permite estimar el valor de la primera derivada en la frontera mediante una interpolación de Lagrange aplicada a los últimos 4 puntos de la red. La posible imprecisión de este método de interpolación no afecta en gran medida a la superficie total ya que esta zona es prácticamente inalcanzable por el sistema.

Un problema de orden práctico que se presenta al aplicar el método está relacionado con el tamaño del intervalo que separa nodos contiguos. Se puede observar fácilmente que si las energías correspondientes a dos puntos contiguos bastante separados entre sí no son muy diferentes, lo cual sucede en las zonas asintóticas y en la de disociación de tres átomos ( $A + B + C$ ), el resultado de la interpolación muestra un comportamiento oscilatorio absolutamente artificial, que puede conducir a la aparición en la superficie de pozos, barreras o, en general, irregularidades inexistentes en la realidad y que son, por consiguiente, artefactos del método /62/. Dado que la solución a este problema pasa necesariamente por la reducción de la longitud de los intervalos, y teniendo en cuenta que en bastantes casos puede ser superfluo el calcular un número suficiente de puntos intermedios, la solución que se ha adoptado es la de utilizar una red más fina en la cual los valores de algunos puntos intermedios se han determinado por interpolación lineal de los calculados. Es evidente que este proceso sólo debe llevarse a cabo cuando se tiene una razonable seguridad de que no existen irregularidades en la zona de la superficie que se trata ya que, en otro caso, el cálculo completo de los puntos se hace inevitable.

Por último hay que indicar que el método completo que se ha seguido para la determinación de la superficie de potencial de forma analítica incluye algunas extensiones, debidas a la limitación de las dimensiones de la red de puntos ya que, en ocasiones, la resolución del problema dinámico puede necesitar valores del potencial en zonas situadas más allá de los límites. Así, se ha incluido una función constante para los valores de las coordenadas superiores al que se consideró como máximo de la red, y una función exponencial para la zona repulsiva, más allá del límite inferior de las coordenadas. La conexión de la función constante con la obtenida por interpolación no presenta problemas pues, además de la pequeña variación de energías que se da en la zona, la condición límite impuesta era la de anulación de la primera derivada. El caso de la función exponencial se ha resuelto construyendo ésta de manera que el valor de la función y de su derivada coincidan en los nodos frontera con los proporcionados por la interpolación de la red. Estas extensiones evitan el tener que aplicar los datos de interpolación directamente a puntos situados fuera de la red, lo que casi siempre proporciona resultados imprevisibles. El esquema general de funcionamiento del método se detalla en la siguiente tabla :

-- límites de la red :  $\left\{ \begin{array}{l} x_0, x_m \\ y_0, y_m \end{array} \right.$

--  $(x, y)$  tal que  $\left\{ \begin{array}{l} x_0 \leq x \leq x_m \\ y_0 \leq y \leq y_m \end{array} \right.$  Cálculo por interpolación

--  $(x, y)$  tal que  $\left\{ \begin{array}{l} x_0 \leq x \leq x_m \\ y_m < y \end{array} \right.$   $E(x, y) = E(x, y_m)$

--  $(x, y)$  tal que  $\left\{ \begin{array}{l} x_m < x \\ y_0 \leq y \leq y_m \end{array} \right.$   $E(x, y) = E(x_m, y)$

--  $(x, y)$  tal que  $\left\{ \begin{array}{l} x_m < x \\ y_m < y \end{array} \right.$   $E(x, y) = E(x_m, y_m)$

--  $(x, y)$  tal que  $\left\{ \begin{array}{l} x < x_0 \\ y_0 \leq y \leq y_m \end{array} \right.$   $\left\{ \begin{array}{l} E(x, y) = A \exp [n(x-x_0)] \\ A = E(x_0, y) \\ n = \frac{1}{E(x_0, y)} \left( \frac{\partial E}{\partial x} \right)_{(x_0, y)} \end{array} \right.$

--  $(x, y)$  tal que  $\left\{ \begin{array}{l} x_0 \leq x \leq x_m \\ y < y_0 \end{array} \right.$   $\left\{ \begin{array}{l} E(x, y) = A \exp [m(y-y_0)] \\ A = E(x, y_0) \\ m = \frac{1}{E(x, y_0)} \left( \frac{\partial E}{\partial y} \right)_{(x, y_0)} \end{array} \right.$

### 3.3.- ESTUDIO DINAMICO DE LAS REACCIONES. CALCULOS CUANTICOS

#### 3.3.1.- Método "close-coupling". Descripción

Tal como anteriormente se ha indicado, en el caso de procesos de colisión inelásticos o reactivos el método más empleado para la resolución de la ecuación de Schrödinger estacionaria que describe el movimiento nuclear es el denominado "close-coupling" o de ecuaciones acopladas. Para un sistema del tipo  $A + BC$  en una dimensión, el método se basa fundamentalmente en desarrollar la función de onda solución como combinación lineal de funciones vibracionales.

Asintóticamente, puede realizarse una partición del Hamiltoniano en la forma:

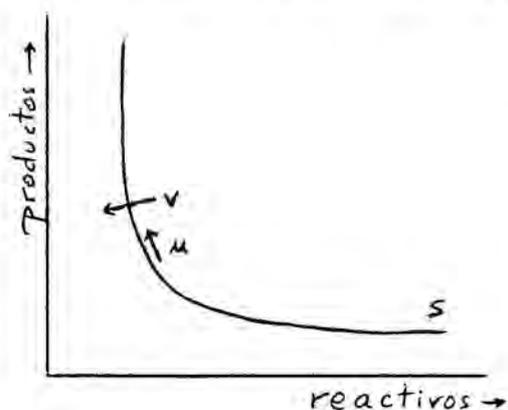
$$H = T_{A,BC} + H_{BC} = T_{AB,C} + H_{AB}$$

donde  $T_{A,BC}$  representa la energía cinética del movimiento relativo entre las especies  $A$  y  $BC$ , y  $H_{BC}$  el Hamiltoniano vibracional de la molécula diatómica  $BC$ . Los términos  $T_{AB,C}$  y  $H_{AB}$  tienen un significado análogo en la zona asintótica correspondiente a los productos. De acuerdo con esto, la función de onda solución de la ecuación  $H\psi = E\psi$  puede desarrollarse asintóticamente como combinación lineal de las funciones propias de vibración de las diatómicas  $BC$  (en el canal de reactivos) y  $AB$  (en el canal de productos). El problema que se presenta es que, evidentemente, ninguna de estas dos bases es adecuada para representar en ella la función global en la zona correspondiente al otro canal asintótico y, probablemente, tampoco son del todo adecuadas para representar la función en la zona intermedia del espacio de configura-

ciones, en la cual no puede distinguirse fácilmente ninguna de las dos diatómicas posibles. La solución a esta dificultad ha de venir dada por una elección conveniente de las coordenadas en las cuales se llevará a cabo la resolución numérica de las ecuaciones, de modo que sea posible utilizar una misma base para todo el espacio, bien entendido que esta base deberá ser variable y conducir asintóticamente a las bases vibracionales antes citadas, que son las que definen los posibles canales de colisión.

### 3.3.2.- Sistemas de coordenadas

Un sistema de coordenadas que cumple estos requisitos y que se emplea frecuentemente en el estudio de reacciones  $A + BC$  es el denominado "coordenadas naturales de colisión" (NCC), propuestas por Marcus /63,64/ para el caso de reacciones colineales, y extendidas posteriormente al caso tridimensional /65/. En esencia, los dos grados de libertad del sistema  $A + BC$  en una dimensión (una vez eliminado el movimiento del centro de masas) vienen representados por una coordenada de "traslación" ( $u$ ), a lo largo de algún camino de reacción ( $s$ )



que conduzca de reactivos a productos, y una coordenada de "vibración" ( $v$ ), perpendicular a la anterior. Asintóticamente, la coordenada  $u$  describe el movimiento relativo entre las especies separadas, y la coordenada  $v$  es la distancia interatómica de la

molécula diatómica correspondiente. Si se construye una base de funciones vibracionales según la coordenada  $v$ , que dependerán paramétricamente de la coordenada  $u$ , será posible desarrollar la función de onda total, obteniéndose unos coeficientes que también dependerán de la coordenada  $u$  y cuyos valores asintóticos determinarán las probabilidades de que tenga lugar el proceso de colisión en un canal dado.

Evidentemente, la definición precisa de estas coordenadas depende de la curva que se elija como camino de reacción de referencia. Podría pensarse en escoger como referencia el verdadero "camino de reacción", entendido como el de mínima energía, al igual que en la Teoría del Estado de Transición. No obstante, este camino de mínima energía no tiene por qué ser fácilmente representable de forma analítica sencilla, y este hecho puede dificultar enormemente la construcción de las coordenadas de colisión. En la práctica, y dado que el objeto de esta curva es únicamente servir como referencia, suele emplearse alguna cuya expresión analítica en función de las distancias interatómicas sea sencilla y permita obtener fácilmente las ecuaciones de transformación entre dichas distancias y las coordenadas  $u, v$ . La curva que se elija debe cumplir además con la condición de que su curvatura sea cero en las zonas asintóticas. Existen diversos ejemplos en la bibliografía sobre tipos diferentes de curvas /66,67/.

En general, la dificultad más importante que aparece al resolver las ecuaciones según lo dicho hasta ahora, radica en que tanto la base vibracional como los coeficientes del desarrollo de la función tienen una dependencia paramétrica, más o menos complicada, con la coordenada  $u$ . Un método alternativo de resolución de estas ecuaciones, basado en la discre-

tización de la curva de referencia, es el que se emplea más frecuentemente en la actualidad /46/. En esencia, consiste en dividir todo el espacio de configuraciones en diversas zonas, resolver independientemente la ecuación de Schrödinger en cada una de ellas y construir la solución total a partir de las parciales.

Así, para un proceso reactivo el espacio total se divide en la siguiente forma:

- a) En primer lugar se distingue entre la zona correspondiente a reactivos (canal  $\alpha$ ) y la de productos (canal  $\gamma$ ), separadas por una superficie cuya localización, aunque arbitraria en principio, puede influir en los resultados, por lo cual debe elegirse cuidadosamente.
- b) Dentro de cada canal se distinguen dos zonas. La asintótica, denominada cartesiana, y la central o zona polar, situada en la zona de interacción y en la cual se emplea como referencia un arco de circunferencia.
- c) Cada una de las dos zonas descritas se subdivide a su vez en una serie de sectores dentro de los cuales se resuelve independientemente la ecuación de Schrödinger, con la función de onda representada en la base correspondiente al sector en cuestión.

De esta forma se elimina de las ecuaciones la dependencia paramétrica en la coordenada  $u$ . La solución global se construye a partir de las parciales utilizando los requisitos de continuidad en los límites entre sectores y zonas contiguos, y las ecuaciones que transforman entre sí las bases respectivas. Los detalles del método se exponen en los apartados que siguen a continuación.

Cabe citar también la existencia de otros sistemas de

coordenadas adecuados para la resolución del problema, entre los cuales el más importante es el de coordenadas hiperesféricas /68-72/. En éste, los dos grados de libertad se representan por coordenadas polares centradas en el origen del sistema de ejes cartesiano normal (en distancias interatómicas ponderadas, que se definirán en la sección siguiente). Estas coordenadas se aplican con éxito a casos en los que las coordenadas naturales no son adecuadas.

### 3.3.3.- Desarrollo del hamiltoniano en coordenadas naturales

A continuación se detalla la aplicación de las coordenadas naturales de colisión al Hamiltoniano del sistema, así como la forma final de las ecuaciones acopladas que deben resolverse. Todas las expresiones que se dan corresponden al canal  $\alpha$ , pudiéndose obtener de manera análoga las del canal  $\gamma$ , por un cambio de índices en las coordenadas de las partículas y sus masas.

Sean  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_C$  los vectores de posición de los átomos A, B y C respectivamente. Para el canal  $\alpha$ , las coordenadas asintóticas son de la forma:

$$r'_\alpha = r_C - r_B$$

$$R'_\alpha = r_A - \frac{m_B r_B + m_C r_C}{m_B + m_C}$$

donde  $r'_\alpha$  es la distancia internuclear de la diatómica BC y  $R'_\alpha$  la distancia entre el átomo A y el centro de masas de BC. (Cabe recordar que no se considera la posición del centro

de masas del sistema, ya que no proporciona información relevante sobre la dinámica del mismo).

Seguidamente se realiza una transformación adicional, obteniéndose unas coordenadas  $r_\alpha$ ,  $R_\alpha$  en la forma:

$$\begin{aligned} r_\alpha &= C_\alpha \cdot r'_\alpha \\ R_\alpha &= C_\alpha^{-1} \cdot R'_\alpha \end{aligned}$$

donde  $C_\alpha$  es un factor definido por la relación de masas /73/:

$$C_\alpha \equiv \left( \frac{(m_A + m_B + m_C) m_B m_C}{m_A (m_B + m_C)^2} \right)^{1/4}$$

El efecto de esta transformación es un cambio de escala sobre los ejes  $r'_\alpha$  y  $R'_\alpha$ , de manera que la representación del espacio de configuraciones nucleares ya no es rectangular, como en el caso de las coordenadas  $R_{AB}$  y  $R_{BC}$  (distancias interatómicas), sino que los ejes  $r_\alpha$ ,  $R_\alpha$  forman entre sí un ángulo  $\beta$  cuyo valor puede demostrarse /3/ que viene dado por :

$$\beta = \arctg \left( \frac{(m_A + m_B + m_C) \cdot m_B}{m_A m_C} \right)^{1/2}$$

Este sistema de coordenadas ponderado tiene la particularidad de que el operador energía cinética tiene en él una representación diagonal. En efecto, dado el operador  $T$  en su forma original :

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{m_A} \frac{\partial^2}{\partial r_A^2} + \frac{1}{m_B} \frac{\partial^2}{\partial r_B^2} + \frac{1}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial r_C^2} \right]$$

aplicando la transformación de coordenadas anterior se obtiene:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{\mu_{A,BC}} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} + \frac{1}{\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha^2} \right]$$

donde se ha eliminado en la forma usual el término correspondiente al movimiento del centro de masas del sistema. Las masas reducidas vienen dadas por las expresiones:

$$\mu_{A,BC} = \frac{m_A (m_B + m_C)}{(m_A + m_B + m_C)} \quad ; \quad \mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}$$

Aplicando a continuación el cambio de escala:  $(r'_\alpha, R'_\alpha) \rightarrow (r_\alpha, R_\alpha)$  resulta:

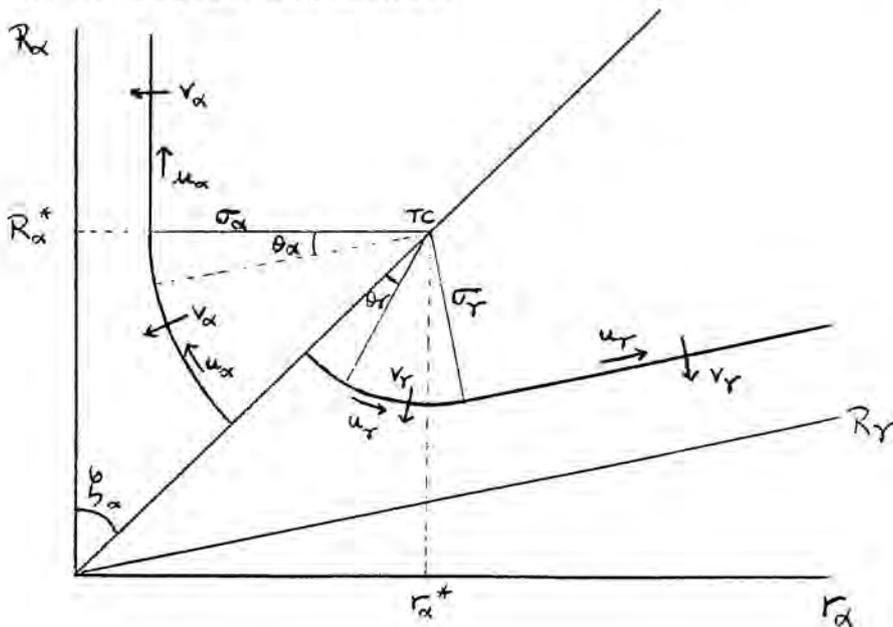
$$T = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha^2} \right]$$

donde ahora, la masa reducida  $\mu$  representa la relación:

$$\mu = \left( \frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2}$$

y cumple la particularidad de que su valor es el mismo para todos los canales posibles de reacción.

La definición de las coordenadas naturales de colisión, de acuerdo con la división en zonas antes expuesta, puede observarse en la figura siguiente:



Para la zona polar, en la que se aplica la referencia circular, las transformaciones que definen las coordenadas naturales de colisión  $u, v$  son /46/:

$$R_{\alpha} = R_{\alpha}^{*} - \sigma_{\alpha} \operatorname{sen} \theta_{\alpha} - V_{\alpha} \operatorname{sen} \theta_{\alpha}$$

$$r_{\alpha} = r_{\alpha}^{*} - \sigma_{\alpha} \cos \theta_{\alpha} - V_{\alpha} \cos \theta_{\alpha}$$

$$\theta_{\alpha} = \frac{\pi}{2} - \xi_{\alpha} - \frac{\mu_{\alpha}}{\sigma_{\alpha}}$$

donde como puede observarse en la figura,  $R_{\alpha}^{*}$  y  $r_{\alpha}^{*}$  son los valores que determinan la posición del centro del círculo de referencia, y  $\sigma_{\alpha}$  es el radio del mismo.

Para la zona cartesiana, las transformaciones son más sencillas, ya que  $v$  es paralela a  $r_{\alpha}$ . En consecuencia:

$$V_{\alpha} = r_{\alpha}^{\circ} - r_{\alpha}$$

siendo  $r_{\alpha}^{\circ}$  la distancia de equilibrio de BC (escalada), y

$$\mu_{\alpha} = \sigma_{\alpha} \left( \frac{\pi}{2} - \xi_{\alpha} \right) + R_{\alpha} - R_{\alpha}^{*}$$

donde el primer término representa la contribución de la zona polar al valor de  $u$ , ya que el origen para esta coordenada se toma en la superficie de separación entre canales.

La aplicación de todas estas transformaciones al Hamiltoniano, que venía expresado en función de  $R_{\alpha}$  y  $r_{\alpha}$  conduce a la siguiente expresión:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\sigma_{\alpha}^2}{(\sigma_{\alpha} + V_{\alpha})^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \mu_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial V_{\alpha}^2} + \frac{1}{\sigma_{\alpha} + V_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial V_{\alpha}} \right] + V(\mu_{\alpha}, V_{\alpha})$$

o bien, definiendo el parámetro de curvatura:

$$\eta = 1 + \frac{V}{\sigma}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial v} \eta \frac{\partial}{\partial v} \right] + V(u, v)$$

Si la expresión del potencial de la que se dispone está en función de las distancias interatómicas, deberá aplicársele también la transformación de coordenadas.

La expresión del Hamiltoniano en la zona cartesiana es análoga a la anterior, con el valor 1 para el parámetro de curvatura  $\eta$ .

### 3.3.4.- Representación del Hamiltoniano en la base vibracional

La función de onda solución de la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano obtenido tiene la forma siguiente (eliminando el subíndice  $\alpha$  por simplicidad):

$$\Psi = \eta^{1/2} \cdot \sum_n f_n(u) \cdot \phi_n(v, u) = \eta^{1/2} \overline{\Psi}$$

El factor  $\eta^{1/2}$  tiene por objeto hacer desaparecer del hamiltoniano el término en derivada primera respecto a  $v$  y, además, conseguir que el operador tenga la propiedad de hermiticidad /74/. Las funciones base  $\phi(v, u)$  son funciones propias vibratorias que cumplen la ecuación de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dv^2} + V^0(v, u) \right] \phi_n(v, u) = \epsilon_n(u) \cdot \phi_n(v, u)$$

Debido a la dificultad de resolver la ecuación de Schrödinger cuando tanto las funciones de base como los coeficientes del desarrollo dependen de la coordenada de traslación

u , se aplica el método ya mencionado de dividir el espacio de configuraciones en sectores. De esta manera, las expresiones anteriores adoptan la forma:

$$\bar{\Psi} = \eta^{1/2} \sum_n f_n(u_i) \cdot \phi_n(v;i)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dv^2} + V^o(v;i) \right] \phi_n(v;i) = E_n^i \phi_n(v;i)$$

donde el índice i hace referencia a un sector determinado. Por tratarse de una base construida localmente, las funciones  $\phi_n(v;i)$  son independientes de la coordenada u . Las funciones  $f_n(u_i)$  son los coeficientes del desarrollo de la función de onda global en la base construida en el sector i , los cuales tienen unos valores numéricos determinados, ya que el valor de u se considera constante para cada sector e igual a  $u_i$  .

La ecuación de Schrödinger que debe resolverse es:

$$H \Psi = E \Psi \quad \text{o bien} \quad H \eta^{1/2} \bar{\Psi} = E \eta^{1/2} \bar{\Psi}$$

Sustituyendo la expresión del Hamiltoniano y operando se obtiene:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial u^2} + \eta \frac{\partial^2}{\partial v^2} \eta + \frac{1}{4\sigma^2} \right] \bar{\Psi} + \eta^2 (V-E) \bar{\Psi} = 0$$

La aplicación a esta ecuación del desarrollo de la función de onda en la base vibracional local  $\phi_n(v;i)$ , conduce a la obtención de un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas, a partir de las cuales se obtendrán los coeficientes  $f_n(u_i)$ . Expresándolo matricialmente:

$$\frac{d^2}{du^2} \mathbf{f}_i(u) = \mathbf{D}_i \cdot \mathbf{f}_i(u)$$

donde  $\mathbf{f}_i(u)$  es el vector de los coeficientes  $f_n(u_i)$ , y los elementos de la matriz  $\mathbb{D}$  son de la forma:

$$D_{nn'} \equiv -\langle \phi_n | \gamma \frac{d^2}{dv^2} \gamma + \frac{1}{4\sigma^2} - \frac{2\mu\gamma^2}{\hbar^2} (V-E) | \phi_{n'} \rangle$$

Teniendo en cuenta la hermiticidad del operador  $\gamma \frac{d^2}{dv^2} \gamma$  se tiene que :

$$\langle \phi_n | \gamma \frac{d^2}{dv^2} \gamma | \phi_{n'} \rangle = \frac{1}{2} \left[ \langle \phi_n | \gamma \frac{d^2}{dv^2} \gamma | \phi_{n'} \rangle + \langle \phi_{n'} | \gamma \frac{d^2}{dv^2} \gamma | \phi_n \rangle \right]$$

Realizando además la descomposición en dos términos:

$$\langle \phi_n | \gamma \frac{d^2}{dv^2} \gamma | \phi_{n'} \rangle = \langle \phi_n | \gamma^2 \frac{d^2}{dv^2} + \frac{2\gamma}{\sigma} \frac{d}{dv} | \phi_{n'} \rangle$$

puede comprobarse fácilmente que, si las funciones base  $\phi_n$  se comportan bien en los límites de integración, se cumple:

$$\langle \phi_n | \frac{2}{\sigma} \frac{d}{dv} | \phi_{n'} \rangle + \langle \phi_{n'} | \frac{2}{\sigma} \frac{d}{dv} | \phi_n \rangle = -\langle \phi_{n'} | \frac{1}{\sigma^2} | \phi_n \rangle$$

Por otra parte, aplicando a los elementos del operador  $\gamma^2 \frac{d^2}{dv^2}$  la ecuación que cumplen las funciones base:

$$\left( \frac{d^2}{dv^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} V^0 \right) \phi_n = -\epsilon_n \phi_n - \frac{2\mu}{\hbar^2}$$

se obtiene:

$$\langle \phi_n | \gamma^2 \frac{d^2}{dv^2} | \phi_{n'} \rangle = \frac{2\mu}{\hbar^2} \langle \phi_n | \gamma^2 V^0 | \phi_{n'} \rangle - \frac{2\mu}{\hbar^2} \langle \phi_n | \gamma^2 | \phi_{n'} \rangle \cdot \epsilon_n$$

Combinando todas las expresiones anteriores se llega a:

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | \eta \frac{d^2}{dr^2} \eta | \phi_{n'} \rangle &= \frac{2\mu}{\hbar^2} \langle \phi_n | \eta^2 V^0 | \phi_{n'} \rangle - \langle \phi_n | \frac{1}{\sigma^2} | \phi_{n'} \rangle \\ &\quad - \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\epsilon_n + \epsilon_{n'}}{2} \langle \phi_n | \eta^2 | \phi_{n'} \rangle \end{aligned}$$

Finalmente, la expresión definitiva del elemento de matriz  $D_{nn'}$  es /46/:

$$D_{nn'} = \frac{3}{4\sigma^2} \delta_{nn'} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \langle \phi_n | \eta^2 (V - V^0) | \phi_{n'} \rangle + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( \frac{\epsilon_n + \epsilon_{n'}}{2} - E \right) \cdot \langle \phi_n | \eta^2 | \phi_{n'} \rangle$$

comprobándose fácilmente que  $D_{nn'} = D_{n'n}$ , es decir, que la matriz de interacción  $D$  es simétrica.

A partir de la expresión anterior para los elementos de matriz, puede observarse que la dependencia con la energía total puede separarse fácilmente en la forma:

$$D = B - E \cdot A$$

donde

$$A_{nn'} \equiv \frac{2\mu}{\hbar^2} \langle \phi_n | \eta^2 | \phi_{n'} \rangle$$

$$y \quad B_{nn'} \equiv \frac{3}{4\sigma^2} \delta_{nn'} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \langle \phi_n | \eta^2 (V - V^0) | \phi_{n'} \rangle + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\epsilon_n + \epsilon_{n'}}{2} \langle \phi_n | \eta^2 | \phi_{n'} \rangle$$

Las matrices  $A$  y  $B$  son independientes de la energía para un sector dado  $i$ , con lo cual la matriz  $D$  puede reconstruirse para otra energía diferente de manera sencilla:

$$D(E_2) = D(E_1) + (E_1 - E_2) \cdot A$$

lo cual permite efectuar la resolución de las ecuaciones para energías diferentes sin necesidad de calcular nuevamente todos los elementos de matriz.

### 3.3.5.- Construcción de la base

El tipo de funciones vibracionales que se emplearán como base depende del tipo de potencial vibracional  $V^0(v;i)$  que se elija. En principio, el método ideal sería aquél que adoptara como potencial el que se obtiene directamente de la superficie de potencial para un valor dado de  $u$ , ya que sus funciones propias serían las verdaderas soluciones vibracionales del sector correspondiente. Sin embargo, este método presenta la dificultad de que dichas funciones propias deberían obtenerse numéricamente, lo cual aumenta enormemente el tiempo de cálculo necesario y, por otra parte, complica los procedimientos posteriores de transformación entre sectores y zonas adyacentes. Por ello, es más eficaz emplear una base cuyos elementos tengan expresiones analíticas sencillas. Puede escogerse por tanto el potencial  $V^0(v;i)$  como una parábola, con lo cual la base son funciones propias del oscilador armónico, o bien una función de Morse, cuyas funciones propias también pueden obtenerse de forma analítica. Aunque, en principio, la función de Morse puede describir mejor la vibración en las zonas asintóticas, en la zona central esto no tiene por qué ser así. Por ello suelen emplearse funciones de oscilador armónico como base, ya que las expresiones de sus elementos de matriz son mucho más sencillas que las correspondientes a las funciones de Morse, sobre todo para valores elevados del número cuántico vibracional /75-79/.

El procedimiento que se sigue en cada sector consiste en ajustar por mínimos cuadrados el potencial obtenido de la superficie a una expresión polinómica según la coordenada vibracional  $v$  del tipo:

$$V(u_i, v) = V_i^1 + \frac{1}{2} k_i (v - v_i^0)^2 + \sum_{j=3} a_{ij} (v - v_i^0)^j$$

donde  $v_i^0$  es la posición del mínimo de potencial en sector  $i$  (para el valor fijo  $u_i$ ), y  $V_i^1$  el valor de energía de ese mínimo. Las funciones de oscilador armónico se construyen de acuerdo con la constante de fuerza proporcionada por el término  $\frac{1}{2} k_i (v - v_i^0)^2$ . La expresión completa ajustada del potencial es la que se emplea para construir la matriz de interacción  $\mathbb{D}$  en el sector  $i$ .

El proceso de resolución del sistema de ecuaciones acopladas consiste en diagonalizar la matriz de interacción  $\mathbb{D}$  mediante una transformación del tipo:

$$\left( \Pi^{(i)} \right)^+ \mathbb{D}^{(i)} \Pi^{(i)} = \Lambda^{2(i)}$$

donde  $\Lambda^{2(i)}$  es una matriz diagonal de valores propios, y  $\Pi^{(i)}$  es la matriz de vectores propios de la transformación, que es ortogonal debido al carácter simétrico de  $\mathbb{D}$ .

Aplicando la transformación diagonalizadora al sistema de ecuaciones acopladas tenemos:

$$\mathbb{D} = \Pi \Lambda^2 \Pi^+$$

y

$$\frac{d^2}{du^2} \mathbb{f} = \Pi \cdot \Lambda^2 \Pi^+ \cdot \mathbb{f}$$

por tanto

$$\frac{d^2}{du^2} \left( \Pi^+ \mathbb{f} \right) = \Lambda^2 \left( \Pi^+ \mathbb{f} \right)$$

Llamando  $g_n(u_i)$  a los coeficientes del desarrollo de la función de onda en la nueva base :

$$g_n(\mu_i) = \sum_{\xi} T_{\xi n} f_{\xi}(\mu_i) \quad \text{o bien} \quad g^{(i)} \equiv T^{-1(i)} \cdot f^{(i)}$$

las ecuaciones que deben resolverse son:

$$\frac{d^2}{du^2} g = \lambda^2 g$$

donde  $g$  es un vector de coeficientes, de dimensión  $N \times 1$ . De hecho, una vez efectuada la diagonalización, puede reducirse el tamaño de la base tomando únicamente los  $P$  valores propios inferiores, lo cual redundará en una disminución del tiempo de cálculo necesario. El valor óptimo de  $P$  (siendo, claro está,  $P \leq N$ ), deberá ser objeto de pruebas para cada sistema concreto.

El sistema de ecuaciones acopladas anterior puede transformarse fácilmente en otro equivalente de primer orden en la forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{du} g &= g' \\ \frac{d}{du} g' &= \lambda^2 \cdot g \end{aligned}$$

o, expresado matricialmente:

$$\frac{d}{du} \begin{bmatrix} g \\ g' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \lambda^2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g \\ g' \end{bmatrix}$$

(sistema de  $2P$  ecuaciones diferenciales de primer orden).

### 3.3.6.- Resolución del sistema de ecuaciones acopladas

Los procedimientos de resolución más utilizados se basan en el llamado método exponencial de Magnus /46,80/. Consiste en construir un propagador local para relacionar las soluciones  $g$

y  $g'$  en dos zonas separadas por una distancia  $\Delta u$  en la coordenada de colisión:

$$\begin{bmatrix} g(u + \Delta u) \\ g'(u + \Delta u) \end{bmatrix} = \mathcal{U} \begin{bmatrix} g(u) \\ g'(u) \end{bmatrix}$$

Este propagador tiene la forma:

$$\mathcal{U} = \exp \left\{ \Delta u \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ \lambda^2 & 0 \end{bmatrix} - \frac{(\Delta u)^3}{12} \begin{bmatrix} \lambda^{2'} & 0 \\ 0 & -\lambda^{2'} \end{bmatrix} + \dots \right\}$$

donde  $\lambda^{2'}$  es la matriz de derivadas de  $\lambda^2$ . De este desarrollo, únicamente se considera para la solución el primer término, mientras que el segundo se calcula para controlar su valor de manera que, si es mayor que un límite fijado, debe disminuirse la amplitud del intervalo  $\Delta u$ . Esta aproximación en el desarrollo equivale a suponer que el potencial es constante en todo el intervalo  $\Delta u$  /80,81/.

Desarrollando en serie la exponencial que define el propagador, se obtiene la expresión de sus elementos, que pueden agruparse en cuatro submatrices de dimensión  $P \times P$ :

$$\mathcal{U} = \begin{pmatrix} \mathcal{P}_1 & \mathcal{P}_2 \\ \mathcal{P}_3 & \mathcal{P}_4 \end{pmatrix}$$

siendo:

$$\left. \begin{aligned} (\mathcal{P}_1)_{ij} &= \delta_{ij} \cdot \cosh(\Delta u \cdot |\lambda_i|) \\ (\mathcal{P}_4)_{ij} &= (\mathcal{P}_1)_{ij} \\ (\mathcal{P}_2)_{ij} &= \bar{\sigma}_{ij} |\lambda_i^{-1}| \sinh(\Delta u |\lambda_i|) \\ (\mathcal{P}_3)_{ij} &= \delta_{ij} |\lambda_i| \sinh(\Delta u |\lambda_i|) \end{aligned} \right\} \text{ si } \lambda_i^2 > 0$$

y expresiones análogas para  $\lambda_i' \leq 0$ , sustituyendo las funciones hiperbólicas por las trigonométricas.

Analizando las expresiones del propagador, se observa que para los canales abiertos (accesibles), en los cuales  $\lambda_i^2$  es negativo, las funciones traslacionales que se obtienen presentan un comportamiento oscilante adecuado, mientras que para los canales cerrados, con  $\lambda_i^2 > 0$ , las funciones traslacionales son de tipo exponencial. Este último hecho representa un problema al resolver las ecuaciones sucesivamente en los diferentes sectores, ya que el crecimiento exponencial de las soluciones correspondientes a los canales cerrados puede degradar la precisión del resultado, exigiendo la aplicación de técnicas de estabilización para poder obtener resultados precisos /46,81/.

Una manera sencilla de evitar este problema consiste en reordenar el sistema de ecuaciones para evitar que los factores exponenciales aparezcan en las expresiones. El método se denomina "propagación de la matriz R" /46,80/ y, en él, el sistema a resolver tiene la forma:

$$\begin{bmatrix} g(\mu) \\ g(\mu + \Delta\mu) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_3^{(i)} & R_2^{(i)} \\ R_3^{(i)} & R_4^{(i)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g'(\mu) \\ -g'(\mu + \Delta\mu) \end{bmatrix} = R^{(i)} \begin{bmatrix} g'(\mu) \\ -g'(\mu + \Delta\mu) \end{bmatrix}$$

donde se observa que la matriz R relaciona de alguna manera las funciones con sus derivadas. La relación de los elementos de la matriz R con los del propagador U se obtiene fácilmente:

$$R_1 = P_1 \cdot P_3^{-1}$$

$$R_2 = P_1 P_3^{-1} P_4 - P_2 = P_3^{-1}$$

$$R_3 = P_3^{-1}$$

$$R_4 = P_3^{-1} P_4$$

Se aprecia claramente que los términos que crecen exponencialmente para canales cerrados ( $P_3$ ) están en el denominador.

### 3.3.7.- Propagación de las soluciones

La obtención de la solución global se lleva a cabo mediante un procedimiento recursivo que construye la matriz  $R$  global a partir de las matrices parciales que contienen la solución de cada sector. Hay que tener en cuenta, además, que deben cumplirse una serie de condiciones que aseguren la continuidad de la función de onda y de sus derivadas en los límites entre sectores y entre zonas. Estas condiciones se obtienen a partir de las transformaciones de base entre sectores contiguos, por proyección de los resultados de un sector en la base del siguiente.

#### 3.3.7.1.- Condiciones de continuidad

En todo el espacio de interacción podemos distinguir varios tipos de fronteras:

a) Fronteras entre sectores contiguos. La transformación entre la base del sector  $i$  y la del sector  $i+1$  viene dada por los elementos de matriz de solapamiento:

$$\left( O_{i \rightarrow i+1} \right)_{nn'} = \langle \phi_n(v; i) | \phi_{n'}(v; i+1) \rangle$$

Esta transformación se aplicaría directamente al vector de coeficientes  $\mathbb{f}$ . Para obtener la transformación que relaciona los coeficientes  $g_n$  (base diagonalizada y contraída), deben incluirse también las matrices  $\mathbb{T}$ . Operando se obtiene:

$$\mathcal{G}_R^{(i-1)} = \mathcal{T}(i-1, i) \cdot \mathcal{G}_L^{(i)}$$

donde la matriz de transformación  $\mathcal{T}(i-1, i)$  es:

$$\mathcal{T}(i-1, i) \equiv \mathbb{T}^T{}^{(i-1)} O(i-1, i) \mathbb{T}^{(i)}$$

y los subíndices R y L ("right", "left"), indican que la transformación relaciona los coeficientes  $g$  a ambos lados de la frontera entre sectores, pero para el mismo valor de  $u$ . De manera análoga se lleva a cabo la transformación de las derivadas.

b) Frontera entre las zonas polar y cartesiana. En este caso debe tenerse en cuenta, además del solapamiento entre bases, el cambio de coordenadas de una a otra zona, así como la influencia del factor  $\eta^{1/2}$  en la función de onda que se toma como solución para la zona polar.

Para los coeficientes  $g_n$  se tiene:

$$\mathcal{G}_R^{(N)} = \left( \mathbb{T}^{(N)} \right)^\dagger \cdot \mathbb{C}_1 \cdot \mathbb{T}^{(N+1)} \cdot \mathcal{G}_L^{(N+1)}$$

donde N y N+1 representan, respectivamente, el último sector de la zona polar y el primero de la cartesiana, y la matriz de transformación  $\mathbb{C}_1$  es de la forma:

$$\left( \mathbb{C}_1 \right)_{nn'} \equiv \langle \phi_n^N | \eta^{-1/2} | \phi_{n'}^{N+1} \rangle$$

Para la transformación entre las derivadas, aplicando la

regla de la cadena al cambio de coordenadas entre zonas /82/, se llega a la expresión final /46/:

$$\frac{d}{du} g_R^{(N)} = (\Pi^{(N)})^T \cdot C_2 \cdot \Pi^{(N+1)} \cdot \frac{d}{du} g_L^{(N+1)}$$

donde la matriz  $C_2$  es:

$$(C_2)_{nn'} \equiv \langle \phi_n^N | \eta^{1/2} | \phi_{n'}^{N+1} \rangle$$

Las matrices  $C_1$  y  $C_2$  se obtienen en la práctica suponiendo que la base primitiva es completa, con lo cual:

$$\langle \phi_n^N | \eta^{-1/2} | \phi_{n'}^{N+1} \rangle = \sum_m \langle \phi_n^N | \phi_m^{N+1} \rangle \langle \phi_m^{N+1} | \eta^{-1/2} | \phi_{n'}^{N+1} \rangle$$

y análogamente para  $C_2$ . El primer factor es un solapamiento normal, y el segundo se obtiene a partir del desarrollo en serie de  $\eta^{1/2}$  en función de  $v$ , como combinación de elementos de matriz en la base del sector  $N+1$ .

c) Frontera de separación entre canales. El tratamiento es análogo al de la frontera polar-cartesiana, con la única diferencia de que el factor  $\eta^{1/2}$  puede adoptar dos valores diferentes  $\eta_\alpha$  y  $\eta_r$ . Así se tiene:

$$g_L^{(1\alpha)} = (\Pi^{(1\alpha)})^T \cdot \left( \langle \phi^{(1\alpha)} | \frac{\eta_r}{\eta_\alpha} | \phi^{(1r)} \rangle \right) \cdot \Pi^{(1r)} g_L^{(1r)}$$

$$\frac{d}{du} g_L^{(1\alpha)} = -(\Pi^{(1\alpha)})^T \left( \langle \phi^{(1\alpha)} | \frac{\eta_\alpha}{\eta_r} | \phi^{(1r)} \rangle \right) \Pi^{(1r)} \cdot \frac{d}{du} g_L^{(1r)}$$

donde el signo - de la segunda expresión proviene del hecho de que el sentido de la coordenada  $u$  es opuesto en ambos canales de reacción.

d) Transformación final asintótica. De forma análoga a lo ya visto, la transformación que se aplica es del tipo:

$$\mathcal{T}(N_s, \infty) = (\Pi^{N_s})^T (\langle \phi_n^s | \phi_\infty \rangle) \Pi^{(\infty)}$$

donde  $\phi_\infty$  y  $\Pi^{(\infty)}$  representan, respectivamente, la base de funciones vibracionales asintóticas, y la matriz de diagonalización del hamiltoniano diatómico en ésta última.

### 3.3.7.2.- Construcción recursiva de la matriz R

La construcción de la matriz R para el proceso global a partir de las soluciones parciales se realiza de la siguiente forma /46,83/: Supuesta conocida la matriz  $R^{(i-1)}$  desde la superficie de separación entre canales ( $u=0$ ) hasta el sector  $i-1$ :

$$\begin{bmatrix} g_L^{(i)} \\ g_R^{(i-1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_3^{(i-1)} & R_2^{(i-1)} \\ R_3^{(i-1)} & R_4^{(i-1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d}{du} g_L^{(i)} \\ -\frac{d}{du} g_R^{(i-1)} \end{bmatrix}$$

la matriz  $R^{(i)}$  que incluye la propagación hasta el sector  $i$  cumple las siguientes relaciones:

$$R_1^{(i)} = R_1^{(i-1)} - R_2^{(i-1)} Z \cdot R_3^{(i-1)}$$

$$R_2^{(i)} = R_2^{(i-1)} Z \cdot R_2^{(i)}$$

$$R_3^{(i)} = R_3^{(i)} Z \cdot R_3^{(i-1)}$$

$$R_4^{(i)} = R_4^{(i)} - R_2^{(i)} Z \cdot R_2^{(i)}$$

$$Z = (R_4^{(i-1)} + R_2^{(i)})^{-1}$$

donde  $R_j^{(i)}$  son los elementos de la matriz R local que resuelve las ecuaciones en el sector i-ésimo.

La construcción recursiva se hace de manera semejante en todas las fronteras, teniendo en cuenta en cada caso la intervención de las correspondientes matrices de transformación. El resultado final es una matriz R que relaciona los coeficientes  $g_n$  para las zonas asintóticas de los dos canales de reacción:

$$\begin{bmatrix} g_R^\alpha (N_S^\alpha) \\ g_R^r (N_S^r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1^{\alpha r} & R_2^{\alpha r} \\ R_3^{\alpha r} & R_4^{\alpha r} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d}{du} g_R^\alpha (N_S^\alpha) \\ \frac{d}{du} g_R^r (N_S^r) \end{bmatrix}$$

### 3.3.8.- Condiciones de contorno asintóticas

Teniendo en cuenta que las funciones de onda asintóticas para cada canal de colisión,  $\phi_n^\alpha$ , son de la forma:

$$\psi_n = \exp[-i k_n^\alpha |u|] |\phi_n^\alpha\rangle - \sum_{m=1}^{N_c^\alpha + N_c^r} S_{mn} \exp[i k_m |u|] |\phi_m\rangle$$

combinando esta expresión con la que relaciona los coeficientes de traslación g iniciales y finales, se obtiene la matriz S en función de la matriz R /46,80,83/:

$$K^{-1/2} S K^{1/2} = W^{-1} W^*$$

donde

$$W = \begin{bmatrix} R_1^{\alpha r} D_\alpha' - D_\alpha & R_2^{\alpha r} D_r' \\ R_3^{\alpha r} D_\alpha & R_4^{\alpha r} D_r' - D_r \end{bmatrix}$$

y

$$(D_r)_{nn'} = \begin{cases} \delta_{nn'} \exp(i k_n^x u^\infty) & \text{para canales abiertos} \\ \delta_{nn'} \exp(-k_n^x u^\infty) & \text{para canales cerrados} \end{cases}$$

(y análogamente para  $D_r$ ). La matriz  $|K|^{1/2}$  es una matriz diagonal ( $2P \times 2P$ ) cuyos elementos son los momentos correspondientes a cada estado vibracional:

$$K_{m,m}^{1/2} = [2\mu(E - E_m)]^{1/2}$$

### 3.3.9.- Realización de los cálculos. Programa RXN1D

El cálculo de probabilidades de reacción según el método de propagación de la matriz  $R$  descrito anteriormente, ha sido efectuado mediante el programa RXN1D /84/ de R.B. Walker, adaptado para su utilización en un ordenador IBM 3083 (sistema operativo VM/CMS). La organización del programa sigue, en esencia, el desarrollo del método tal como ha sido expuesto, habiéndose realizado algunas modificaciones sobre el original en el sentido de adaptarlo para su utilización de modo conveniente con superficies de potencial procedentes de interpolación, principalmente en lo referente a los ajustes locales del potencial por mínimos cuadrados y consiguiente construcción de la base.

## 2.4.-ESTUDIO DINAMICO DE LAS REACCIONES. TRAYECTORIAS CLASICAS

### 2.4.1.- Sistema de ecuaciones a resolver

Se trata de resolver las ecuaciones de Hamilton para el sistema de tres átomos que interactúan con un potencial dado. Toda la dinámica se supone reducida a una dimensión, con lo cual se calculan trayectorias del tipo A + BC, que pueden conducir a un único canal reactivo, AB + C.

Las coordenadas que se emplean para describir el sistema son:

$$q_1 = x_c - x_B$$

$$q_2 = \frac{m_B x_B + m_C x_C}{m_B + m_C} - x_D$$

$$q_3 = \frac{m_A x_A + m_B x_B + m_C x_C}{m_A + m_B + m_C}$$

La expresión de la energía cinética en este sistema es:

$$T = \frac{1}{2\mu_{BC}} P_1^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} P_2^2 + \frac{1}{2M_T} P_3^2$$

donde las masas reducidas tienen el significado ya conocido. Si se toma como referencia el centro de masas, el sistema de ecuaciones diferenciales que debe integrarse es:

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{1}{\mu_{BC}} P_1$$

$$\frac{dq_2}{dt} = \frac{1}{\mu_{A,BC}} P_2$$

$$\frac{dp_1}{dt} = \frac{m_c}{m_B + m_c} \frac{\partial V}{\partial R_{AB}} - \frac{\partial V}{\partial R_{BC}} - \frac{m_B}{m_B + m_c} \frac{\partial V}{\partial R_{AC}}$$

$$\frac{dp_2}{dt} = - \frac{\partial V}{\partial R_{AB}} - \frac{\partial V}{\partial R_{AC}}$$

donde se ha supuesto que el potencial es conocido en función de las distancias interatómicas  $R_{AB}$ ,  $R_{BC}$  y  $R_{AC}$ .

### 3.4.2.- Determinación de condiciones iniciales

Las condiciones iniciales que definen el origen de la trayectoria se definen de la siguiente manera:

--  $q_1 = (R_{BC})_{max}$ . Para esta coordenada se toma el máximo (o el mínimo) valor de su distancia interatómica, compatible con la energía interna correspondiente al nivel de vibración que se le asigna inicialmente (método cuasiclásico).

--  $p_1 = 0$ . Esta elección es coherente con el valor antes indicado para  $q_1$ , ya que en los puntos límite ( $R_{max}$  y  $R_{min}$ ) la velocidad relativa de B y C es nula.

--  $q_2 = \rho$ . Esta coordenada indica la separación inicial entre el átomo A y el centro de masas de la diatómica BC. Debe tomarse un valor de  $\rho$  suficientemente grande para que el potencial residual de interacción sea nulo. Por otra parte, el valor inicial que se toma varía entre unos límites, con objeto de incluir todas las posibilidades en la fase de vibra-

ción de la molécula BC, es decir:

$$\rho = \rho_0 + \Delta \rho$$

donde  $\rho_0$  es el valor grande antes citado, y  $\Delta \rho$  es la distancia que recorre A en su movimiento hacia BC en el tiempo necesario para que la vibración de la molécula BC la lleve desde el estado inicial (fase = 0) hasta el estado final (fase elegida). De esta manera se consigue que el comienzo efectivo de la trayectoria corresponda en todos los casos a un mismo valor de la separación inicial  $\rho$  y, por tanto, a un mismo potencial residual. El barrido completo de fases se consigue utilizando los valores de  $\Delta \rho$  equivalentes al tiempo comprendido entre 0 y el periodo de vibración clásica de BC (en el estado vibracional inicial considerado).

--  $p_z^0$  : Se obtiene a partir del valor de la energía traslacional relativa inicial

$$p_z^0 = -\mu_{A,BC} \cdot V_R^0$$

la cual ha de ser menor que el límite de disociación en tres átomos.

Una alternativa a la elección anterior de condiciones iniciales, que es especialmente adecuada para el caso de colisiones colineales, consiste en mantener un valor  $\rho_0$  constante para la separación inicial de reactivos ( $\rho$ ), y obtener las coordenadas iniciales  $q_1$  y  $p_1$  por integración de las ecuaciones de Hamilton correspondientes al sistema diatómico BC para un intervalo de tiempo igual al mencionado anteriormente como necesario para alcanzar la fase deseada. Este método

es válido si la separación inicial garantiza un potencial residual de interacción despreciable.

### 3.4.3.- Resultados finales

La integración de una trayectoria se considera finalizada cuando la distancia de separación entre dos átomos cualesquiera supera la distancia  $\rho_0$  que se ha elegido como de ausencia de interacción. De hecho, los únicos resultados finales que pueden darse corresponden al mismo canal de reacción  $A + BC$  o al de productos  $AB + C$ . El canal  $AC + B$  no está permitido por restricciones de orientación, y la disociación triatómica no puede alcanzarse debido a la condición límite adoptada para  $p_z$ .

Según la naturaleza de las especies finales, la trayectoria se clasifica en reactiva o no reactiva. Por otro lado, la energía total del sistema, que evidentemente ha de ser la misma que poseía inicialmente, puede resolverse en dos términos: una energía traslacional relativa entre las dos especies finales, y una energía interna vibracional de la molécula diatómica. Por el carácter clásico del método empleado para el estudio dinámico del sistema, es evidente que esta energía vibracional no está cuantizada, sino que presenta una variación continua. Con objeto de comparar los resultados obtenidos en cuanto a distribución de energías vibracionales con los procedentes de un cálculo cuántico, puede procederse a asignar de forma aproximada unos niveles finales de vibración, estableciendo para cada uno de ellos un intervalo de energías dentro de los cuales se clasifican las trayectorias según su valor de energía interna final.

Las probabilidades de reacción para cada estado vibracional y energía relativa iniciales se obtienen a partir de un cálculo de trayectorias que cubran de modo uniforme todo el intervalo posible de fases vibracionales (entre  $0^\circ$  y  $360^\circ$ ). La relación entre el número de trayectorias reactivas y el número total calculado es directamente la probabilidad de reacción buscada. Por otra parte, haciendo uso de la asignación aproximada de estados vibracionales finales, es posible estimar el valor de las probabilidades de reacción estado a estado.

#### 3.4.4.- Realización de los cálculos. Programa TCL1D

Se ha escrito un programa FORTRAN, denominado TCL1D, que realiza el cálculo de trayectorias clásicas en una dimensión para cualquier sistema triatómico o asimilable del tipo A + BC. La resolución de las ecuaciones de Hamilton del sistema, tanto en la determinación de condiciones iniciales de la diatómica como en la trayectoria propiamente dicha, se efectúa mediante un método de integración numérica de tipo predictor-corrector de cuarto orden. Las características principales del programa que pueden citarse son:

- Está construido de modo que hace fácilmente posible la utilización de cualquier tipo de superficie de potencial.
- Permite realizar un cálculo de trayectorias uniforme en todo el espacio de fase vibracional o bien en un intervalo limitado.
- Puede obtenerse el resultado detallado de una trayectoria

individual, con objeto de visualizar la evolución del sistema durante el proceso de colisión.

-- Realiza una comprobación de la conservación de la energía, recalculando la trayectoria con un paso inferior si no se alcanza el nivel de precisión exigido.

-- Las energías de los niveles vibracionales de las diatómicas pueden calcularse según el modelo de oscilador armónico o de Morse, o bien ser introducidas externamente.

4.- CALCULOS DE SUPERFICIES.  
SISTEMAS: C + F-H y O + F-H

#### 4.1.- SISTEMA C + F-H

##### 4.1.1.- Cálculos preliminares

El estudio "ab initio" de la energía electrónica del sistema C-F-H (supermolécula correspondiente a la reacción  $C + FH \rightarrow CF + H$  cuya dinámica se pretende analizar), se ha llevado a cabo siguiendo la metodología expuesta anteriormente, es decir, mediante la aplicación del método Hartree-Fock no restringido (UHF), junto con correcciones perturbacionales Møller-Plesset para incluir los efectos de correlación, utilizando una base split-valence del tipo 6-31G, la cual debe proporcionar en principio una descripción adecuada de las interacciones del sistema, manteniendo en unos límites razonables el tiempo de cálculo necesario.

El primer paso realizado consiste en el cálculo de la energía de las especies individuales que intervienen en la reacción, átomos aislados y moléculas diatómicas, con objeto de conocer alguna de las características globales de la reacción, como su endotermicidad, así como de proceder a una comparación entre estos resultados y los datos previamente disponibles para estas especies, bien sean experimentales o procedentes de algún otro cálculo semejante. A este respecto, es evidente que una condición necesaria para aceptar la aplicabilidad del método de

cálculo empleado es que describa correctamente las situaciones asintóticas del sistema (reactivos y productos).

En la Tabla 1 se presentan las energías electrónicas obtenidas para cada uno de los átomos involucrados (carbono, flúor e hidrógeno) en su estado fundamental, así como las de los correspondientes a las diatómicas CF y FH en el mínimo de sus respectivas curvas de energía potencial, todas ellas según se obtienen del programa GAUSSIAN 80. En cada caso, se proporcionan los valores de las energías y distancias de enlace de equilibrio a nivel UHF, y según las correcciones MP2 y MP3 (2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> orden de perturbación Møller-Plesset, respectivamente).

T A B L A 1  
=====

-- Energías atómicas . Base 6-31G

<u>especie</u>	<u>UHF (a.u.)</u>	<u>MP2 (a.u.)</u>	<u>MP3 (a.u.)</u>
C ( <sup>3</sup> P)	-37.677837	-37.701224	-37.709351
H ( <sup>2</sup> S)	-0.498233	-0.498233	-0.498233
F ( <sup>2</sup> P)	-99.360860	-99.440097	-99.444070

-- Moléculas diatómicas. Valores de energías en el mínimo de las curvas de potencial respectivas.

<u>especie</u>	<u>UHF</u>	<u>MP2</u>	<u>MP3</u>
CF ( <sup>2</sup> Π)			
E (a.u.)	-137.124838	-137.302705	-137.299909
r <sub>0</sub> (Å)	1.3301	1.3676	1.3524
FH ( <sup>4</sup> Σ <sup>+</sup> )			
E (a.u.)	-99.983425	-100.112114	-100.110615
r <sub>0</sub> (Å)	0.9207	0.9623	0.9440

A partir de los valores de la tabla, pueden calcularse las energías de disociación de cada una de las moléculas diatómicas. En la Tabla 2 se muestran estos valores junto con los experimentales y los procedentes de cálculos realizados aplicando métodos o bases diferentes.

T A B L A    2  
=====

Energías de disociación y distancias de enlace para las moléculas diatómicas CF y FH, según diferentes métodos.

Método	FH ( $^1\Sigma^+$ )		CF ( $^2\Pi$ )	
	$D_e$ (eV)	$r_o$ (Å)	$D_e$ (eV)	$r_c$ (Å)
UHF (6-31G)	3.383	0.9207	2.344	1.3301
MP2    "	4.729	0.9623	4.386	1.3676
MP3    "	4.580	0.9440	3.986	1.3524
UHF (6-31G**)	4.041	0.9107	3.407	1.275
MP2    "	5.691	0.9290	5.562	1.290
MP3    "	5.499	0.9265	5.128	1.284
MNDO/UHF	5.669	0.9563	7.192	1.263
exper. /85,86/	6.12	0.917	5.67	1.2718

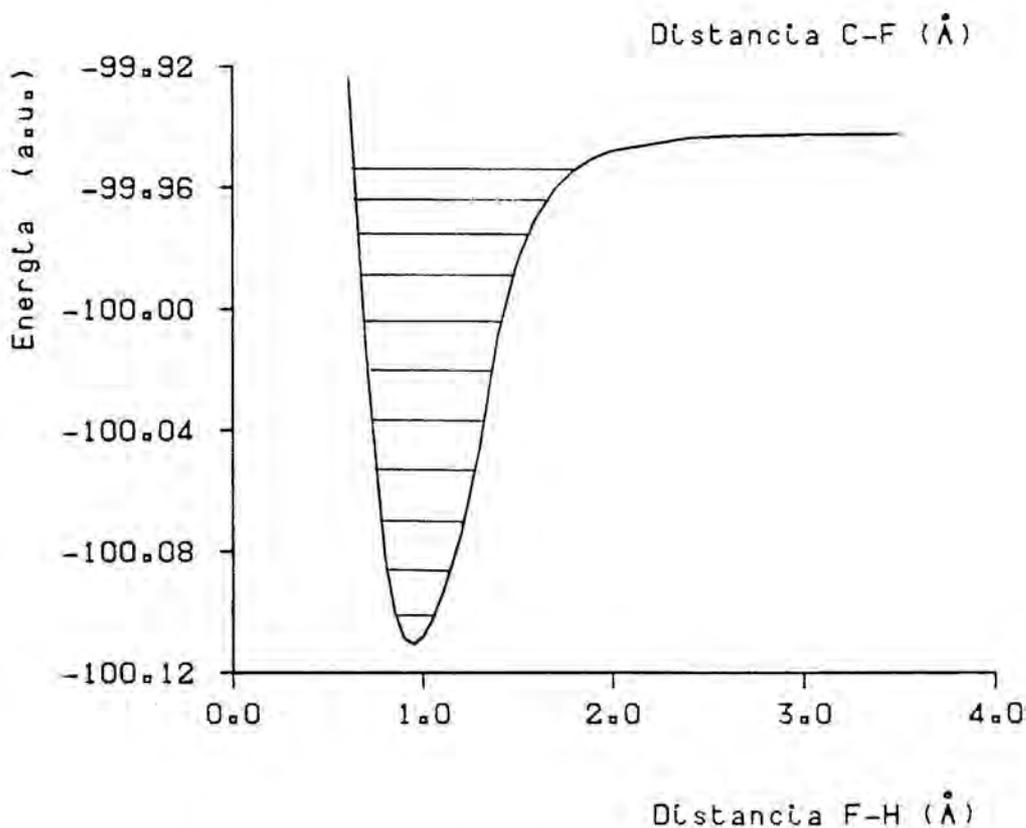
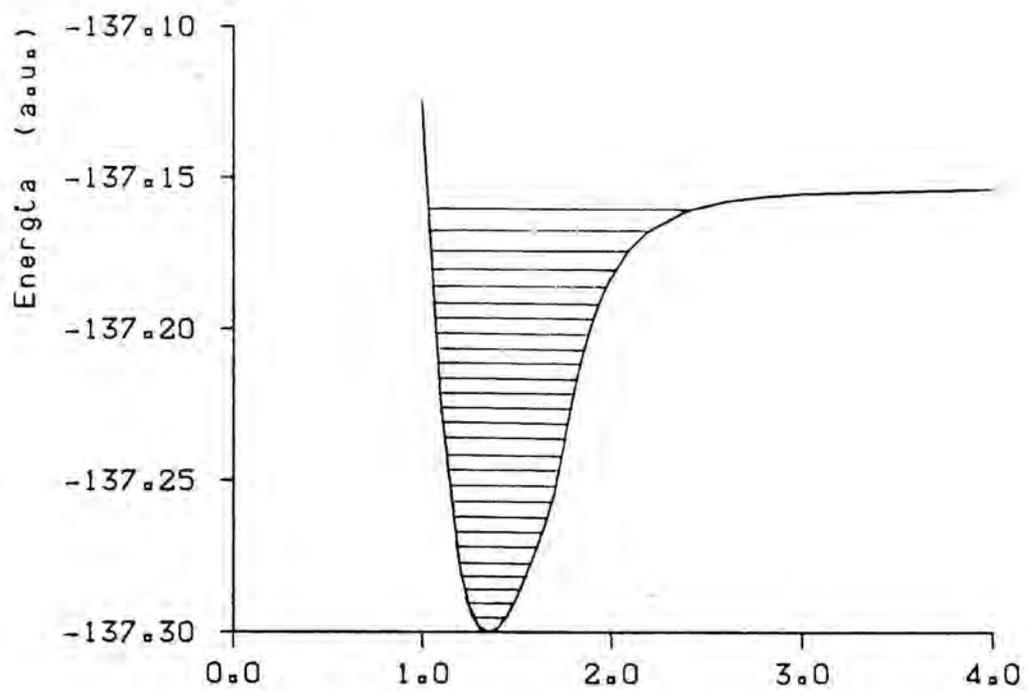
Por comparación con los valores experimentales se observa claramente que la descripción de las moléculas diatómicas mejora sustancialmente al tener en cuenta la energía de correlación (valores MP2 y MP3). Entre estos dos últimos, y en contra de lo que en principio podría esperarse, parece ser más ajustado el obtenido con la corrección de segundo orden que con la de tercero, si bien las diferencias no son muy grandes. Este hecho permitirá posteriormente realizar una comparación entre las dos superficies correspondientes a estos dos niveles de aproximación, con el fin de observar eventualmente posibles diferencias cualitativas en la descripción del sistema reaccionante.

Evidentemente, los cálculos efectuados con una base de mayor calidad (6-31G\*\*, que incluye funciones de polarización), proporcionan valores para la energía de disociación más cercanos a los experimentales. Sin embargo, el tiempo necesario para realizar un cálculo MP3 con esta base excede con mucho las posibilidades de las que se disponen, si se pretende evaluar un número suficiente de puntos para la caracterización de la superficie. No obstante, de cara al estudio dinámico del sistema, este hecho puede no tener excesiva importancia siempre que la descripción de las propiedades de la molécula cerca de su mínimo sean correctas, y que las energías que se consideren estén lejos del límite de disociación triatómica.

Puede comprobarse también que la utilización de un método semiempírico como el MNDO /87/ para el cálculo de la superficie de potencial del sistema puede conducir a resultados incorrectos ya que, mientras para los métodos "ab initio" empleados las diferencias entre los valores calculados y los experimentales son semejantes para las dos moléculas

diatómicas, en los resultados MNDO las desviaciones son de signo opuesto. La causa de esta hecho puede hallarse en la parametrización del método, probablemente poco adecuada para este tipo de moléculas o reacciones /88/. Cabe recordar que la mayoría de los métodos semiempíricos están orientados al cálculo de moléculas con gran número de átomos.

Otra manera de caracterizar las dos moléculas diatómicas que se estudian se ha realizado aprovechando las curvas de potencial calculadas para cada una de ellas, las cuales, como ya se ha dicho, constituyen dos de las "fronteras" de la superficie tal como se construirá posteriormente por aplicación de un método de interpolación. En las figuras 1 y 2 se muestran los resultados MP3 para las citadas curvas de potencial. También se han buscado las curvas de Morse que mejor se ajustan a la curva calculada, manteniendo fijas la distancia de equilibrio y la energía de disociación, es decir, optimizando únicamente el parámetro exponencial  $\beta$ . Los ajustes se han realizado mediante el programa SPECTRA /89/, el cual proporciona también diversos parámetros como anarmonicidad, constantes de rotación y distorsión centrífuga, etc., que pueden emplearse para comprobar la calidad de la curva de potencial calculada, por comparación con los valores experimentales espectroscópicos. Los resultados de estos cálculos para las dos moléculas CF y FH en los diversos grados de aproximación usados figuran en la Tabla 3.



Figuras 1,2 : Curvas de potencial 6-31G / MP3 y niveles de vibración para las moléculas diatómicas CF y FH .

T A B L A    3  
=====

Parámetros espectroscópicos de las moléculas diatómicas.

<u>Método</u>	<u><math>\beta</math></u>	<u><math>B_e</math></u>	<u><math>\omega_e</math></u>	<u><math>\omega_e x_e</math></u>	<u><math>\alpha_e</math></u>
<u>FH (<math>^4\Sigma^-</math>)</u>					
UHF (6-31G)	3.748	20.61	4125.1	73.05	0.577
MP2    "	2.497	19.51	3863.8	165.8	0.807
MP3    "	3.004	19.62	3864.8	104.3	0.482
UHF (6-31G**)	3.685	21.54	4473.8	89.57	0.779
MP2    "	3.025	20.54	4150.0	76.83	0.857
MP3    "	3.010	20.67	4207.1	118.2	1.038
exper. /86/		20.96	4138.3	89.88	0.798
<u>CF (<math>^2\Pi</math>)</u>					
UHF (6-31G)	2.974	1.28	1218.0	8.23	0.014
MP2    "	2.349	1.24	1332.9	42.12	0.009
MP3    "	2.405	1.25	1263.1	26.59	0.009
UHF (6-31G**)	3.161	1.42	1404.6	10.42	0.016
MP2    "	2.563	1.36	1329.4	8.55	0.015
MP3    "	2.602	1.38	1352.7	9.02	0.016
exper. /86/		1.42	1308.1	11.10	0.018

(Todos los valores están en  $\text{cm}^{-1}$ , excepto para  $\beta$ , dada en  $\text{\AA}^{-1}$ )

Puede comprobarse a partir de los resultados anteriores que, como era previsible, la concordancia es mejor para los cálculos realizados con una base más extensa, si bien no hay grandes diferencias. Es de destacar también la gran similitud entre los resultados MP2 y MP3, entre los cuales suele situarse en bastantes casos el valor experimental.

Utilizando los valores calculados expuestos en las Tablas 1 y 2, pueden obtenerse las características de endotermicidad de la reacción que se considera:  $C + FH \rightarrow CF + H$ , para reactivos y productos en sus respectivos estados electrónicos fundamentales. Así, para las diferentes aproximaciones encontramos:

$$\text{UHF} : \Delta E = 1.039 \text{ eV} = 23.96 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{MP2} : \Delta E = 0.343 \text{ eV} = 7.91 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{MP3} : \Delta E = 0.594 \text{ eV} = 13.69 \text{ Kcal/mol}$$

Estos valores corresponden a los cálculos con la base 6-31G, y están referidos a los mínimos de las curvas de potencial respectivas, canales asintóticos de entrada y salida.

La estimación de la endotermicidad de esta reacción a partir de resultados experimentales da un valor de 0.45 eV, situado entre los resultados MP2 y MP3. Por su parte, el valor obtenido según el método MNDO es de -35.13 Kcal/mol es decir, que este método predice una reacción exotérmica. Este dato corrobora lo mencionado anteriormente respecto a la no aplicabilidad del método a la reacción que nos ocupa.

#### 4.1.2.- Correlación de estados entre reactivos y productos

Antes de proceder al cálculo sistemático de la superficie de potencial del sistema, y dado que los métodos dinámicos que se aplicarán presuponen el cumplimiento de la aproximación adiabática, es necesario realizar un estudio de los diferentes estados electrónicos posibles para las configuraciones de la supermolécula correspondientes a reactivos y a productos, así como de las correlaciones que se establecen entre ellos, es decir, las superficies adiabáticas que los conectan. Evidentemente, el método de cálculo empleado no es capaz de proporcionar todas las soluciones exactas (adiabáticas) del hamiltoniano electrónico, sobre todo en cuanto hace referencia a los estados excitados, pero es de esperar que el comportamiento cualitativo sea descrito con aproximación suficiente como para establecer un diagrama de correlación de estados.

##### 4.1.2.1.- Geometría colineal

Dado que se pretende estudiar la dinámica de la reacción adoptando la restricción monodimensional, se han realizado cálculos sobre el sistema C-F-H en la geometría colineal, correspondiente al grupo puntual  $C_{\infty v}$ . En la Tabla 4 se muestran los valores de las energías para los estados procedentes de la configuración electrónica fundamental de cada una de las especies que intervienen como reactivos o como productos, así como la especie de simetría a la que pertenecen y, eventualmente, los estados en que se convierten al producirse un descenso de simetría (para los átomos desde  $K_h$  hasta

$C_{cov}$ ). Los valores de la tabla corresponden a los resultados UHF con la base 6-31G. Además se indican algunos valores experimentales obtenidos a partir de datos espectroscópicos. En general, la concordancia entre unos y otros es, al menos cualitativamente, aceptable, siendo únicamente de destacar la inversión en las energías relativas de los estados  $\Sigma^+$  y  $\Sigma^-$  de la molécula de CF. Cabe destacar también que no se ha observado una diferencia apreciable de las citadas energías con las que se obtienen a partir de cálculos MP3 con la misma base o con la inclusión de funciones de polarización.

T A B L A 4  
=====

Energías electrónicas relativas de los estados excitados.  
Resultados 6-31G/UHF.

<u>especie</u>	<u>estado</u>	<u>E. calc.</u>	<u>E. exp.</u>	<u>estados <math>C_{cov}</math></u>
C	$^1S_0$	2.439	2.681	$^1\Sigma^+$
	$^1D_2$	0.838	1.262	$^1\Delta$ , $^1\Pi$ , $^1\Sigma^-$
	(x) $^3P_0$	0.0	0.0	$^3\Pi$ , $^3\Sigma^+$
H	$^2S_0$	-	10.2	
	(x) $^3S_0$	-	0.0	
FH	$^4\Sigma^-$	-	10.0	
	(x) $^4\Sigma^+$	-	0.0	
CF	$^2\Sigma^+$	6.436	5.293	id.
	$^2\Delta$	4.905	6.125	id.
	$^4\Sigma^+$	1.898	2.728	id.
	(x) $^2\Pi$	0.0	0.0	id.

Las energías están dadas en eV.

Valores experimentales procedentes de las refs. /86,89/.

De acuerdo con los resultados de la tabla, y teniendo en cuenta las energías usuales con las que se trabaja al estudiar una reacción química, parece claro que puede descartarse la intervención de los estados excitados del hidrógeno atómico y de la molécula FH. Realizando todas las combinaciones posibles de estados con las especies de reactivos y de productos, se obtiene el diagrama de correlaciones que aparece en la figura 3, donde las energías relativas corresponden a los resultados UHF con la base 6-31G. Al igual que antes, la forma del diagrama se mantiene en líneas generales cuando se utilizan los resultados obtenidos a nivel MP3. Sobre la interpretación del citado diagrama, cabe efectuar diversos comentarios.

En primer lugar se observa que se trata de un diagrama relativamente complicado, con abundancia de superficies, lo cual es de esperar por corresponder a un sistema en el cual tanto los reactivos como los productos tienen especies con capas abiertas. Como rasgo destacable aparece el hecho de que existe una superficie ( $^3\Pi$ ) que conecta los estados fundamentales de reactivos y productos, pero con la dificultad de que presenta dos cruces con otras tantas superficies de simetrías diferentes ( $^3\Sigma^+$  y  $^1\Pi$ ), y de que su energía es mayor que la de estas últimas en amplias zonas. Este hecho representa un problema puesto que, aunque podría limitarse el estudio a la única superficie que conecta estados fundamentales, al no ser la de mínima energía, la posibilidad de que tengan lugar transiciones a las otras superficies debe tenerse en cuenta al efectuar consideraciones dinámicas.

En cuanto a las superficies que conectan los estados excitados superiores, la representación que se muestra es solamente cualitativa, ya que no se ha intentado determinar con

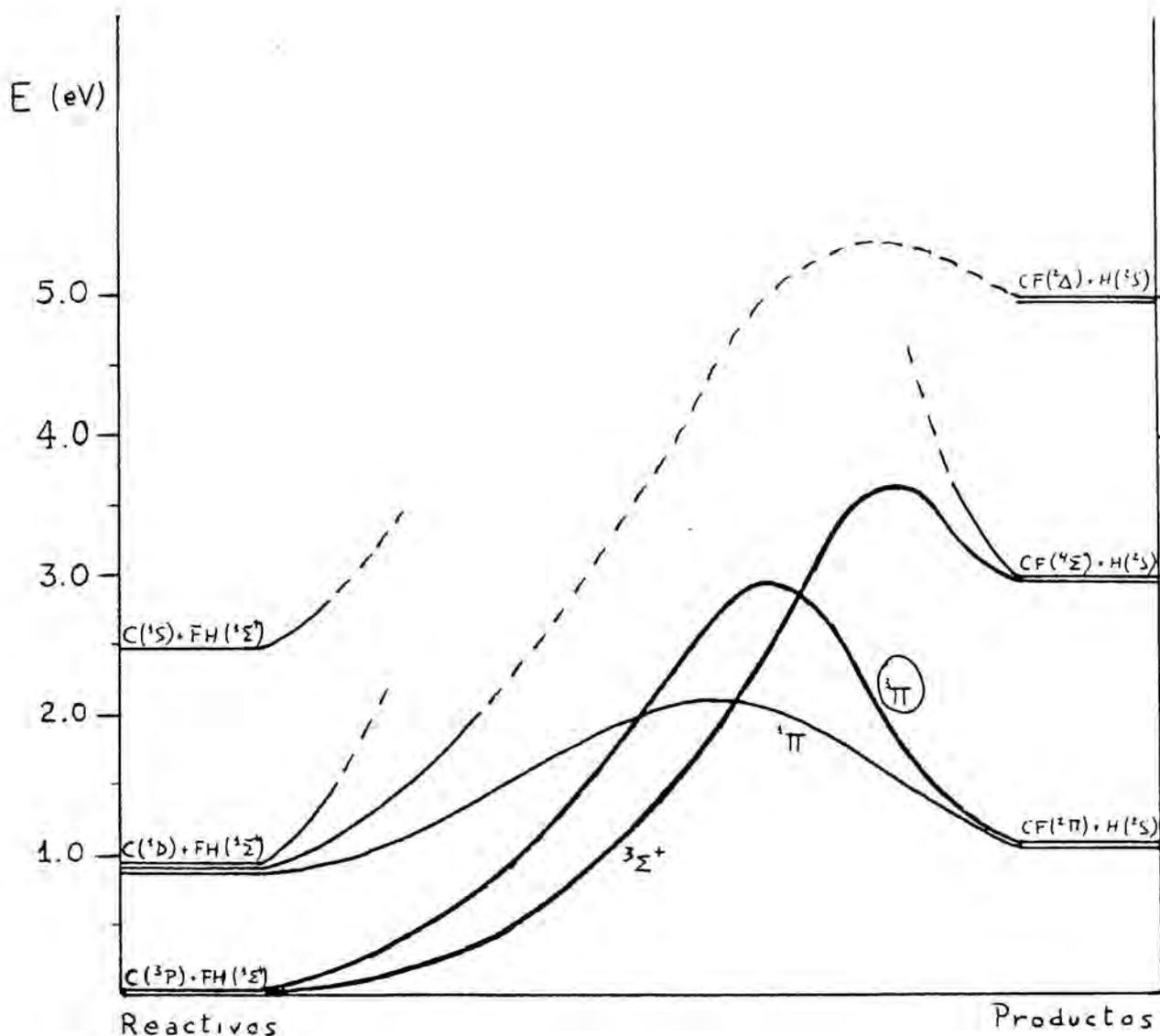


Figura 3 : Diagrama de correlación electrónica para los estados inferiores del sistema C-F-H con geometría lineal. Energías procedentes del cálculo 6-31G / UHF .

precisión los valores de energías en los máximos de los perfiles ni su localización exacta, sino más bien aquellas características que podían afectar a la dinámica sobre las superficies fundamentales.

#### 4.1.2.2.- Geometrías angulares

Con el fin de comprobar si estos cruces de estados se mantienen al abandonar la geometría colineal, o bien si son una característica de ésta, se han efectuado cálculos al mismo nivel de aproximación para diversos valores del ángulo que forman las dos distancias C-F y F-H, observando el perfil de energía del camino de reacción. El descenso de simetría correspondiente de la supermolécula (de  $C_{\infty v}$  a  $C_s$  para  $\alpha \neq 180^\circ$ ) se traduce en una serie de correlaciones de estados. Así, de los dos estados responsables del cruce colineal, el  ${}^3\Pi$  se desdobra en dos estados  ${}^3A'$  y  ${}^3A''$ , y el  ${}^3\Sigma^+$  se convierte en un  ${}^3A''$ . Por lo tanto, en cualquier configuración angular, un cálculo de la energía electrónica proporciona dos superficies  ${}^3A''$  con un cruce evitado situado aproximadamente en el lugar en que se cruzaban las dos superficies colineales. Es posible, por lo tanto, pasar de reactivos a productos en su estado fundamental sin abandonar una única superficie de potencial, la cual presenta además valores de energía inferiores a cualquiera de las restantes superficies en todas las zonas de interés.

A partir de los cálculos mencionados se ha observado también que el valor mínimo de la barrera de energía potencial para la reacción (en el estado  ${}^3A''$  inferior), corresponde a

una geometría angular de  $150^\circ$ . El diagrama de correlación de estados para esta geometría se muestra en la figura 4, donde se han representado únicamente los estados inferiores para reactivos y productos, ya que el cálculo de las superficies excitadas en este caso se hace extremadamente dificultoso y de escasa fiabilidad.

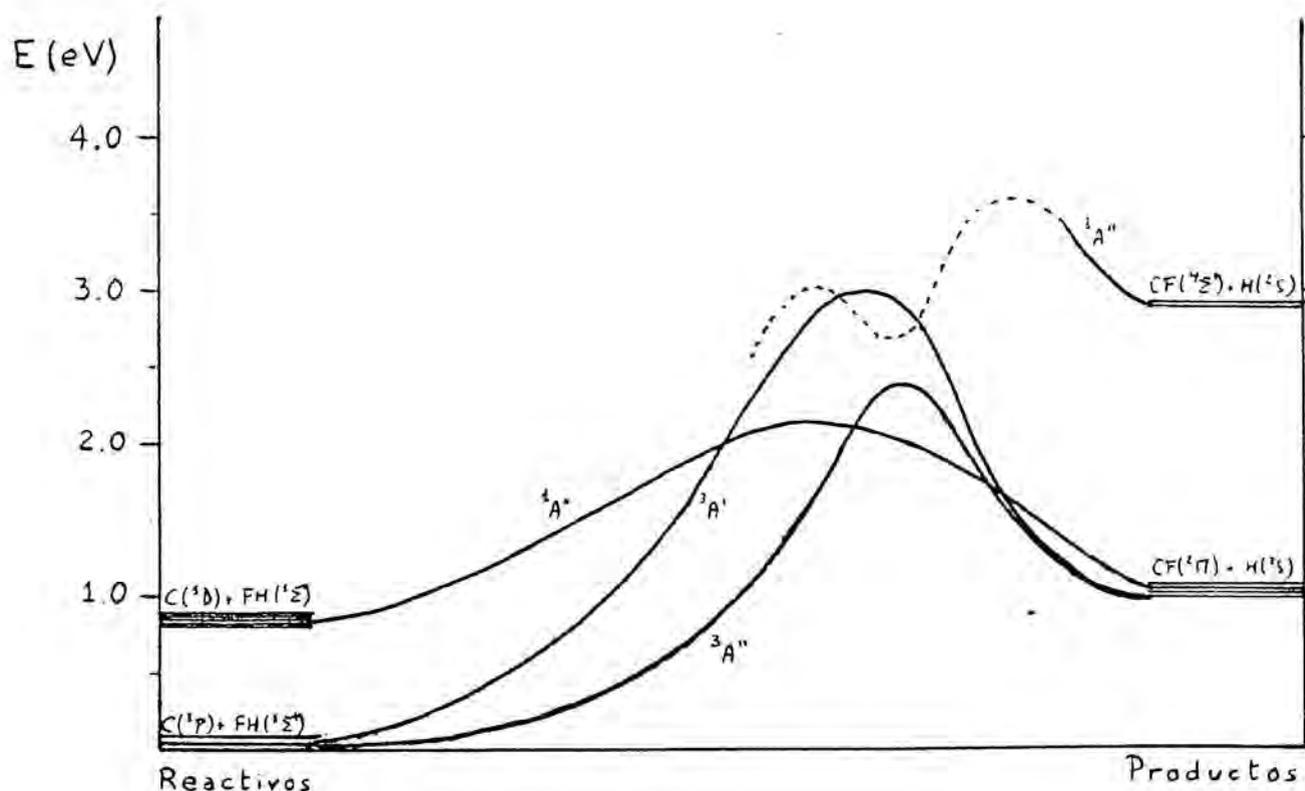


Figura 4 : Diagrama de correlación electrónica para los estados inferiores del sistema C-F-H con geometría angular ( $\alpha = 150^\circ$ ) Energías procedentes del cálculo 6-31G / UHF .

En un caso como el que nos ocupa, con cruces evitados originados por la existencia de numerosas superficies de la misma simetría y con gran degeneración en los estados asintóticos, un método monodeterminantal como el UHF que se ha empleado no es capaz de proporcionar una descripción precisa más que de las superficies inferiores de cada simetría. La superficie excitada de simetría  ${}^3A''$ , aunque es de esperar que presente un perfil semejante al indicado en la figura, no ha podido ser caracterizada con precisión en su totalidad. Para ello sería necesario realizar un cálculo de interacción de configuraciones o multiconfiguracional que incluyera todas las excitaciones de interés.

No se han representado en el diagrama todas las demás superficies que correlacionan estados excitados de reactivos o productos debido a la dificultad de su caracterización adecuada y a que todas ellas poseen energías superiores a la fundamental  ${}^3A''$ , con lo cual cabe esperar que su influencia en la dinámica reactiva sea reducida, al menos a bajas energías.

Por su parte, la superficie  ${}^3A'$  inferior exige un tratamiento específico. Esta superficie procede del desdoblamiento del estado  ${}^3\Pi$ , al pasar a simetría  $C_s$  y, por tanto, conecta reactivos y productos en sus estados fundamentales respectivos. Como se observa en la figura, el perfil de su camino de reacción está situado siempre por encima del de la superficie fundamental  ${}^3A''$ , y lo mismo ocurre con todas las zonas de interés de la superficie. Sin embargo, la diferencia de energías es pequeña, por lo que, en principio, deberá ser tomada en cuenta al estudiar la dinámica del sistema.

Cabe indicar también, a título de curiosidad, que un cálculo MNDO UHF aplicado a la determinación del camino de

reacción fundamental ( $^3A''$ ) proporciona un perfil cualitativo bastante semejante al que puede preverse para la superficie  $A''$  superior. Teniendo en cuentas las deficiencias ya mencionadas del método al tratar este sistema, junto con la inexactitud en la correlación asintótica de este último perfil de reacción, puede pensarse que esta semejanza responde más a un artefacto del cálculo que a una propiedad real del sistema.

#### 4.1.3.- Descripción de las superficies calculadas

Según los resultados anteriormente expuestos, y de cara al estudio dinámico de la reacción  $C + FH \rightarrow CF + H$ , el cual, como ya se ha dicho, se llevará a cabo dentro de la aproximación adiabática, se han calculado detalladamente las superficies que conectan los estados fundamentales de reactivos y de productos en las diferentes geometrías:

- Superficie  $^3A''$  para una geometría angular  $\alpha = 150^\circ$
- Superficie  $^3A'$  para la misma orientación
- Superficie  $^3\Pi$  para la configuración colineal

De hecho, para las dos primeras superficies, nada permite afirmar que la reacción procederá en la práctica mediante un acercamiento del átomo de carbono a la molécula de FH con un ángulo constante de  $150^\circ$ . No obstante, dado que la mínima barrera de potencial a remontar corresponde a esta orientación, la aproximación realizada es del mismo nivel que la que se aplica en el caso colineal, y puede ser aceptable con las mismas limitaciones, al menos para bajas energías.

### --- Superficie $^3A''$

Para esta superficie fundamental se ha calculado un total de 260 puntos, correspondientes a diferentes configuraciones geométricas de los núcleos, comprendidas en una red cuyos límites son 0.70 Å y 3.5 Å para la distancia interatómica F-H y 1.10 Å y 4.0 Å para la distancia C-F, con un ángulo fijo de ataque de 150.0°. Como ya se ha indicado, los puntos de los límites superiores de la red se han obtenido a partir de los valores de energía de las curvas diatómicas a los que se ha sumado la energía del átomo aislado.

A partir de esta red primitiva obtenida por cálculo "ab initio" se ha construido por interpolación lineal una red secundaria de 576 puntos (24 x 24), añadiendo valores adicionales de energías en las zonas asintóticas, para las cuales la separación de la red primaria es mayor, todo ello según la metodología ya expuesta anteriormente. Por último se ha aplicado a esta red secundaria el método de interpolación cúbica ("spline") descrito. Los resultados finales para esta superficie en cada uno de los niveles UHF, MP2 y MP3 pueden observarse en las figuras 5 a 7 en forma de representaciones por curvas de nivel.

### ---- Superficie $^3A'$

Se han calculado para esta superficie 255 puntos de una red cuyos límites son los mismos que en el caso anterior. Aplicando también la misma metodología, se obtienen los resultados finales cuyas representaciones pueden observarse en las figuras 8 a 10 para los tres niveles UHF, MP2 y MP3.

---- Superficie  ${}^3\Pi$

En este caso se han calculado 260 puntos correspondientes a diferentes geometrías del sistema C-F-H con un ángulo fijo de  $180^\circ$ . De hecho, tanto para esta superficie como para la anterior, los valores de los puntos frontera (curvas diatómicas) son iguales a los empleados en la superficie  ${}^3A$ , ya que los estados asintóticos son los mismos para las tres superficies. En la figura 11 se ha representado por curvas de nivel la superficie  ${}^3\Pi$ , tal como se obtiene por aplicación del método de interpolación a los resultados MP3.

Asímismo se ha calculado la superficie colineal correspondiente al estado  ${}^3\Sigma^+$  que, junto con la superficie  ${}^3\Pi$  es precursora (tras el descenso en simetría) de la superficie  ${}^3A$  que se estudia en la configuración angular, con el fin de proceder a una comparación entre todas ellas. En la figura 12 se muestra la representación por equipotenciales de la superficie obtenida combinando las zonas de menor energía de los mencionados estados  ${}^3\Sigma^+$  y  ${}^3\Pi$ , es decir, la superficie fundamental del cruce evitado para una geometría cuasi-lineal. Los resultados corresponden al nivel MP3. Se ha representado también en la figura la línea de cruce que delimita la intersección entre las dos superficies originales.

Las características principales de todas estas superficies que pueden ser cuantificadas (además de la endotermicidad de la reacción, ya citada y que, evidentemente, es la misma para todas ellas), son las que hacen referencia al punto de silla. En la Tabla 5 se muestran para cada superficie los valores obtenidos para la localización del citado punto, la altura de la barrera de potencial y la frecuencia de vibración clásica,

esta última hallada a partir de un análisis de las constantes de fuerza en el punto de silla, y teniendo en cuenta la restricción monodimensional empleada.

T A B L A 5  
=====

Características principales del estado de transición para las superficies calculadas.

Superficie	$d^*$ (FH)	$d^*$ (CF)	$\Delta E^*$ (eV)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$^3A''$ UHF	1.331	1.580	2.901	1536.8
$^3A''$ MP2	1.260	1.551	2.288	1726.2
$^3A''$ MP3	1.289	1.535	2.308	1831.5
$^3A'$ UHF	1.322	1.741	3.169	663.1
$^3A'$ MP2	1.210	1.680	2.799	1157.3
$^3A'$ MP3	1.239	1.690	2.809	1265.0
$^1\Pi$ MP3	1.246	1.675	2.641	1467.2
$^3F$ MP3	1.29	1.58	2.4	--

(Las distancias interatómicas están dadas en Å )  
La superficie denominada  $^3F$  es la correspondiente al cruce evitado en la configuración pseudo-colineal.

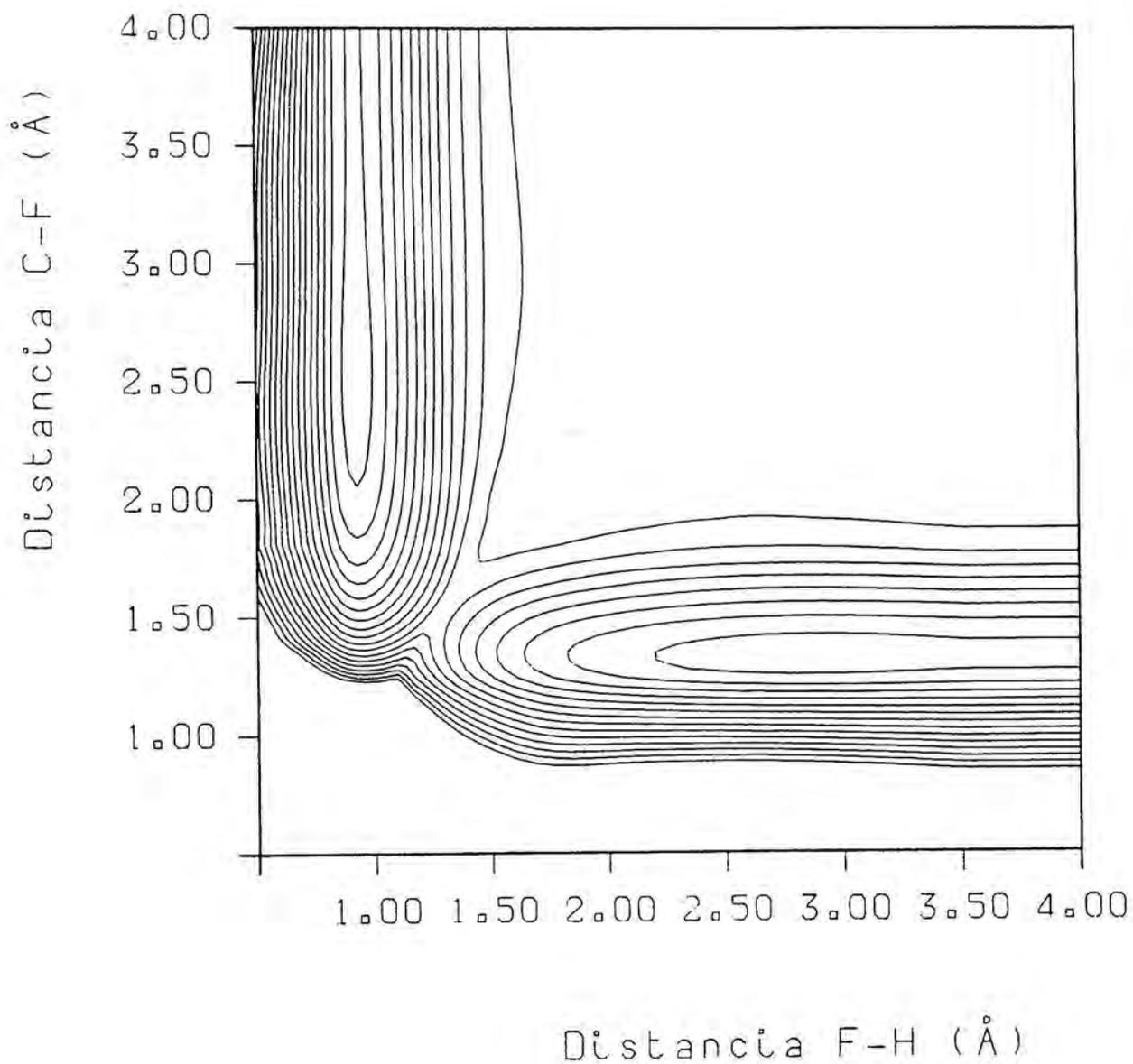


Figura 5 : Superficie de potencial C + FH ,  $^3A''$  ( $C_s$  ,  $\alpha=150^\circ$ )  
 Resultados 6-31G / UHF .  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

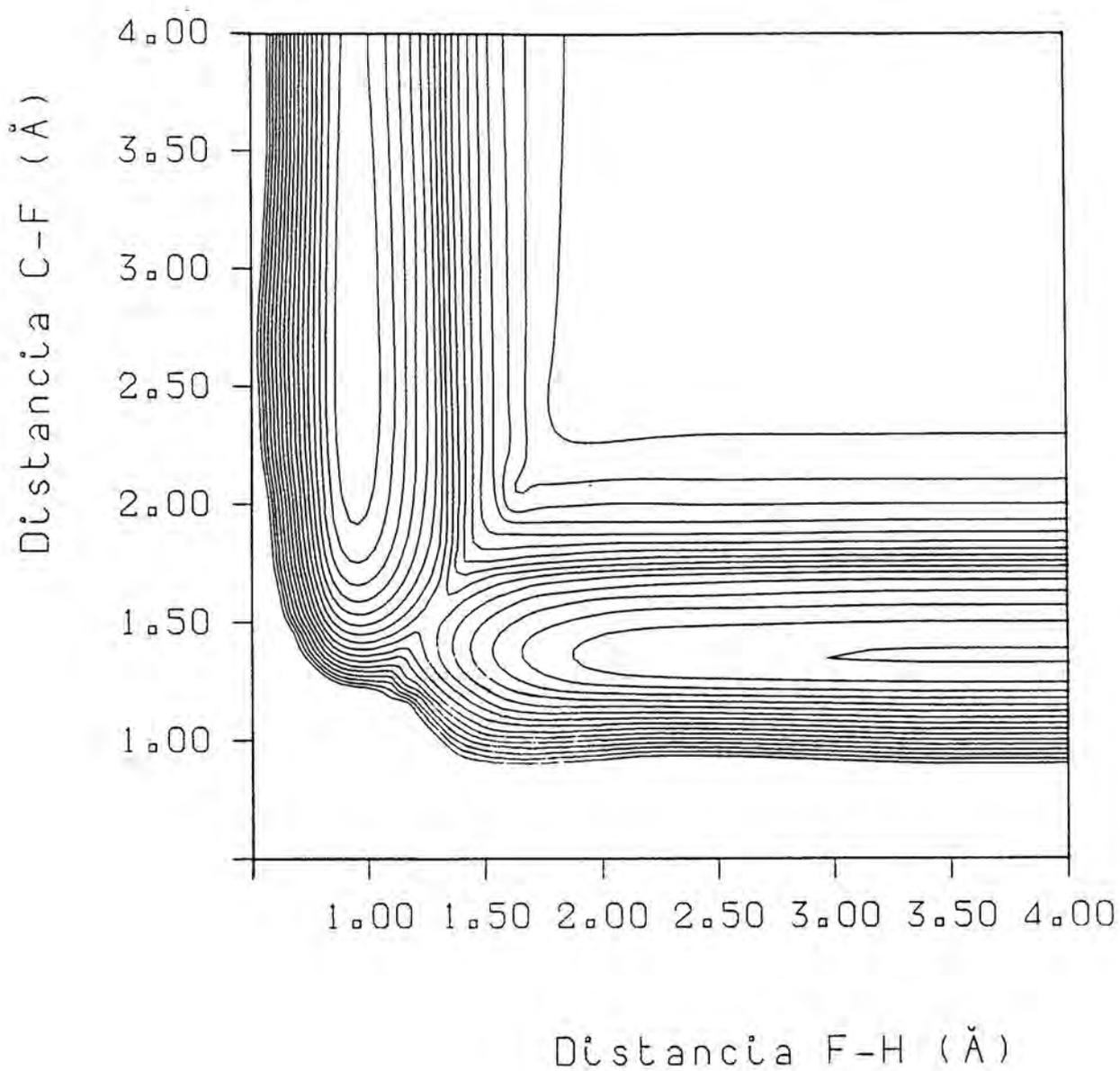


Figura 6 : Superficie de potencial C + FH ,  $^3A''$  ( $C_s$  ,  $\alpha=150^\circ$ )  
 Resultados 6-31G / MP2 .  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

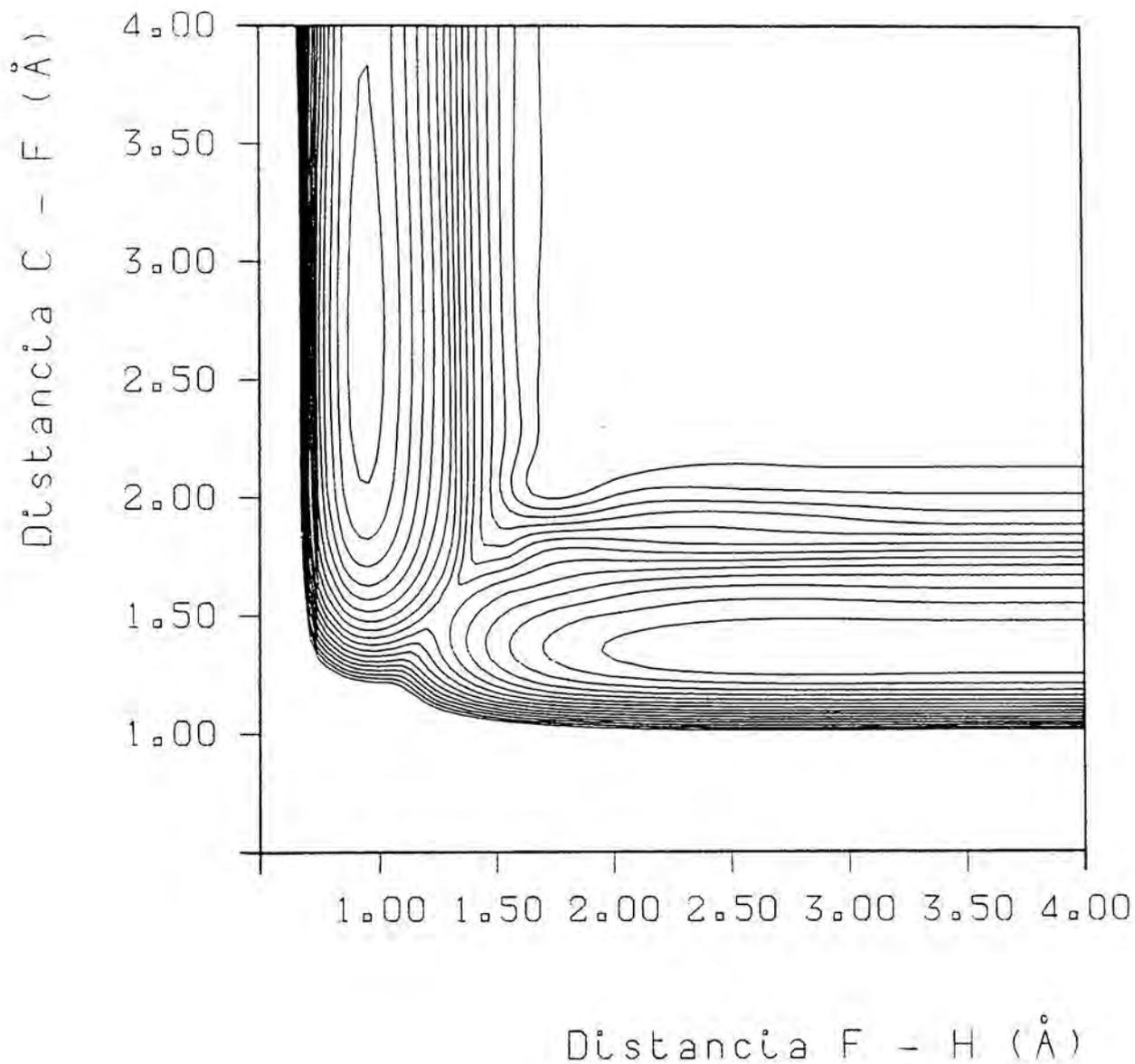


Figura 7 : Superficie de potencial  $C + FH$ ,  $^3A''$  ( $C_S$ ,  $\alpha=150^\circ$ )  
 Resultados 6-31G / MP3 .  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

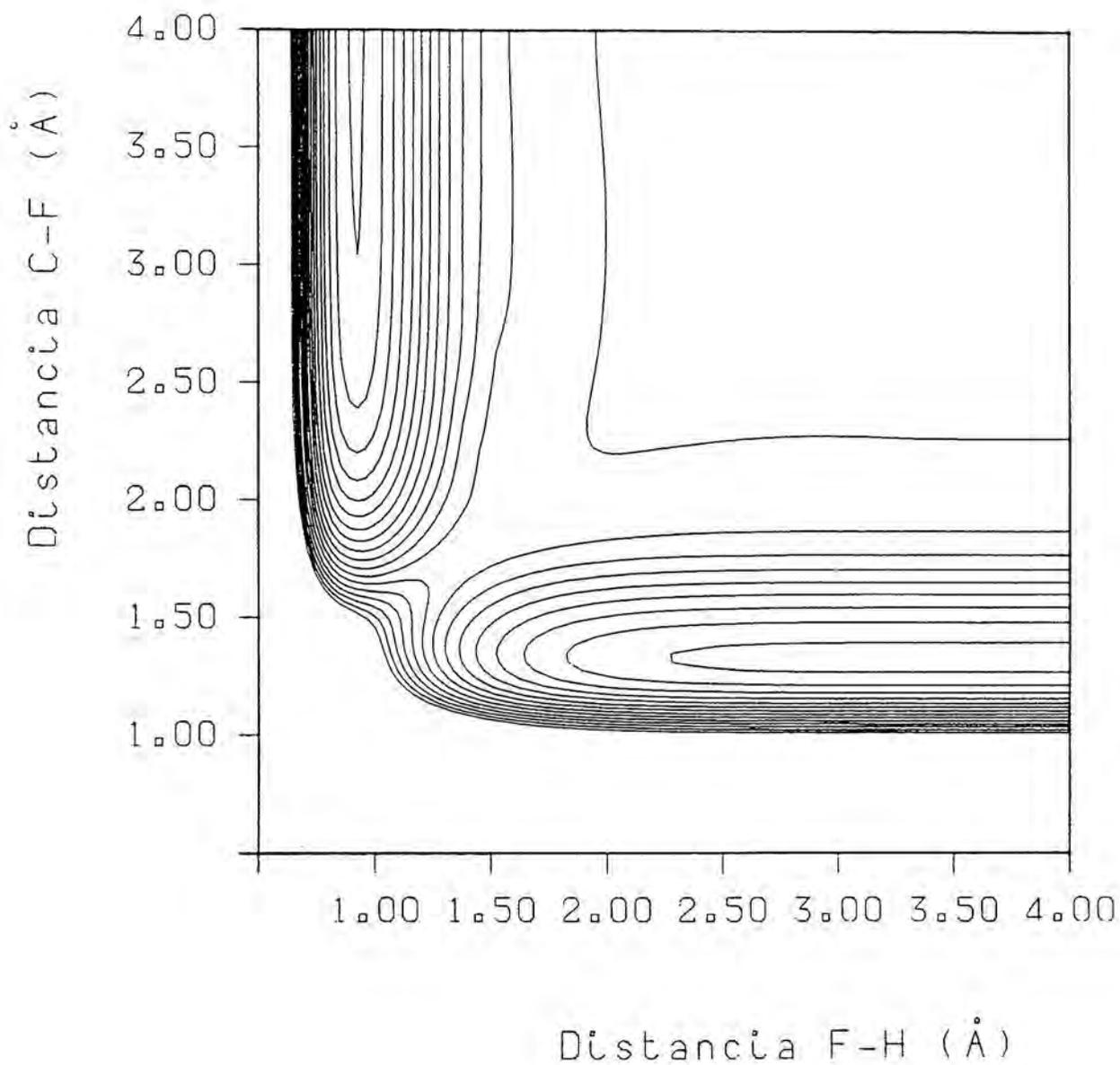


Figura 8 : Superficie de potencial C + FH ,  $^3A'$  ( $C_s$  ,  $\alpha=150^\circ$ )  
 Resultados 6-31G / UHF .  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

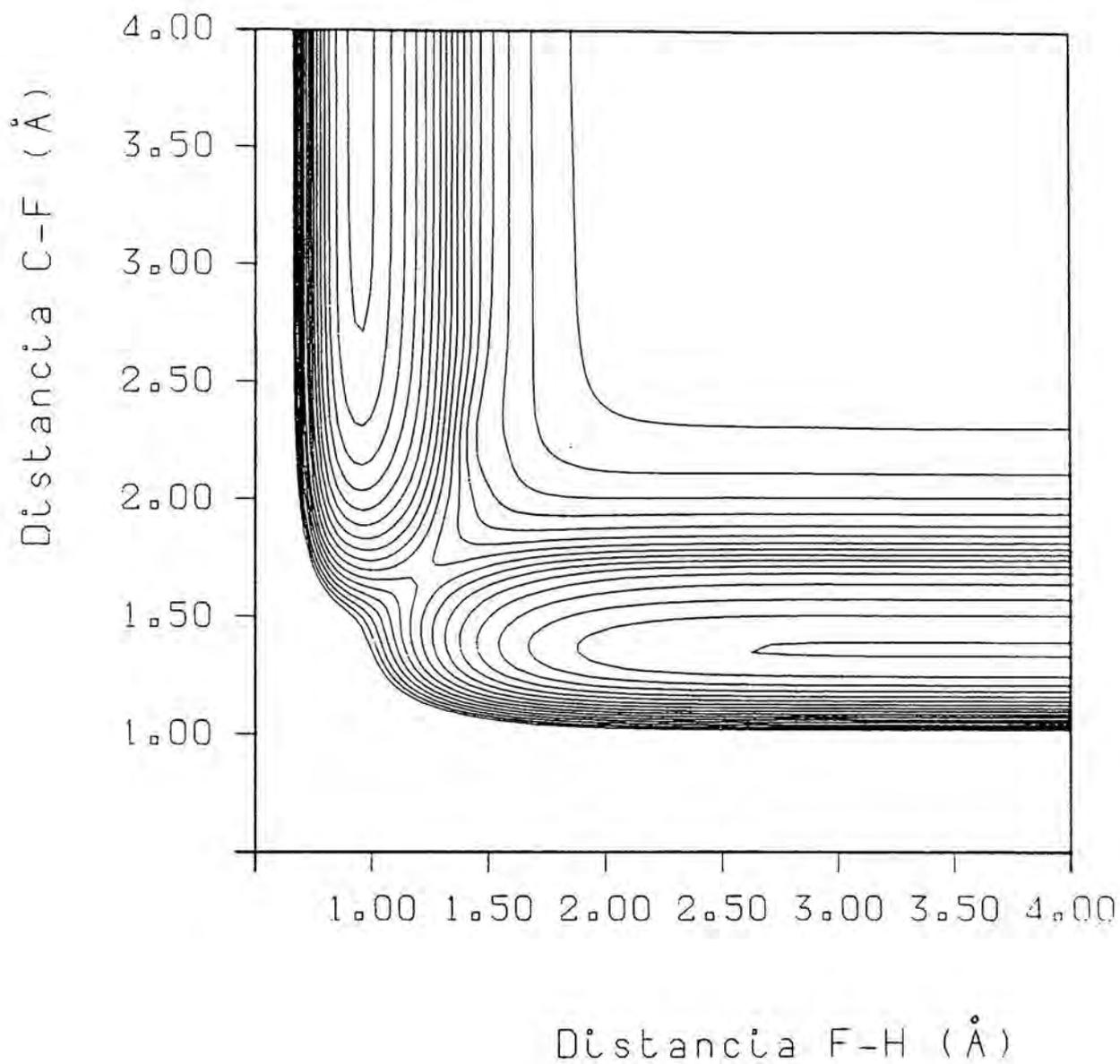


Figura 9 : Superficie de potencial C + FH ,  $^3A'$  ( $C_s$  ,  $\alpha=150^\circ$ )  
 Resultados 6-31G / MP2 .  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

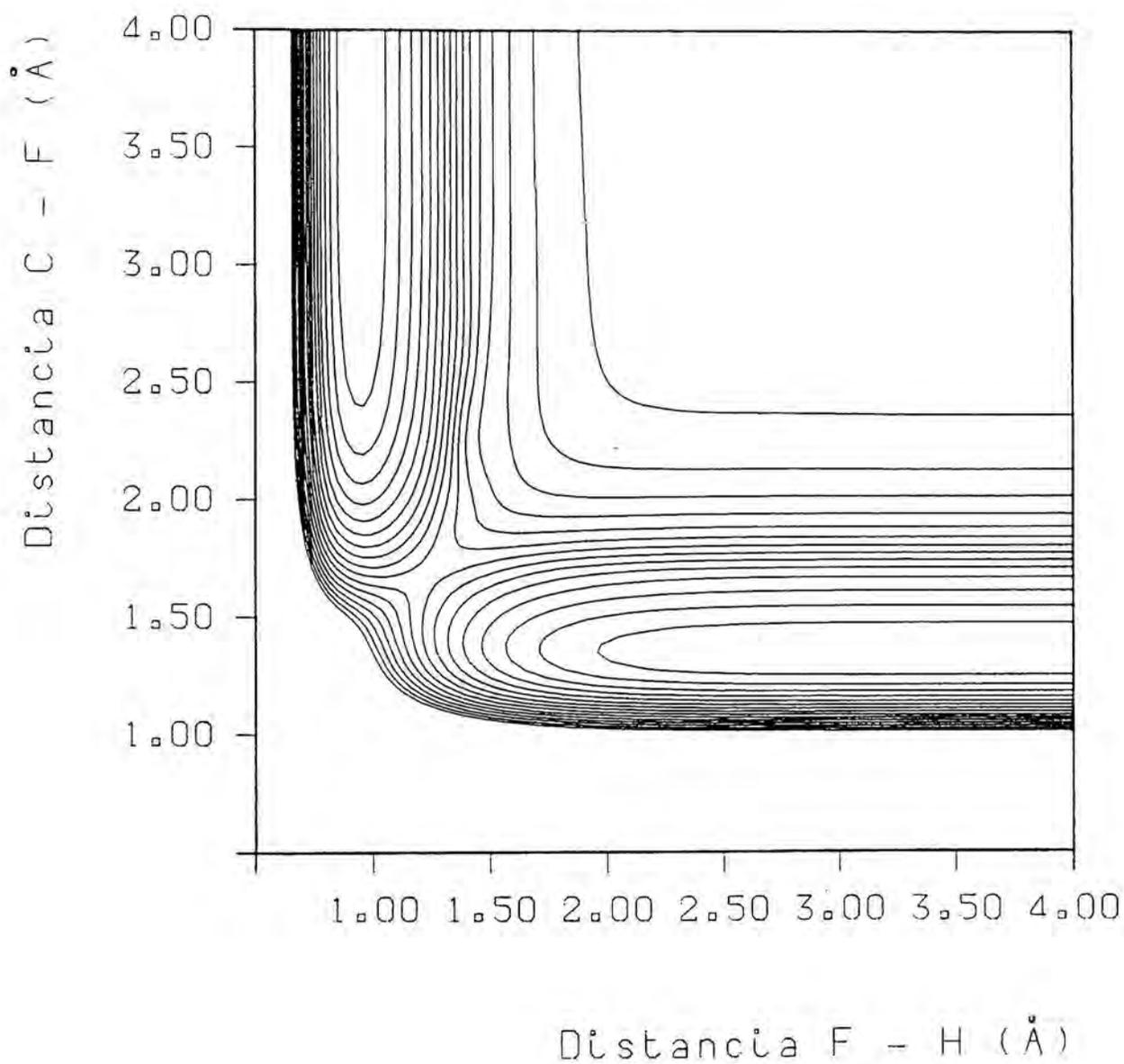


Figura 10 : Superficie de potencial  $C + FH$ ,  $^3A'$  ( $C_s$ ,  $\alpha=150^\circ$ )  
 Resultados 6-31G / MP3 .  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

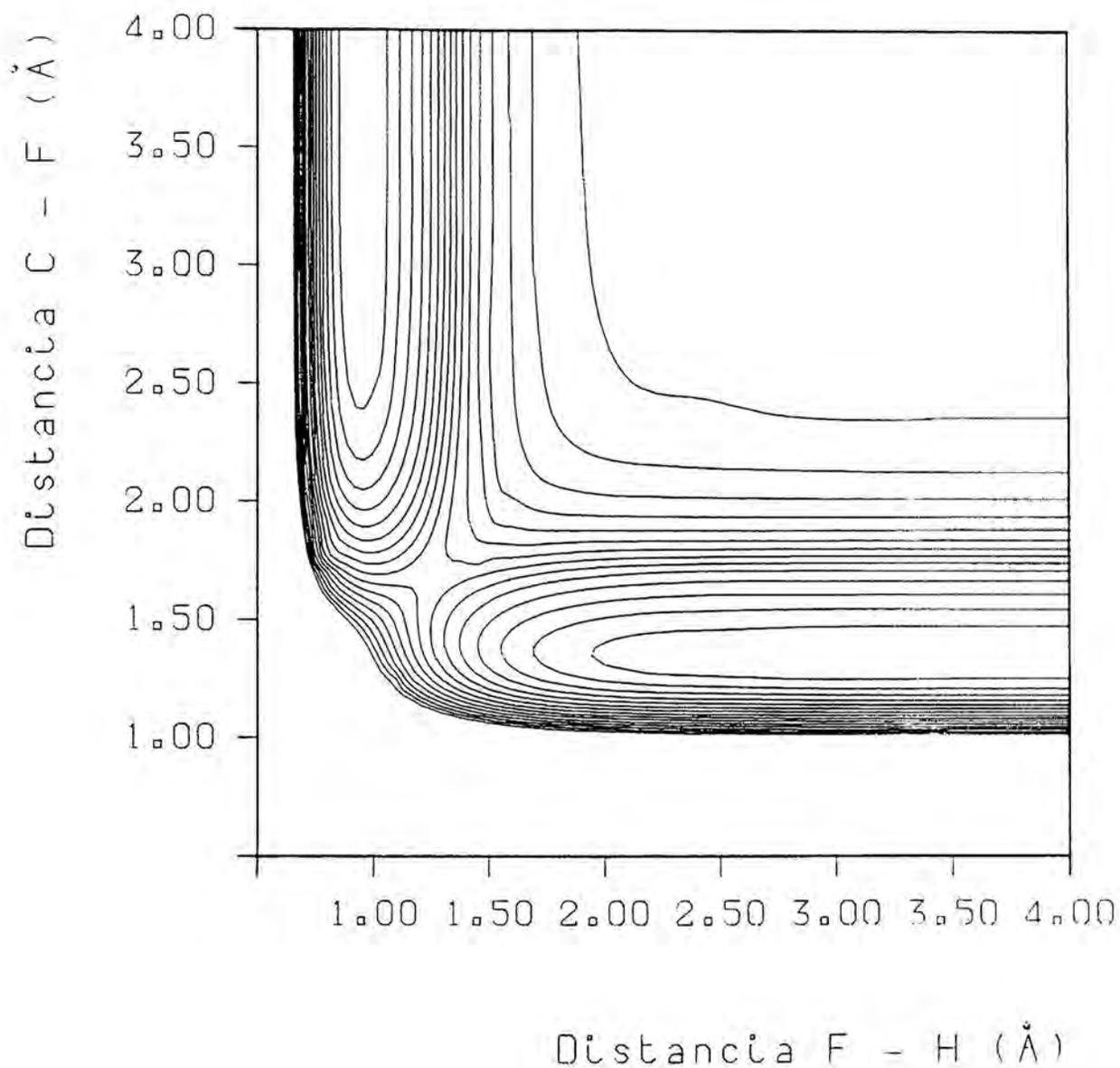


Figura 11 : Superficie de potencial  $C + FH, {}^3\Pi (C\infty v)$ .  
 Resultados 6-31G / MP3 .  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

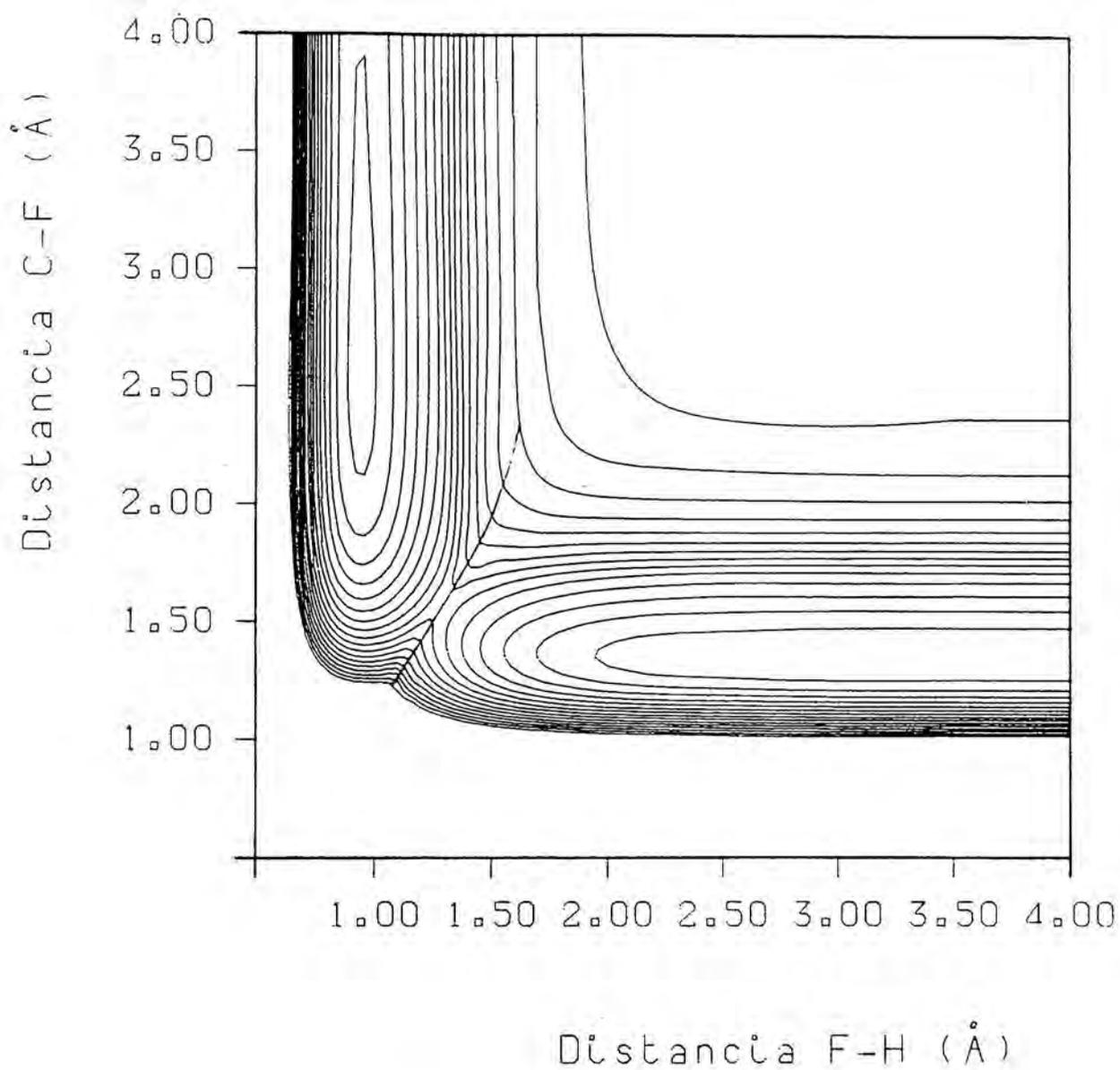


Figura 12 : Superficie de potencial C + FH , configuración cuasi-lineal. Resultados 6-31G / MP3 . Separación entre curvas : 0.01 a.u.

#### 4.1.4.- Comparación de las superficies

A partir del estudio de los datos expuestos en la Tabla 5 para cada una de las superficies obtenidas a los diferentes niveles de cálculo, y por observación de sus representaciones por curvas equipotenciales, es posible extraer varias conclusiones. Así, la forma global de la superficie  $^3A''$  coincide bastante bien con la obtenida para una geometría cuasi-lineal, lo cual parece confirmar la suposición de que procede de ésta a través de un descenso de simetría  $C_{\infty v} \rightarrow C_s$ .

Considerando las diversas aproximaciones a una misma superficie según el nivel de cálculo, puede observarse que la calidad de la descripción UHF es claramente inferior a las que tienen en cuenta la correlación electrónica (MP2 y MP3). En aquélla, la zona del punto de silla es excesivamente plana, lo que dificulta su caracterización, y le corresponde una energía sólo ligeramente inferior a la del límite de disociación triatómica. Por otro lado, la barrera de energía en la superficie UHF es claramente superior a las otras dos, todo lo cual implicaría unas probabilidades de reacción según esta superficie muy pequeñas. En cuanto a las dos superficies que incluyen correlación, puede comprobarse que son muy semejantes, tanto en la forma global como en la localización y altura de la barrera, lo cual permite predecir que los resultados dinámicos en una u otra superficie no presentarán grandes diferencias.

Un aspecto final de interés en esta superficie  $^3A''$  lo constituye la presencia de una pequeña depresión en el canal de entrada, cuyo centro corresponde aproximadamente a una distancia C-F de  $2.6 \text{ \AA}$ . La máxima diferencia de energías de esta zona respecto a la asintótica es de  $3.5 \text{ Kcal/mol}$ , valor

que en comparación con la altura de la barrera es prácticamente despreciable, lo cual permite suponer que su efecto en la dinámica de la reacción será nulo. La existencia de esta depresión que, por otra parte también ha sido descrita en estudios sobre otros sistemas similares que involucran a la molécula FH /90/, podría ser debida al efecto ya mencionado del error de superposición de base, si bien sería necesario efectuar cálculos con bases más extensas para poder afirmarlo con mayor seguridad.

Según puede observarse en las figuras correspondientes, la superficie  ${}^3A'$  es globalmente semejante a la  ${}^3A''$  fundamental, diferenciándose en que el punto de silla se halla desplazado respecto al de esta última hacia separaciones mayores de C-F y menores de F-H, es decir, hacia la zona de reactivos. Esta localización implica que la curvatura del camino de reacción en la zona del máximo de la barrera es algo más suave que el caso de la superficie  ${}^3A''$ . Por otro lado, la altura de la barrera es claramente superior (0.5 eV).

En cuanto a la superficie  ${}^3\Pi$ , se asemeja bastante a la superficie  ${}^3A'$ , lo cual es de esperar, ya que ésta procede del desdoblamiento de aquélla por descenso en simetría. Es de destacar que el valor de la barrera de potencial es intermedio entre los de las superficies  ${}^3A''$  y  ${}^3A'$ . También puede observarse que esta superficie  ${}^3\Pi$ , al igual que la  ${}^3A'$  no presenta ningún tipo de depresión en el canal de entrada similar al de la superficie  ${}^3A''$  (aunque podría estar enmascarado debido a que los valores de las energías en estas superficies son siempre superiores a los de la  ${}^3A''$ ).

#### 4.1.5.- Características de adiabaticidad de la reacción

La validez de la aproximación adiabática en el estudio dinámico de una reacción como la que nos ocupa, de cierta complejidad por los diferentes estados electrónicos implicados, debe justificarse atendiendo a las características que presentan las diferentes superficies, tanto individualmente como en las interacciones que pueden existir entre ellas (cruces, etc.). Debido al carácter monodeterminantal del método empleado para el cálculo, no ha sido posible obtener los valores de energías de todos los estados electrónicos de interés para todos los puntos del espacio de configuraciones nucleares. Sin embargo, a partir del valor esperado del operador momento angular de spin ( $S^2$ ) y de acuerdo con lo indicado al hablar del método UHF, puede deducirse que no hay contaminaciones apreciables de estados excitados de multiplicidad superior. En efecto, para todas las superficies que se han estudiado, el valor esperado de  $S^2$  oscila entre 2.00 y un máximo de 2.10 para todas las zonas de interés (con la excepción de algunos puntos de la superficie  $^3A''$ , cercanos al cruce evitado, cuyo valor es del orden de 2.25). Únicamente en la zona asintótica correspondiente a la disociación  $CF + H$  el valor de  $S^2$  aumenta considerablemente, lo cual puede ser debido a la existencia de un estado quintuplete, procedente del estado  $^4\Sigma$  de la diatómica  $CF$ . Aunque este indicador no puede garantizar por sí solo la calidad de los resultados obtenidos, el hecho de que las superficies calculadas se aproximen bastante a estados propios de spin permite esperar que la descripción de las citadas superficies sea suficientemente buena como para permitir abordar el estudio de la reactividad.

En base a todo lo expuesto anteriormente, se observa que la reacción puede proceder adiabáticamente (en el sentido de tener lugar en un único campo de fuerzas) a través de tres superficies de potencial: la superficie  ${}^3\Pi$  para la configuración colineal ( $C_{\infty v}$ ) y las superficies  ${}^3A''$  y  ${}^3A'$  para el ataque con simetría  $C_s$ , ya que todas ellas correlacionan reactivos y productos en sus respectivos estados electrónicos fundamentales.

Utilizando como criterio de reactividad el requerimiento energético, cabe esperar que la reacción proceda principalmente sobre la superficie fundamental  ${}^3A''$ , ya que la altura de su barrera de potencial es la menor de las tres, característica que se mantiene a lo largo de todo el camino de mínima energía. Según esto, el ataque angular se vería favorecido respecto al colineal, y para cada configuración  $C_s$ , la superficie más importante a tener en cuenta sería la  ${}^3A''$ . Sin embargo, la escasa diferencia existente entre los valores de las barreras de potencial para las tres superficies, del orden de 0.5 eV entre  ${}^3A''$  y  ${}^3A'$  y de 0.1 eV entre  ${}^3A''$  y  ${}^3\Pi$ , hace que no sea posible despreciar el efecto de las dos superficies superiores sobre la reactividad del sistema. Es preciso aceptar, por tanto, que existen tres caminos adiabáticos posibles para la reacción, representados por las citadas superficies (aunque de hecho se trata únicamente de dos para la geometría angular y uno para la configuración colineal, que representan casos particulares del proceso tridimensional).

En lo referente al ataque colineal, la figura 3 muestra la existencia de un cruce entre las superficies  ${}^3\Pi$  y  ${}^1\Sigma^+$  (esta última superficie correlaciona reactivos con productos en estado excitado), cruce que se localiza en las proximidades del

punto de silla de la superficie  ${}^3\Pi$ . Este hecho abre en principio un nuevo camino para la reacción, ya que, partiendo de reactivos en estado fundamental, podría seguirse la superficie  ${}^3\Sigma^+$  y producirse una transición a la superficie  ${}^3\Pi$  en las cercanías del cruce, de manera que el resultado fuera el previsto de productos en su estado fundamental, consecuencia, por tanto, de un proceso típicamente no adiabático.

Este aspecto de no adiabaticidad en la reacción puede ser despreciado si consideramos una disposición de los núcleos ligeramente distorsionada de la linealidad. En tal caso aparece un cruce evitado, y el perfil energético según el camino de mínima energía en el estado triplete es tal que en la zona de reactivos se confunde con el correspondiente a la superficie  ${}^3\Sigma^+({}^3A'')$  y en la zona de productos con la  ${}^3\Pi({}^3A'')$  (ver figura 12). La función de onda electrónica para el mencionado proceso puede escribirse de forma aproximada como:

$$\phi({}^3\text{fundamental}) \simeq C_{{}^3\Sigma^+({}^3A'')} \phi_{{}^3\Sigma^+({}^3A'')} + C_{{}^3\Pi({}^3A'')} \phi_{{}^3\Pi({}^3A'')}$$

donde cada uno de los coeficientes es despreciable en una de las zonas asintóticas, y sólo en las proximidades de la intersección evitada ambos adoptan valores apreciables. Dada la imposibilidad de llevar a cabo un cálculo exacto de los dos estados procedentes del cruce evitado en las geometrías cercanas a éste, la superficie fundamental cuasi-lineal ha sido construida por simple yuxtaposición de las zonas de menor energía de cada una de las componentes ( ${}^3\Sigma^+$  y  ${}^3\Pi$ ) y aplicación del método de interpolación. El valor de la barrera de energía que se obtiene, forzosamente aproximado, es bastante próximo al de las superficies  ${}^3\Pi$  y  ${}^3A''$ .

Los diferentes estados electrónicos estudiados para la reacción que nos ocupa, y cuyas superficies de energía potencial son las descritas, no corresponden, evidentemente, a la solución exacta del Hamiltoniano electrónico (según la aproximación de Born-Oppenheimer), debido a las limitaciones del método de cálculo. En este sentido, y de acuerdo con lo antes indicado, podemos decir que los mencionados estados proporcionan una base adiabática cruda, pero probablemente de bastante calidad, para el sistema, por lo menos en lo que se refiere a los estados inferiores de cada simetría.

En este contexto, y dentro de una descripción semiclásica de la reacción, la evolución de los núcleos se verá afectada por la existencia de los diferentes estados electrónicos de la supermolécula, pudiendo tener lugar transiciones entre los estados accesibles para una energía determinada. Es evidente que en un cálculo tridimensional, dichos acoplamientos deben ser tenidos en cuenta, y de hecho aparecen al resolver las ecuaciones del movimiento nuclear y electrónico (sección 2.1), pudiendo desempeñar un papel importante en la dinámica real del proceso de colisión reactiva. Estos acoplamientos dinámicos entre estados de igual o distinta simetría pueden ser previstos de acuerdo con consideraciones de simetría /1/. Sin embargo, en nuestro modelo unidimensional, ya sea con simetría  $C_{\infty v}$  o  $C_s$ , dichos acoplamientos no son factibles por las propias restricciones del modelo. (En particular, para la simetría  $C_{\infty v}$  no están permitidas las transiciones  ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$  ni  ${}^3\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ , y para la simetría  $C_s$ , las  ${}^3A' \rightarrow {}^1A''$  ni las que suponen cambio de spin). Por ello cabe esperar que la aproximación adiabática sea correcta a la hora de proporcionar probabilidades de reacción con geometrías restringidas

y, por consiguiente, en ausencia de rotaciones del sistema.

Por otro lado, la superficie adiabática cuasi-lineal viene a representar a la superficie  $^3A$  en el límite colineal de las geometrías  $C_5$ , correspondiendo aproximadamente al campo de fuerzas en el que se desplazaría la supermolécula para un ataque colineal en el cual existieran efectos de acoplamiento no adiabático inducidos por las rotaciones del sistema, efectos que, obviamente, se darán en una situación real en mayor o menor medida.

Otro problema que se presenta al plantear un estudio adiabático de la reacción sobre cada una de las superficies calculadas, viene dado por la degeneración del estado asintótico de reactivos, es decir, por la existencia de diversas superficies de potencial, con simetrías y energías diferentes, pero que convergen hacia el mismo valor de energía cuando la distancia entre las especies reactivas se hace infinita, independientemente de si estas superficies conducen a los productos deseados o no. Evidentemente, no es posible predecir cual de las superficies será la que seguirá el sistema en su evolución hacia productos, lo cual plantea una ambigüedad al obtener resultados de velocidades de reacción (o sencillamente de probabilidades de reacción), atendiendo únicamente a la superficie considerada. Ciertamente, cabe afirmar que los resultados obtenidos se aplican únicamente a la dinámica adiabática estricta sobre dicha superficie, con lo cual se obvia el problema, pero el resultado se aleja de la descripción del sistema real /91/. Una manera de tener en cuenta esta degeneración inicial (aparte, por supuesto, de la resolución exacta de las ecuaciones con acoplamientos no adiabáticos), consiste en suponer que no se dan transiciones entre los diferentes

estados que convergen asintóticamente, con lo cual la fracción de supermoléculas que seguirán en su evolución la superficie considerada, vendrá dada por consideraciones estadísticas, es decir, por el peso del estado asintótico correspondiente a la superficie en relación con la suma de pesos de todos los estados asintóticos de la misma energía, entendiendo estos pesos como la degeneración propia de cada uno de estos estados /92/. El resultado final, por tanto, se obtendrá multiplicando los valores de probabilidades de reacción por la mencionada fracción. Es evidente que este procedimiento es una aproximación, pero puede esperarse que dé unos resultados aceptables si se cumplen ciertas condiciones, entre las cuales las más importantes son que las energías de colisión no sean elevadas, con el fin de que los términos de acoplamiento entre superficies sean despreciables, y que el objetivo del cálculo sea obtener probabilidades de reacción, ya que para lograr una descripción adecuada de los procesos inelásticos que puedan tener lugar, se requiere tener en cuenta todas las superficies que convergen en el canal de reactivos /92,93/.

Como resumen, debido por un lado a la propia complejidad de los métodos y a limitaciones en las disponibilidades de cálculo, no se llevará a cabo un estudio completo dinámico tridimensional del sistema, que incluya posibles efectos no adiabáticos, sino que nos limitaremos al estudio monodimensional adiabático de la reacción el cual, de acuerdo con todo lo discutido anteriormente, puede ser bastante representativo del comportamiento dinámico del sistema. Respecto a la elección del ángulo de  $150^\circ$  para la construcción de las superficies con simetría  $C_s$ , ya se mencionó que la razón de aquélla fue que se trataba de la configuración de mínima barrera para la super-

ficie fundamental  $^3A''$ . Es evidente, y más aún después de todas las consideraciones hechas, que cualquier configuración angular puede contribuir a la reacción. Sin embargo, parece claro que las dos situaciones más representativas del sistema son la correspondiente a la geometría colineal y a la angular de  $150^\circ$ . Otras configuraciones angulares más cerradas ( $\alpha < 150^\circ$ ), podrían ser de interés para aproximarnos al comportamiento tridimensional del sistema, en el cual la influencia del canal de salida ( $CH + F$ ) tiene importancia, pero este estudio queda por el momento más allá de los objetivos planteados.

## 4.2.- SISTEMA O + FH

### 4.2.1.-Cálculos preliminares

Del mismo modo que en el caso anterior, el estudio del sistema O-F-H comienza con los cálculos de la energía de las especies individuales, átomos y moléculas, que intervienen en la reacción. El procedimiento seguido es totalmente análogo al ya explicado para el sistema C-F-H, por lo cual solamente se presentan a continuación los resultados más importantes, haciendo resaltar especialmente aquéllos que denotan alguna característica propia del sistema.

En la Tabla 6 se muestran las energías electrónicas calculadas para los estados fundamentales de las especies involucradas. Se han utilizado las bases 6-31G y 6-31G\*\*, y los niveles de aproximación UHF, MP2 y MP3. Del mismo modo, en la Tabla 7 aparecen los valores de las energías de disociación calculadas para cada molécula según los diferentes métodos y bases.

T A B L A 6  
=====

#### -- Energías atómicas.

<u>especie</u>		<u>UHF (a.u.)</u>	<u>MP2 (a.u.)</u>	<u>MP3 (a.u.)</u>
O ( <sup>3</sup> P)	6-31G	-74.780310	-74.830063	-74.836124
	6-31G*	-74.783934	-74.880037	-74.893657
F ( <sup>2</sup> P)	6-31G	-99.360860	-99.440097	-99.444070
	6-31G*	-99.364957	-99.487271	-99.495693
H ( <sup>2</sup> S)	6-31G**	-0.498233	-0.498233	-0.498233

T A B L A 6 (cont.)

=====

-- Moléculas diatómicas. Valores del potencial en los mínimos de las curvas de potencial respectivas.

especie	UHF	MP2	MP3
FH ( $^1\Sigma^+$ ) 6-31G			
E (a.u.)	-99.983425	-100.112114	-100.110615
$r_0$ (Å)	0.9207	0.9623	0.9440
FH ( $^1\Sigma^+$ ) 6-31G**			
E (a.u.)	-100.011700	-100.194624	-100.196000
$r_0$ (Å)	0.9107	0.9290	0.9265
OF ( $^2\Pi$ ) 6-31G			
E (a.u.)	----	-174.2906	-174.2951
$r_0$ (Å)	----	1.40	1.375
OF ( $^2\Pi$ ) 6-31G*			
E (a.u.)	----	-174.438466	-174.444391
$r_0$ (Å)	----	1.352	1.356

T A B L A 7

=====

Energías de disociación y distancias de enlace para las moléculas diatómicas FH y OF según diferentes métodos.

método		FH ( $^1\Sigma^+$ )		OF ( $^2\Pi$ )	
		<u><math>D_e</math></u> (eV)	<u><math>r_0</math></u> (Å)	<u><math>D_e</math></u> (eV)	<u><math>r_0</math></u> (Å)
6-31G	UHF	3.383	0.9207	--	--
"	MP2	4.729	0.9623	0.5	1.40
"	MP3	4.580	0.9440	0.4	1.375
6-31G**	UHF	4.041	0.9107	--	--
"	MP2	5.691	0.9290	1.936	1.352
"	MP3	5.499	0.9265	1.498	1.356
exper./86,94,95/		6.12	0.917	2.2	1.321

Los resultados para la molécula FH ya fueron comentados en la sección anterior. En cuanto a la molécula OF, deben hacerse varias consideraciones. En primer lugar, se observa que un cálculo UHF simple no predice un carácter estable para dicha molécula, en contra de los resultados experimentales que demuestran la existencia de dicha especie (aunque con una vida muy corta, debido a su gran reactividad /94,95/). Como puede comprobarse en la figura 13, la curva UHF para la base 6-31G es totalmente repulsiva, mientras que para la base con polarización 6-31G\*\*, presenta un pequeño mínimo, pero de energía claramente superior a la de los átomos separados. Únicamente teniendo en cuenta el efecto de la correlación a través de los cálculos perturbacionales MP2 y MP3 se llega a obtener una configuración estable. No obstante, el valor de la energía de disociación obtenida utilizando la base 6-31G es excesivamente

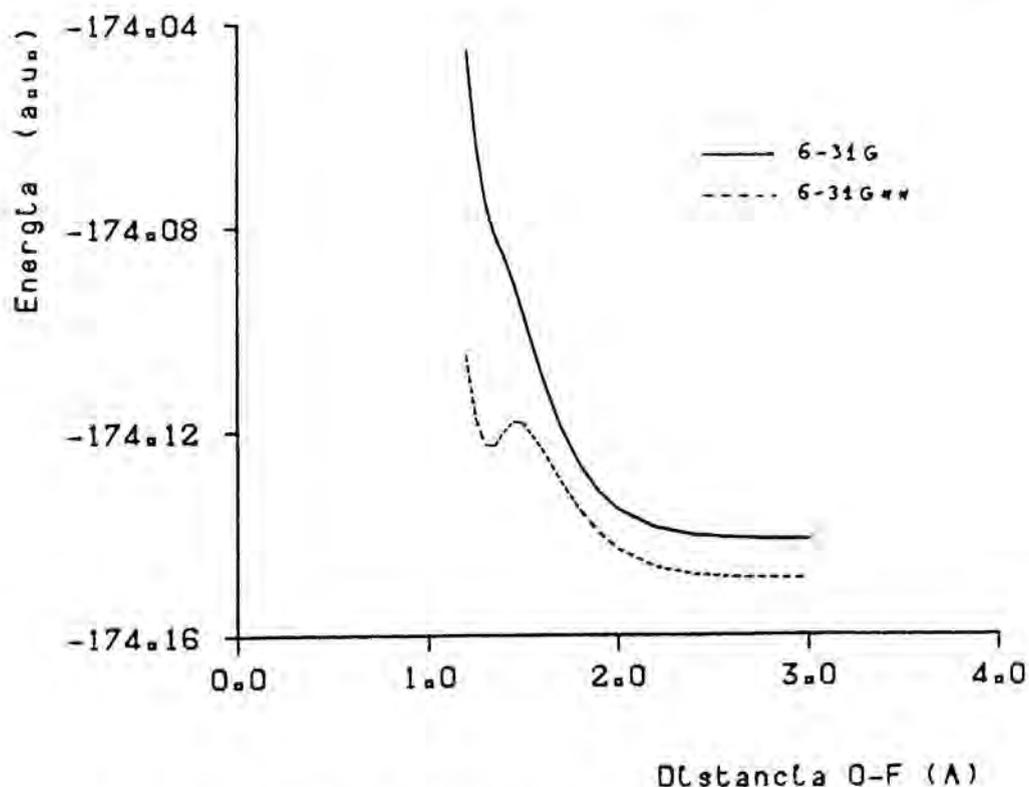


Figura 13 : Curvas de potencial UHF para la molécula O-F .

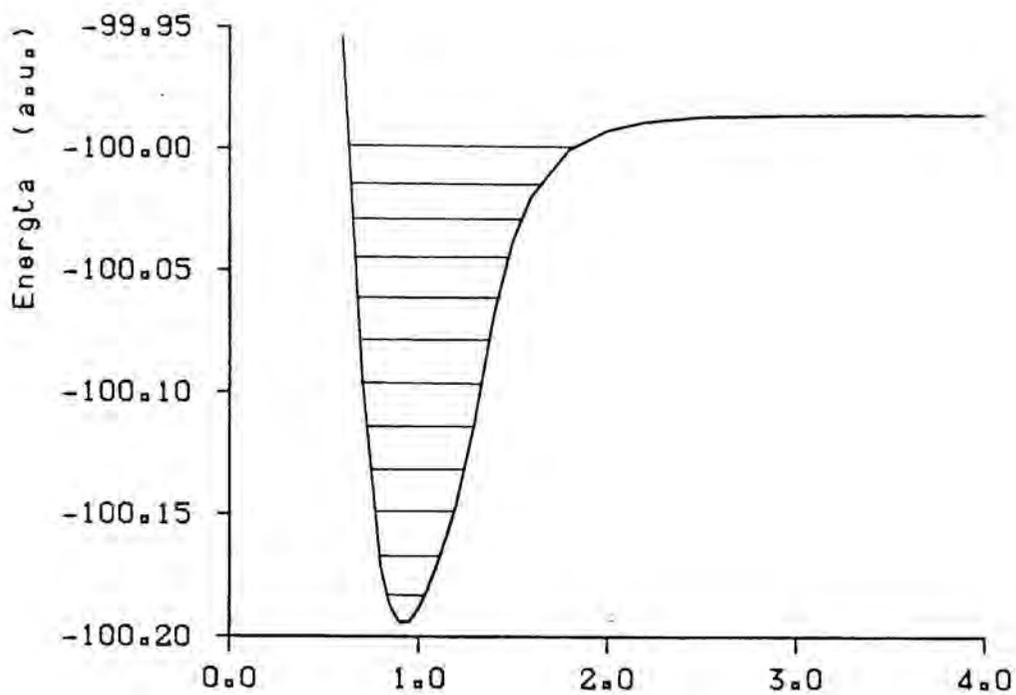
pequeño, mientras que si se emplean funciones de polarización el valor calculado de dicha energía se aproxima bastante al experimental, sobre todo al nivel MP2. Por ello, parece evidente que una descripción adecuada del sistema O-F-H no podrá conseguirse si se emplea una base sin polarización, ya que los estados asintóticos no estarían bien representados. El problema de utilizar una base como la 6-31G\*\* es el gran aumento de tiempo de cálculo necesario para cada punto. Como procedimiento de compromiso, y teniendo en cuenta que en un sistema en principio análogo como es el C-F-H estudiado previamente, las características globales de las superficies MP2 y MP3 son bastante semejantes, el cálculo de la superficie se llevará a cabo utilizando la base 6-31G\*\* y el método perturbacional Moller-Plesset hasta orden 2 (MP2). Aún así, el tiempo de cálculo es considerablemente superior al de la base 6-31G, pero de esta manera es posible construir una red con un número de puntos suficiente.

En las figuras 14 y 15 se han representado las curvas de potencial para las moléculas diatómicas FH y OF obtenidas con la base 6-31G\*\* a nivel MP2. Asimismo, en la Tabla 8 se dan los parámetros característicos de la molécula O-F, obtenidos a partir del programa SPECTRA.

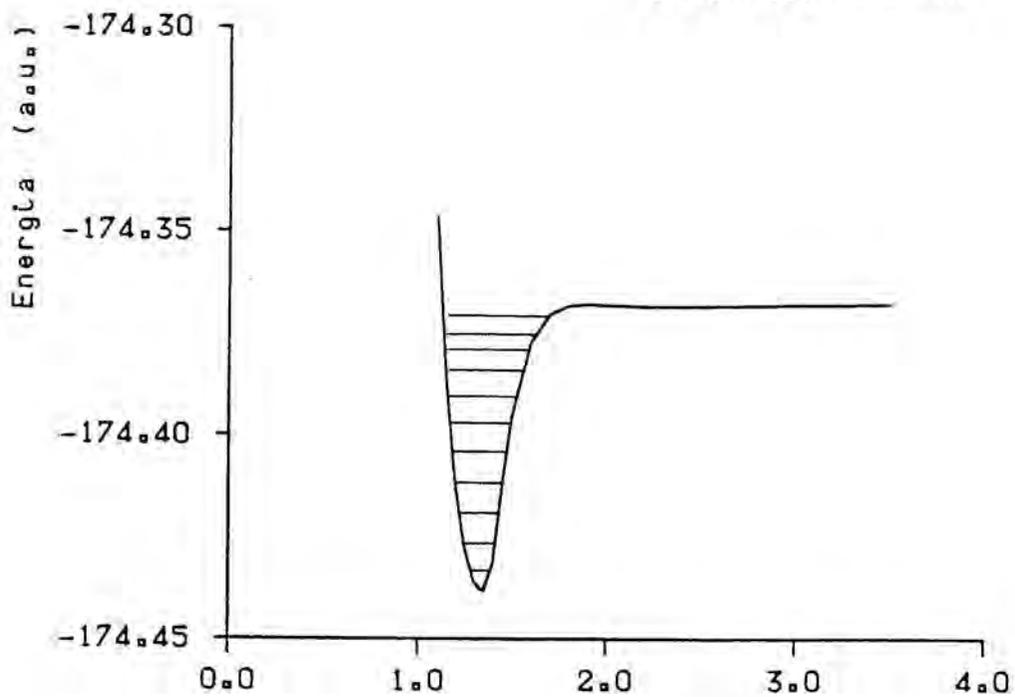
T A B L A 8  
=====

Parámetros espectroscópicos de la molécula OF.

<u>método</u>	<u><math>\beta</math> (Å<sup>-1</sup>)</u>	<u><math>\bar{B}_e</math> (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u><math>\omega_e</math> (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u><math>\omega_e x_e</math> (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u><math>\alpha_e</math> (cm<sup>-1</sup>)</u>
6-31G** MP2	3.888	1.053	1773.9	31.51	-0.0232
" MP3	3.961	1.047	1630.5	21.37	-0.0223



Distancia F-H (Å)



Distancia O-F (Å)

Figuras 14,15 : Curvas de potencial 6-31G\*\* / MP2 y niveles de vibración para las moléculas diatómicas FH y OF .

La endotermicidad de la reacción  $O + FH \rightarrow OF + H$ , obtenida a partir de los valores de las tablas anteriores es:

$$\text{MP2} \quad \Delta E = 3.754 \text{ eV} = 86.58 \text{ Kcal/mol}$$

$$\text{MP3} \quad \Delta E = 4.001 \text{ eV} = 92.27 \text{ Kcal/mol}$$

La estimación de la endotermicidad a partir de resultados experimentales proporciona un valor de 3.8 eV, bastante cercano al obtenido del cálculo a nivel MP2.

#### 4.2.2.- Correlación de estados

En la Tabla 9 se muestran las energías relativas de los estados electrónicos más importantes para el átomo de oxígeno y la molécula OF (siendo de aplicación también en este caso lo dicho en la sección anterior acerca del átomo de hidrógeno y la molécula de FH). Los valores corresponden al nivel MP2 con la base 6-31G\*\*.

T A B L A 9

=====

Energías electrónicas relativas de los estados excitados.  
Resultados 6-31G\*\*/MP2.

<u>especie</u>	<u>estado</u>	<u>E. calc (eV)</u>	<u>E. exp (eV)</u>	<u>estado <math>C_{\infty v}</math></u>
O	$^1S_0$	2.996	4.172	$^1\Sigma^+$
	$^1D_2$	1.068	1.959	$^1\Delta$ $^1\Pi$ $^1\Sigma^-$
	(x) $^3P_2$	0.0	0.0	$^3\Pi$ $^3\Sigma^+$
OF	$^1\Sigma^+$	3.272	--	id.
	(x) $^1\Pi$	0.0	--	id.

El diagrama de correlaciones para los estados asintóticos del sistema O-F-H está indicado en la figura 16 para el caso de una ordenación lineal de los núcleos (simetría  $C_{\infty v}$ ). Hay que señalar que, excepto para la superficie fundamental  $^3\Pi$ , los perfiles representados son cualitativos, ya que es considerablemente difícil caracterizar con precisión las superficies excitadas del sistema mediante el método UHF, sobre todo cuando, a consecuencia del tamaño de la base, el tiempo necesario para el cálculo es bastante elevado. No obstante, se ha podido observar que la superficie  $^3\Pi$  es la única que conecta reactivos y productos en su estado fundamental, presentando además una energía inferior a la otra superficie  $^1\Sigma$  que correlaciona con reactivos, en todas las zonas de interés.

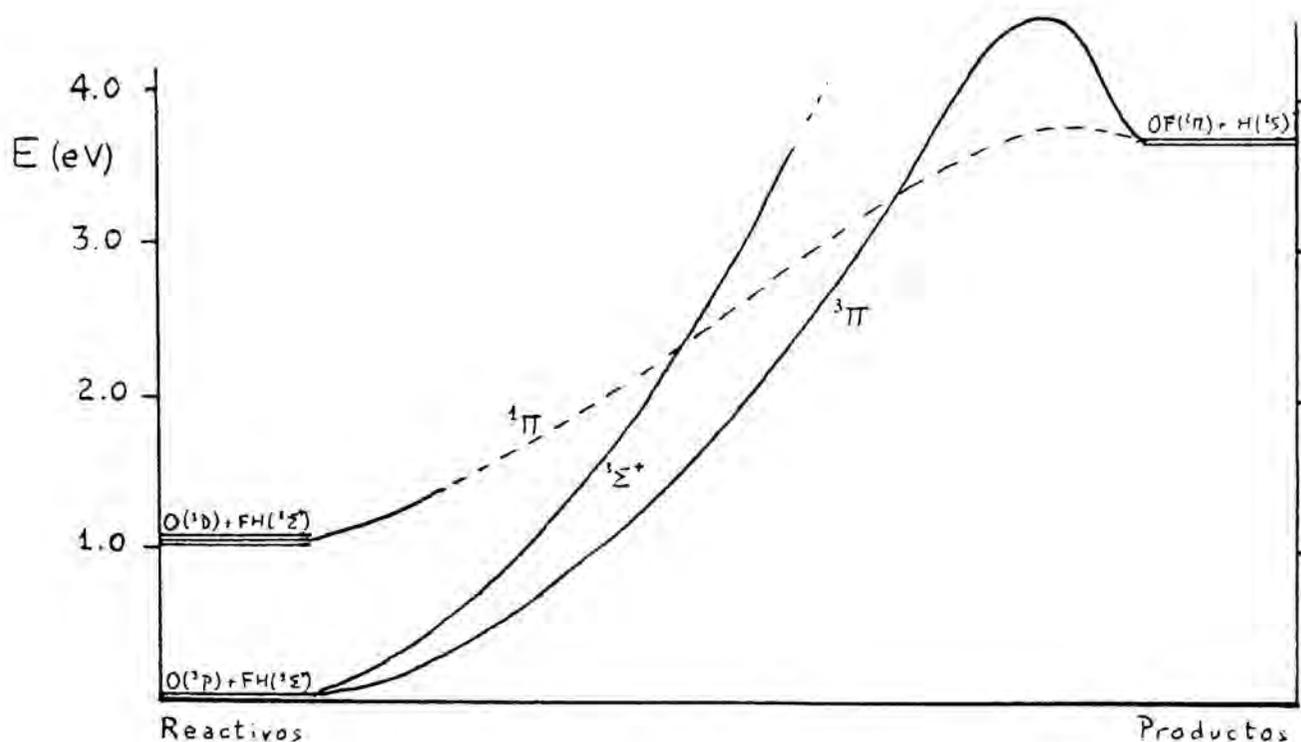


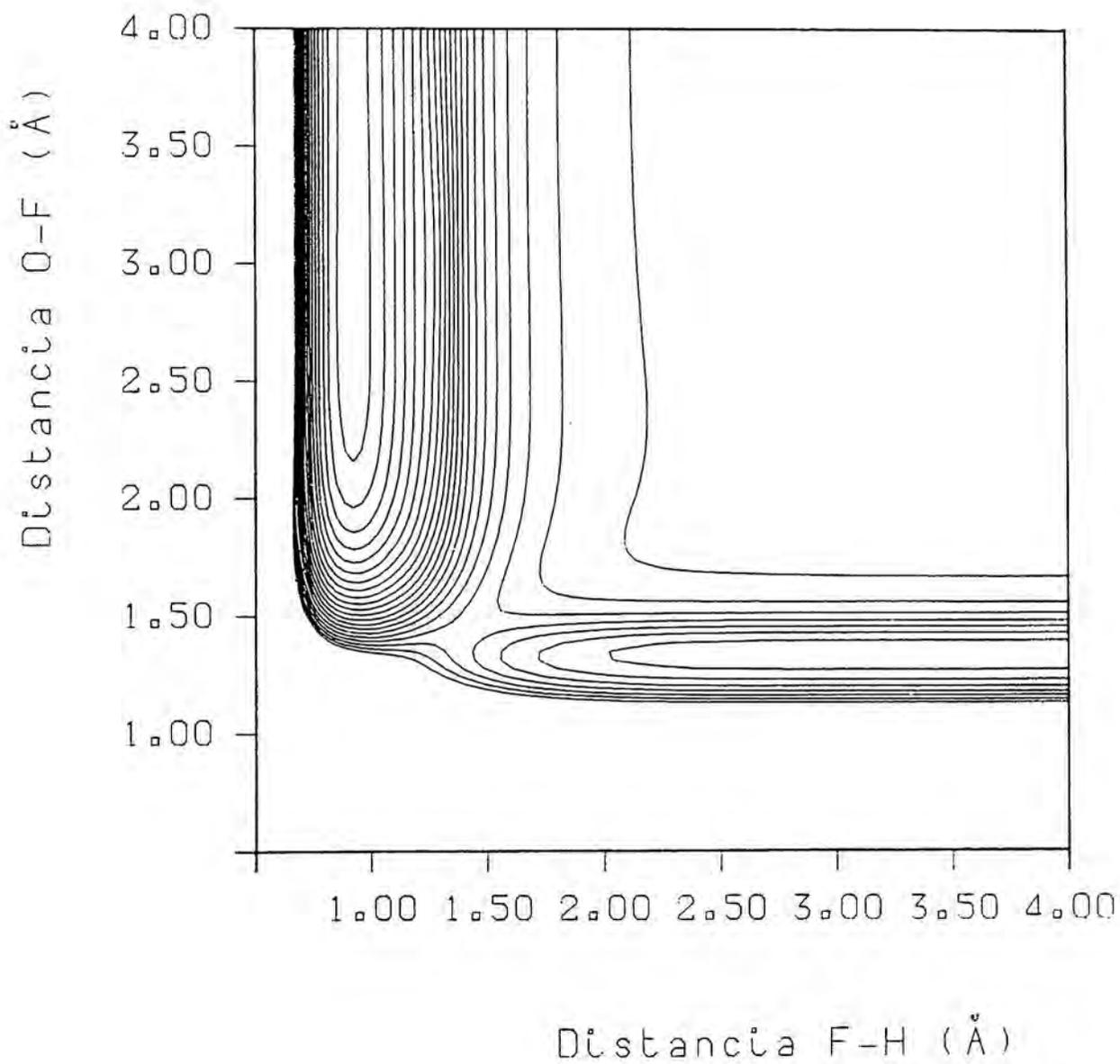
Figura 16 : Diagrama de correlación electrónica para los estados inferiores del sistema O-F-H con geometría lineal. Energías procedentes del cálculo 6-31G\*\* / MP2 .

Únicamente la superficie  $^4\Pi$  presenta energías inferiores en algunas zonas, pero ésta correlaciona con un estado excitado de reactivos, con lo cual puede no tenerse en cuenta al estudiar la dinámica. (De hecho estas transiciones no son permitidas en la geometría colineal salvo que se tengan en cuenta efectos de acoplamiento spin-orbita /1/).

Cabe indicar también que en el sistema O-F-H , a diferencia del C-F-H , el abandono de la configuración colineal origina un aumento en la barrera de energía para la superficie fundamental. Ciertamente el aumento, al igual que la disminución en el sistema C-F-H , es bastante pequeño (del orden de 0.2 eV para un ángulo de 150 ), pero unido al hecho de que la superficie  $^3\Pi$  no presenta cruce con el estado  $^3\Sigma^+$  que también procede de reactivos en su estado fundamental, puede permitirnos estudiar la dinámica en la aproximación colineal estricta.

#### 4.2.3.- Descripción de la superficie $^3\Pi$

Se ha calculado la energía electrónica del sistema O-F-H para un total de 180 configuraciones geométricas lineales en una malla cuyos límites son 0.7 Å y 3.5 Å para la distancia interatómica F-H , y 1.10 Å y 4.0 Å para la distancia interatómica O-F , utilizando una base 6-31G\*\* y el método UHF/MP2. La representación por curvas de nivel de esta superficie, una vez aplicado el método de interpolación, puede observarse en la figura 17.



**Figura 17** : Superficie de potencial  $O + FH, {}^3\Pi (C_{\infty v})$   
 Resultados 6 31G\*\* / MP2  
 Separación entre curvas : 0.01 a.u.

Para esta superficie, la configuración del máximo del camino de reacción corresponde a una distancia F-H de 1.405 Å y O-F de 1.440 Å, con un valor de energía tal que la altura de la barrera respecto a reactivos es de 4.855 eV, lo cual es una consecuencia de la elevada endotermicidad de la reacción en el sentido indicado, ya que la altura de la barrera respecto a productos es tan solo de 1.10 eV. Como puede observarse en la representación gráfica de la superficie, el mencionado punto de silla está localizado claramente en la zona de productos. Cabe citar también el dato adicional de la frecuencia de vibración correspondiente a la configuración del punto de silla, que resulta ser de  $1048 \text{ cm}^{-1}$ .

Comparando esta superficie con la obtenida para el sistema C + FH, puede destacarse la no existencia de la depresión en el canal de entrada que se citó en aquélla. El hecho de que, en este caso, la base empleada para el cálculo haya sido de mayor calidad podría indicar que aquel resultado era consecuencia del efecto de superposición de base, cuya magnitud disminuye al aumentar la calidad de la misma.

#### 4.2.4.- Características de adiabaticidad de la reacción

Para el sistema O + FH se ha indicado que la distorsión de la supermolécula respecto de la colinealidad conduce a un aumento moderado de la barrera de energía potencial. Ello induce a pensar que la reacción procederá esencialmente a través de colisiones colineales de acuerdo con los requerimientos energéticos.

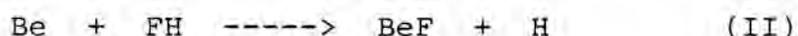
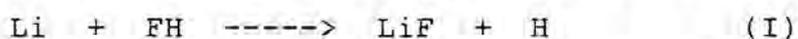
En tal aproximación colineal y, por tanto, en ausencia de

rotaciones, no existirán acoplamientos dinámicos entre las dos superficies que parten de reactivos. Por consiguiente cabe pensar que la aproximación adiabática aplicada a este sistema será aceptablemente correcta, sobre todo teniendo en cuenta que la superficie  ${}^3\Sigma^+$  presenta siempre energías superiores a la fundamental.

Debido a las dificultades de cálculo anteriormente mencionadas, las diferentes superficies  ${}^3A'$  y  ${}^3A''$  que surgen del descenso en simetría desde  $C_{\infty v}$  hasta  $C_s$  no se han podido caracterizar con garantía, por lo cual no se realizará el estudio dinámico sobre tales superficies. Es evidente que un estudio completo debería incluir el efecto de otras geometrías, de manera análoga a lo realizado para el caso de la reacción  $C + FH$ . No obstante, las características del sistema  $O-F-H$  descritas, parecen indicar que el análisis del modelo colineal adiabático puede proporcionar bastante información sobre la reactividad del proceso  $O + FH \rightarrow OF + H$ .

#### 4.3.-COMPARACION CON SISTEMAS ANALOGOS

Dada la ausencia de datos que se refieran directamente a las reacciones que planteamos, puede ser útil realizar una comparación entre las características que hemos obtenido y las correspondientes a estudios realizados sobre reacciones similares. Desde el punto de vista de las superficies de potencial, existen en la bibliografía diversos cálculos sobre reacciones en las que intervienen un átomo alcalino o alcalino-térreo y la molécula de FH. Limitándonos al primer periodo de la Tabla Periódica, para el cual es posible realizar cálculos electrónicos con una cierta calidad, pueden citarse las reacciones :



Para la reacción I se ha citado (Chen y Schaeffer /90/) un valor de endotermicidad de 2.9 Kcal/mol (cambiando a una exotermicidad de 1.7 Kcal/mol si se efectúa la corrección de los niveles fundamentales de vibración), mientras que para la reacción II, este parámetro indica una exotermicidad de 6 Kcal/mol /62/. Esto es, en ambos casos la diferencia de energías entre reactivos y productos es reducida. La endotermicidad de 13.6 Kcal/mol (9.9 Kcal/mol si se efectúa la corrección citada) encontrada para la reacción C + FH, aunque mayor, tampoco es excesiva, lo cual parece indicar una analogía con las reacciones anteriores. No sucede así con la reacción O + FH, para la cual se obtiene una endotermicidad bastante elevada (86.6 Kcal/mol), posiblemente debida a la inestabilidad de la molécula OF que se forma.

En cuanto a las barreras de energía para las reacciones, la característica general que se observa es su elevado valor. Para la reacción I se han citado barreras de 21.6 Kcal/mol para la configuración colineal (Balint-Kurti, Yardley /96/); 12.4 Kcal/mol para un ángulo de 105 (Zeiri y Shapiro /97,98/) y 10 Kcal/mol para un ángulo de 74 (Chen y Schaeffer /90/). Para la reacción II, la barrera encontrada en la configuración colineal es de 28-38 Kcal/mol dependiendo del método empleado, CI /62/ o MCSCF /53/. En este último caso se observa que la configuración angular de 152 proporciona el valor mínimo para esta barrera de 36 Kcal/mol, muy próximo, por otra parte, al de la reacción colineal.

Puede comprobarse inmediatamente que, en el caso de la reacción C + FH, la situación es bastante análoga, si bien los valores de las barreras son más elevados, en lo cual podría influir, además de la mayor o menor exactitud de los cálculos realizados, el hecho de que la diferencia de exotermicidades con las reacciones anteriores sea de 10-19 Kcal/mol. Paralelamente a la reacción II, la superficie A" del sistema C + FH presenta una barrera de 55.6 Kcal/mol en la configuración pseudo-colineal, y de 53.2 Kcal/mol para un ángulo de 150.

Cabe indicar también que los cálculos del sistema Li + FH muestran la existencia de una pequeña depresión en el canal de entrada, con una profundidad máxima de 4.5 Kcal/mol para la configuración angular de 114 /90/. Este valor es cercano al encontrado para la superficie <sup>3</sup>A" de la reacción C + FH, que es de 3.45 Kcal/mol, si bien en este caso la depresión está desplazada hacia valores mayores de la distancia C-F.

En cuanto a la forma global de la superficie, la obtenida para la reacción C + FH (<sup>3</sup>A") se asemeja más a la correspon-

diente al Be que a la del Li , ya que el punto de silla de esta última está localizado claramente en el canal de productos. Esta última característica también se observa en la superficie  $^3\Pi$  de la reacción  $O + FH$ , si bien es difícil establecer comparaciones para este sistema debido a la elevada endotermicidad que presenta.

5.- D I N A M I C A   D E   L A   R E A C C I O N :  
C + F H   ----->   C F + H

### 5.1.- CALCULOS CUANTICOS

Se empleará el método de propagación de la matriz  $R$  para resolver las ecuaciones acopladas del sistema, tal y como se ha descrito en la sección 3.3, con el fin de obtener las probabilidades de reacción y las distribuciones de energía de productos en función de las condiciones iniciales, para cada una de las superficies de potencial del sistema que se han descrito en detalle en el capítulo anterior.

De acuerdo con la terminología establecida, denominaremos canal  $\alpha$  al formado por las especies reactivas  $C + FH$ , y canal  $\gamma$  al de los productos  $CF + H$ . Cabe resaltar, sin embargo, que por la concepción del método de resolución, en tanto que proporciona la matriz unitaria de interacción  $S$ , se obtienen simultáneamente los resultados de la dinámica de la reacción tanto en el sentido  $\alpha \rightarrow \gamma$  como en el opuesto  $\gamma \rightarrow \alpha$ , es decir, en este caso la reacción  $CF + H \rightarrow C + FH$ .

#### 5.1.1.- Determinación de parámetros del método.

Existe una serie de parámetros cuyos valores óptimos deben determinarse previamente al cálculo de probabilidades de

reacción, de acuerdo con las características particulares del sistema. Entre ellos, los más importantes son los que fijan la localización de las superficies de separación entre canales y zonas, los intervalos de integración a lo largo de la coordenada traslacional  $u$  y las características de la base vibracional.

#### 5.1.1.1.- Superficies de separación

Considerada desde un punto de vista estrictamente ideal, la localización de las diversas superficies de separación necesarias no debería influir en los resultados del cálculo. Sin embargo, las limitaciones inherentes a la puesta en práctica del método (dimensión finita de la base, discretización de la integración, ajustes del potencial, etc.) hacen necesaria una elección adecuada de las mencionadas superficies.

Dada la interrelación existente entre las diferentes zonas, debida a la definición de coordenadas empleada, únicamente es necesario un parámetro para fijar todas las superficies de separación, que es el centro de la circunferencia de referencia (o dos, en el caso de que éste no sea el mismo para los dos canales de reacción). Este punto está situado sobre la superficie de separación de canales, con lo cual la localización de ésta, que debe pasar por el origen, está determinada. Por otra parte, el radio de la circunferencia en cada canal viene dado por la distancia entre el mencionado punto y la separación internuclear de equilibrio (escalada) respectiva. La separación entre las zonas polar y cartesiana de cada canal se

localiza en el punto en el que la circunferencia es tangente a la dirección asintótica respectiva ( $R_\alpha$  o  $R_\gamma$ ).

Los criterios que se han seguido para localizar el citado punto son, básicamente, conseguir que la superficie de separación entre canales pase cerca del máximo en el camino de mínima energía, y situar la zona cartesiana suficientemente lejos de la zona de interacción donde la curvatura del camino de reacción es grande, es decir, en el inicio de la dirección asintótica. Por otra parte, la longitud del arco de circunferencia de la zona polar no ha de ser tan grande que exija un número muy elevado de sectores para lograr una integración precisa /100/.

#### 5.1.1.2.- Parámetros de integración.

La amplitud del intervalo en la coordenada  $u$  que representa cada sector, debe ser lo suficientemente pequeña para que la aproximación de potencial constante utilizada al resolver localmente las ecuaciones acopladas no sea errónea. Con el fin de optimizar al mismo tiempo los resultados de la integración y el tiempo de cálculo, dicha amplitud se determina en cada paso de acuerdo con un procedimiento /80/ que, en esencia, predice su valor teniendo en cuenta la magnitud de la variación del potencial de acoplamiento (término en derivadas del desarrollo exponencial citado en la sección 3.3.6), a través de la diferencia entre los valores propios para los dos sectores sucesivos anteriores, y la variación en la base construida para dichos sectores, a través de la magnitud de los elementos no diagonales de la matriz de transformación de base.

Si los valores mencionados son grandes, el tamaño del sector siguiente será más reducido, y al revés. La elección se realiza dentro de un rango establecido para la amplitud del sector, de manera que éste no sea excesivamente grande o pequeño.

#### 5.1.1.3.- Características de la base

Las necesidades prácticas del cálculo obligan a que la base vibracional en la que se representa el hamiltoniano tenga un tamaño finito, pero éste ha de ser lo suficientemente grande como para asegurar que las soluciones obtenidas son correctas. Evidentemente, los límites inferiores al tamaño de la base vienen dados por el número de canales asintóticos abiertos (accesibles), a las energías totales en que se trabaja. No obstante, el hecho de que la base empleada esté formada por funciones propias del oscilador armónico, y que los niveles de vibración de las diatómicas no cumplan exactamente este modelo, obliga a aumentar el tamaño de la base. Por otro lado, la deformación en la curva del potencial vibracional (según la coordenada  $v$ ) que se produce a lo largo de la integración en los diferentes sectores, origina un aumento en el número de canales que son accesibles, al menos localmente, y que deben ser tenidos en cuenta en el cálculo. El tamaño de la base ha de ser, por tanto, bastante superior al número de canales abiertos en toda la zona de integración. Una vez conseguido esto, el número de canales que se utilizarán efectivamente para propagar las soluciones puede ser inferior siempre y cuando incluya a todos los abiertos, ya que algunos de los elementos de orden superior de la base primitiva, aunque son necesarios para

construir las matrices de integración, no contienen información relevante desde el punto de vista dinámico.

Dado que el número de canales accesibles depende de la energía, el tamaño mínimo necesario de la base también aumenta con ella. El procedimiento usual que se emplea para comprobar la suficiencia de la base consiste en aumentar el tamaño de ésta hasta que el comportamiento del sistema obtenido por el cálculo no varíe apreciablemente. (De hecho, en algunos casos se logra la convergencia efectiva de los resultados, pero en otros existe un leve desplazamiento de las probabilidades al aumentar la base, aunque de manera uniforme /100/). Otra comprobación de la completitud de la base puede realizarse comparando los resultados obtenidos para una energía dada a partir de la base construida para diferentes energías (sección 3.3.4).

#### 5.1.2.- Aplicación al sistema C + FH .

Teniendo en cuenta que el estudio dinámico que se plantea corresponde a diversas superficies de potencial del mismo sistema C + FH, parece lógico suponer que gran parte de los parámetros necesarios para el cálculo puedan tener valores comunes, escogidos de manera que cumplan los requisitos para todas las superficies. De este modo, además, se facilitará la comparación entre todos ellos, con vistas a intentar una interpretación global de las características de la reacción. A continuación se detallan los valores concretos adoptados en cada caso.

## --Superficies de separación.

A partir de las representaciones por curvas equipotenciales de las cuatro superficies que se estudian, puede apreciarse que, independientemente de las alturas de barrera respectivas, la localización de los puntos de silla y, en general, la forma del camino de mínima energía es bastante similar para las superficies  ${}^3A'$  y  ${}^3\Pi$ , por un lado, y para las  ${}^3A''$  y  ${}^3F$  por otro, lo cual parece una consecuencia bastante lógica de las relaciones que existen entre dichas superficies (ver capítulo anterior). Por consiguiente, hemos elegido superficies de separación comunes en cada uno de los casos. Así, para las superficies  ${}^3A'$  y  ${}^3\Pi$ , la situación del centro de la circunferencia de referencia corresponde, en coordenadas polares, a un ángulo de 0.2575 rad respecto al eje asintótico  $R_\alpha$ , y una distancia de 11.0 unidades atómicas del origen, mientras que para las superficies  ${}^3A''$  y  ${}^3F$ , la distancia es la misma pero el ángulo es de 0.2775 rad. En todos los casos, la separación entre canales está situada en las proximidades del punto de silla de la superficie.

De acuerdo con esta elección, la distribución de las diferentes zonas en cada superficie de potencial queda determinada, y puede observarse en las figuras 18 y 19 sobre una representación por curvas de nivel de las superficies  ${}^3A''$  y  ${}^3A'$  en coordenadas ponderadas  $R_\alpha$  y  $r_\alpha$ . (Las representaciones para las otras dos superficies son bastante semejantes).

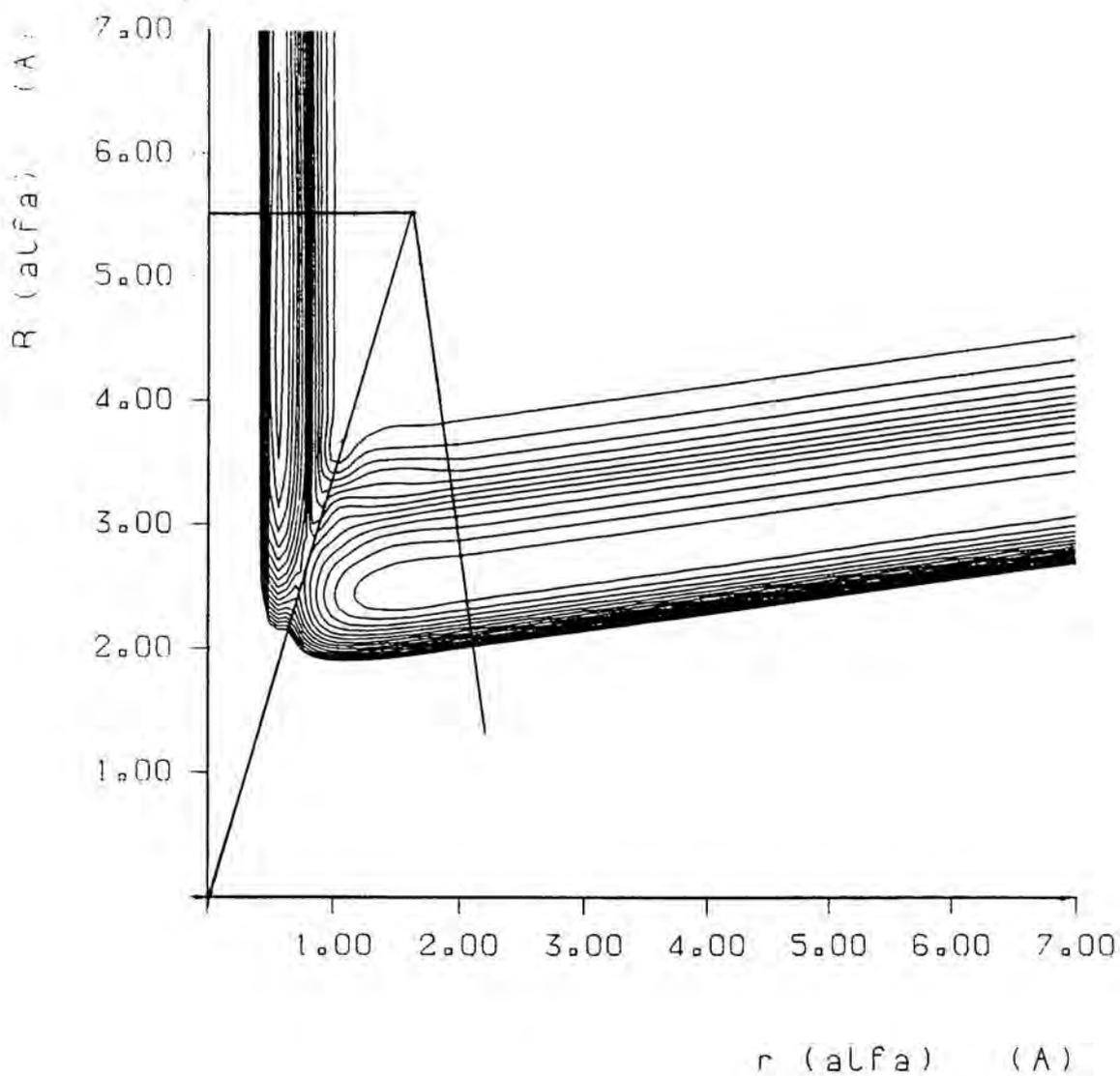


Figura 18 : Representación en coordenadas ponderadas de la superficie  $C + FH \text{ 'A'}$ , con indicación de las zonas polar y cartesiana.

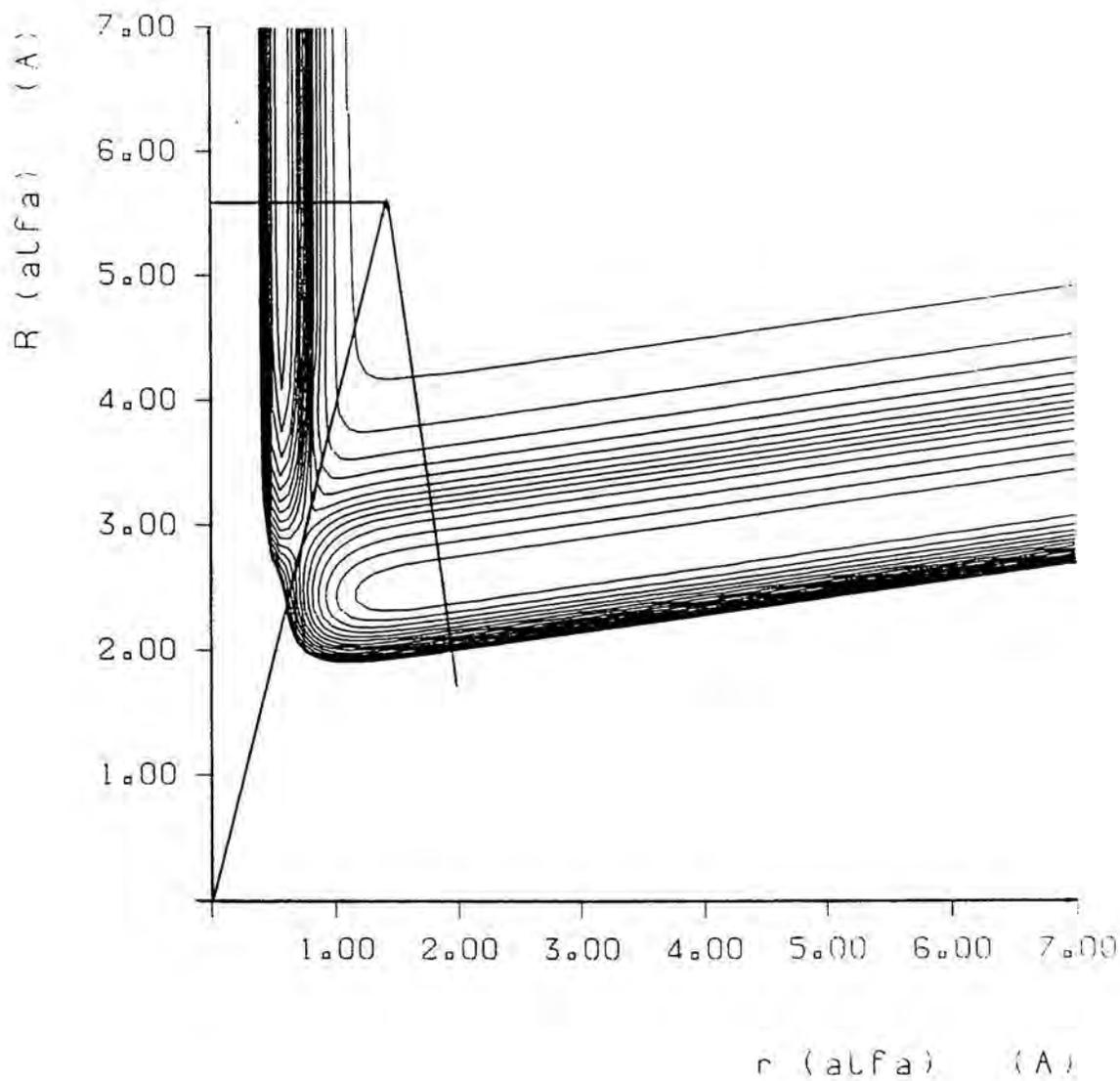


Figura 19 : Representación en coordenadas ponderadas de la superficie C + FH A', con indicación de zonas polar y cartesiana.

## -- Parámetros de integración

El intervalo en la coordenada  $u$  para cada sector estará comprendido en un rango que va desde 0.01 hasta 1.0 (en unidades escaladas), y se determina según el procedimiento antes indicado (ya incorporado en el programa RXN1D), considerando un valor de 0.1 (parámetro CUPMAX) como el máximo admisible para los elementos no diagonales de la matriz de transformación. Para el otro parámetro que regula la predicción del paso de integración (BSTEP, relacionado con la variación del potencial entre sectores), se ha empleado un valor de 0.0001. Por último, el final del proceso de integración en la zona cartesiana se alcanza para un valor de 15.0 en la coordenada  $u$ .

Con esta elección de parámetros, el número de sectores en que queda dividido el espacio de configuraciones para cada superficie es el siguiente (teniendo en cuenta que no se trata de valores fijos, pues varían ligeramente con la energía) :

- Superficie ${}^3A''$	Canal $\alpha$ :	184 sectores	(154 + 30)
	Canal $\gamma$ :	84 "	( 68 + 16)
- Superficie ${}^3A'$	Canal $\alpha$ :	159 "	(142 + 17)
	Canal $\gamma$ :	89 "	( 75 + 14)
- Superficie ${}^3\Pi$	Canal $\alpha$ :	156 "	(140 + 16)
	Canal $\gamma$ :	87 "	( 70 + 17)
- Superficie ${}^3F$	Canal $\alpha$ :	176 "	(151 + 25)
	Canal $\gamma$ :	80 "	( 63 + 17)

-- Rango de energías estudiado.

La elección del rango de energías en el que se efectuará el estudio viene condicionada por diversos factores entre los que pueden citarse como principales la altura de la barrera de potencial de cada superficie y la energía de disociación triatómica (situación ésta en la cual el método utilizado no es aplicable). De las cuatro superficies que se estudian, el valor más pequeño de la barrera de potencial es de 2.30 eV, correspondiente a la superficie "A". No obstante, es evidente que debe ampliarse el estudio a energías inferiores para poder observar la influencia del efecto túnel en la reactividad del sistema. En nuestro caso, se han efectuado cálculos para energías totales a partir de 1.8 eV (referidas al mínimo asintótico de reactivos), valor para el que se observa una probabilidad de reacción nula en todos los casos.

En cuanto al límite superior, la diferencia de energías entre el mínimo asintótico correspondiente a los reactivos y la zona de disociación triatómica es igual al valor de la energía de disociación de la molécula FH (4.58 eV para los resultados 6-31G / MP3). Por tanto, la energía máxima que podría admitir el sistema, referida al mínimo de reactivos sería igual a dicho valor. Sin embargo, no es factible alcanzar un tal valor de energía en el cálculo por varias razones. En primer lugar, el hecho de que la resolución cuántica del problema dinámico implica el abandono del concepto de trayectoria, y su sustitución por uno probabilístico, hace arriesgada su aplicación a unas energías para las cuales el sistema tiene probabilidades apreciables de encontrarse en una zona de gran extensión (es decir, prácticamente disociado). Las dificultades se deben,

principalmente, a las posibles imprecisiones en la conservación del flujo de probabilidad (falta de unitariedad en la matriz  $S$  resultante), las cuales sólo podrían resolverse aumentando extraordinariamente al tamaño de la base, cosa bastante difícil debido al enorme número de canales que estarían abiertos localmente.

Por otro lado, el intento de obtener el comportamiento dinámico del sistema a unas energías tan cercanas al límite es probablemente poco realista, ya que la misma descripción del sistema dada por su superficie de potencial puede ser bastante imprecisa. Por ejemplo, en el caso que nos ocupa, las energías de disociación calculadas de las moléculas diatómicas no coinciden con las experimentales, por lo cual cabe esperar que la descripción del sistema en esas zonas no sea la más adecuada. Evidentemente, este problema se reduciría en gran medida con una mejora en la calidad del cálculo (bases más extensas, interacción de configuraciones, etc.) pero a expensas de un aumento enorme del tiempo de cálculo.

Concretamente, para el sistema  $C + FH$  se han realizado cálculos para energías totales hasta un valor de 3.7 eV, comprobando periódicamente la calidad de los resultados en cuanto a la completitud de la base.

El incremento de energías que se ha escogido entre dos cálculos sucesivos es de 0.02 eV. La magnitud de este incremento es suficientemente pequeña como para poder observar eventualmente la existencia de resonancias u oscilaciones en la variación de la probabilidad de reacción con la energía, aunque de aparecer este tipo de comportamientos, debería efectuarse un barrido más fino de la zona para determinar con detalle la forma o estructura especial encontrada.

## -- Dimensiones de la base

De acuerdo con lo dicho, la dimensión mínima de la base empleada varía con la energía total del sistema, al aumentar el número de canales abiertos. Para el sistema C-F-H, el número máximo de éstos corresponde al canal asintótico de productos (CF) para la máxima energía de 3.7 eV, siendo igual a 22 . Siguiendo los criterios expuestos, las dimensiones que se han utilizado en los diferentes rangos de energías son :

E :	1.8	---->	2.0 eV	NVIB = 30	NP = 25
E :	2.0	---->	2.5 eV	NVIB = 35	NP = 30
E :	2.5	---->	3.0 eV	NVIB = 40	NP = 35
E :	3.0	---->	3.7 eV	NVIB = 40	NP = 35

donde NVIB representa el número de funciones que forman la base primitiva y NP el número de canales efectivos que se emplean para la propagación. Estos valores se han empleado para todas las superficies estudiadas, ya que los estados asintóticos de todas ellas son idénticos, comprobando en cualquier caso que el número de canales abiertos localmente no supera en ningún momento el valor NP . Además de esto se han realizado otras comprobaciones sobre la completitud de la base repitiendo los cálculos en los puntos frontera con las diferentes bases y comparando los resultados obtenidos reconstruyendo la base o utilizando las ya construidas para otras energías. En ningún caso las diferencias observadas superan el 2% en los resultados de probabilidades.

-- Energías vibracionales asintóticas

La energía de los niveles vibracionales de las moléculas diatómicas, que constituyen los canales posibles de colisión, se determina, como ya se vio, por diagonalización del hamiltoniano diatómico en la base de funciones de oscilador armónico. Los resultados obtenidos, que corresponden evidentemente a la descripción 6-31G / MP3 de las curvas de potencial, aparecen en la tabla siguiente. La representación gráfica de estos niveles puede observarse en las figuras 1 y 2 de la sección 4.1.1 sobre las curvas de potencial respectivas. Se comprueba la reducida separación entre niveles contiguos para la molécula producto en contraposición a la de reactivo.

T A B L A 10  
=====

-- Energía de los niveles vibracionales (en eV).(6-31G/MP3)

<u>v</u>	<u>E<sub>v</sub> (FH)</u>	<u>E<sub>v</sub> (CF)</u>
0	0.24058	0.07994
1	0.68327	0.21945
2	1.12379	0.35510
3	1.57002	0.48932
4	2.01928	0.62355
5	2.46598	0.75855
6	2.90263	0.89448
7	3.31806	1.03138
8	3.69317	1.16914
9	4.00139	1.30751
10	4.26987	1.44630
11	--	1.58532
12	--	1.72428
13	--	1.86290
14	--	2.00097
15	--	2.13815
16	--	2.27416
17	--	2.40874
18	--	2.54213
19	--	2.67575
20	--	2.81270

### 5.1.3.- Resultados para la superficie $^3A''$ .

Según lo especificado en el apartado anterior, se han calculado las probabilidades de reacción para el sistema C + FH en la superficie  $^3A''$ , en un rango de energías comprendido entre 1.8 y 3.7 eV. La figura 20 representa la variación de las probabilidades totales de reacción para los estados vibracionales iniciales 0, 1 y 2 de la molécula FH, en función de la energía traslacional relativa (obtenida ésta por diferencia entre la energía total y la energía vibracional del nivel respectivo). En ningún caso se aprecia la existencia de discontinuidades o saltos que pudieran provenir de fenómenos de resonancia, si bien el comportamiento de las curvas correspondientes a los distintos estados iniciales muestra claras diferencias. Así, se observa la relativa ineficiencia de la energía traslacional relativa para producir la reacción a partir de la molécula FH en sus dos primeros estados  $v_0 = 0$  y  $v_0 = 1$ , principalmente en el primero de ellos, ya que la probabilidad total de reacción no supera el 50% y el 85% respectivamente, en el intervalo de energías estudiado y, además, sólo se hace apreciable a energías bastante superiores a los umbrales clásicos (indicados en la figura por flechas), si bien la influencia del efecto túnel es importante. Por el contrario, para el nivel  $v_0 = 2$  (y más aún para los superiores, no representados aquí), sí se llega a una probabilidad del 100%, presentando además sus curvas un crecimiento mucho más rápido al aumentar la energía traslacional. Este tipo de comportamiento indica que la energía vibracional juega un papel importante en la reactividad según esta superficie, aunque se

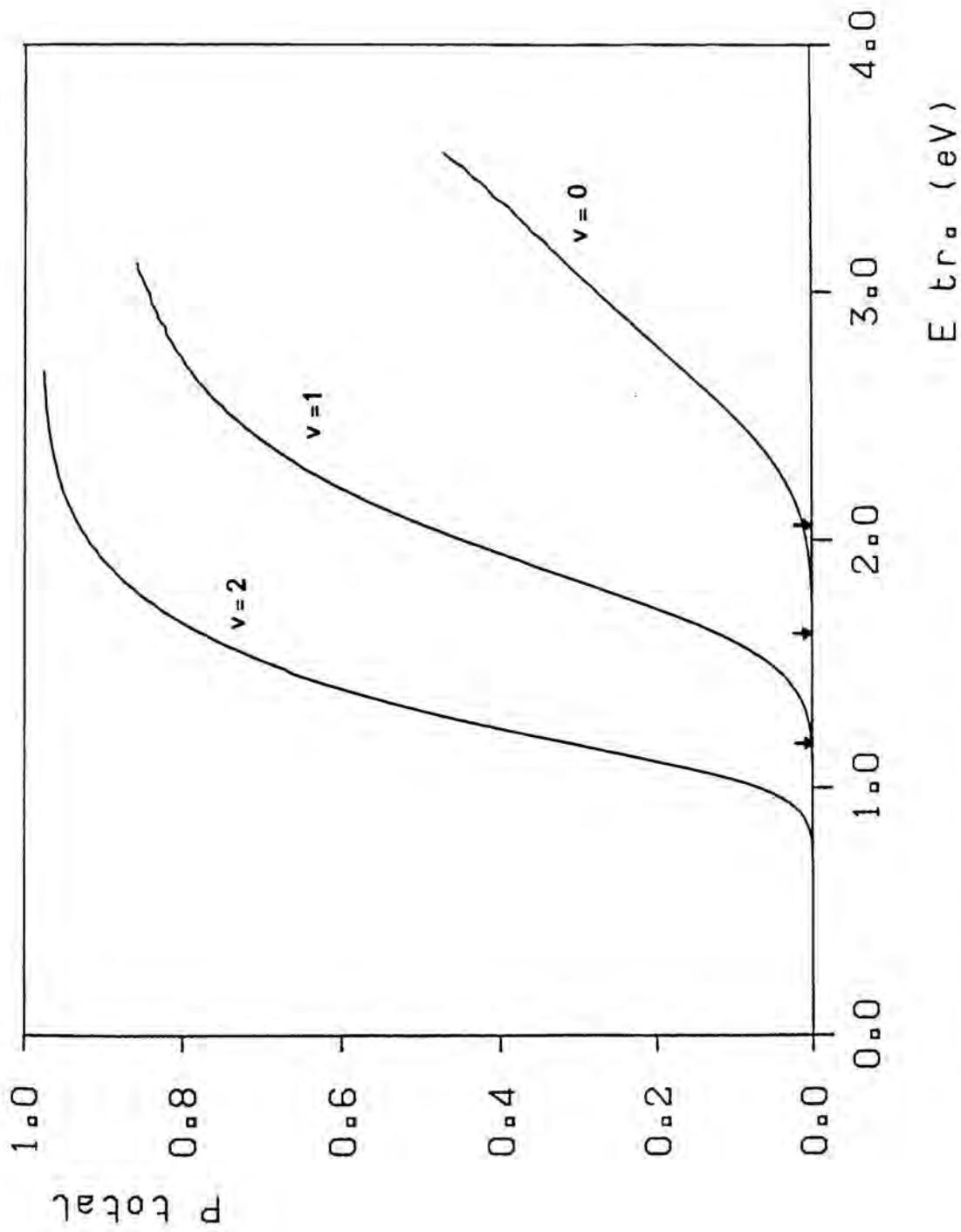


Figura 20 : Probabilidades totales de reacción cuánticas en función de la energía traslacional para la superficie "A". Las flechas indican los umbrales clásicos para los tres niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ .

aprecia también la posibilidad de una cierta interconversión de la energía, ya que la probabilidad de reacción alcanza la unidad para niveles iniciales cuya energía vibracional es inferior a la barrera clásica de reacción.

En las figuras 21 y 22 se han representado las probabilidades de reacción estado a estado en función de la energía traslacional para los niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ , y en cada caso con los niveles finales  $v_f = 0, 1, 2, 3$ . Se observa un comportamiento ondulatorio típico de las citadas curvas /101/, pero con unas características de continuidad muy acusadas, que no permiten sospechar la existencia de resonancias, únicamente cabe señalar las moderadas irregularidades que aparecen hacia el final de las curvas, es decir, para energías elevadas, lo cual puede ser debido a las dificultades e imprecisiones inherentes al método en las zonas próximas a la meseta de disociación triatómica.

En las figuras 23 y 24 se han representado las distribuciones finales de niveles vibracionales para cada uno de los tres estados de vibración inicial de la molécula FH que se han estudiado. En cada caso se muestra el resultado de las probabilidades de reacción (estado a estado), a dos energías; la primera en la zona del umbral clásico de reacción (energía total muy próxima a la altura de barrera) y la segunda superior a éste. Como característica principal cabe destacar la tendencia a poblar los niveles vibracionales inferiores de la molécula CF, tendencia que se mantiene al aumentar la energía, si bien para el nivel inicial  $v_0 = 2$  de FH, el máximo de probabilidad se desplaza ligeramente, no siendo el nivel fundamental de salida el más poblado. Se observa también que las distribuciones cerca del umbral muestran un comportamiento

uniformemente decreciente, mientras que para energías superiores aparecen nodos, sobre todo cuando el nivel de partida es excitado. Este comportamiento es característico de las probabilidades de reacción cuánticas para bastantes sistemas /102-103/, y puede explicarse cualitativamente según modelos relacionados con el efecto Franck-Condon /104-106/. Generalmente se observa que el número de nodos es igual a  $v + 1$ , donde  $v$  es el nivel vibracional inicial, aunque no siempre las distribuciones son tan amplias como para poder comprobarlo fácilmente.

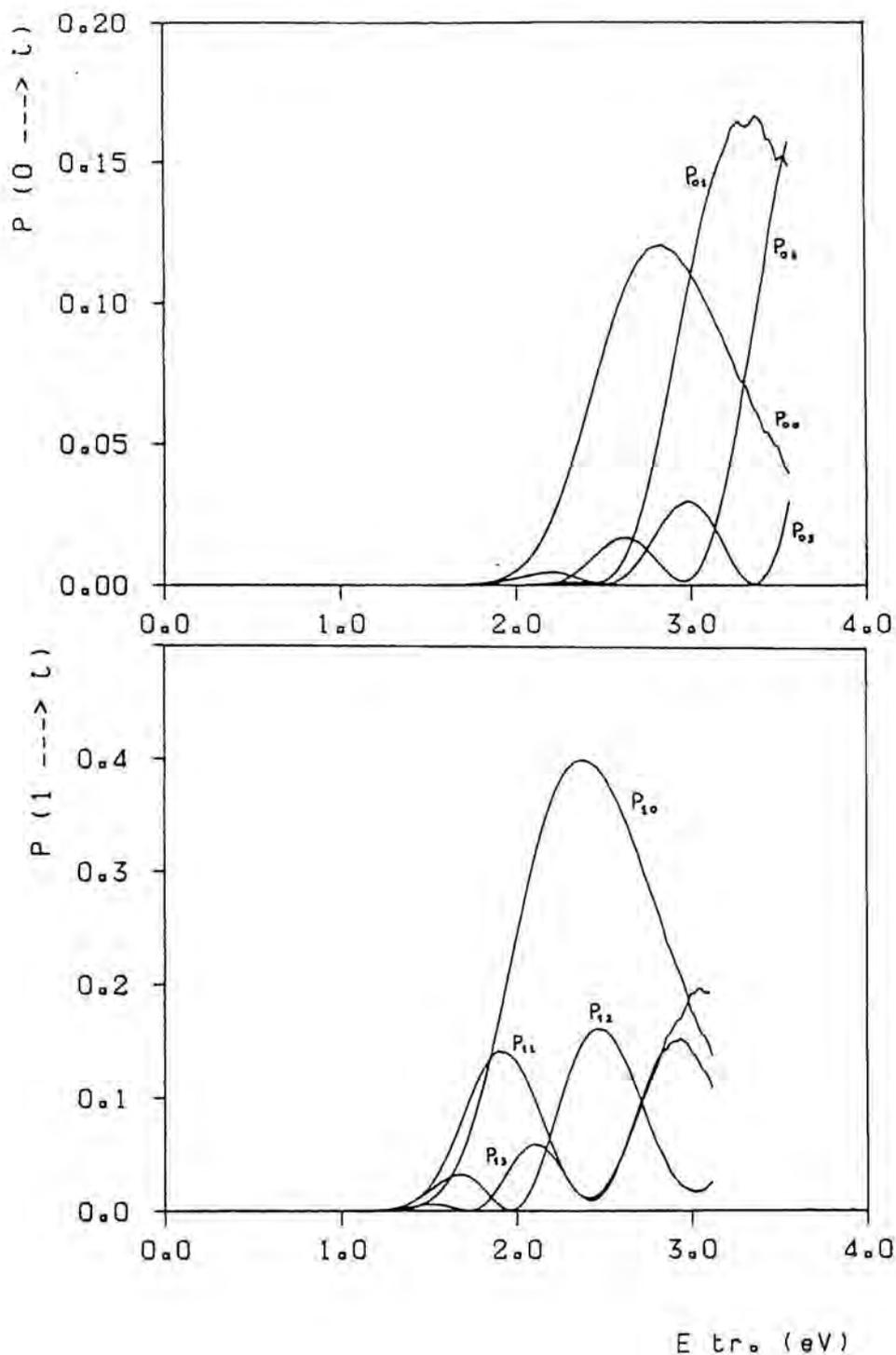


Figura 21 : Probabilidades cuánticas estado a estado para la superficie  $^3A''$ . a)  $v_0 = 0$  ; b)  $v_0 = 1$  .

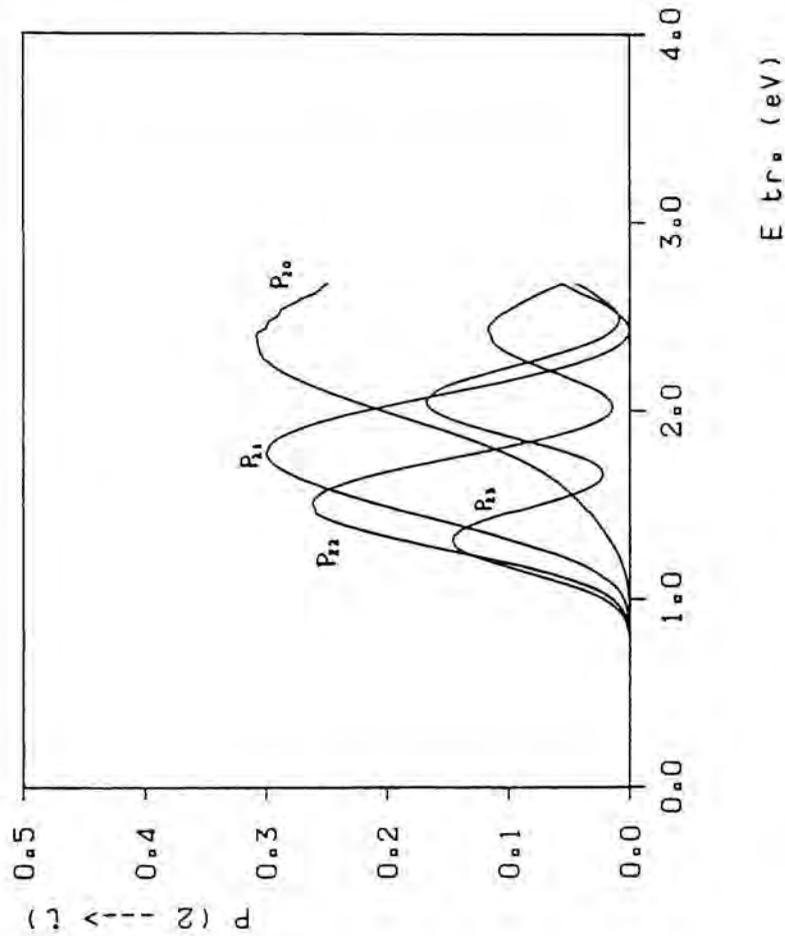


Figura 22 : Probabilidades estado a estado para  $v = 2$

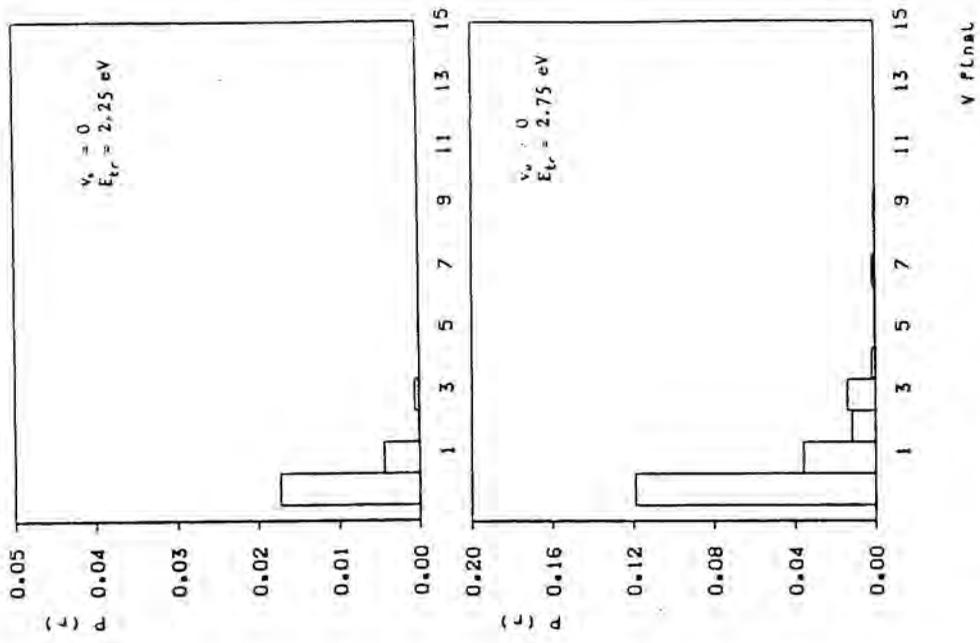


Figura 23 : Distribuciones vibracionales finales para  $v = 0$ . Resultados cuánticos.

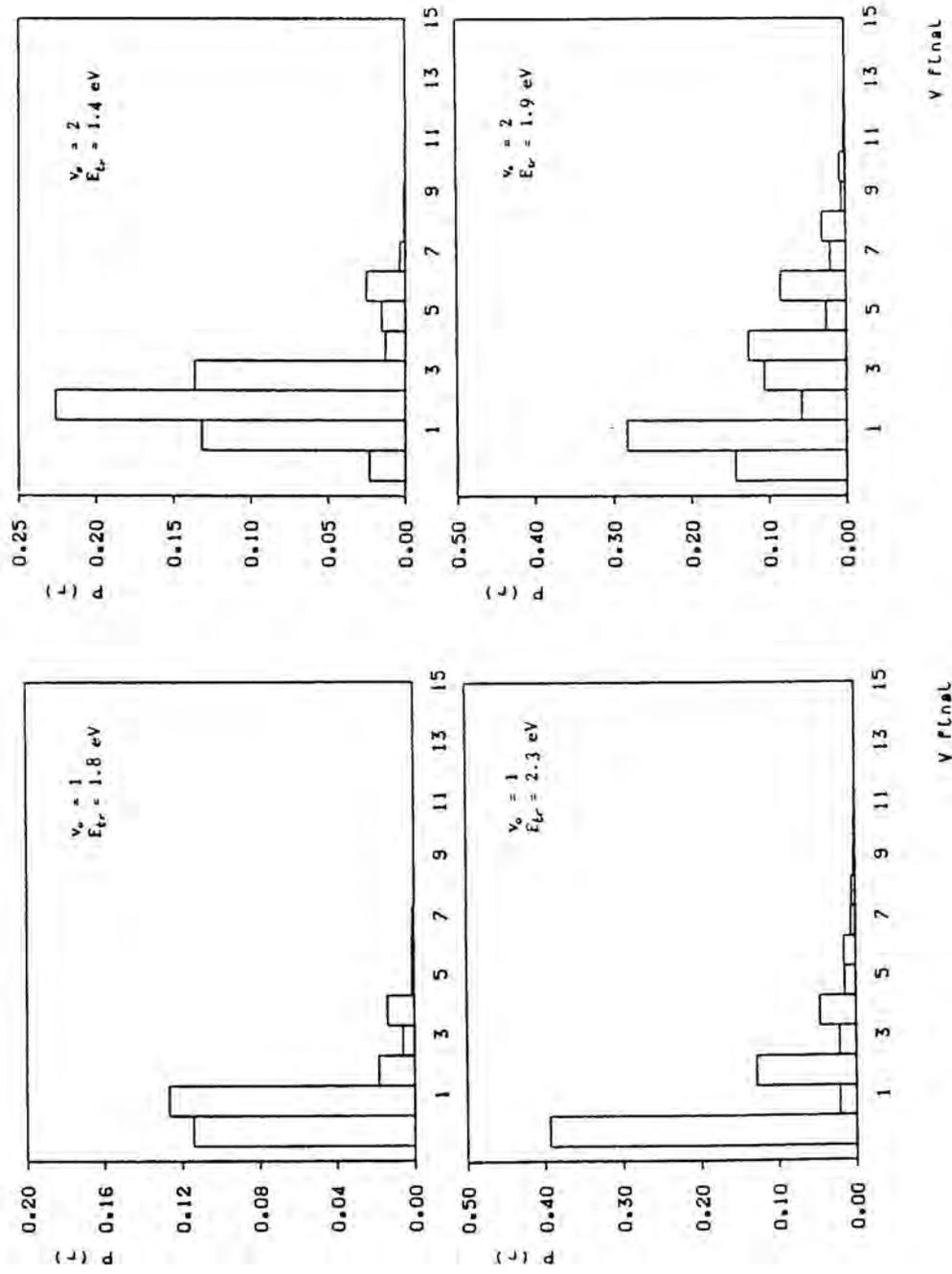


Figura 24 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie "A" y  $v_c = 1, 2$  Resultados procedentes del cálculo cuántico.

#### 5.1.4.- Resultados para la superficie $^3A'$ .

De manera análoga al caso anterior se han realizado los cálculos para la superficie  $^3A'$  dentro del mismo rango de energías totales (1.8 - 3.7 eV). En la figura 25 se ha representado la variación de la probabilidad total de reacción con la energía traslacional, para cada uno de los estados vibracionales iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ . Podemos observar nuevamente la no existencia de discontinuidades o resonancias, salvo las pequeñas oscilaciones a altas energías cuyo probable origen ya ha sido comentado. Sin embargo, el comportamiento general es claramente diferente del observado para la superficie  $^3A''$ . La primera característica que se aprecia es la gran semejanza en las curvas correspondientes a los distintos niveles iniciales, pues todas ellas muestran un crecimiento rápido en función de la energía, hasta llegar a probabilidades cercanas a la unidad. En los tres casos, además, las probabilidades correspondientes a la zona umbral son apreciables, siendo menos evidente que en la superficie  $^3A''$  la influencia del efecto túnel. Todo esto parece indicar que, cuando la reacción tiene lugar según esta superficie, el efecto de la energía vibracional de la molécula FH reaccionante no juega un papel tan importante en la reactividad ya que, una vez alcanzada la energía umbral, el aumento de la probabilidad de reacción con la energía traslacional es prácticamente independiente del nivel vibracional inicial. (incluso puede observarse que en el caso  $v_0 = 2$ , la probabilidad de reacción para una energía igual al umbral clásico es menor que en  $v_0 = 1$  o  $v_0 = 0$  para las mismas condiciones, comportamiento inverso al observado en la superficie  $^3A''$ ).

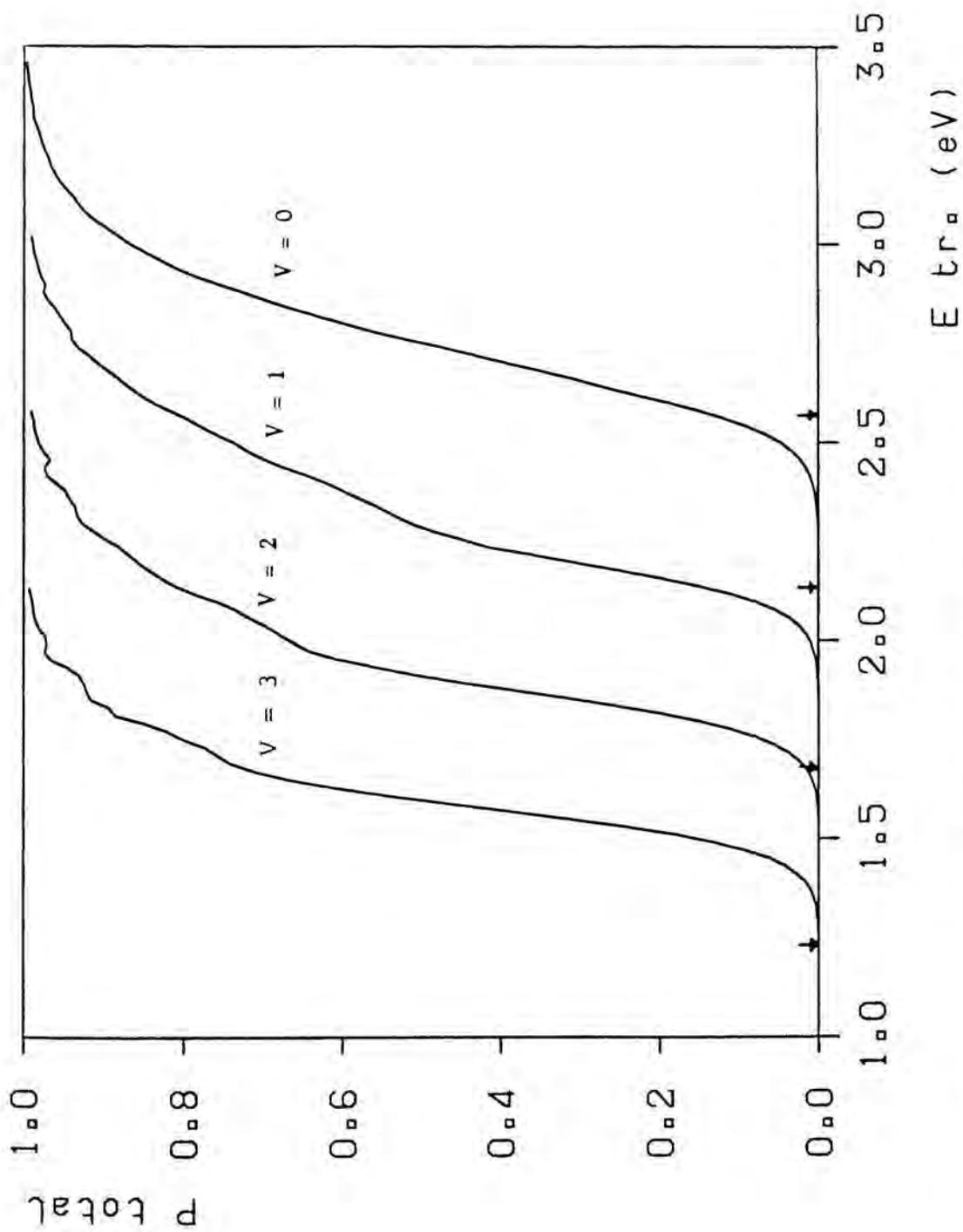


Figura 25 : Probabilidades totales de reacción cuánticas en función de la energía traslacional para la superficie A'. Las flechas indican los umbrales clásicos para los niveles iniciales  $v = 0, 1, 2, 3$ .

En cuanto a las probabilidades estado a estado, en las figuras 26, 27 y 28 se ha representado la variación de  $P(i \rightarrow j)$  con la energía traslacional para los niveles iniciales 0,1,2 y, en cada caso los niveles finales (j) más poblados. No se aprecian resonancias en ningún caso, mostrando las curvas una forma bastante continua, si bien las ondulaciones que se observaban para la superficie anterior ( ${}^3A''$ ) aparecen aquí de un modo más irregular, sobre todo para los niveles iniciales excitados. También se observan las oscilaciones a elevadas energías, probablemente no significativas.

Las distribuciones de niveles vibracionales de producto para esta superficie se han representado en las figuras 29 y 30, nuevamente para energías cercanas al umbral clásico, por un lado, y superiores a éste. El comportamiento que se observa es claramente diferente del comentado en la superficie  ${}^3A''$ . En este caso, la probabilidad de que la molécula CF aparezca en sus niveles vibracionales inferiores es prácticamente nula, correspondiendo el máximo de probabilidad a los niveles excitados. La forma de la distribución a energías cercanas al umbral clásico es de tipo gaussiano, centrada en los niveles 7, 9 y 11 para cada uno de los niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$  respectivamente. Para energías mayores, la forma de la distribución no cambia demasiado. Pueden destacarse como detalles de interés, sin embargo, que a energías elevadas existen probabilidades pequeñas pero no despreciables de que las moléculas de producto aparezcan en niveles vibracionales altamente excitados y, por otra parte, que el nivel final más poblado para un estado inicial  $v_0 = 0$  se desplaza hacia valores inferiores de  $v$ , mientras que para  $v_0 = 1, 2$  se mantiene la distribución prácticamente centrada en el mismo lugar.

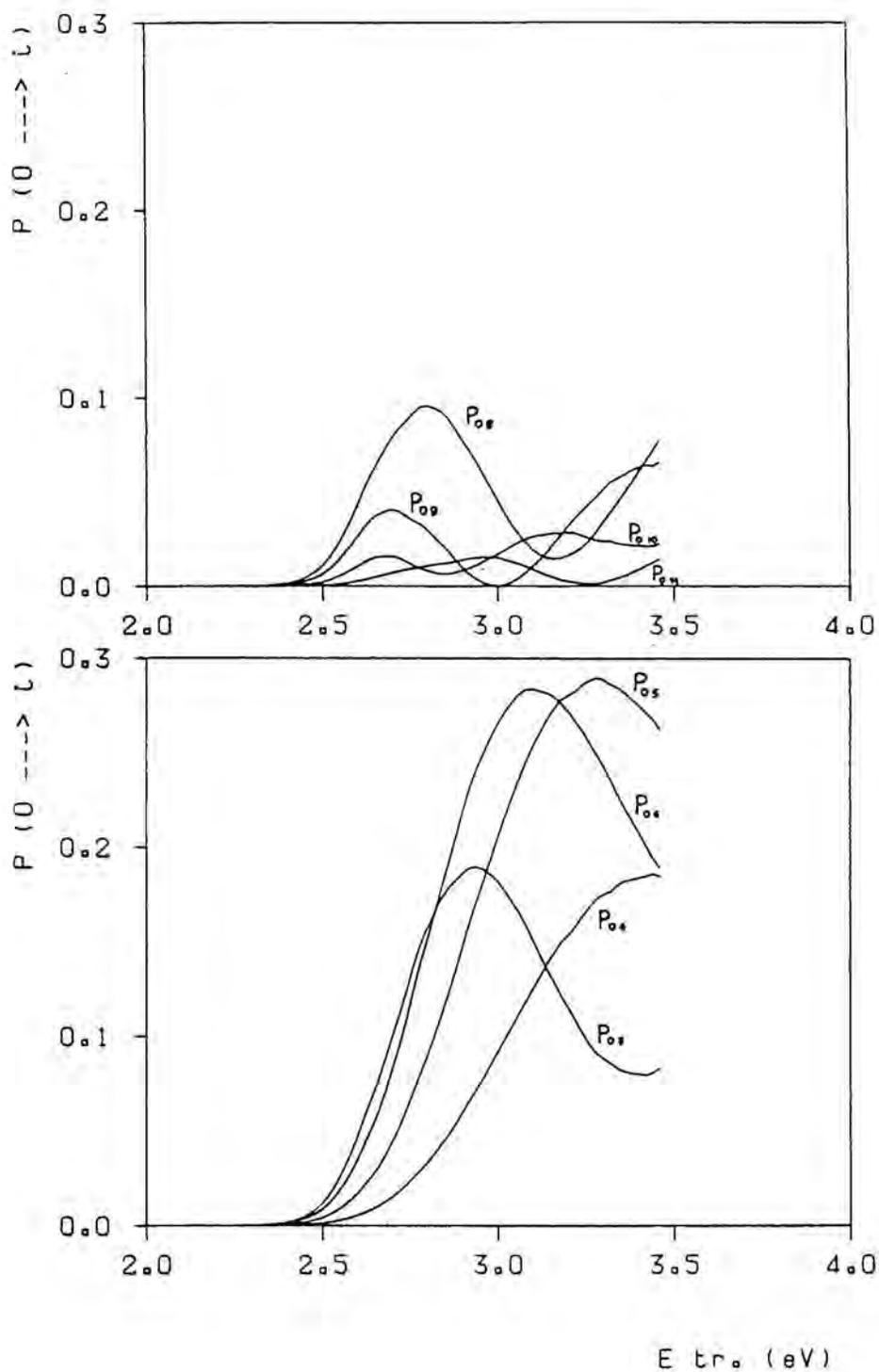


Figura 26 : Probabilidades de reacción estado a estado para la superficie  $^3A'$  y  $v_0 = 0$ , en función de la energía traslacional.

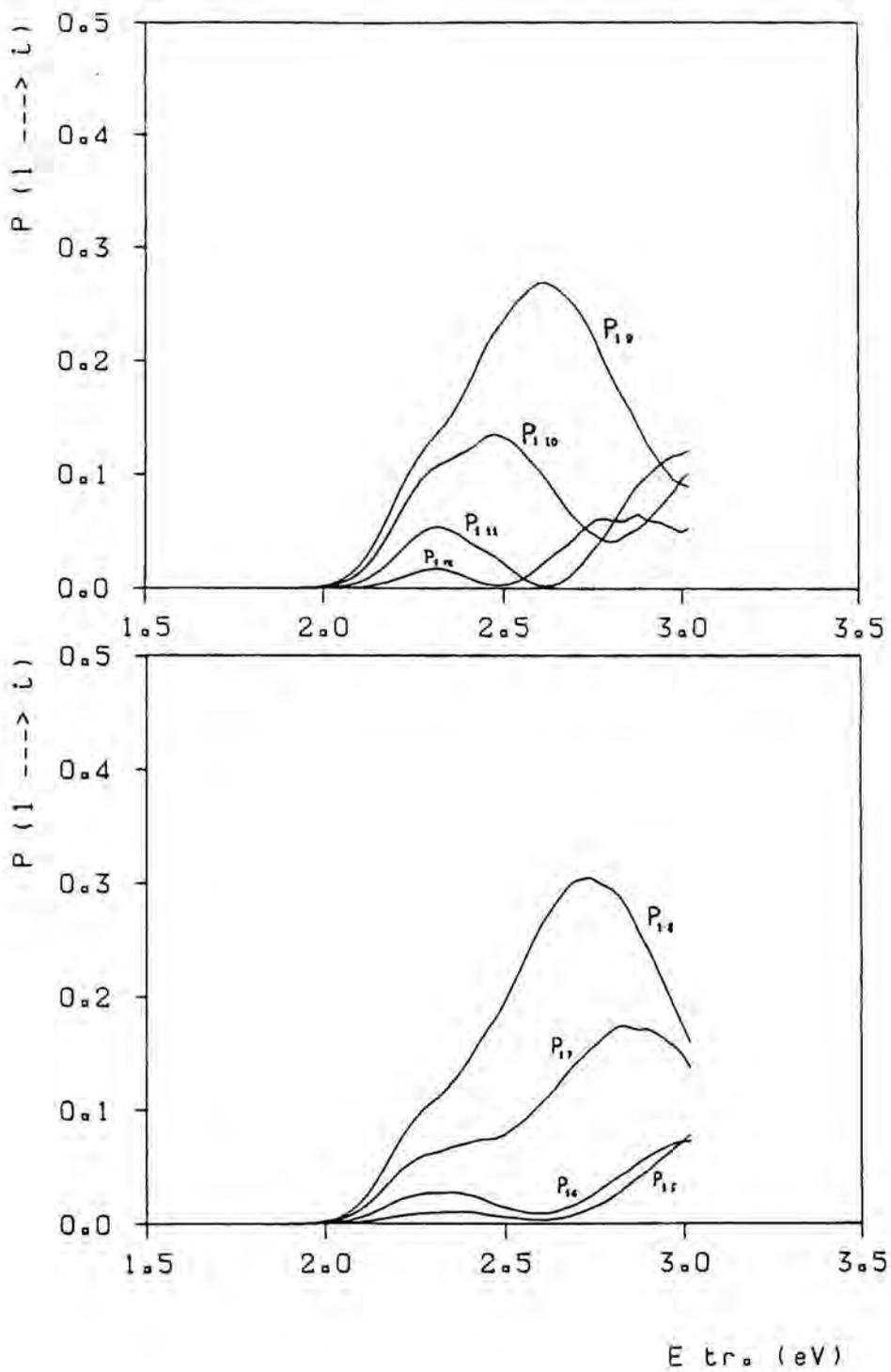


Figura 27 : Probabilidades de reacción estado a estado para la superficie A' y  $v_0 = 1$ , en función de la energía traslacional.

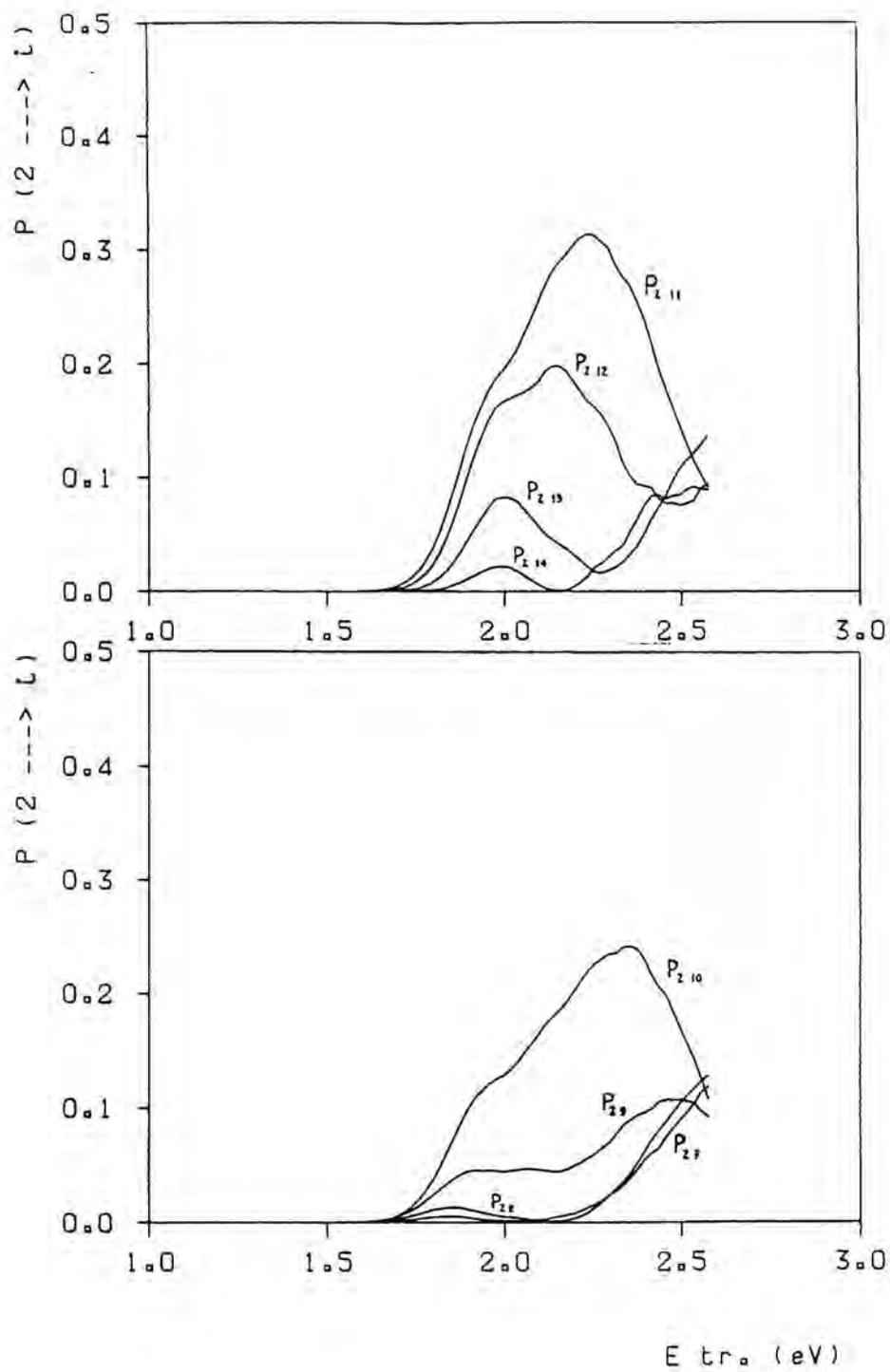


Figura 28 : Probabilidades de reacción estado a estado para la superficie 'A' y  $v_e = 2$ , en función de la energía traslacional.

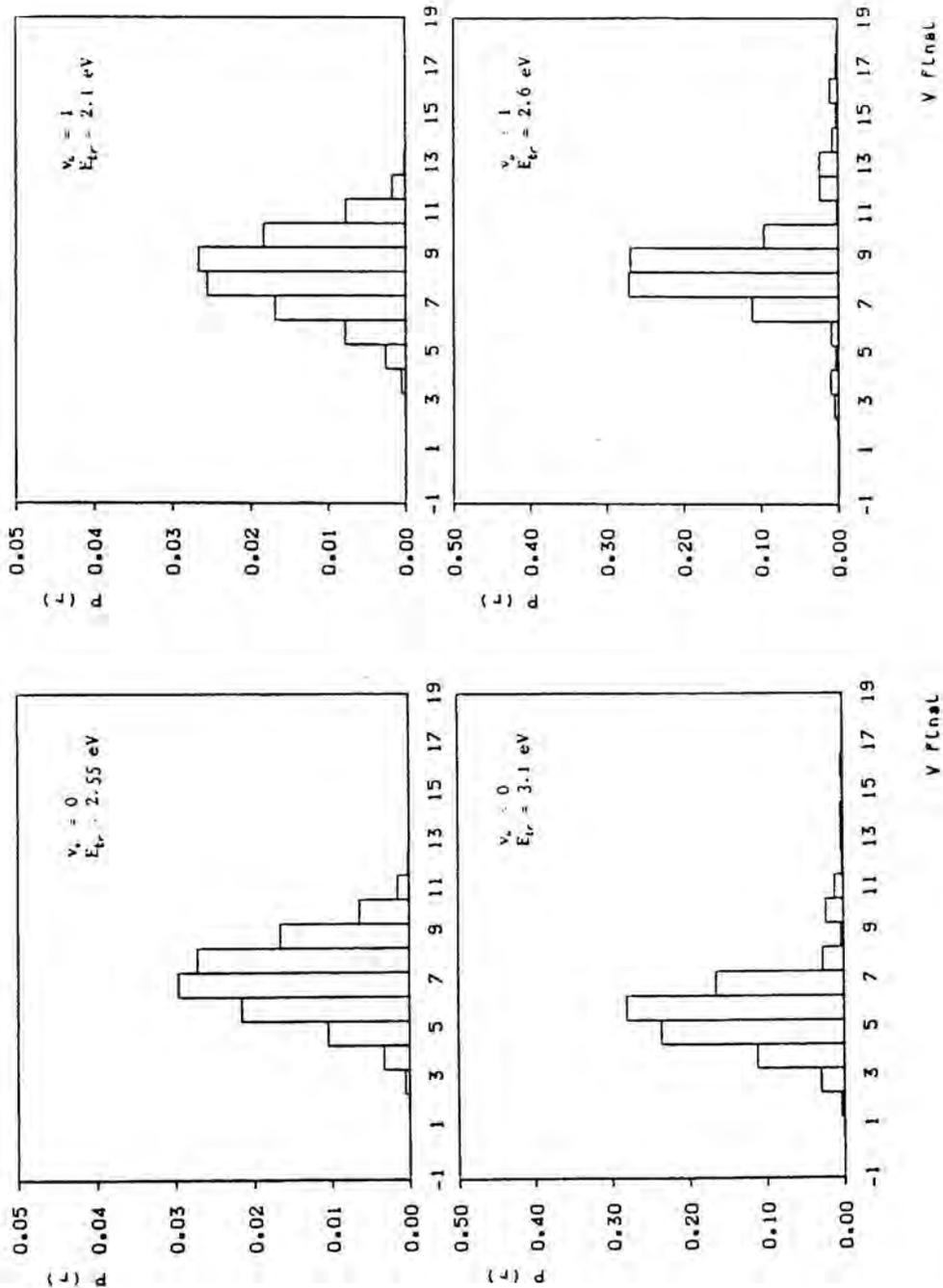


Figura 29 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $^3A'$  y  $v_c = 0, 1$ . Resultados procedentes del cálculo cuántico.

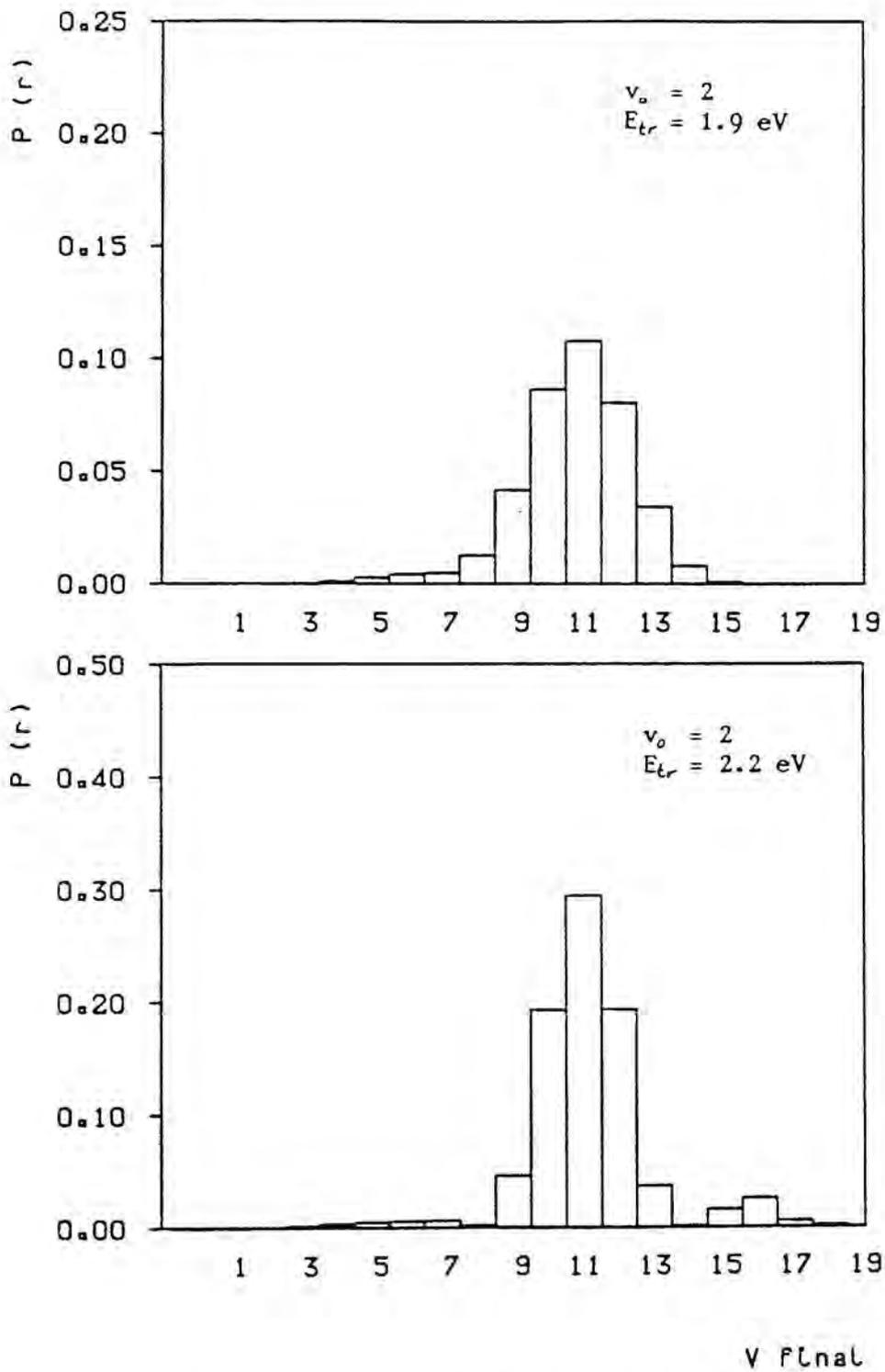


Figura 30 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$  .  
Resultados cuánticos para la superficie  $^3A'$ .

#### 5.1.5.- Resultados para la superficie ${}^3\Pi$ .

En la figura 31 se han representado las probabilidades totales de reacción según la superficie  ${}^3\Pi$  (configuración colineal) para cada uno de los estados iniciales  $v_i = 0,1,2$ , en función de la energía traslacional inicial. Se observa una gran semejanza de estas curvas con las correspondientes a la superficie  ${}^3A'$ . De hecho, ambas gráficas son prácticamente superponibles si se desplazan horizontalmente para compensar la diferencia de energías umbral causada por la distinta altura de barrera de ambas superficies ( $\sim 0.17$  eV). Este hecho era previsible dada la gran semejanza en la forma de ambas superficies las cuales, como ya se indicó, correlacionan entre sí al cambiar la geometría de la supermolécula. (Esta similitud en las curvas también puede apreciarse en las curvas de probabilidad estado a estado, no representadas aquí).

En cuanto a las distribuciones vibracionales, que aparecen en las figuras 32 y 33, son de aplicación los mismos comentarios que se hicieron para los resultados según la superficie  ${}^3A'$ , ya que no se aprecian diferencias sustanciales en las características de población de los niveles finales.

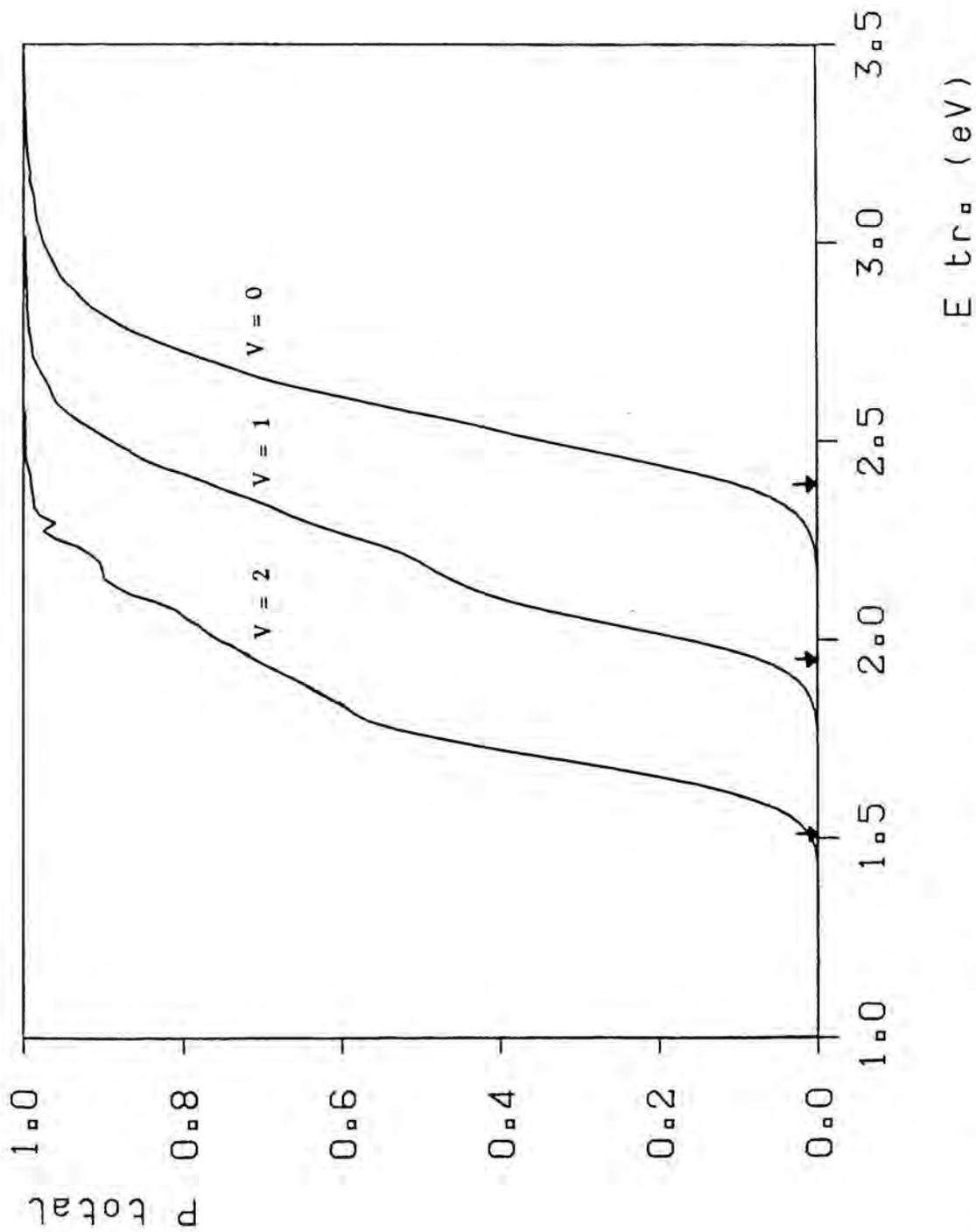


Figura 31 : Probabilidades totales de reacción cuánticas en función de la energía traslacional para la superficie  $\Pi$ . Las flechas indican los umbrales clásicos para los tres niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ .

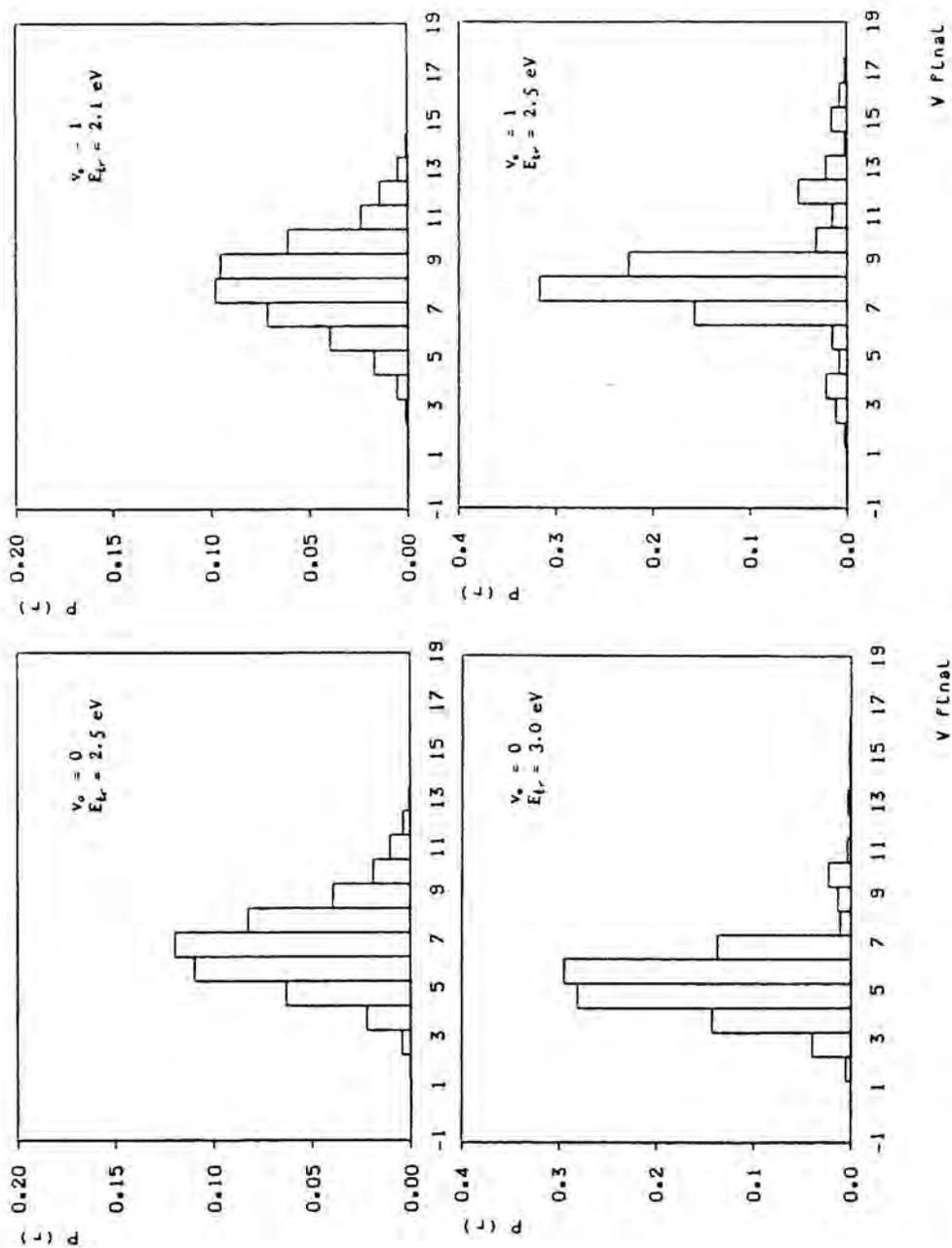


Figura 32 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $\Pi$  y  $v_0 = 0, 1$ . Resultados procedentes del cálculo cuántico.

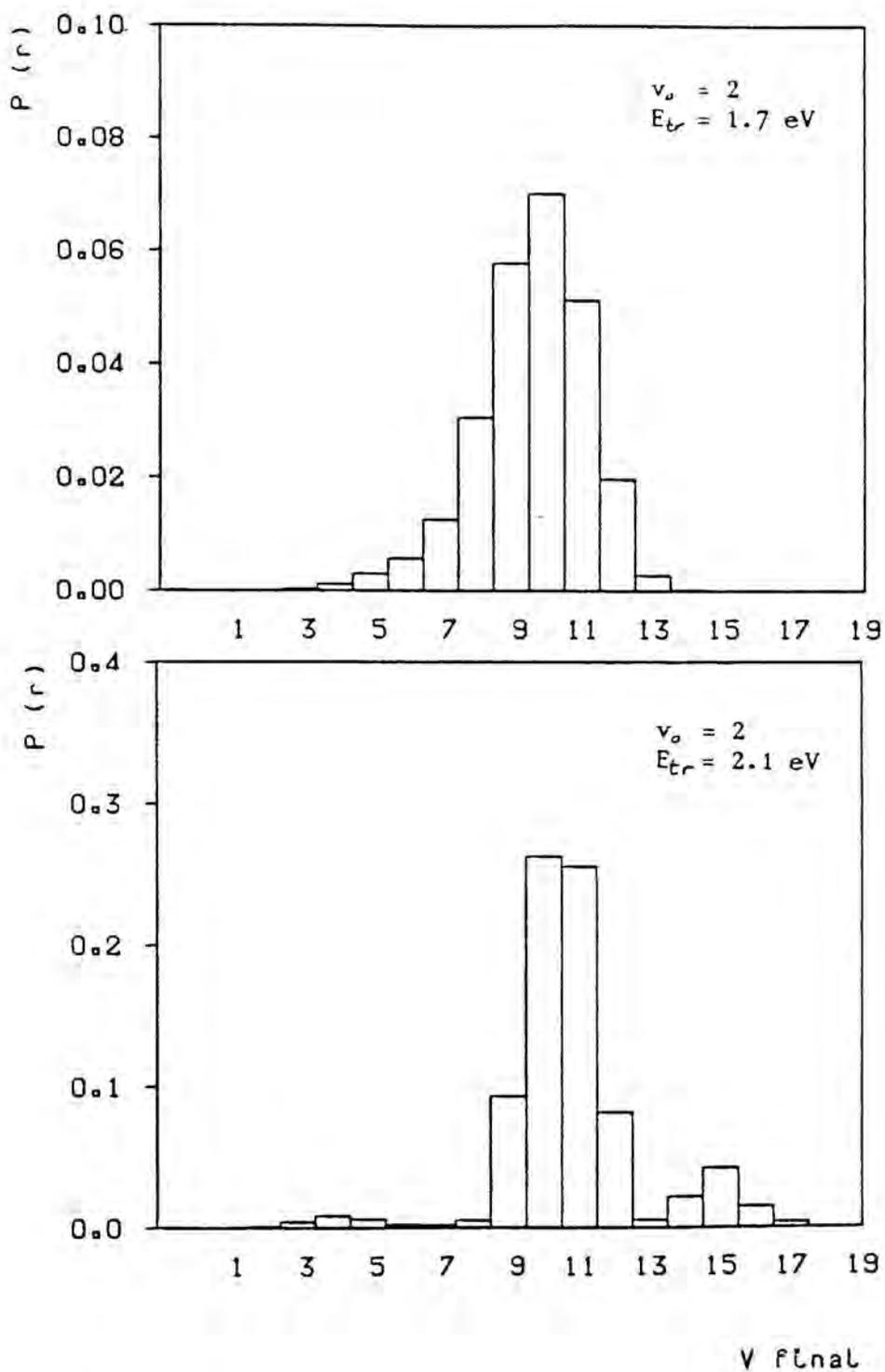


Figura 33 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$  .  
Resultados cuánticos para la superficie  $\Pi$  .

### 5.1.5.- Resultados para la superficie $^3F$ .

Se han realizado también los cálculos de probabilidades de reacción para la superficie triplete fundamental de la configuración cuasi-lineal del sistema C-F-H, obtenida, como ya se indicó, por yuxtaposición de las zonas de mínima energía de las superficies precursoras  $^3\Sigma^+$  y  $^3\Pi$ . La figura 34 muestra la variación de las probabilidades totales de reacción para los estados iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ , con la energía traslacional relativa. En este caso, el comportamiento que se observa es totalmente paralelo al obtenido para la superficie  $^3A''$ , diferenciándose únicamente en los umbrales clásicos de energía (lo cual se traduce en un desplazamiento horizontal de las curvas). También aquí se hace evidente, por tanto, la influencia del nivel vibracional inicial en la reactividad, de manera análoga a lo comentado para la superficie  $^3A''$ .

Las mismas consideraciones pueden aplicarse a los resultados de distribución de niveles vibracionales de productos (figuras 35 y 36), totalmente análogas a las que se obtuvieron para la superficie  $^3A''$ .

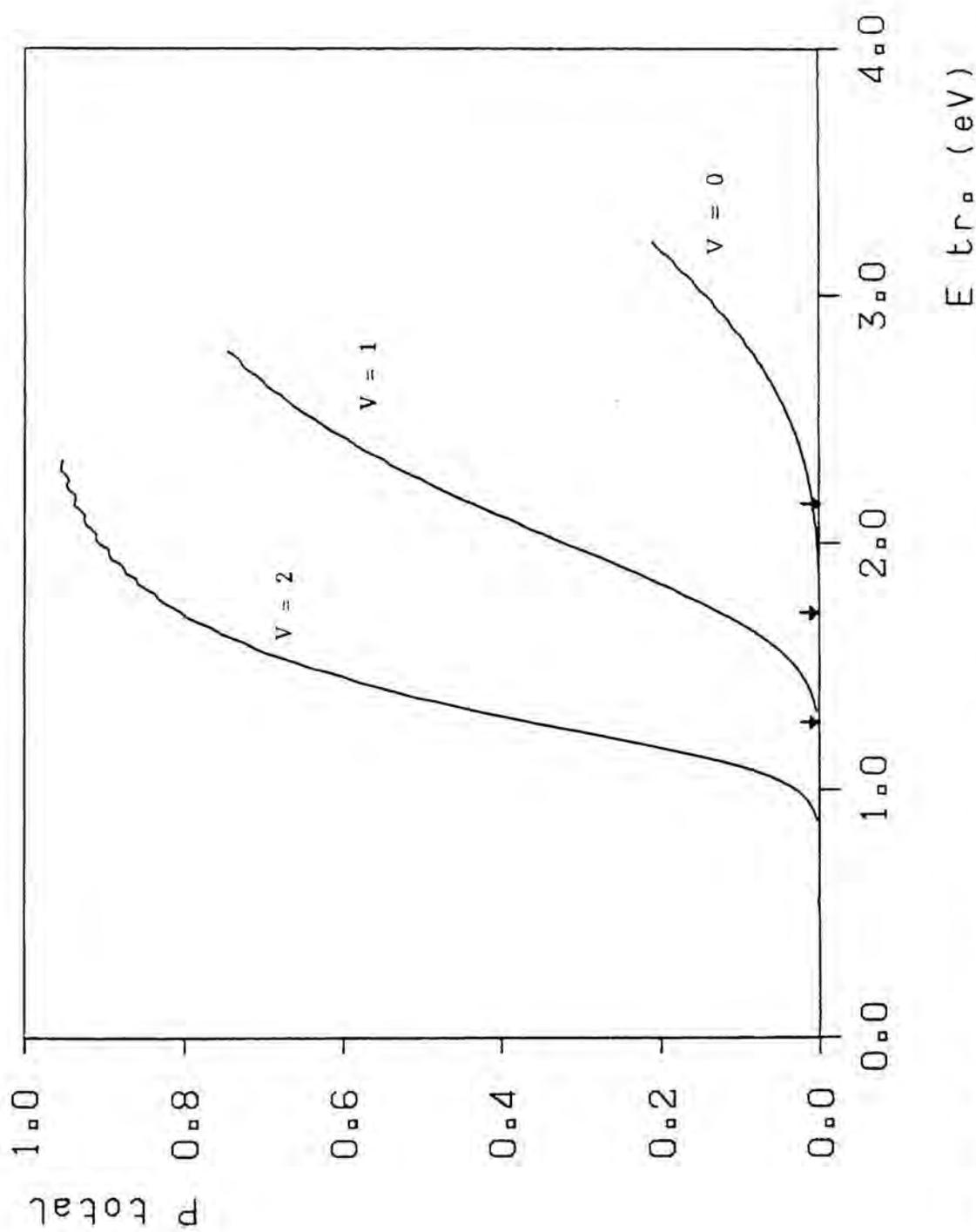


Figura 34 : Probabilidades totales de reacción cuánticas en función de la energía traslacional para la superficie  $F$ . Las flechas indican los umbrales clásicos para los tres niveles iniciales  $V_c = 0, 1, 2$ .

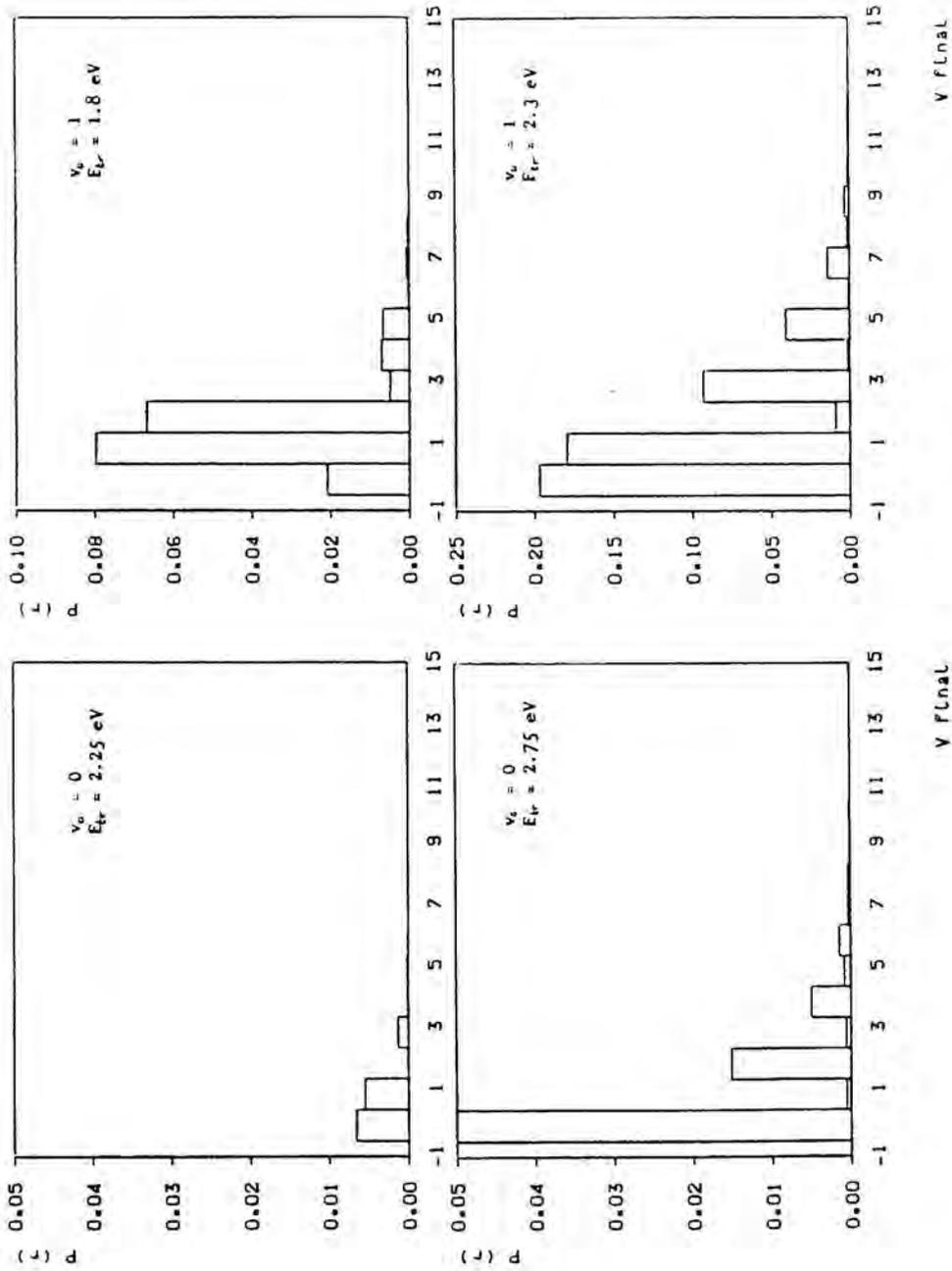


Figura 35 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $^3F$  y  $v_0 = 0, 1$ . Resultados procedentes del cálculo cuántico.

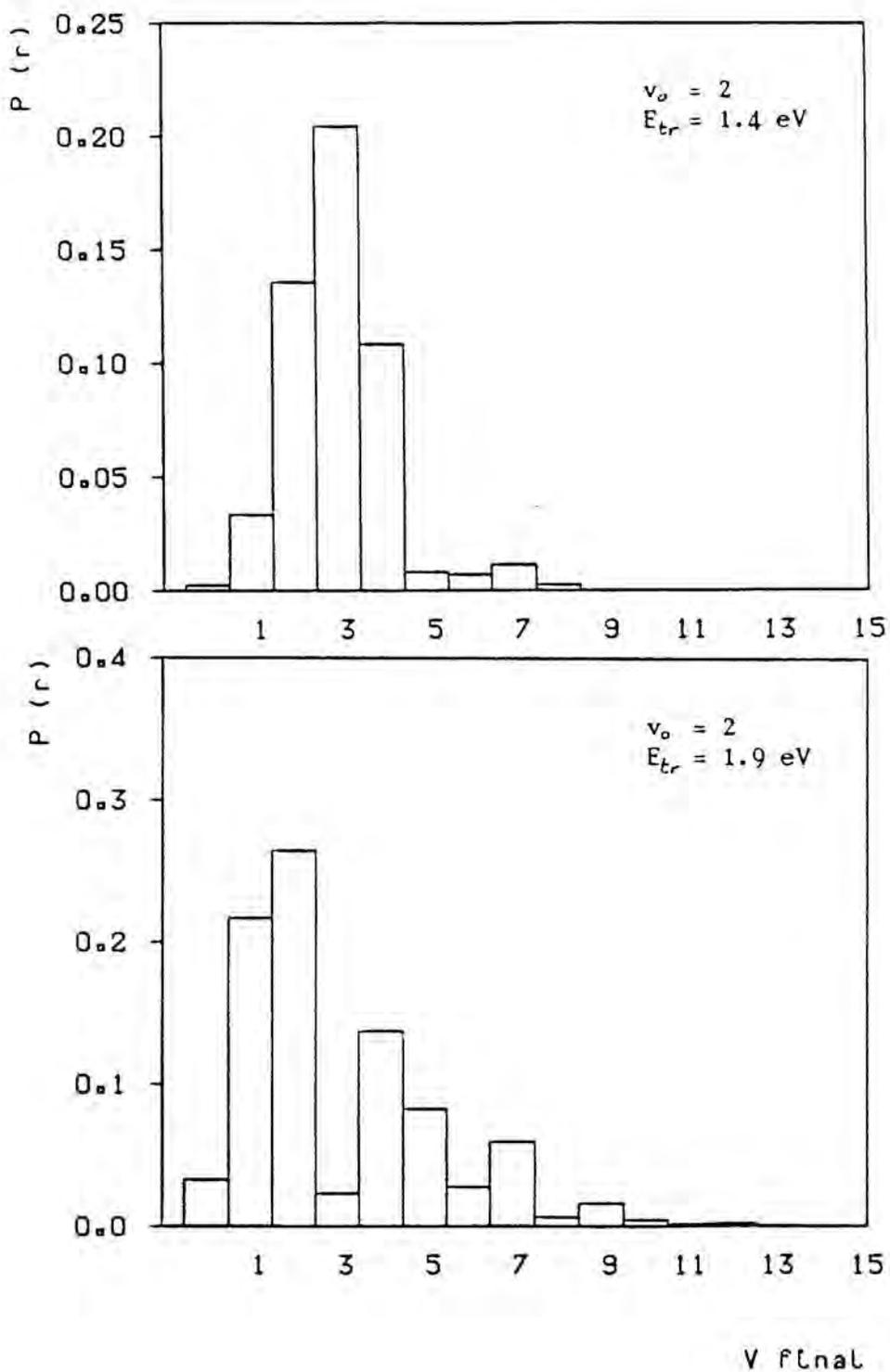


Figura 36 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$  .  
 Resultados cuánticos para la superficie  $^3F$  .

## 5.2.- CALCULOS DE TRAYECTORIAS CLASICAS

Con el fin de comparar los resultados cuánticos para la dinámica de la reacción  $C + FH \rightarrow CF + H$  con los correspondientes según la Mecánica Clásica, se han realizado cálculos de trayectorias para el sistema, sobre las superficies  ${}^3A''$ ,  ${}^3A'$  y  ${}^3\Pi$ , descritas en el capítulo anterior. No se ha considerado la superficie triplete fundamental para la configuración colineal ya que resulta problemática la realización de cálculos de trayectorias sobre ella, debido a la forma en que se ha construido (en la zona de yuxtaposición de las superficies precursoras  ${}^3\Sigma^+$  y  ${}^3\Pi$ , las derivadas del potencial respecto a las coordenadas no muestran un comportamiento suave, lo cual degrada la calidad de los resultados).

Todos los resultados que se presentan a continuación se han obtenido por aplicación del programa TCL1D.

### 5.2.1.- Determinación de parámetros del método y condiciones iniciales.

En cada una de las superficies estudiadas, se ha realizado un cálculo de trayectorias para los estados iniciales definidos por el nivel vibracional inicial de la molécula FH y la energía traslacional relativa. La elección de dichas condiciones iniciales se ha llevado a cabo de manera que facilite la comparación con los resultados cuánticos.

-- Niveles vibracionales iniciales.

Se han estudiado los niveles  $v_0 = 0, 1, 2$  para la molécula de FH. Las energías de dichos niveles se han tomado iguales a las proporcionadas por el programa RXN1D (Tabla 10), obtenidas por diagonalización del hamiltoniano diatómico en la base de osciladores armónicos para la curva de potencial asintótico. La caracterización de estos niveles para el cálculo de trayectorias viene dada por los valores de  $R^+$  y  $R^-$ , (máxima y mínima separación interatómica, respectivamente), y  $TAU/2$  (semiperíodo de vibración clásica, es decir, tiempo que tarda la molécula en pasar de  $R^+$  a  $R^-$ , en su movimiento de vibración). Los dos primeros se han obtenido a partir de la curva de potencial diatómica, construida a partir de los datos "ab initio" por aplicación de un método de interpolación cúbica unidimensional, y el segundo por integración de la ecuación de movimiento para los dos átomos, entre los límites  $R^+$  y  $R^-$ . Los valores correspondientes a los tres primeros niveles vibracionales de la molécula FH (curva 6-31G / MP3) son:

$v_0 = 0$	$R^- = 0.8574 \text{ \AA}$	$R^+ = 1.0533 \text{ \AA}$	$TAU/2 = 0.4451 \cdot 10^{-14} \text{ s}$
$v_0 = 1$	$R^- = 0.8074 \text{ \AA}$	$R^+ = 1.1472 \text{ \AA}$	$TAU/2 = 0.4647 \cdot 10^{-14} \text{ s}$
$v_0 = 2$	$R^- = 0.7759 \text{ \AA}$	$R^+ = 1.2231 \text{ \AA}$	$TAU/2 = 0.4774 \cdot 10^{-14} \text{ s}$

-- Energías traslacionales

Se han realizado cálculos para un rango de energías traslacionales comprendido entre 2.1 y 3.5 eV, aproximadamente correspondiente al cubierto por los cálculos cuánticos, si bien en este caso no tiene sentido considerar energías

totales inferiores al umbral (barrera de potencial). La diferencia de energías entre dos cálculos sucesivos se ha tomado igual a 0.1 eV, a excepción de la zona umbral, en la que se han utilizado incrementos de 0.02 eV.

#### -- Parámetros de integración

El valor del intervalo de integración se ha tomado igual a  $2.0 \cdot 10^{-16}$  s, lo cual supondría del orden de 5000 pasos de integración para una trayectoria cuya duración es del orden de  $10^{-12}$  s. De hecho, el método predictor-corrector empleado en el programa, modifica el paso de integración de acuerdo con las características del potencial y de los resultados de la integración, con lo cual el número total de pasos que se calculan es bastante inferior. De esta manera, sin embargo, se consigue mayor precisión en las zonas importantes de la superficie.

Como distancia inicial de máxima separación entre reactivos (parámetro que determina también el final de la trayectoria), se ha adoptado el valor de 5.0 Å. De hecho, por la construcción de las superficies de potencial, la energía es la misma entre 4.0 y 5.0 Å, pero con esta zona adicional de potencial constante según la coordenada traslacional, en la cual tiene lugar aproximadamente una oscilación completa de la diatómica FH, se consigue una mayor exactitud, tanto inicial, eliminando posibles efectos de contorno, como final, permitiendo una separación clara de los movimientos traslacional y vibracional de productos.

-- Número de trayectorias a calcular

Fijadas las condiciones iniciales  $(v_0, E_{tr})$ , la única variable que determina la trayectoria es la fase vibracional (sección 3.4.2), comprendida en el rango de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , que se corresponde con los valores de  $R^-$  y  $R^+$ , respectivamente. Se ha calculado en cada caso un total de 180 trayectorias, lo cual supone un incremento de fase vibracional de  $2^\circ$  entre trayectorias sucesivas. Se ha comprobado que las probabilidades de reacción obtenidas de esta manera son sensiblemente iguales a las que se obtienen calculando un mayor número de trayectorias, y lo mismo sucede con las distribuciones finales de energía vibracional. (Adicionalmente, en algunos casos se han efectuado barridos más finos de la fase vibracional para determinar con mayor precisión los umbrales de reactividad).

En cuanto a la precisión de los resultados de cada trayectoria, se ha controlado la conservación de la energía total como indicador de la calidad de la integración numérica. A este respecto, cabe señalar que es más costoso conseguir una buena conservación de la energía para superficies interpoladas que para superficies analíticas, debido a que aquéllas presentan una mayor "rugosidad" en las derivadas del potencial respecto a las distancias interatómicas, lo que exige un paso de integración considerablemente pequeño para asegurar la precisión. En todo caso, para las trayectorias calculadas se ha considerado como criterio de aceptación de los resultados, una diferencia entre la energía total final y la inicial de  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  eV ( 0.001%).

Tal como se indicó en la sección 3.4.3, la asignación del nivel vibracional final de la molécula CF se ha realizado de forma aproximada a partir de la energía interna final. Debe tenerse en cuenta, a la hora de interpretar los resultados, que esta asignación no está exenta de posibles imprecisiones, sobre todo por la gran proximidad en las energías de los distintos niveles de vibración de la molécula CF. Por esta razón, no se han representado las probabilidades de reacción estado a estado, que muestran en algunos casos un comportamiento bastante irregular.

### 5.2.2.- Resultados para la superficie $^3A''$

En la figura 37 se han representado las probabilidades totales de reacción obtenidas a partir del cálculo de trayectorias, en función de la energía traslacional relativa, para los tres estados vibracionales iniciales que se han estudiado,  $v_0 = 0, 1, 2$ . En los tres casos se observa que la forma de las curvas es semejante, con un crecimiento rápido en función de la energía para los valores de ésta próximos al umbral reactivo, que se suaviza al pasar a energías superiores. No obstante, pueden destacarse varias diferencias importantes entre ellas. Así, para  $v_0 = 0$ , las probabilidades se mantienen siempre en unos valores bajos, mientras que para los estados iniciales excitados los valores alcanzan con mayor rapidez las probabilidades cercanas a 1, sobre todo para  $v_0 = 2$ . También puede observarse el hecho de que el umbral real de reacción para  $v_0 = 0$  es muy superior al teórico (indicado por las flechas en el gráfico), del orden de 1.8 eV mayor. Esta diferencia se reduce a unos 0.25 eV para  $v_0 = 1$ , y es casi inexistente para  $v_0 = 2$ . Todo esto parece indicar que la reacción se ve favorecida en gran medida por la energía vibracional inicial de los reactivos, ya que para valores pequeños de ésta, es necesario un exceso considerable de energía traslacional para que el sistema conduzca a productos. Este comportamiento es semejante al obtenido a partir de los cálculos cuánticos, diferenciándose las curvas en la no existencia de efecto túnel para los resultados clásicos.

En las figuras 38 y 39 se han representado las distribuciones finales de niveles vibracionales para la molécula producto CF, a energías cercanas al umbral real de

reacción, y a energías superiores. De modo similar a lo que se obtenía cuánticamente, los niveles más poblados son los inferiores. Se observa que la distribución se ensancha al aumentar la energía, incrementándose las probabilidades de encontrar a la molécula CF en los niveles finales superiores, sobre todo para  $v_0 = 1$  y  $2$ .

En la figura 40 se ha representado la fracción de energía vibracional de productos en función de la fase vibracional inicial, para cada uno de los tres estados de FH  $v_0 = 0, 1, 2$  y las dos energías traslacionales correspondientes a las distribuciones vibracionales antes mencionadas. Se observa que, en todos los casos, la banda reactiva es continua, produciéndose únicamente un ensanchamiento al aumentar la energía, equivalente al aumento de la probabilidad de reacción. Se observa también como rasgo común que, en uno de los umbrales reactivos para la fase, tiene lugar una excitación fuerte de los productos, mientras que en el otro este comportamiento es menos evidente (esta excitación vibracional podría observarse con más claridad realizando un barrido fino de la zona umbral de fase, ya que una vez dentro de la banda reactiva, la probabilidad decrece rápidamente). Los valores concretos de la fase carecen de significado, ya que un simple aumento o disminución de la separación inicial de reactivos produciría un desplazamiento de aquélla. La diferencia más acusada entre los tres casos viene dada porque para los niveles iniciales excitados, la fracción vibracional final es, en promedio, un poco más elevada, y porque la banda reactiva presenta una estructura interna algo más complicada para dichos niveles a las energías elevadas, lo cual se relaciona directamente con la forma de las distribuciones de niveles vibracionales finales antes descritas.

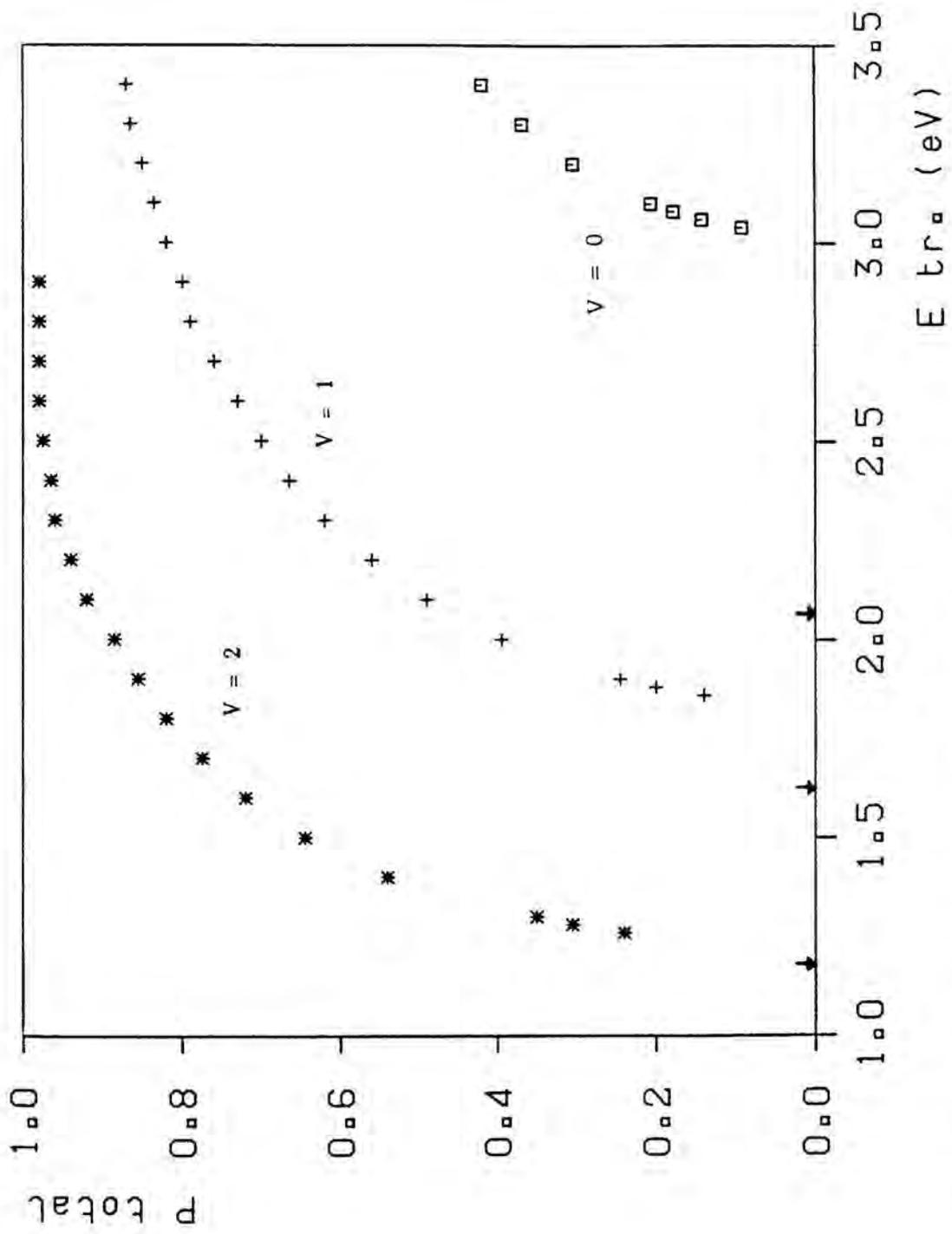


Figura 37 : Probabilidades totales de reacción clásicas en función de la energía translacional para la superficie <sup>3</sup>A". Las flechas indican los umbrales clásicos para los tres niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ .

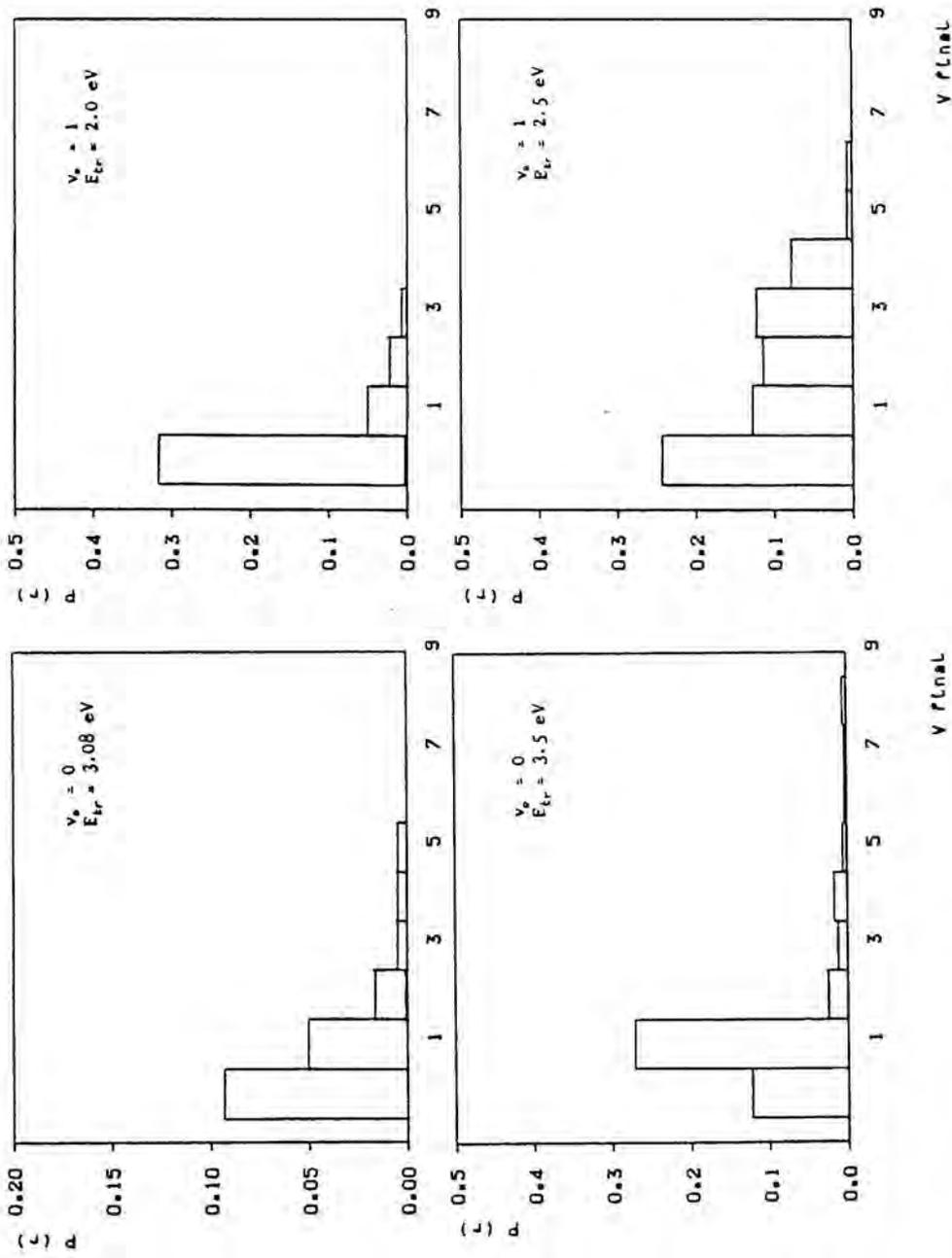
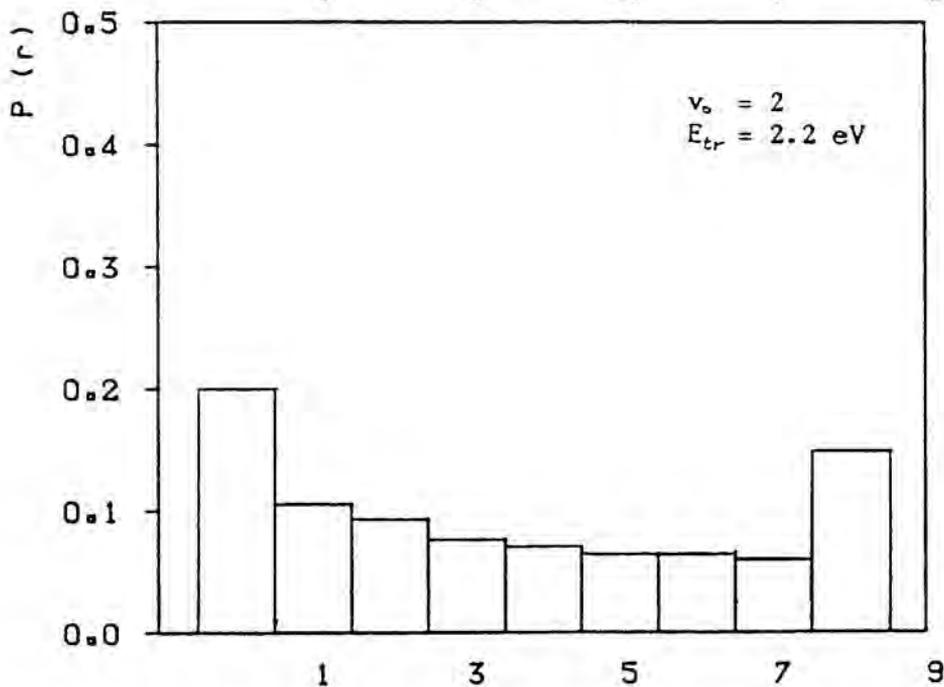
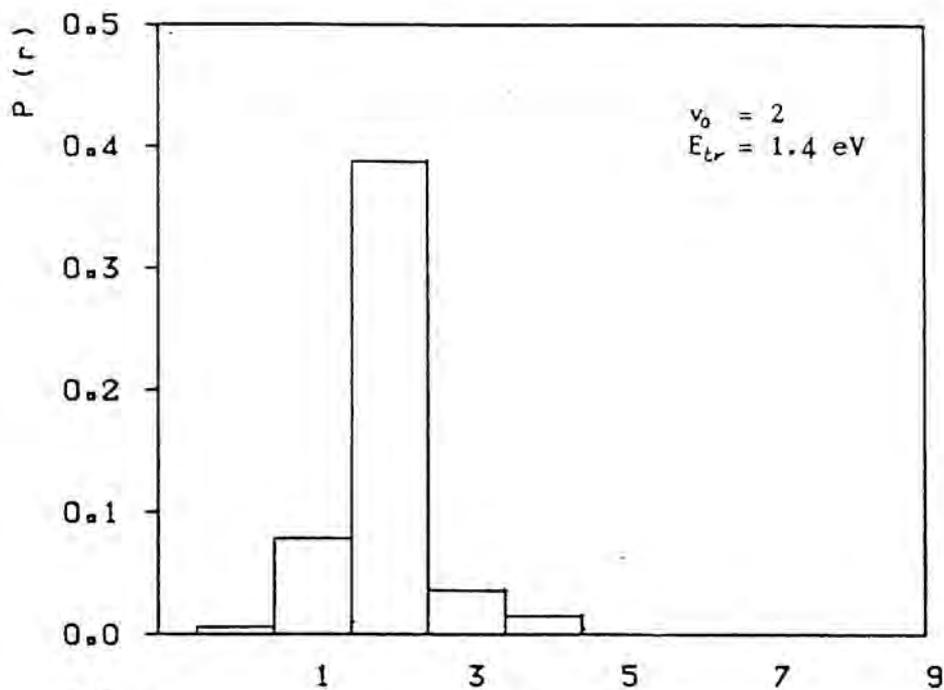


Figura 38 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $^3A''$  y  $v_c = 0, 1$ . Resultados procedentes del cálculo de trayectorias.



V final

Figura 39 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$  .  
 Resultados de trayectorias clásicas para la superficie  $^1A''$  .

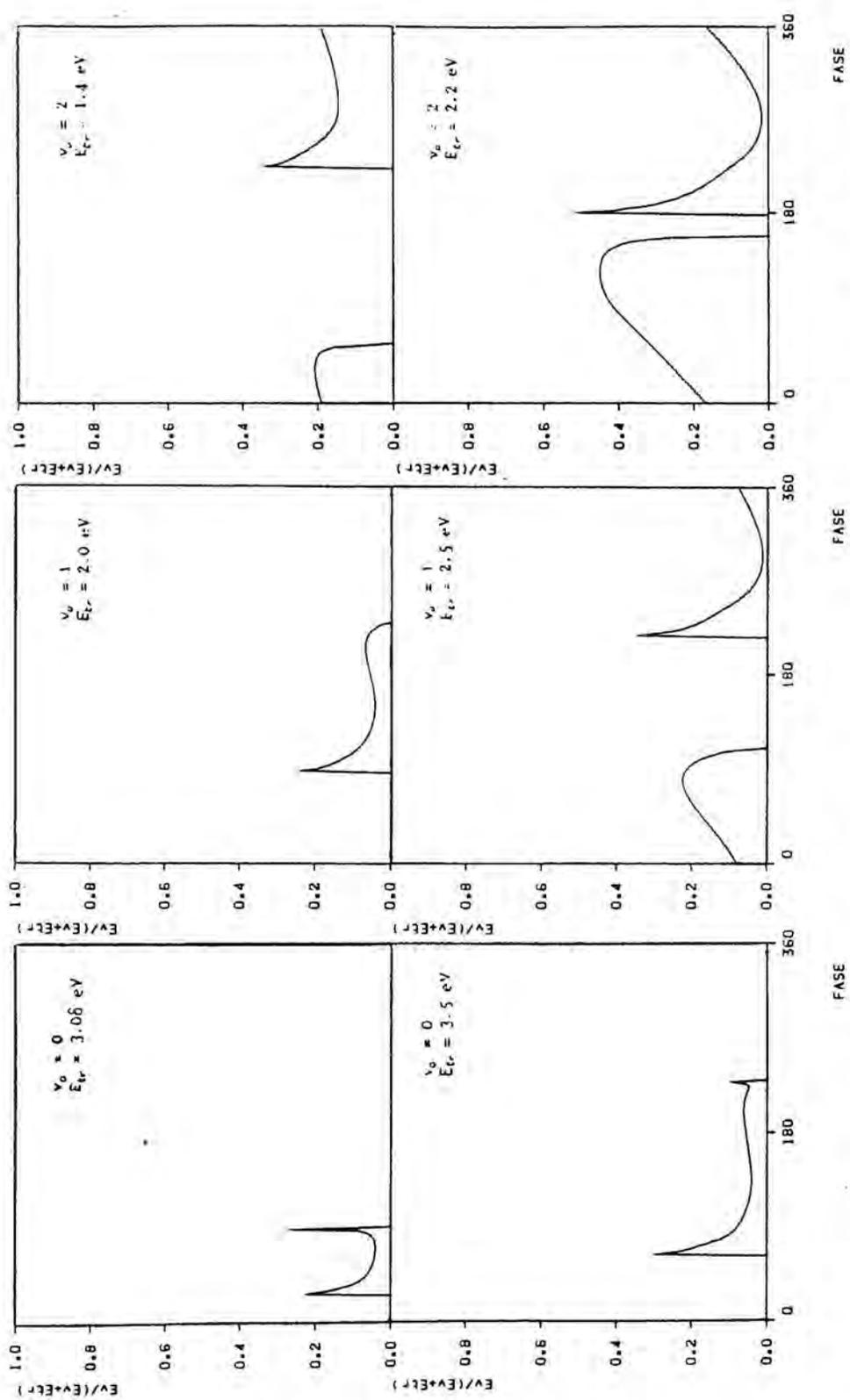


Figura 40 : Fracción de energía vibracional de productos en función de la fase inicial de la trayectoria. Resultados de la superficie "A" para los niveles  $v_0 = 0,1,2$ .

### 5.2.3.- Resultados para la superficie $^3A'$ .

La figura 41 muestra la variación con la energía traslacional de las probabilidades totales de reacción sobre la superficie  $^3A'$ , para  $v_0 = 0, 1, 2$ . El comportamiento global de las curvas es bastante diferente al del caso anterior. Aquí, el crecimiento de la probabilidad con la energía es rápido, alcanzándose el valor unidad para energías no muy superiores a la del umbral teórico. Por otra parte, no hay grandes diferencias entre las curvas de los distintos estados iniciales, lo cual indica que la cantidad de energía vibracional inicial no influye apreciablemente en los resultados. Se observa también que los umbrales reales coinciden prácticamente con los teóricos, salvo para el caso  $v_0 = 2$ . Al contrario que en la superficie  $^3A''$ , parece que la excitación vibracional perjudica la reactividad, aunque el efecto no es demasiado grande. Nuevamente, este comportamiento es totalmente coincidente con el obtenido cuánticamente.

Las distribuciones finales de niveles vibracionales (figuras 42, 43) muestran, en general, que los productos se obtienen con considerable excitación vibracional, siendo ésta mayor al aumentar el nivel vibracional de reactivos. En la zona umbral, los niveles más poblados son 7, 9 y 11 para  $v_0 = 0, 1, 2$  respectivamente. A energías superiores se observa un ensanchamiento de las bandas con una tendencia a poblar niveles de vibración inferiores. Este comportamiento se asemeja, en líneas generales, al obtenido a partir de los cálculos cuánticos, si se exceptúa el caso de  $v_0 = 2$ , para el cual no hay variación apreciable con la energía (salvo el ensanchamiento).

Las representaciones de la fracción de energía vibracional en función de la fase aparecen en la figura 44 . Se observa también aquí que las bandas reactivas son continuas. De manera semejante al caso de la superficie  $^3A''$ , los umbrales de fase reactiva presentan un crecimiento rápido de la fracción vibracional, alcanzándose para  $v_3 = 1$  y  $2$  , principalmente, valores de la fracción superiores al 80% para una fase dada. Este comportamiento es característico de la zona frontera entre trayectorias reactivas y no reactivas /29,52/, ya que cuando se alcanza la probabilidad unidad, la banda se suaviza en toda su extensión. También aquí se aprecia que la estructura interna de las bandas es más complicada para los niveles excitados de partida.

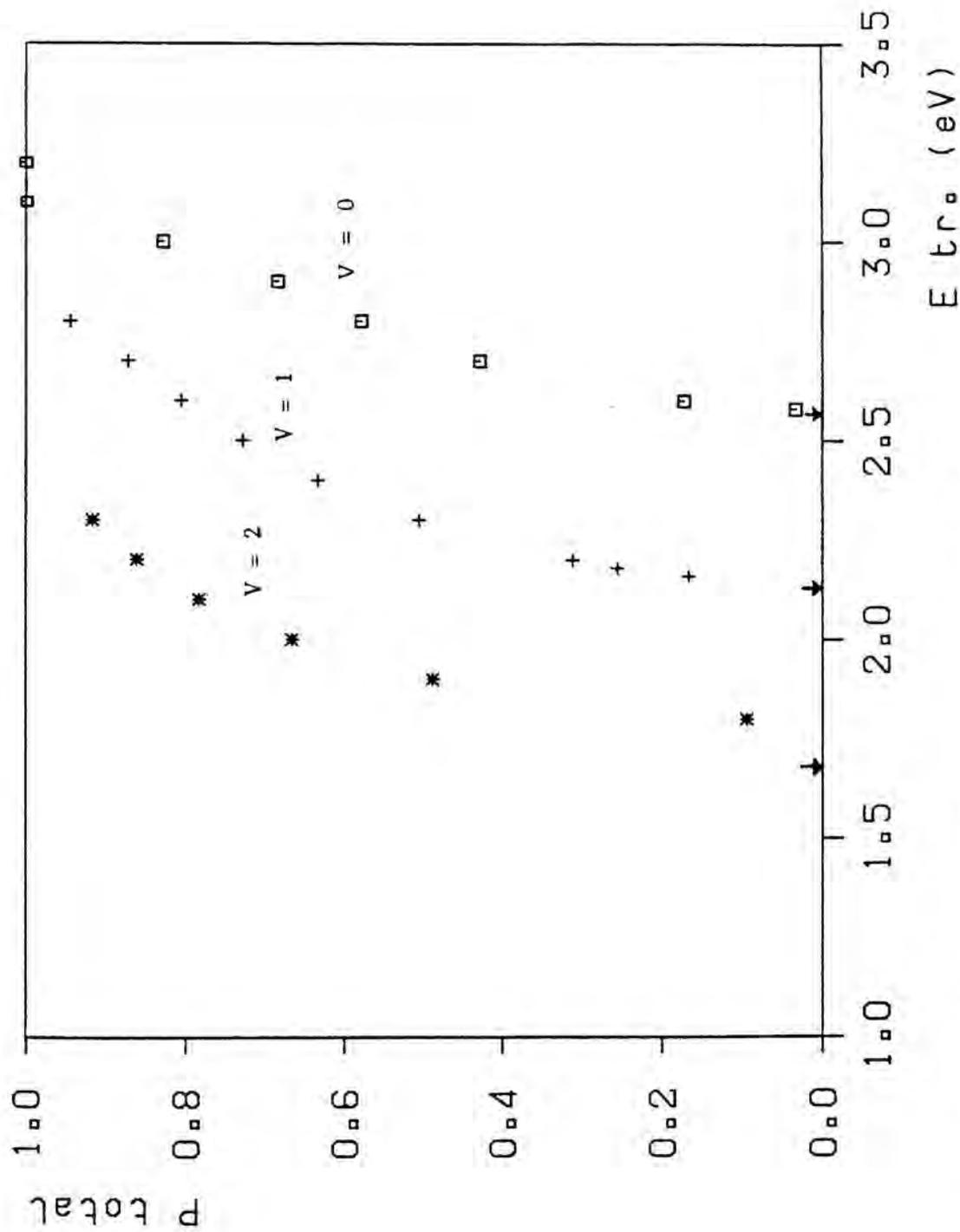


Figura 41 : Probabilidades totales de reacción clásicas en función de la energía traslacional para la superficie 'A'. Las flechas indican los umbrales clásicos para los tres niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ .

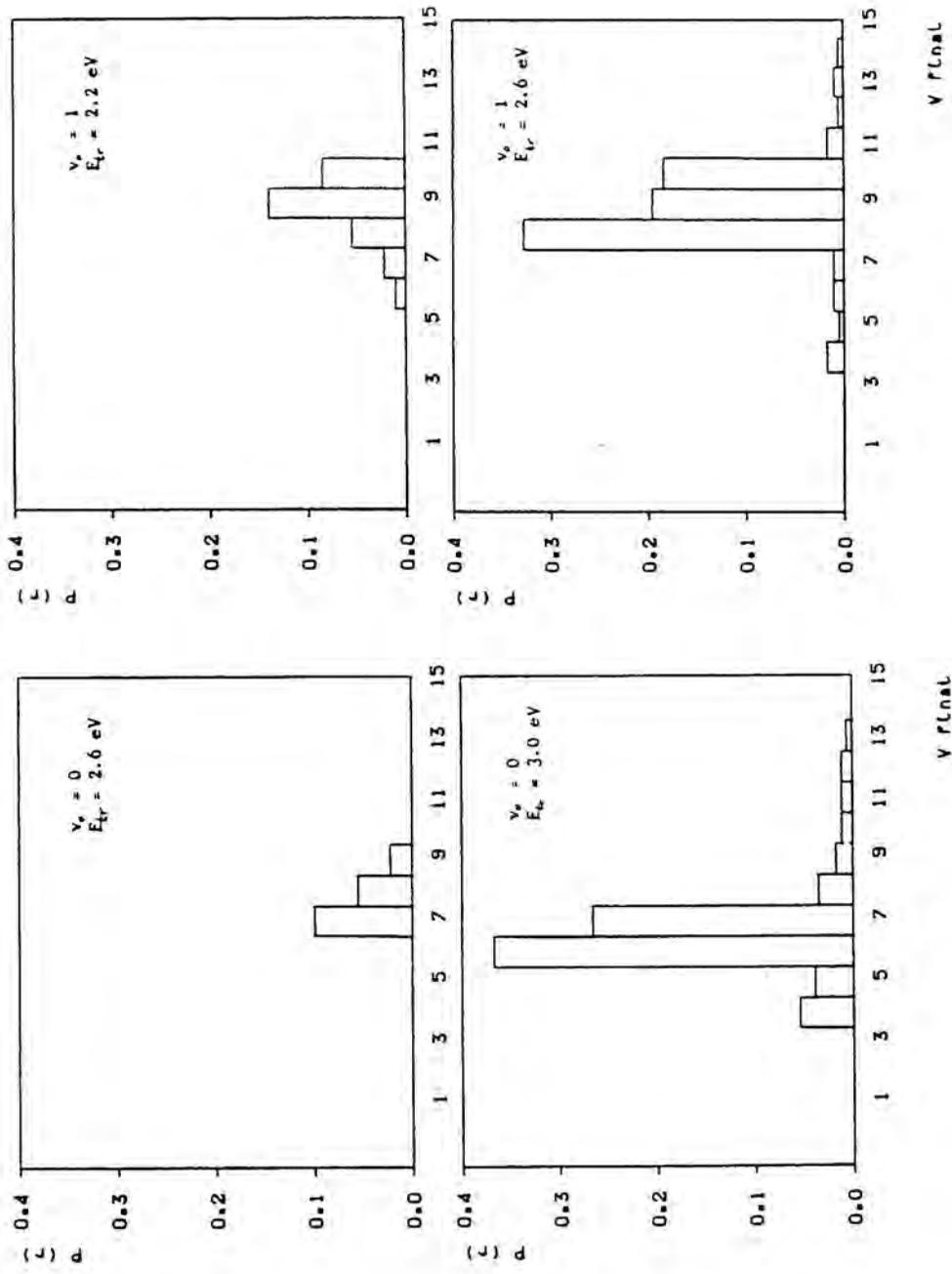


Figura 42 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $^3A'$  y  $V_0 = 0, 1$ .  
 Resultados procedentes del cálculo de trayectorias.

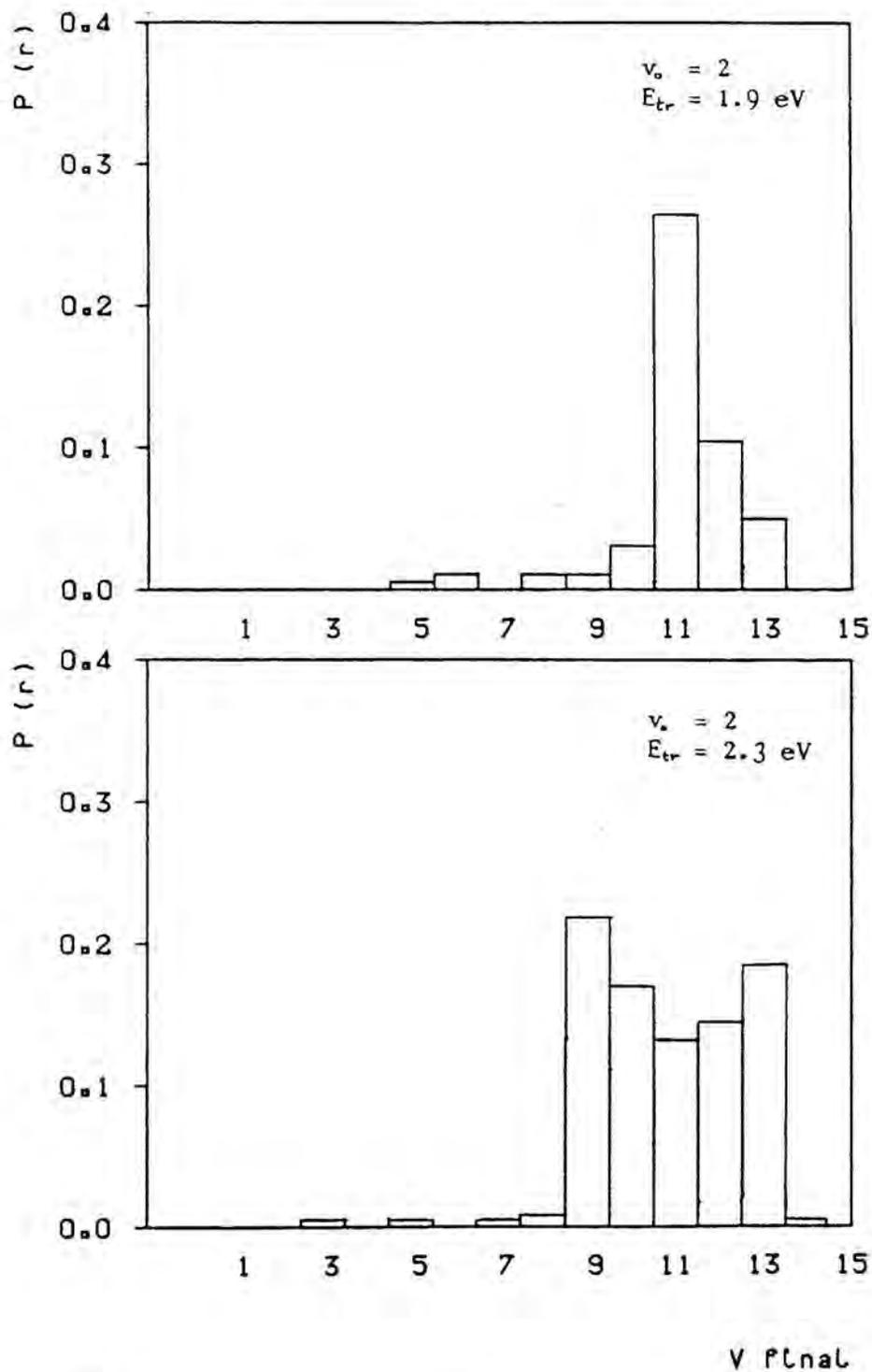


Figura 43 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$ . Resultados de trayectorias clásicas para la superficie  $^3A'$ .

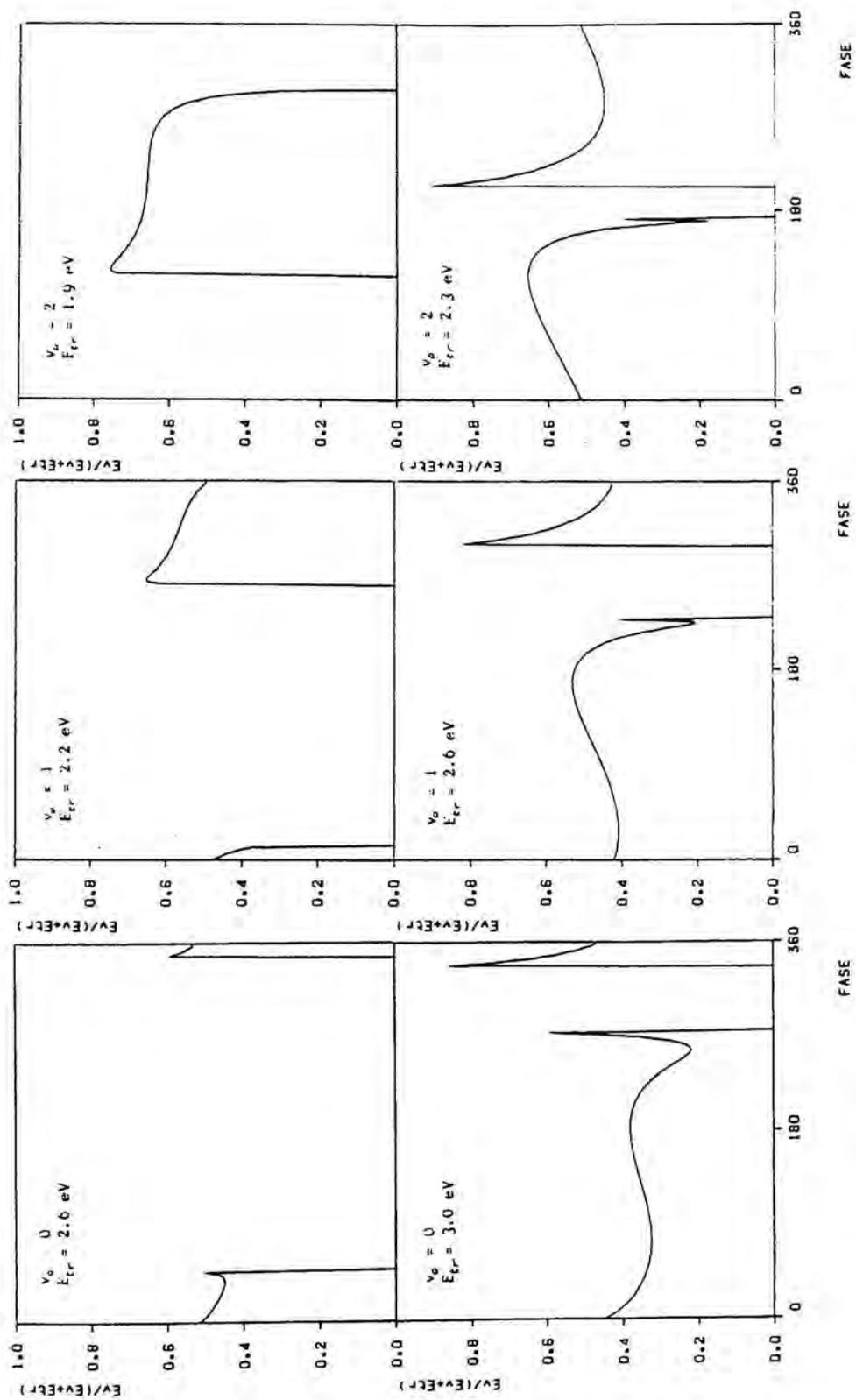


Figura 44 : Fracción de energía vibracional de productos en función de la fase inicial de la trayectoria. Resultados de la superficie  $^3A'$  para los niveles  $v_0 = 0, 1, 2$ .

#### 5.2.4.- Resultados para la superficie ${}^3\Pi$ .

Las probabilidades totales de reacción para la superficie  ${}^3\Pi$  aparecen en la figura 45 . Se observa que la forma de las curvas se asemeja más a la de las obtenidas para la superficie  ${}^3A'$  que para  ${}^3A''$  , siendo de destacar únicamente una mayor irregularidad para la curva  $v_0 = 2$  de la superficie  ${}^3\Pi$  . También aquí los umbrales reales de reacción coinciden prácticamente con los teóricos, siendo el caso  $v_0 = 2$  el más desfavorable, en principio, para la reactividad, ya que es el que presenta un crecimiento más lento de la probabilidad en función de la energía.

Las distribuciones de niveles vibracionales finales (figuras 46,47) muestran también una población mayor para los niveles excitados, así como una tendencia al ensanchamiento de la distribución al aumentar las energías, aumentando las poblaciones de los niveles superiores y también de los inferiores, todo ello de manera bastante similar a lo que sucedía en la superficie  ${}^3A'$ .

Las curvas de fracción vibracional de productos en función de la fase para esta superficie (figura 48) son análogas a las presentadas para la superficie  ${}^3A'$ , apreciándose claramente las altas excitaciones vibracionales en las fronteras de reactividad.

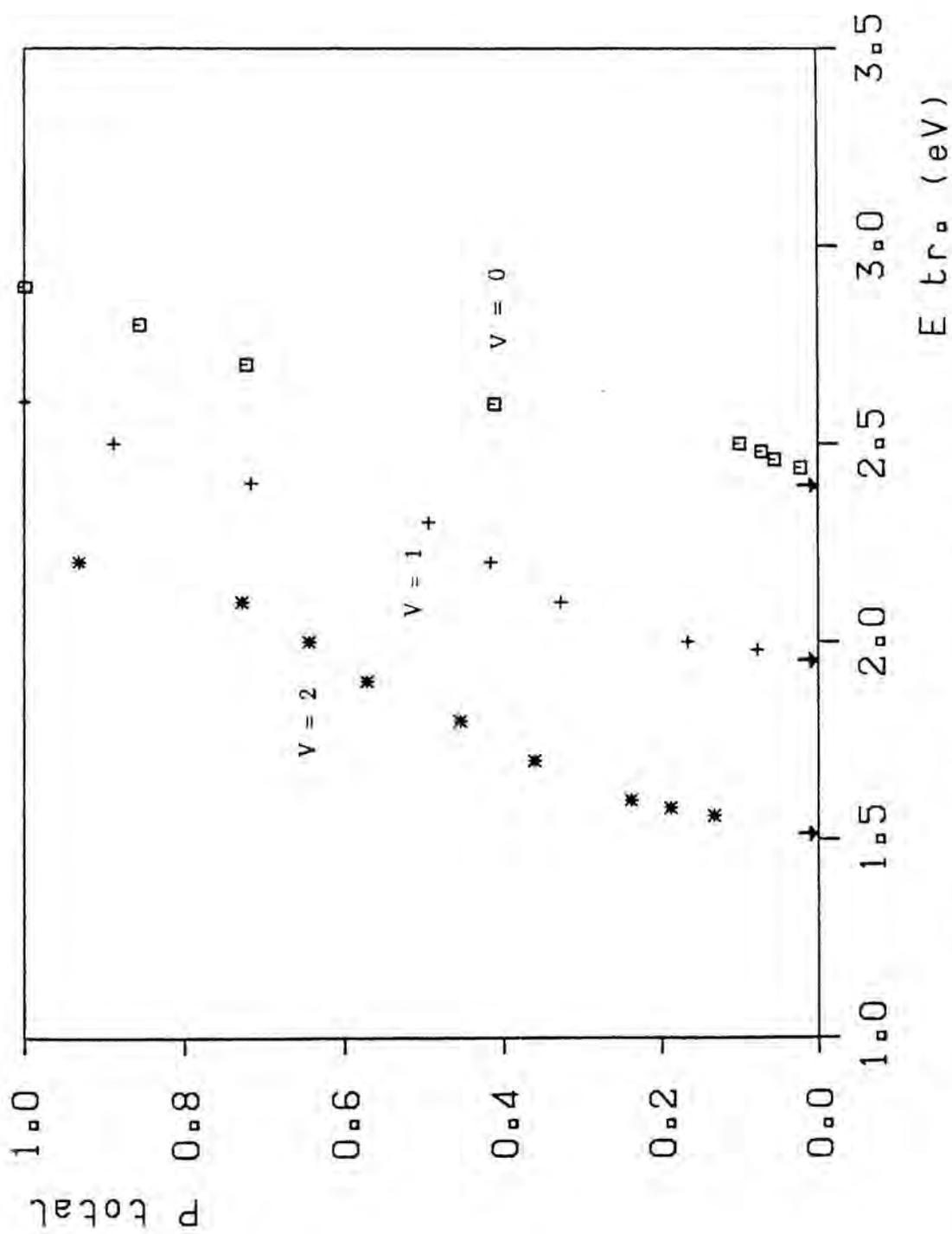


Figura 45 : Probabilidades totales de reacción clásicas en función de la energía traslacional para la superficie  $\Pi$ . Las flechas indican los umbrales clásicos para los tres niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ .

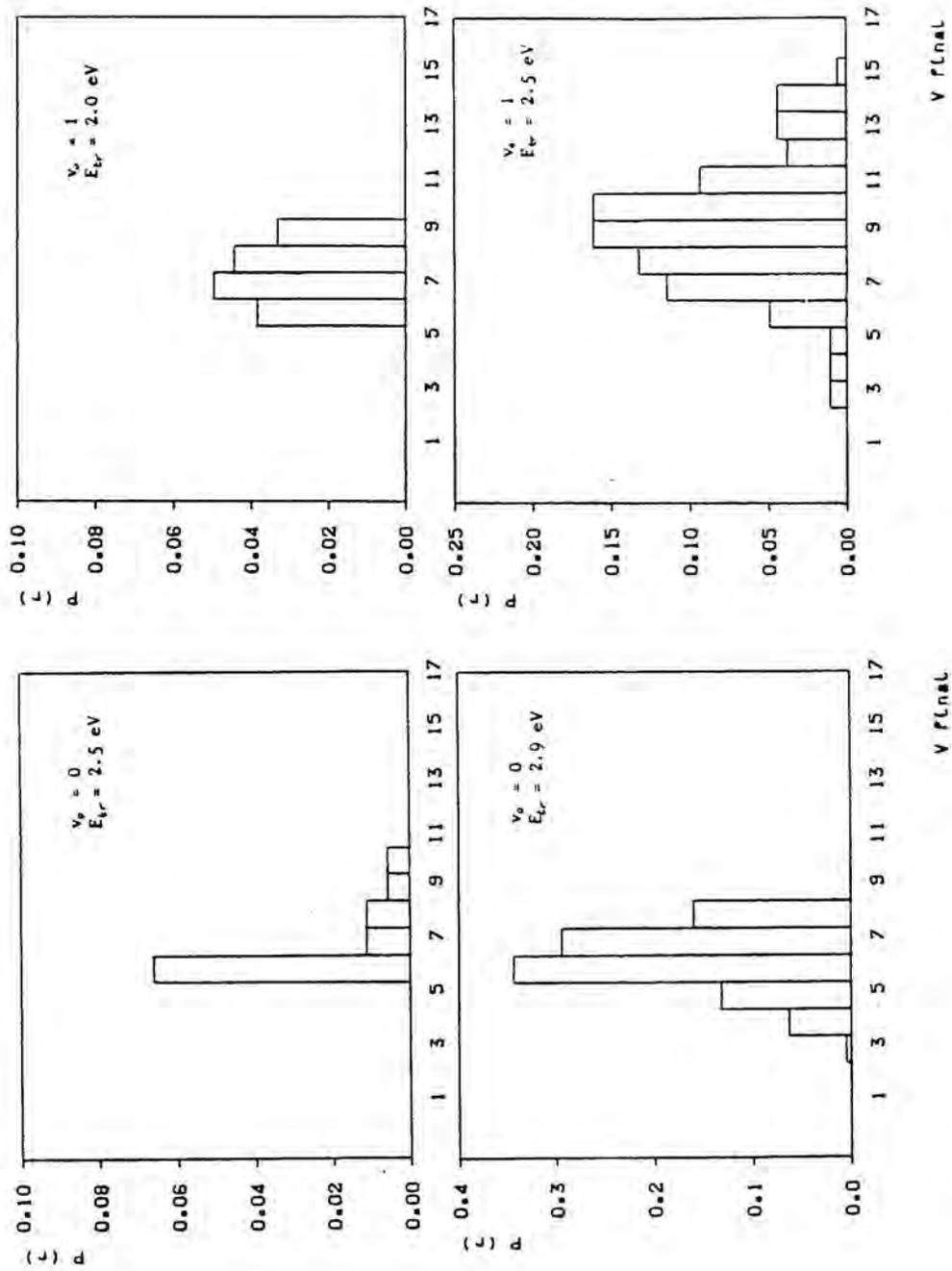


Figura 46 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $^3\Pi$  y  $v_0 = 0, 1$ . Resultados procedentes del cálculo de trayectorias.

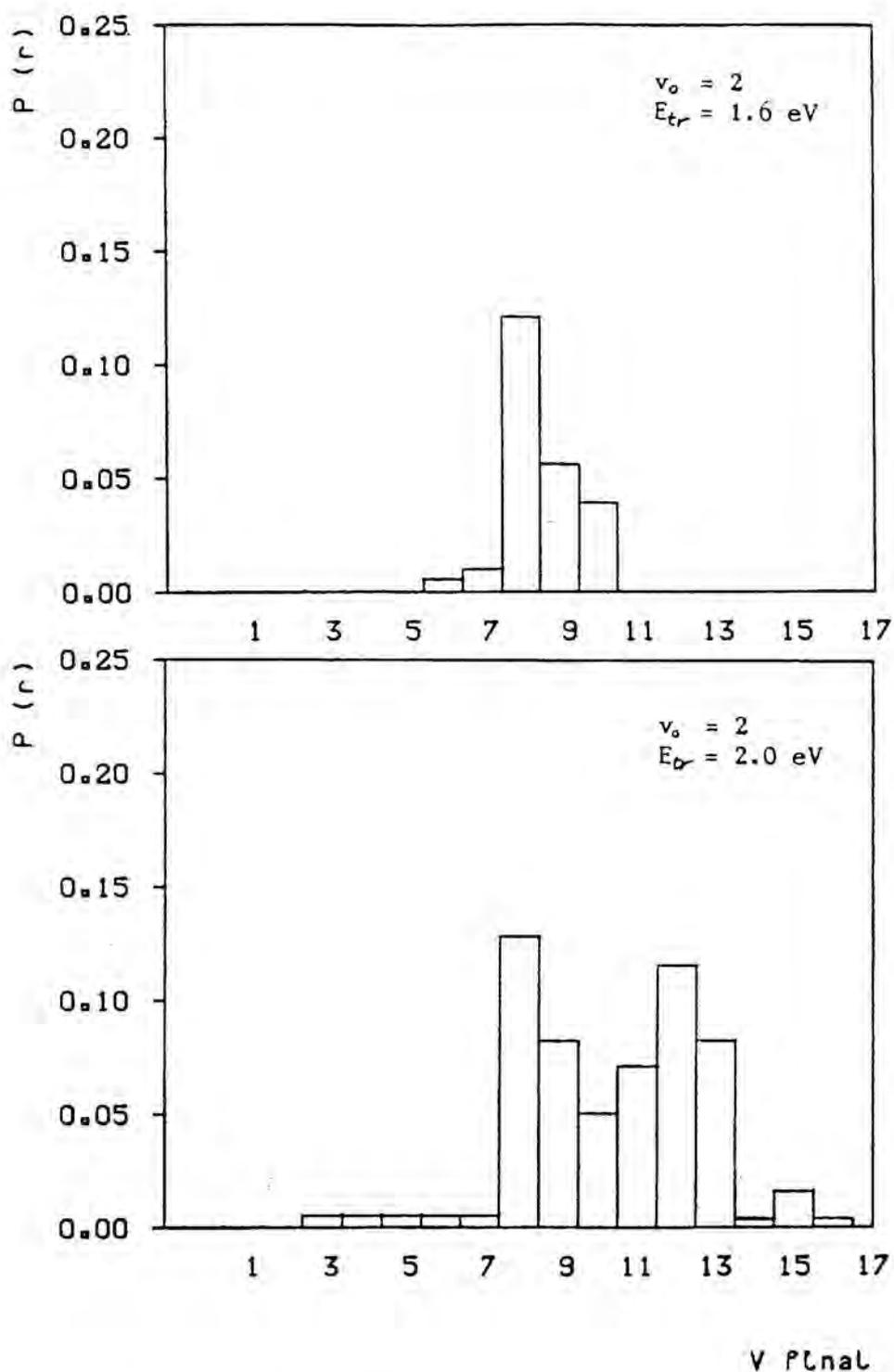


Figura 47 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$  .  
 Resultados de trayectorias clásicas para la superficie  $\pi$  .

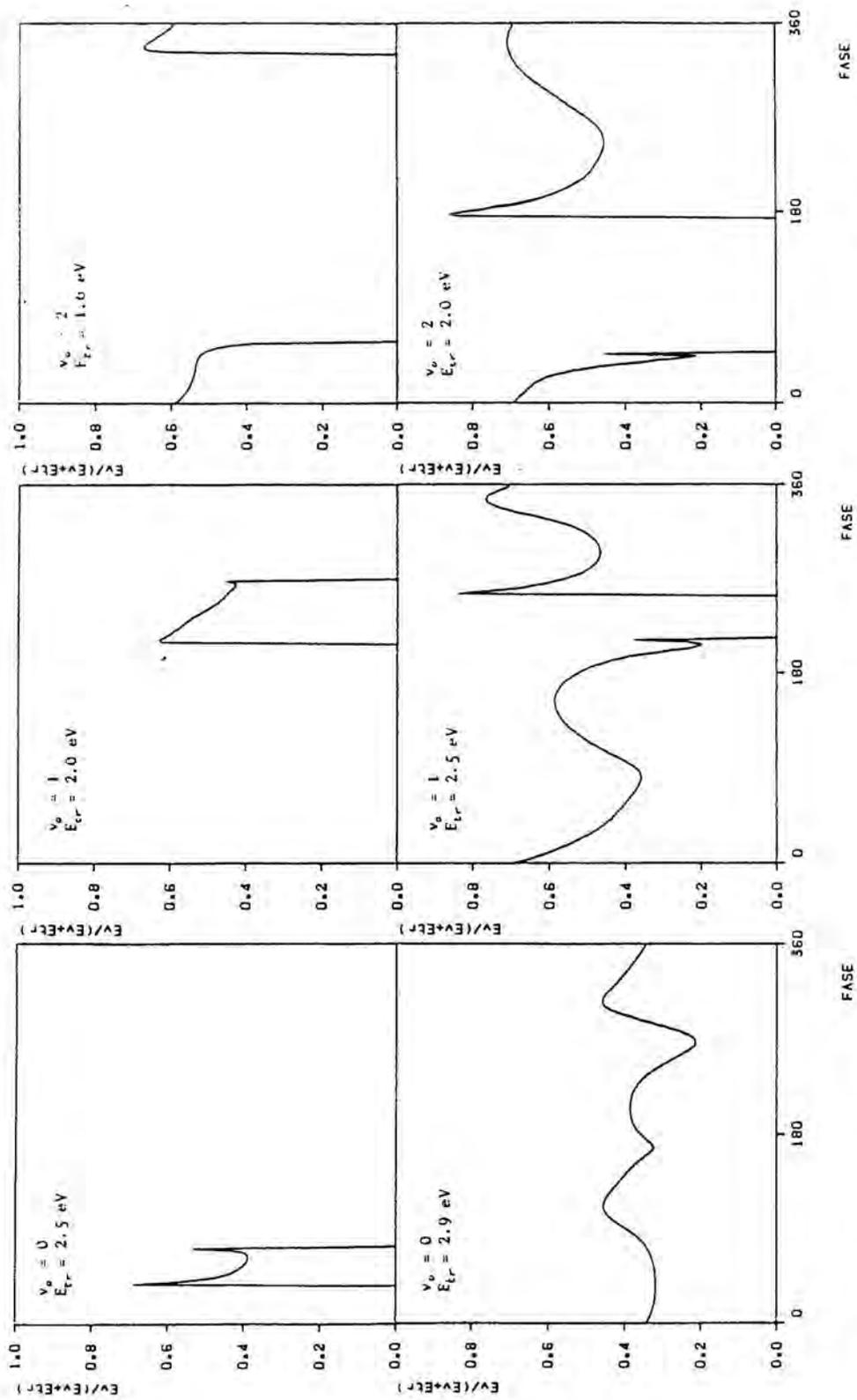


Figura 48 : Fracción de energía vibracional de productos en función de la fase inicial de la trayectoria. Resultados de la superficie  $\pi$  para los niveles  $v_0 = 0,1,2$ .

T A B L A 11

=====

-- Fracción de energía vibracional promedio de productos.

Superficie  ${}^3A''$

$v_0 = 0$			$v_0 = 1$			$v_0 = 2$		
$E_{tr}$	a	b	$E_{tr}$	a	b	$E_{tr}$	a	b
3.08	10.0	7.19	2.0	9.70	5.69	1.4	20.6	18.10
3.1	10.3	6.80	2.2	9.90	8.46	1.6	18.5	18.28
3.2	10.7	5.70	2.5	11.80	11.35	1.9	18.4	19.13
3.3	11.6	6.20	2.7	13.80	13.72	2.2	20.0	21.98
3.5	12.7	7.20	3.0	17.00	17.24	2.4	22.0	23.19

Superficie  ${}^3A'$

$v_0 = 0$			$v_0 = 1$			$v_0 = 2$		
$E_{tr}$	a	b	$E_{tr}$	a	b	$E_{tr}$	a	b
2.6	47.4	49.47	2.2	54.9	56.15	1.9	64.3	65.90
2.8	40.7	40.24	2.4	51.4	52.78	2.1	61.1	61.29
3.0	34.2	36.83	2.6	47.4	48.03	2.3	56.0	55.57
3.2	30.0	31.16	2.8	42.3	43.89	2.4	52.6	52.84
			2.9	40.2	41.00			

Superficie  ${}^3\Pi$

$v_0 = 0$			$v_0 = 1$			$v_0 = 2$		
$E_{tr}$	a	b	$E_{tr}$	a	b	$E_{tr}$	a	b
2.5	48.3	46.30	2.0	55.2	52.24	1.6	62.1	57.63
2.7	41.1	47.49	2.3	52.2	49.10	1.8	63.9	58.53
2.9	34.0	36.90	2.5	48.3	51.84	2.0	60.3	61.63
			2.6	45.0	47.77	2.2	57.8	61.91
			2.7	41.7	42.98			

Las energías están dadas en eV.

a : % de energía vibracional según resultados cuánticos.

b : % de energía vibracional según trayectorias clásicas.

### 5.3.-COMPARACION Y ANALISIS DE RESULTADOS

#### -- Superficie $^3A$ ".

El rasgo más característico que presenta la dinámica de la reacción  $C + FH$  según esta superficie es la gran influencia de la energía vibracional inicial de los reactivos en la efectividad de la reacción. Tanto los resultados clásicos como los cuánticos demuestran que las probabilidades de reacción para las moléculas de  $FH$  en su nivel fundamental de vibración son mucho menores que para los niveles superiores. La diferencia entre ambos métodos viene dada por la delimitación del umbral de reacción, que es clara en el caso clásico y más incierta en el cuántico, por la misma naturaleza del método, en el cual se tienen en cuenta efectos no clásicos (efecto túnel, etc.) Esta diferencia es más acusada en el caso  $v_0 = 0$  que en los otros dos ya que, en éste, la distancia entre el umbral clásico teórico (barrera de potencial) y el real (obtenido por extrapolación de la curva  $P$  frente a la energía traslacional) es considerable. De hecho, la curva de probabilidad cuántica desde el nivel fundamental parece indicar que el efecto túnel considerado estrictamente (es decir, el paso de la barrera para sistemas de energía total inferior a la de ésta) es prácticamente nulo. Sin embargo, la aparición de una probabilidad no nula de reacción para valores de energía superiores a la barrera de potencial pero que son clásicamente no reactivos, parece consecuencia de una especie de efecto túnel aplicado a una "barrera efectiva" para la reacción, la cual es consecuencia, evidentemente, de las características de la superficie de potencial. Para valores superiores de la excitación vibra-

cional inicial, este hecho es menos apreciable, toda vez que la diferencia entre los dos umbrales, teórico y real (en términos de resultados clásicos), es más reducida.

La explicación de esta influencia de la energía vibracional inicial en la reacción debe venir dada en función de la superficie de potencial sobre la que se trabaja. A partir de su representación en curvas de nivel, bien sea en función de las distancias interatómicas (fig. 7) o, mejor aún, para las coordenadas ponderadas (fig. 18), puede apreciarse que el camino de mínima energía para la reacción es bastante recto en el valle de reactivos, mostrando únicamente una fuerte curvatura en la zona del estado de transición. Éste, por su parte, está situado en una posición ligeramente desplazada hacia el canal de salida, en el sentido de que la geometría del punto de silla presenta una distancia entre los átomos C y F no muy lejana de la que corresponde a la molécula producto CF en equilibrio. El carácter fuertemente rectilíneo del canal de entrada lleva como consecuencia que prácticamente no exista acoplamiento entre las energías traslacional y vibracional durante el proceso de acercamiento del átomo de carbono a la molécula FH. Por otra parte, la situación algo atrasada del estado de transición, así como su orientación bastante paralela a la dirección del canal de entrada, hace que la componente vibracional del movimiento de la supermolécula sea la más efectiva para lograr el paso al canal de productos. De esta manera se justifica la baja reactividad del estado fundamental de vibración de la molécula FH, por otro lado no tan acusada como en el caso de sistemas cuyo estado de transición está situado totalmente en el canal de salida (Por ejemplo, el sistema Li + FH, para el cual el requerimiento energético

especializado para la reacción exige que el grado de libertad vibracional contenga por sí mismo energía suficiente para atravesar la barrera /107/). Por el contrario, en nuestro sistema existe una probabilidad apreciable de reacción en todos los casos ( $v_0 = 0, 1, 2$ ), lo cual demuestra que puede darse una transferencia de energía traslacional hacia vibracional que posibilite la reacción, aunque este acoplamiento no sea totalmente eficaz. Finalmente, el hecho de que la probabilidad de reacción no llegue a alcanzar el valor unidad para valores elevados de la energía traslacional, podría explicarse también de acuerdo con la configuración de la superficie en la zona del estado de transición, ya que es posible la existencia de un pequeño intervalo de fases para el cual la trayectoria acceda a la zona repulsiva de la superficie (a la cual le corresponden distancias C-F inferiores a la del punto de silla), de la manera adecuada para salir rebotada nuevamente hacia reactivos. Este comportamiento, aunque menos acusado, es análogo al descrito para la reacción colineal  $\text{Be} + \text{FH}$  /62/.

En cuanto a las distribuciones de energía vibracional de productos, puede observarse una gran semejanza en el comportamiento global obtenido tanto cuántica como clásicamente. Los resultados cuánticos muestran que la reacción, a energías cercanas al umbral, procede de forma esencialmente adiabática en cuanto a la vibración, es decir, que el nivel más poblado de salida es el mismo que el de entrada de reactivos. En el caso clásico, este comportamiento no es tan claro, si bien se mantiene la tendencia global a poblar los estados inferiores (debe tenerse en cuenta aquí el menor significado de la asignación del nivel vibracional final en una trayectoria clásica). Para energías superiores, se observa en general una tendencia

al ensanchamiento de las distribuciones, con un ligero aumento en el promedio de energía vibracional en los tres casos estudiados (Tabla 11), que se obtiene tanto cuántica como clásicamente. La principal diferencia cuántica radica en la aparición de nodos en las distribuciones. Se puede comprobar también que las trayectorias que conducen a niveles vibracionales de salida más excitados son las que corresponden a los umbrales de reactividad según la fase vibracional.

Desde el punto de vista clásico, esta tendencia a poblar los niveles inferiores de productos puede visualizarse a partir de las representaciones de trayectorias típicas sobre la superficie de potencial. Para ello se han utilizado por simplicidad las distancias interatómicas en lugar de las ponderadas, ya que la relación de masas correspondiente a la reacción no conlleva un ángulo muy diferente de 90° entre las direcciones  $R$  y  $r$ . La figura 49 muestra una trayectoria para  $v = 0$  y elevada energía traslacional, que confirma la tendencia a la escasa excitación vibracional de salida, incluso en estas condiciones bastante extremas de energía total. Las figuras 50 y 51 muestran dos trayectorias para  $v_0 = 1$ , a energías umbral y no umbral, respectivamente. En el primer caso, la trayectoria pasa, evidentemente, por la zona del complejo activado, y sale con escasa excitación. En el segundo, la trayectoria pasa a productos atravesando una zona superior a la del punto de silla, y sale vibracionalmente más excitada. Por último, las figuras 52 y 53 muestran dos trayectorias para  $v_0 = 2$ . En la primera la energía próxima al umbral implica el paso a través del punto de silla y una excitación vibracional baja, mientras que la segunda, a energía superior, conduce a una mayor excitación. Este último caso ilustra también la característica de

elevada excitación de producto que se obtiene para los umbrales de reactividad según la fase, ya que para una fase sólo ligeramente superior, la trayectoria resultante es no reactiva.

De acuerdo con lo anterior, la mayor población de los niveles de salida bajos ( $v = 0,1,2$ ) podría explicarse, para la zona umbral, por la semejanza entre la distancia C-F en el punto de silla y el valor  $R^+$  que correspondería a los citados niveles vibracionales de la molécula CF. Las citadas trayectorias en la zona umbral, pasan por la zona del punto de silla, y su energía vibracional vendría dada por la condición de semejanza citada, manteniéndose la distribución de energía de forma inalterada debido al carácter rectilíneo del canal de salida (la energía que adquiere el sistema al "bajar" hacia productos se transformaría casi íntegramente en energía traslacional relativa).

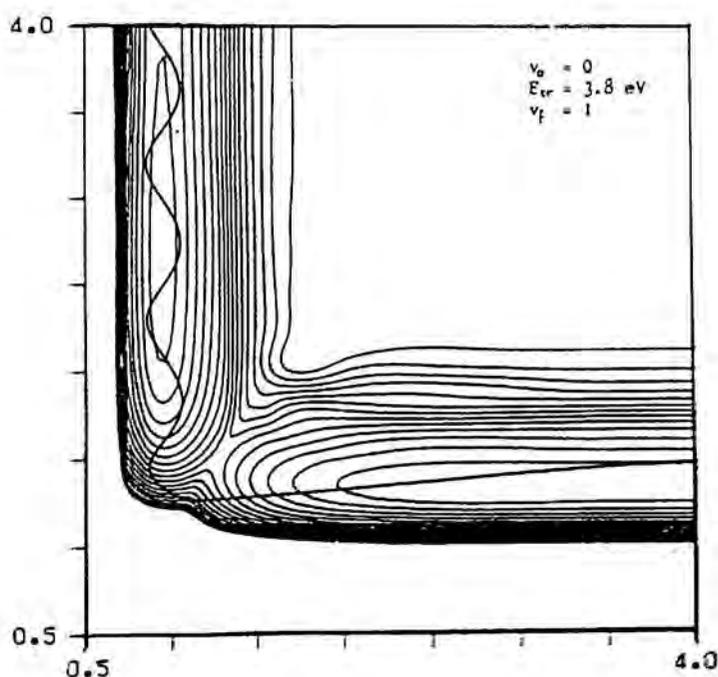
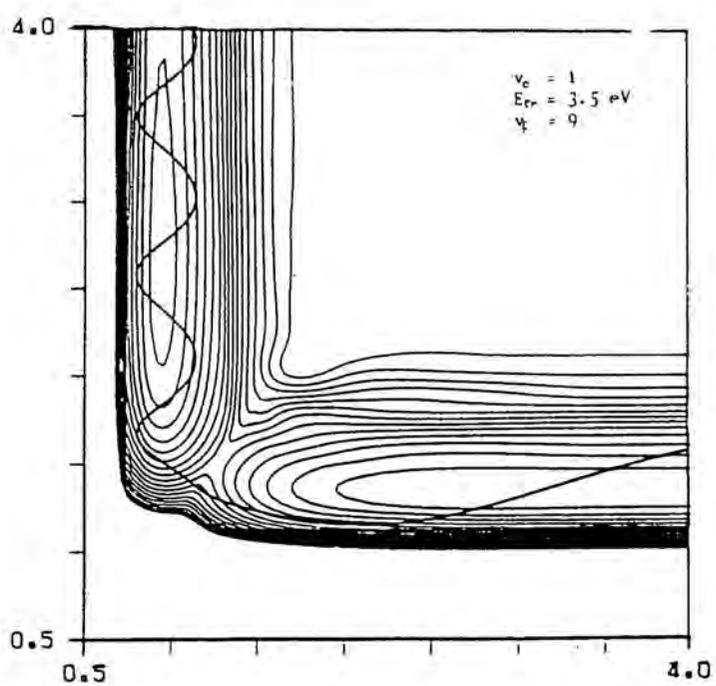
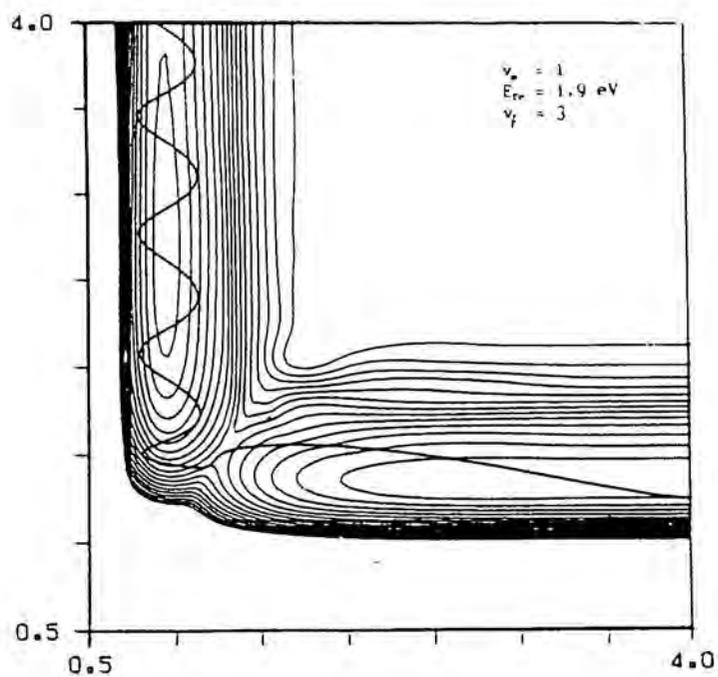
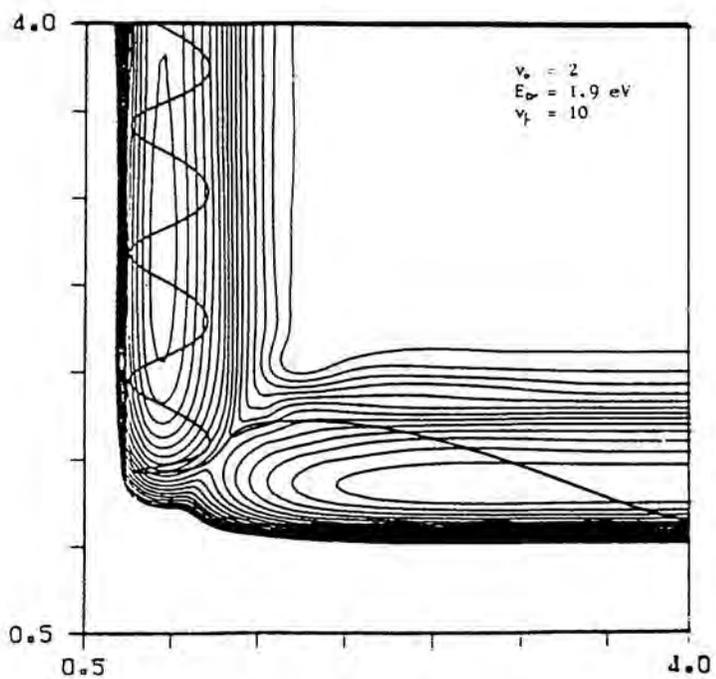
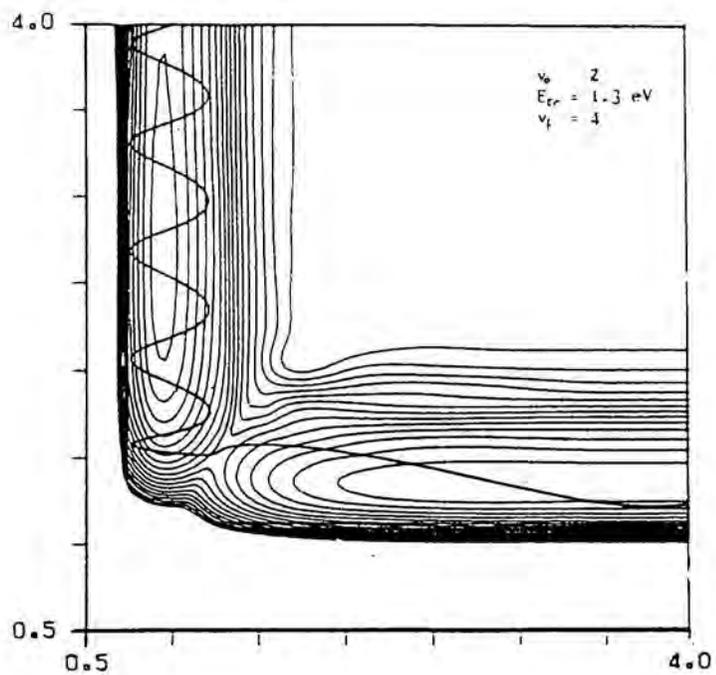


Figura 49 : Trayectoria reactiva sobre la superficie  $^3A''$ . Los reactivos entran por la parte superior.



Figuras 50,51 : Trayectorias reactivas sobre la superficie  $^1A''$ .  
 Los reactivos entran por la parte superior.



Figuras 52,53 : Trayectorias reactivas sobre la superficie  $^3A''$ . Los reactivos entran por la parte superior.

-- Superficie  $^3A'$ .

Las características peculiares que presenta la reactividad del sistema  $C + FH$  según la superficie  $^3A'$  pueden ser interpretadas también de acuerdo con las características que presenta ésta. A diferencia de lo observado en la superficie  $^3A''$ , en este caso la probabilidad de reacción no depende esencialmente de la cantidad de energía vibracional que posee el sistema inicialmente, sino únicamente del valor total de la energía, hecho que se pone de manifiesto en los resultados cuánticos y en los de trayectorias clásicas, los cuales se diferencian solamente, una vez más, en la reactividad por efecto túnel. Si se observa la representación de la superficie (fig. 10), puede apreciarse que, en este caso, el camino de reacción muestra una curvatura mucho más suave en el paso de reactivos a productos, lo cual puede redundar en una mayor facilidad de acoplamiento entre las energías traslacional y vibracional de reactivos. Es por ello que el requerimiento que ha de cumplirse para que tenga lugar la reacción se refiere al contenido total de energía y no a su repartición en los dos grados de libertad, pues el intercambio es posible. Esto explicaría la forma observada de las curvas.

Por otro lado, puede observarse en las gráficas de probabilidad total respecto a energía que, al contrario de lo que sucedía en el caso  $^3A''$ , el aumento en la energía vibracional de reactivos parece disminuir la efectividad de la reacción, lo que se pone de manifiesto no tanto por una diferencia en la forma de las curvas como por el ligero desplazamiento existente entre los valores del umbral clásico teórico y el real, efecto también visible en las probabilidades

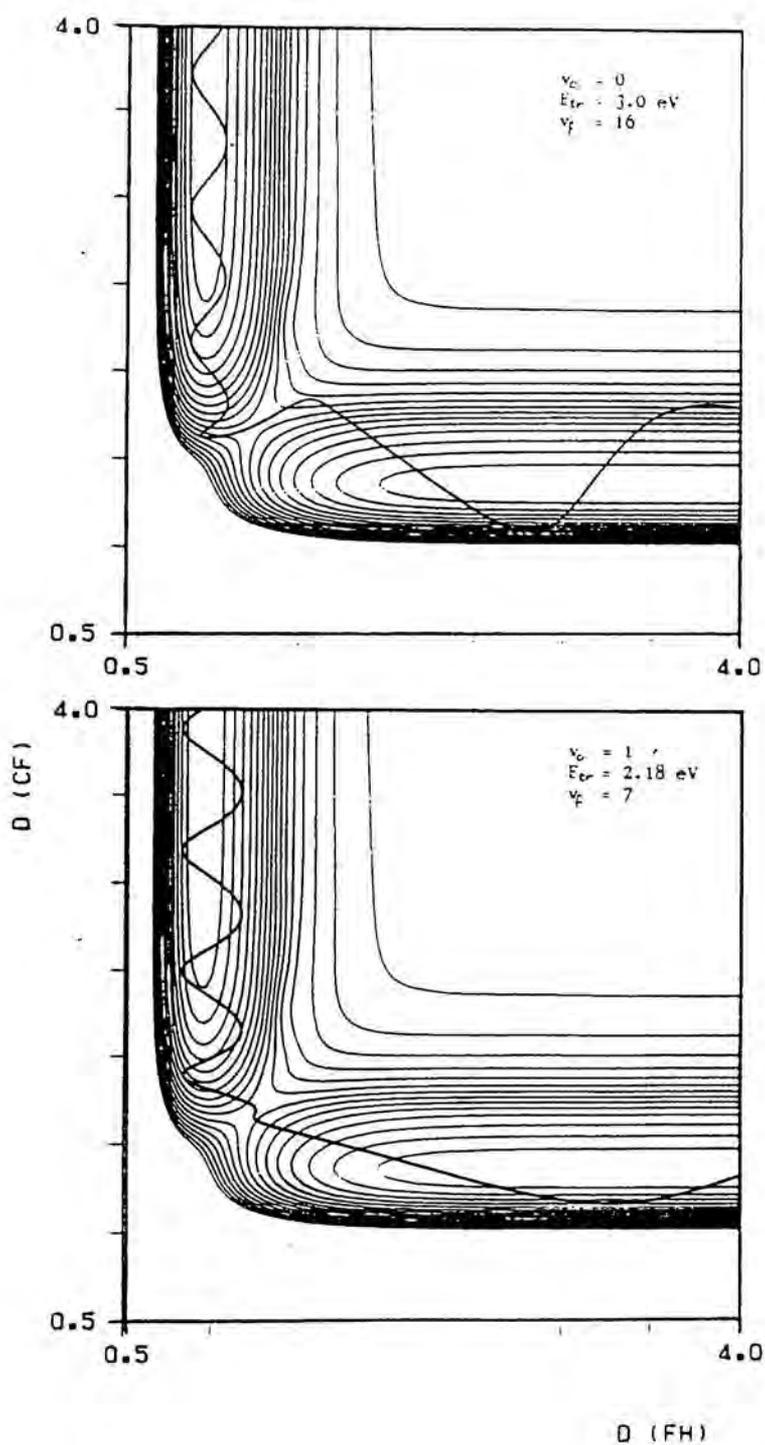
cuánticas. Si tenemos en cuenta que la localización del estado de transición es algo más adelantada que en el caso anterior, y que la característica normal de las barreras adelantadas es que la reacción se favorece cuando la energía está principalmente en forma traslacional, el comportamiento observado podría ser consecuencia de la citada situación del punto de silla (puede comprobarse la constancia de esta tendencia en la gráfica de probabilidades cuánticas, para  $v_0 = 3$ , fig. 25).

Respecto a la forma de las curvas, cabe indicar la disminución de la pendiente que se observa en los resultados cuánticos para  $v_0 = 1$  y  $2$ , a energías traslacionales de aproximadamente  $2.3$  y  $1.95$  eV respectivamente, característica que se aprecia más claramente en las curvas de probabilidad estado a estado. En efecto, para  $v_0 = 0$ , el comportamiento de estas últimas es bastante normal, pudiendo ser comparado con el obtenido para  $^3A''$  (considerando únicamente la forma de las curvas y no el nivel final). Para  $v_0 = 1$  y  $2$ , por su parte, se aprecia, además del comportamiento ondulatorio normal, la existencia de algunas irregularidades, posiblemente debidas a alguna oscilación superpuesta. Un barrido más fino de energías en esta zona no ha podido demostrar la existencia de resonancias, con lo cual no parece fácil la interpretación de este fenómeno, pues para las zonas de energía en las que aparece, la base empleada mostraba buenas características de completitud. De no tratarse de algún artefacto del cálculo, el efecto debe proceder de alguna característica especial de la superficie de potencial que deberá ser estudiada con más detalle.

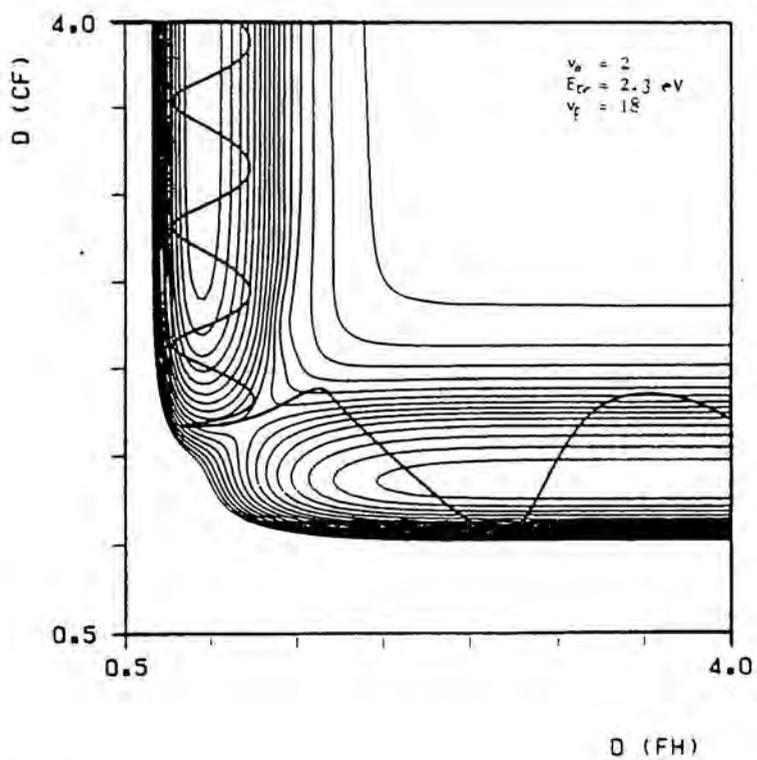
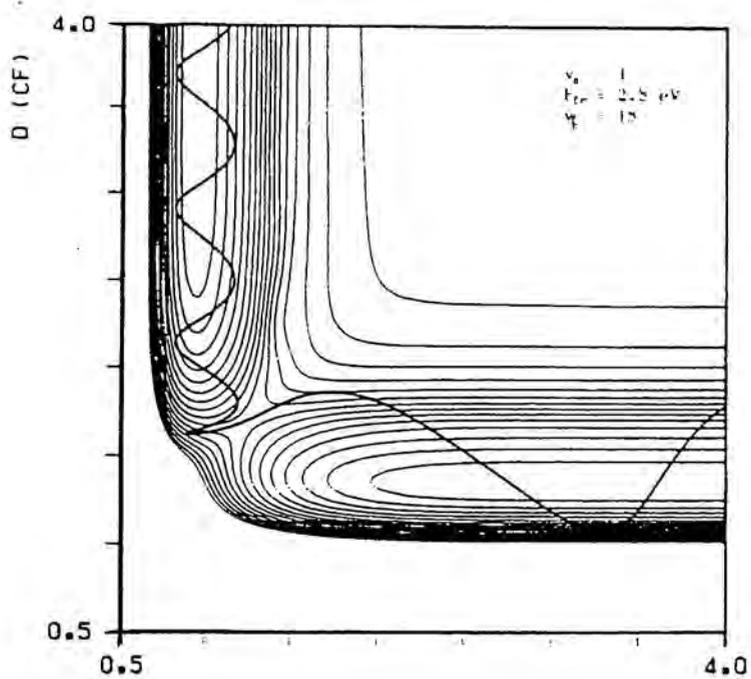
Las distribuciones de niveles vibracionales de productos, tanto clásicas como cuánticas, muestran la tendencia a poblar

preferentemente los niveles superiores. A energías umbrales, los niveles más poblados coinciden según ambos métodos, siendo  $v_f = 7,9,11$  para  $v_o = 0,1,2$  respectivamente. Puede decirse, por tanto, que la reacción tiene lugar en forma claramente no adiabática en cuanto a la vibración, lo que es consecuencia de las posibilidades de acoplamiento traslación-vibración antes mencionadas. Al aumentar la energía traslacional por encima del umbral, las distribuciones se ensanchan, observándose además una ligera disminución de la excitación vibracional, algo más visible en los resultados clásicos que en los cuánticos, y sobre todo para los niveles  $v_o = 0,1$ . Este comportamiento viene también corroborado por los valores promedio expuestos en la Tabla 11, siendo prácticamente coincidentes según los dos métodos. Esta disminución de la energía vibracional final parece indicar que el reparto de energía regido por esta superficie se realiza de una manera prácticamente constante para todo el rango de energías, ya que un aumento en la fracción traslacional de reactivos origina un aumento en la fracción correspondiente de productos, y lo mismo sucede para la variación de energía vibracional que se da al considerar los niveles iniciales  $v_o = 0,1,2$ .

Como ilustración a lo dicho, se pueden observar en las figuras 54-57 algunas trayectorias típicas sobre la superficie  $^3A'$ . Todas ellas, tanto las de zona umbral como las de energía superior, muestran la tendencia general a dar productos con alta excitación vibracional.



Figuras 54,55 : Trayectorias reactivas sobre la superficie 'A'.  
 Los reactivos entran por la parte superior.



Figuras 56,57 : Trayectorias reactivas sobre la superficie 'A'.  
 Los reactivos entran por la parte superior.

-- Superficies  ${}^3\Pi$  y  ${}^3F$  .

La interpretación de los resultados obtenidos para las superficies  ${}^3\Pi$  y  ${}^3F$  responde casi exactamente a todo lo dicho respecto a las superficies  ${}^3A'$  y  ${}^3A''$ , respectivamente, con las que se relacionan directamente (ver sección 4.1). Tanto las probabilidades de reacción como las distribuciones finales muestran un comportamiento totalmente análogo al de aquéllas, pudiendo explicarse las pequeñas diferencias que existen, como producidas por los distintos valores de la barrera de potencial para cada superficie. Únicamente puede señalarse una cierta diferencia en los resultados de trayectorias clásicas para la superficie  ${}^3\Pi$ , en el sentido de mostrar un comportamiento algo más irregular que el cuántico, pero que en esencia sigue las mismas líneas generales. Este hecho puede ser debido a alguna característica del ajuste del potencial por interpolación, no detectable por los métodos cuánticos, ya que éstos únicamente necesitan el potencial, pero sí por los clásicos, que emplean sus derivadas. (Cabe recordar aquí que no se han realizado cálculos de trayectorias clásicas según la superficie  ${}^3F$  por el carácter abrupto de ésta en la zona correspondiente al cruce evitado).

#### 5.4.- CARACTERISTICAS GLOBALES DE LA REACCION.

A partir de los resultados dinámicos expuestos anteriormente, puede intentarse una interpretación del comportamiento reactivo del sistema C + FH. Es evidente que el carácter monodimensional de todos los resultados elimina las posibilidades de llegar a valores numéricos macroscópicos como pueden ser secciones eficaces totales o constantes de velocidad. Sin embargo, es de esperar que algunas de las características observadas se mantenga, al menos de una forma cualitativa al pasar al caso tridimensional.

En primer lugar, puede afirmarse que existen dos caminos de reacción para el sistema que conducen de reactivos a productos en sus estados fundamentales respectivos. Para una geometría angular ( $C_2$ ), son las superficies  $^3A''$  y  $^3A'$ . Según se desprende de los resultados dinámicos, el comportamiento previsible para ambas superficies es bastante diferente. Teniendo en cuenta que, con vistas al estudio de la reactividad macroscópica, el único nivel vibracional inicial con una población no despreciable es el fundamental (aproximadamente 98% a  $T = 1000$  K), la probabilidad total de reacción vendrá dada en función de las probabilidades para  $v_0 = 0$  de las dos superficies indicadas, ponderadas de acuerdo con la degeneración inicial. Así, para energías traslacionales bajas, cercanas al umbral clásico de la superficie  $^3A''$ , la reacción transcurrirá preferentemente según esta superficie (por ejemplo, si  $E_{tr} = 2.4$  eV, la probabilidad según  $^3A''$  es de 0.06, mientras que la de  $^3A'$  es de 0.005), y como consecuencia conducirá a productos poco excitados vibracionalmente. Por el contrario, a energías más elevadas será la reacción según la

superficie  ${}^3A'$  la más probable (para  $E_b = 2.8$  eV, las probabilidades para  ${}^3A''$  y  ${}^3A'$  son 0.195 y 0.54 respectivamente), resultando un aumento de la población de los niveles vibracionales superiores de la molécula CF. En cuanto a la ponderación que debe aplicarse, los estados posibles de reactivos dan una degeneración total asintótica de 9, de la cual tres estados corresponden a  ${}^3A''$ , tres a  ${}^3A'$ , y los tres restantes pertenecen a la superficie  ${}^3A''$  que conduce al estado excitado de productos. Se observa, por tanto, que la contribución relativa de las dos superficies consideradas es la misma, con lo cual la relación de probabilidades antes empleada ya es correcta. Sin embargo, para el cálculo de la probabilidad total de reacción, los factores de ponderación correctos que deberán aplicarse a cada superficie son de 1/3.

Ciertamente, lo dicho anteriormente se aplica estrictamente a la geometría monodimensional angular de  $150^\circ$ , que ha sido la calculada. No obstante, la naturaleza de los resultados obtenidos para la dinámica según las superficies  ${}^3\pi$  y  ${}^3F$  en la geometría colineal, permite generalizar algo estas conclusiones. Considerando la geometría colineal como caso particular de las geometrías angulares, las superficies  ${}^3\pi$  y  ${}^3F$  representan también el límite a que tienden las superficies  ${}^3A'$  y  ${}^3A''$ , respectivamente, cuando el ángulo tiende a  $180^\circ$  (sobre todo el caso  ${}^3F$ , pues su construcción a partir de un cruce evitado en la geometría cuasi-lineal sólo le confiere un carácter aproximado de límite de la superficie  ${}^3A''$ ). El hecho de que el comportamiento dinámico encontrado para dichas superficies límite sea totalmente análogo al de las superficies angulares correspondientes (salvando las diferencias cuyo origen reside en las distintas alturas de barrera), permite

sugerir que la variación de la reactividad total en función de la energía traslacional, para los diferentes ángulos, seguirá las mismas líneas generales que se han comentado para la geometría de  $150^\circ$ . Teniendo en cuenta que el sistema no tiene por qué seguir una orientación fija de ataque en su evolución tridimensional, y limitándonos a las orientaciones en las cuales el canal  $\beta$  no es previsiblemente importante, puede esperarse que las características cualitativas de reactividad sean las ya descritas aunque, evidentemente, los valores numéricos no puedan calcularse más que mediante un cálculo tridimensional, ya que las barreras de potencial son diferentes para cada ángulo.

De una manera análoga, podría intentar analizarse la reactividad para moléculas de FH excitadas vibracionalmente. Siendo de aplicación todas las consideraciones generales mencionadas para el caso anterior, la única diferencia vendrá dada por las probabilidades de reacción según los dos tipos de superficie. La diferencia principal radica en que la superficie inferior ( $^3A''$ ) presenta una reactividad mayor que la  $^3A'$  para un rango de energías mucho más amplio, por lo cual sería de esperar que la distribución final vibracional de productos presentara una mayor población en los niveles inferiores para dicho rango.

Evidentemente, toda la discusión anterior no deja de ser más que una extrapolación hacia el comportamiento tridimensional a partir de datos parciales monodimensionales. Por estas limitaciones, es imposible predecir cuál sería el efecto del movimiento rotacional en la reactividad, así como hasta qué punto pueden influir las restantes geometrías no estudiadas (con ángulos inferiores a  $140^\circ$ , y las correspondientes a la

orientación que favorecería el canal alternativo de reacción). Sin embargo, renunciando a la pretensión de conseguir una descripción cuantitativa, puede esperarse que las líneas generales de la reactividad respondan a lo discutido aquí.

6.- D I N A M I C A D E L A R E A C C I O N :  
O + F H -----> O F + H

## 6.1.- CALCULOS CUANTICOS

Se ha realizado un estudio dinámico para esta reacción análogo al desarrollado en el capítulo anterior para el caso  $C + FH$ , evidentemente limitado a la única superficie ( $^3\Pi$ ) que se caracterizó en este caso (sección 4.2). Los comentarios generales sobre los métodos utilizados que se hicieron para la reacción  $C + FH$  son también de aplicación para el presente sistema, por lo que únicamente se presentan a continuación los aspectos diferenciales del mismo.

### 6.1.1.- Determinación de parámetros.

La superficie de separación entre canales, según los criterios ya expuestos anteriormente, se ha determinado a partir del centro de la circunferencia de referencia, localizado a 10.0 a.u. del origen, con un ángulo de 0.25 rad respecto a la dirección asintótica  $R_\alpha$ . La distribución de las diferentes zonas puede observarse en la figura 58.

Los parámetros que determinan el paso de integración (amplitud del sector) se han elegido iguales a los del sistema  $C + FH$ . El número de sectores que se obtienen con esta elección son:

canal  $\alpha$  : 136 sectores (111 + 25)  
 canal  $\gamma$  : 124 " (55 + 69)

La elección del rango de energías a estudiar en el caso de la reacción  $O + FH$  presenta una cierta dificultad. La gran endotermicidad de la reacción, unida a la barrera de potencial, hace que el umbral clásico sea ciertamente elevado (4.8 eV), con lo cual las energías traslacionales deben tener también valores grandes. Por otra parte, esta elevada energía sitúa al umbral clásico a un nivel relativamente próximo al límite de disociación triatómica, cerca del cual ya se indicaron las dificultades que presenta el cálculo cuántico. Todo ello obliga a que el rango de energías no sea muy extenso. En concreto, se han llevado a cabo cálculos para energías totales comprendidas entre 4.6 y 5.2 eV, a intervalos de 0.02 eV para intentar detectar posibles fenómenos de resonancia.

En cuanto a las dimensiones de la base, el gran número de canales abiertos como consecuencia de las elevadas energías con las que se trabaja, hace necesaria una base de osciladores armónicos relativamente grande. Se han utilizado 40 funciones primitivas para la construcción de las matrices de transformación y 30 canales efectivos para la propagación. La completitud de la base se ha comprobado de la misma manera que para el sistema  $C + FH$ , mediante cálculos con bases más extensas, y controlando los resultados obtenidos reconstruyendo o no las matrices de transformación a energías diferentes. Como resultado de interés, cabe indicar que el empleo de una base de reducido tamaño no modifica en gran medida los valores globales de las probabilidades de reacción, pero hace aparecer un comportamiento irregular en la variación de las mismas con la energía, que podría asemejarse al que se obtiene por fenómenos

T A B L A    12  
=====

-- Energía de los niveles vibracionales (en eV).(6-31G\*\*/MP2)

<u>v</u>	<u>E<sub>v</sub> (FH)</u>	<u>E<sub>v</sub> (OF)</u>
0	0.27687	0.11806
1	0.77259	0.32777
2	1.24743	0.53512
3	1.72359	0.74007
4	2.20531	0.94049
5	2.68995	1.13367
6	3.17246	1.31631
7	3.64581	1.48362
8	4.09982	1.62361
9	4.52208	1.72672
10	4.91714	1.85529

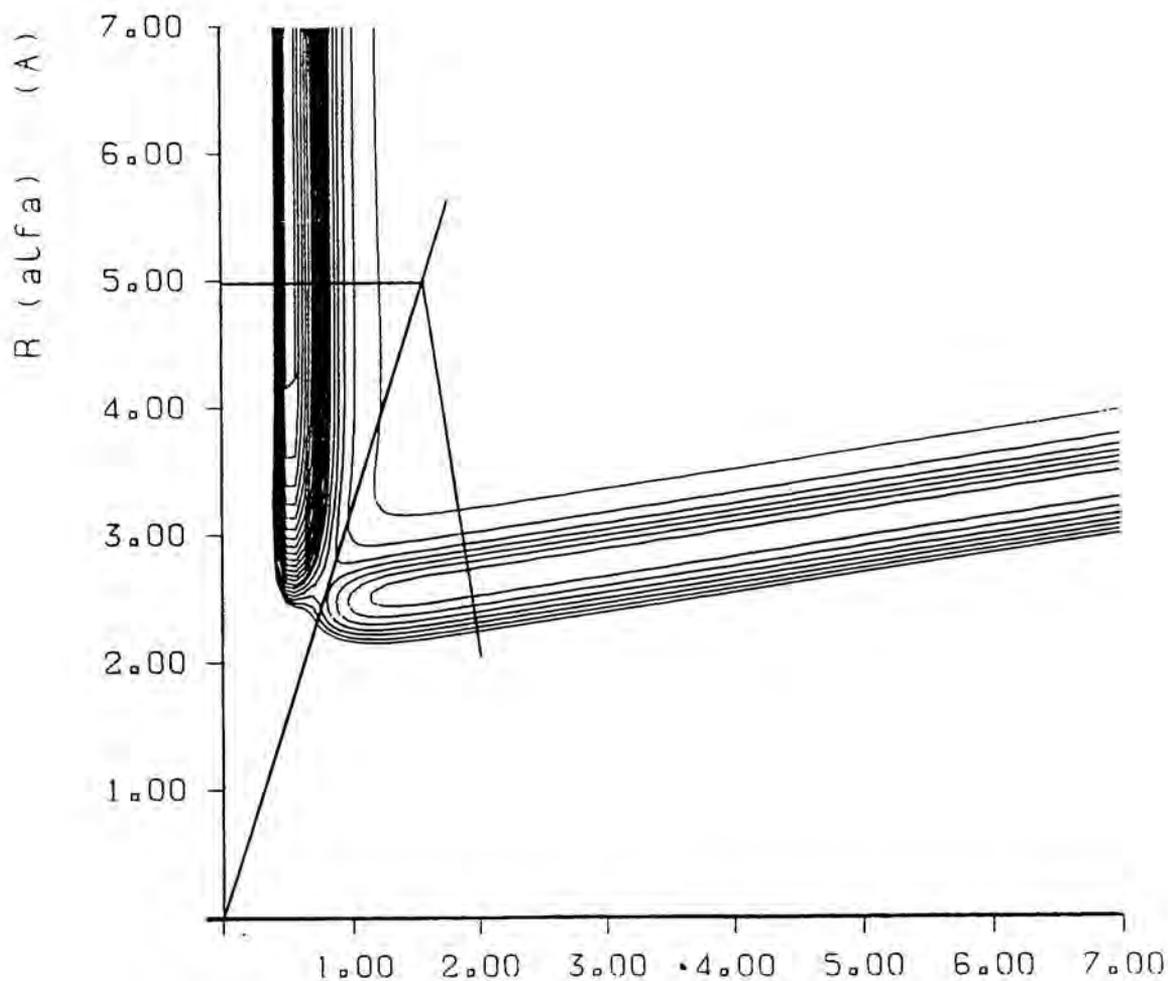


Figura 58 : Representación en coordenadas ponderadas de la superficie  ${}^3\Pi$  para el sistema O + FH, con indicación de las zonas polar y cartesiana.

de interferencia o resonancia, pero que en este caso es atribuible a la incompletitud de la base.

Las energías vibracionales asintóticas, obtenidas de las curvas diatómicas correspondientes, se muestran en la Tabla 12, y están representadas en las figuras 14 y 15 (sección 4.2.1). Estos valores serán también utilizados en el cálculo de trayectorias clásicas.

#### 6.1.2.- Resultados.

En la figura 59 se han representado las probabilidades totales de reacción, para la molécula de FH en sus estados iniciales de vibración  $v_0 = 0, 1, 2$ , como función de la energía traslacional relativa. Dentro del rango de energías estudiado, se observa que las probabilidades obtenidas tienen valores más bien reducidos, lo cual parece una consecuencia lógica de la elevada barrera que tiene la reacción. También se pone de manifiesto una diferencia entre la reactividad del nivel fundamental  $v_0 = 0$  y la de los excitados. En el primero, el aumento de la probabilidad con la energía es muy lento al principio, acelerándose posteriormente (aunque sin alcanzar valores mayores del 10%). En los excitados, el crecimiento es bastante más rápido, sin que se aprecien estructuras de resonancia o interferencia.

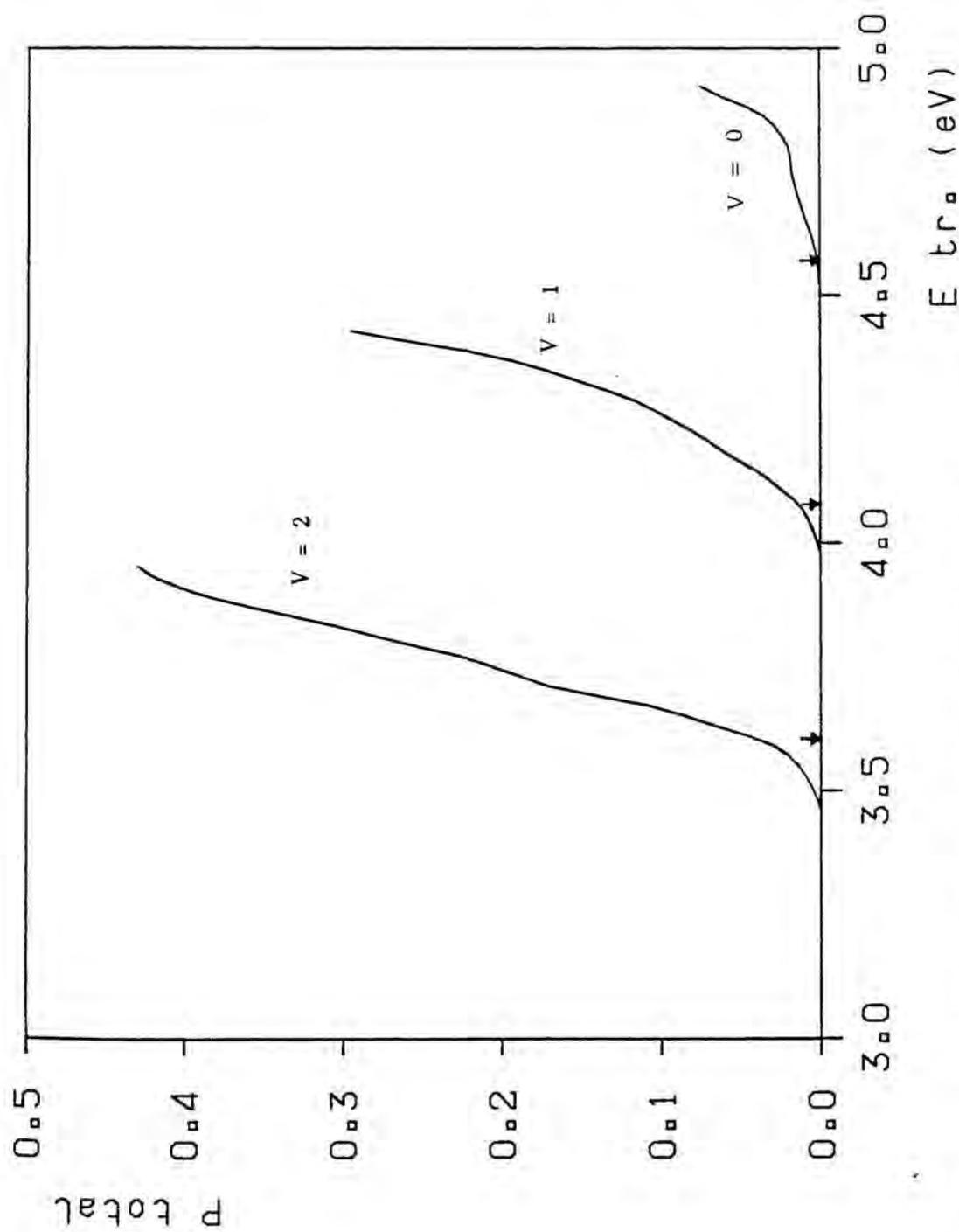


Figura 59 : Probabilidades totales de reacción cuánticas en función de la energía traslacional para la superficie  $O + FH^{\prime}\pi$ . Las flechas indican los umbrales clásicos para los niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ .

En las probabilidades estado a estado, que se han representado en las figuras 60 y 61, puede apreciarse un comportamiento ligeramente irregular, pero no claramente producto de resonancias. Por otro lado, la magnitud de las energías y lo reducido del intervalo que se ha podido estudiar hace que no sea posible afirmar con seguridad si las irregularidades son debidas a fenómenos reales del proceso reactivo, o a imprecisiones en el cálculo del tipo mencionado en el caso C + FH .

Las figuras 62 y 63 muestran la distribución de niveles vibracionales finales de la molécula OF . En general, la mayor población corresponde a los valores bajos del número vibracional final, observándose un ligero aumento del contenido vibracional al pasar a los niveles iniciales  $v_0 = 1,2$  .

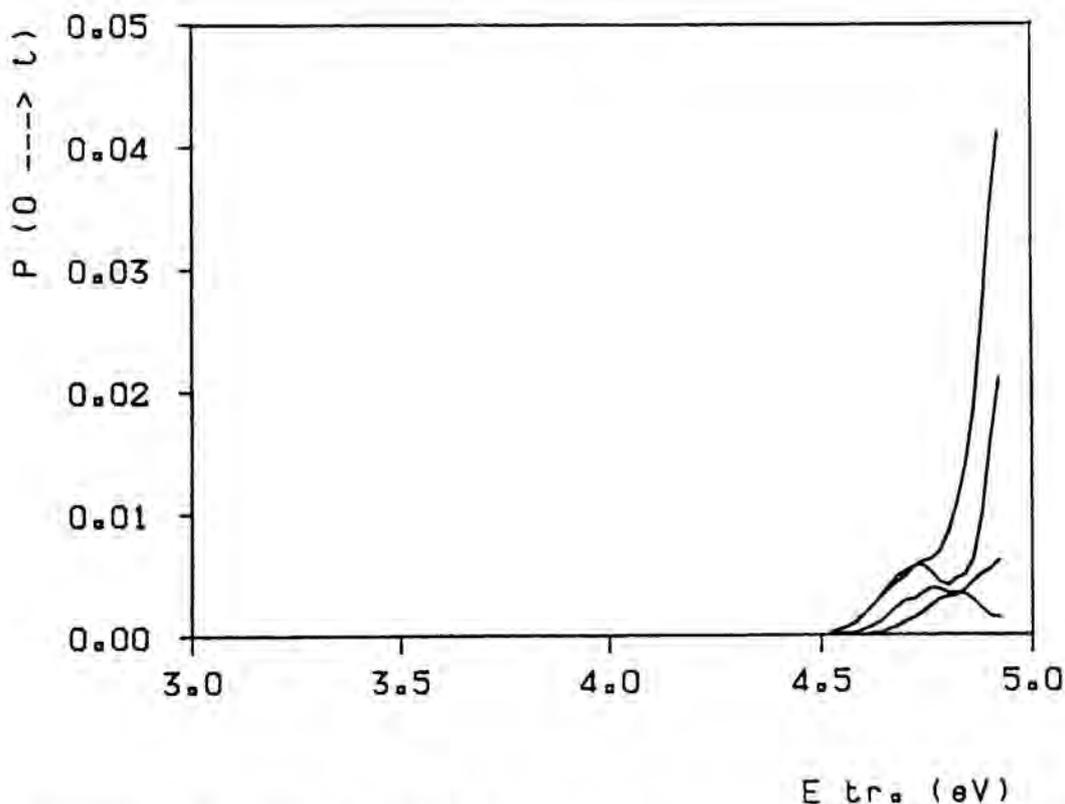
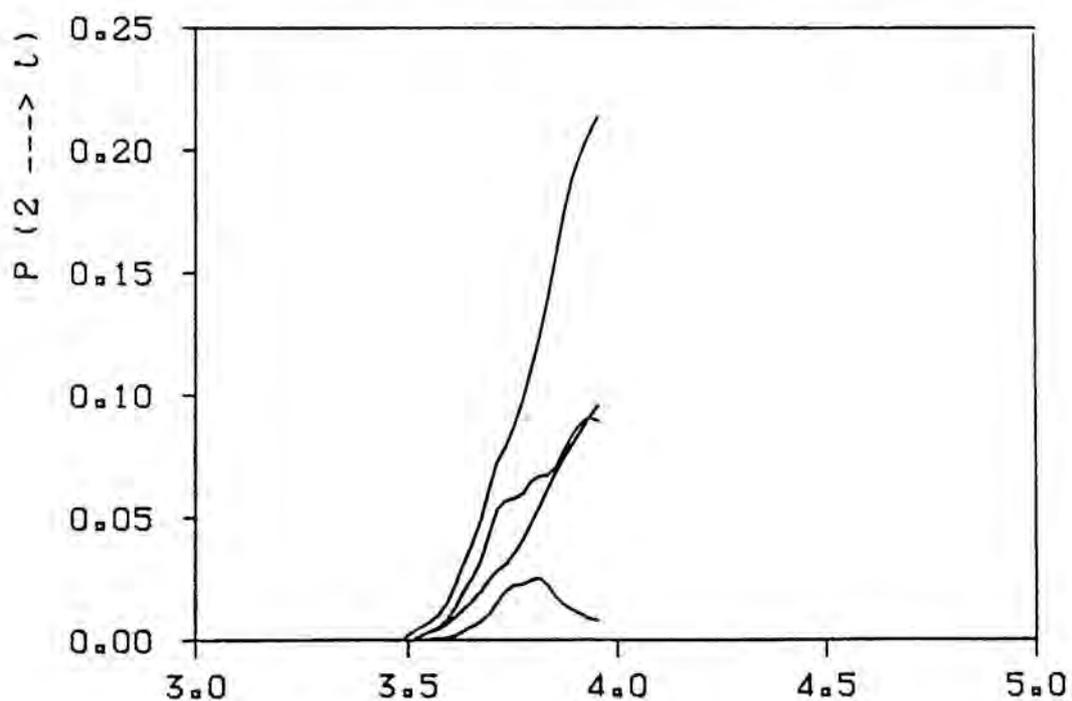
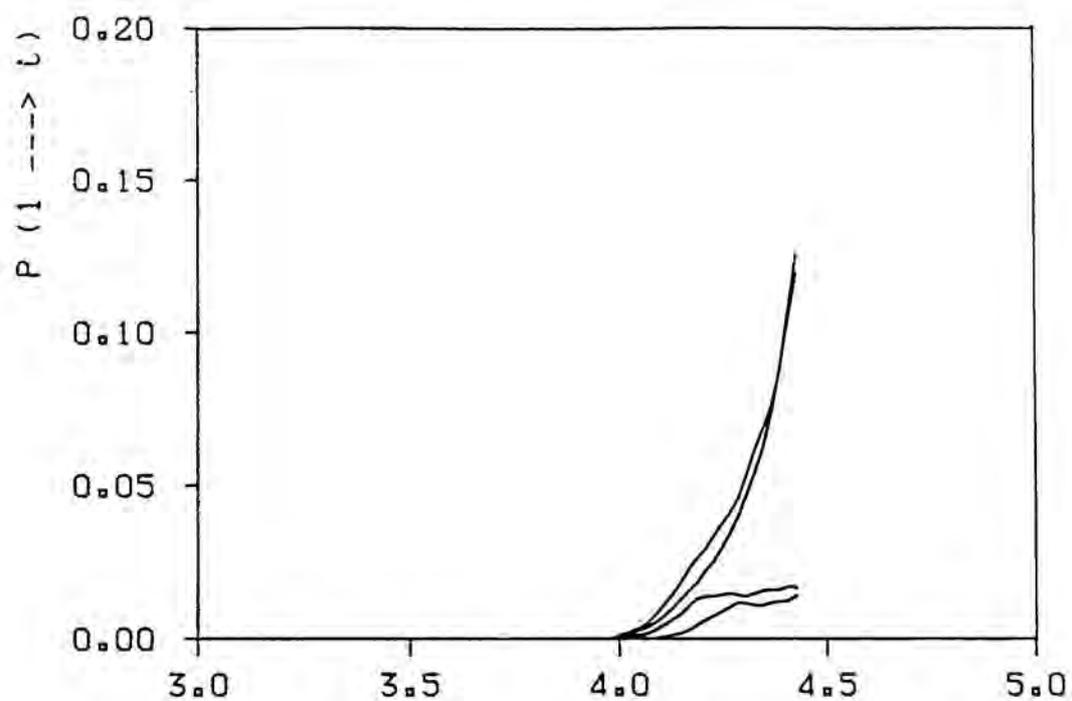


Figura 60 : Probabilidades estado a estado para  $v_0 = 0$



$E_{tr} \text{ (eV)}$

Figura 61 : Probabilidades de reacción estado a estado para la superficie  $O + FH \ ^3\Pi$  y  $v_0 = 1,2$  . Resultados cuánticos.

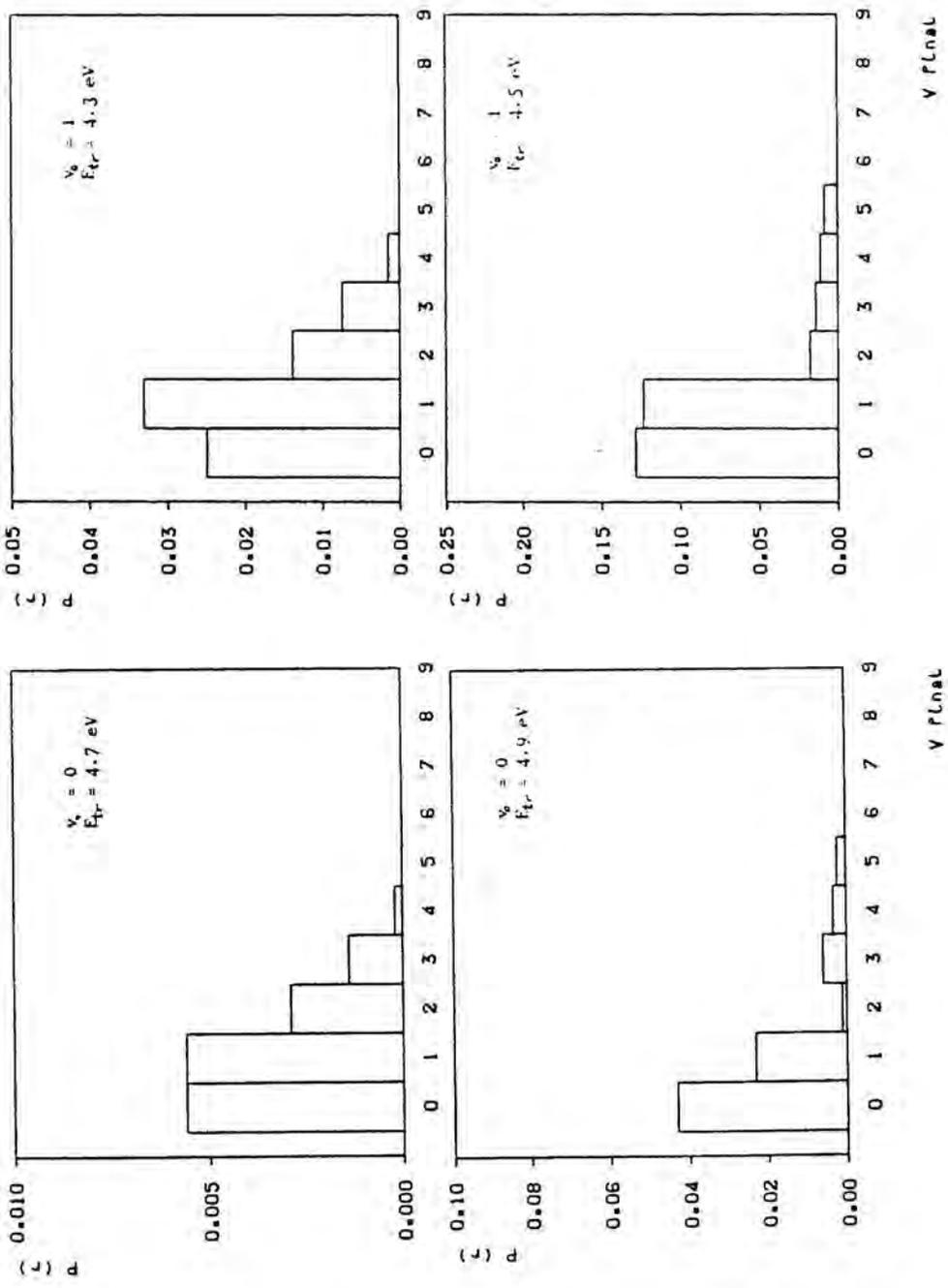


Figura 62 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $^3\Pi$  del sistema  $O + FH$  y  $v_d = 0, 1$ . Resultados procedentes del cálculo cuántico.

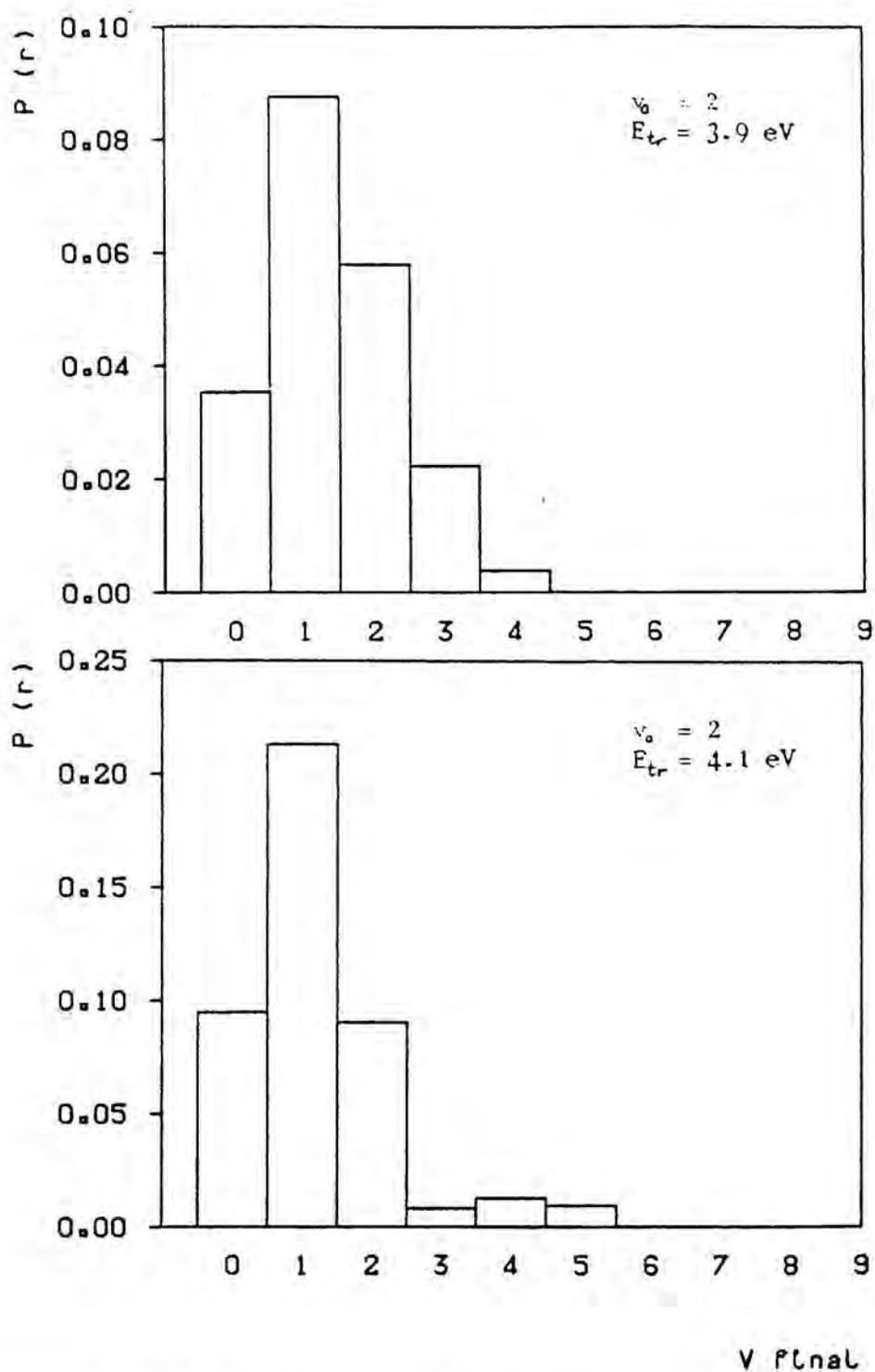


Figura 63 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$  . Resultados cuánticos para  $O + FH$  ( $^3\Pi$ ) .

## 6.2.- CALCULOS DE TRAYECTORIAS CLASICAS.

Las características del estudio de trayectorias clásicas realizado sobre el sistema O + FH son totalmente semejantes a las del sistema C + FH, que ya fueron comentadas en detalle. Las únicas diferencias que pueden señalarse son las que corresponden propiamente a las peculiaridades de la reacción según la superficie  ${}^3\Pi$ .

### -- Niveles vibracionales iniciales

Se han empleado los mismos valores que proporciona el programa RXN1D, para facilitar la comparación, y que aparecen en la Tabla 12. La diferencia entre las energías de los niveles de la molécula FH que se emplean aquí y los que se utilizaron para el sistema C-F-H son consecuencia de que las curvas de potencial respectivas están calculadas mediante una base diferente (6-31G, con o sin polarización) y distinto nivel de corrección perturbacional Moller-Plesset.

Los valores de  $R_+$ ,  $R_-$ , y  $TAU/2$  correspondientes a los niveles  $v_0 = 0, 1, 2$  de la molécula FH son:

$v_0 = 0$	$R_- = 0.8391 \text{ \AA}$	$R_+ = 1.0244 \text{ \AA}$	$TAU/2 = 0.40613 \cdot 10^{-14} \text{ s}$
$v_0 = 1$	$R_- = 0.7901 \text{ \AA}$	$R_+ = 1.1157 \text{ \AA}$	$TAU/2 = 0.42231 \cdot 10^{-14} \text{ s}$
$v_0 = 2$	$R_- = 0.7609 \text{ \AA}$	$R_+ = 1.1892 \text{ \AA}$	$TAU/2 = 0.44179 \cdot 10^{-14} \text{ s}$

### -- Rango de energías y otros parámetros

Se han realizado trayectorias para energías totales comprendidas entre 4.8 y 5.4 eV, con un intervalo de 0.1 eV,

reducido a 0.02 eV en la zona umbral para determinarla con mayor precisión. Tanto el número total de trayectorias que se calculan para cada estado inicial (180), como el paso empleado para la integración numérica de las ecuaciones de Hamilton del movimiento, son idénticos a los que se han utilizado para el sistema C + FH. Si bien la conservación de la energía total de cada trayectoria se mantiene en unos límites aceptables, hay que decir que esto se consigue a expensas de un mayor tiempo de cálculo (e incluso de reducir en algunos casos el paso de integración), sobre todo para las trayectorias correspondientes a condiciones iniciales de elevada energía total. Esto puede explicarse por las posibles deficiencias del ajuste por interpolación de la superficie de potencial en las zonas cuya energía es sólo ligeramente inferior a la del límite de disociación triatómica.

#### 6.2.1.- Resultados

En la figura 64 se han representado las probabilidades totales de reacción en función de la energía traslacional, para los tres estados iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ . Se observa que la forma de las curvas es prácticamente la misma en los tres casos, si bien la distancia entre los umbrales clásicos teóricos y los extrapolados se reduce considerablemente al aumentar el número vibracional inicial.

Las distribuciones finales de niveles de vibración aparecen en las figuras 65 y 66. En líneas generales, el comportamiento es bastante semejante al observado según los resultados cuánticos, mostrándose las mismas tendencias al

aumentar las energías traslacional y vibracional inicial.

En cuanto a las gráficas de variación de la fracción de energía vibracional final en función de la fase (fig. 67), puede observarse la elevada excitación vibracional que aparece en las fronteras de reactividad, fenómeno ya descrito también para las trayectorias en el sistema C-F-H, aunque aquí se manifiesta con especial intensidad en relación con el promedio de energía vibracional de productos, para todos los estados iniciales estudiados.

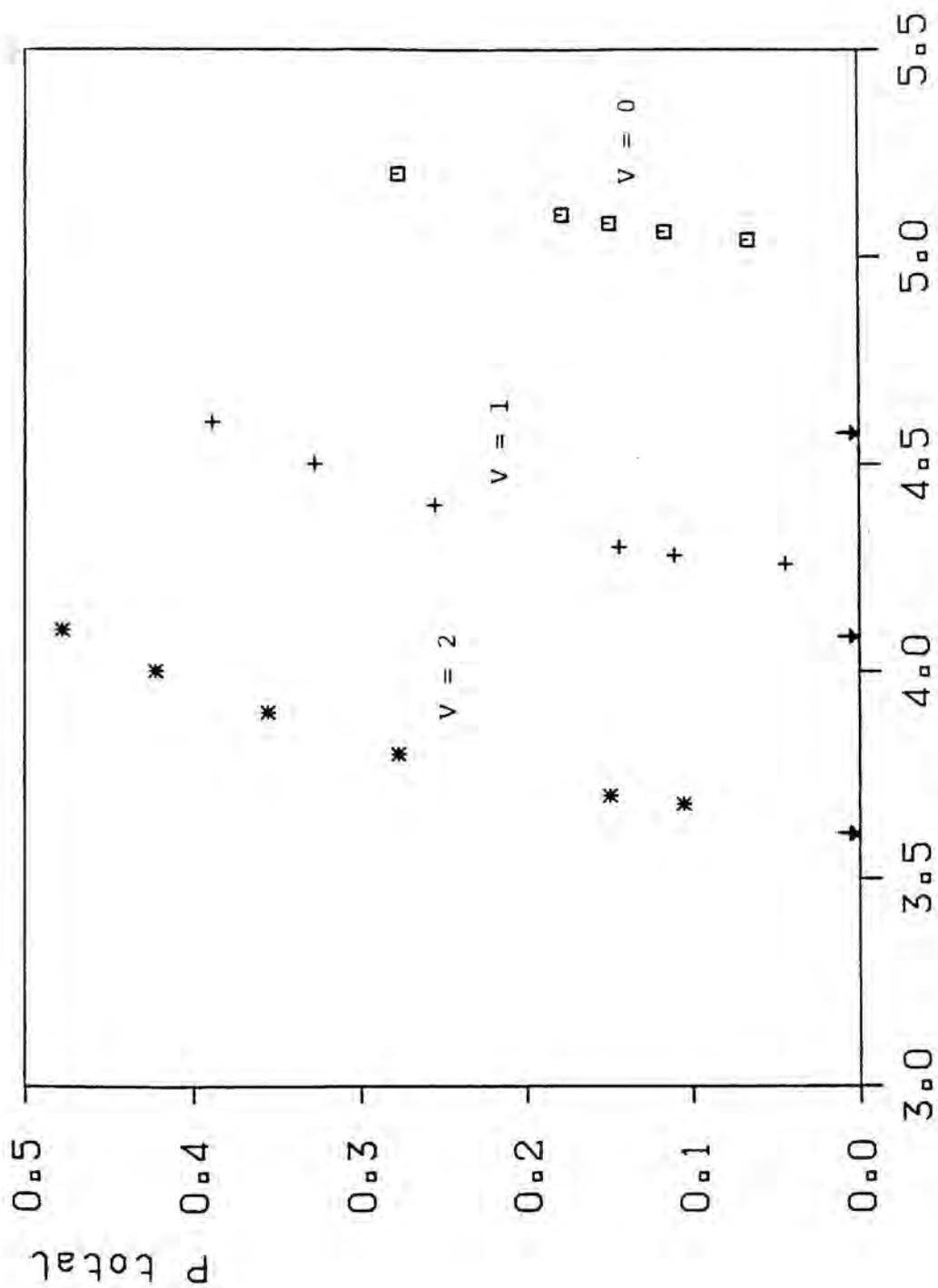


Figura 64 : Probabilidades totales de reacción clásicas en función de la energía traslacional para la superficie  $O + FH^{\dagger}\eta$ . Las flechas indican los umbrales clásicos para los niveles iniciales  $v_0 = 0, 1, 2$ .

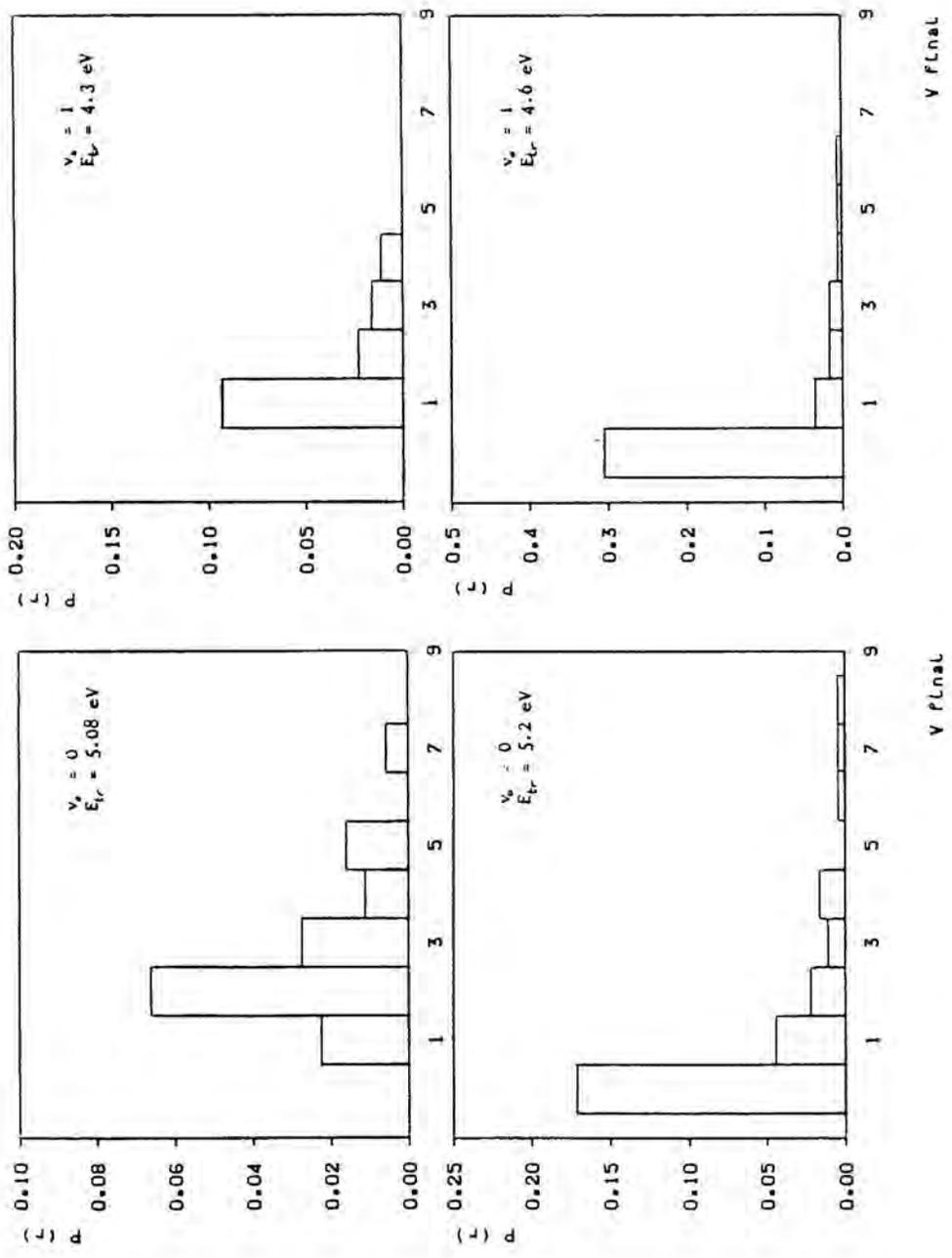


Figura 65 : Distribuciones vibracionales finales para la superficie  $\Pi$  del sistema O + FH y  $v_i = 0, 1$ . Resultados procedentes del cálculo de trayectorias.

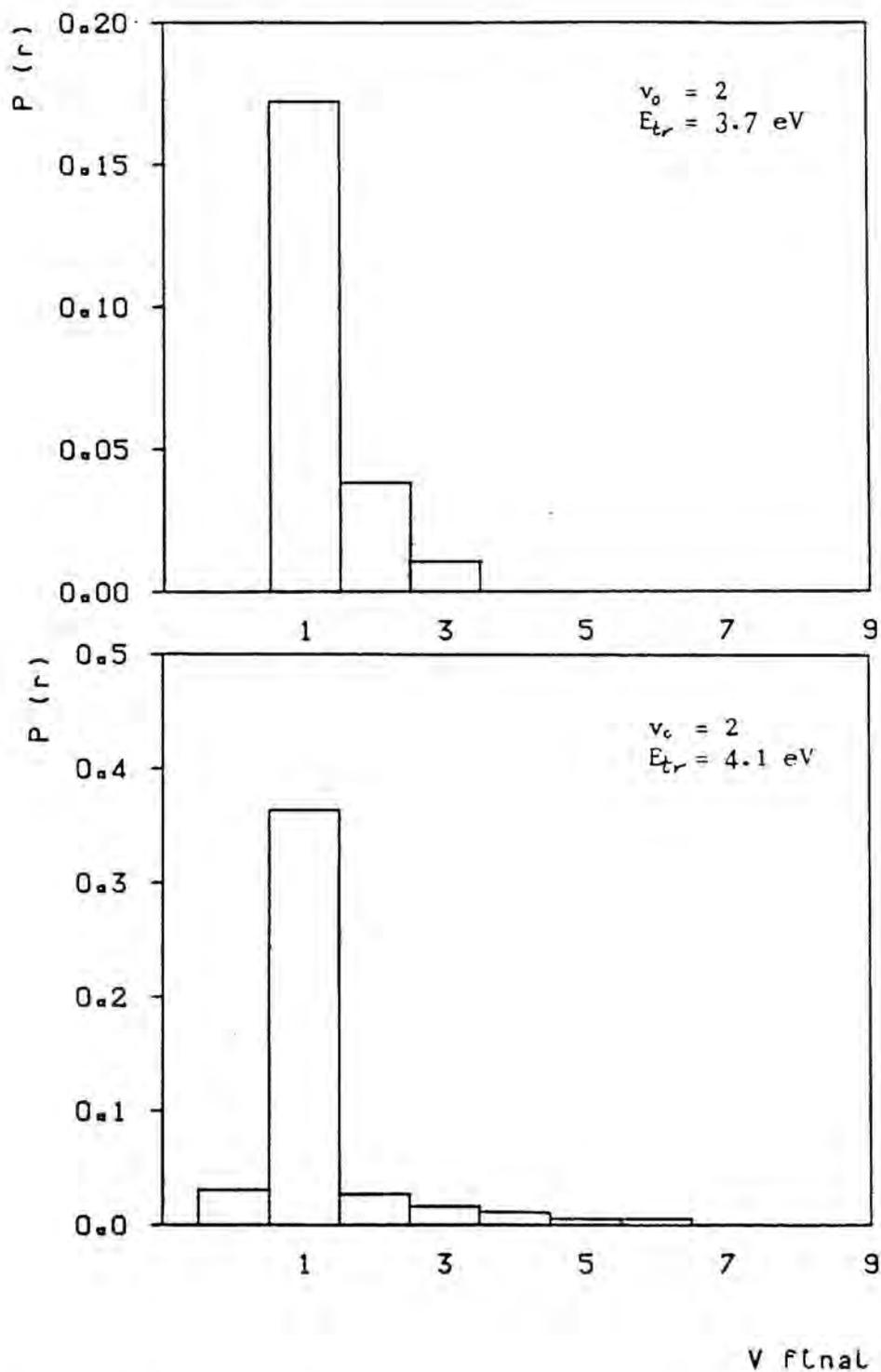


Figura 66 : Distribuciones vibracionales finales para  $v_0 = 2$  . Resultados de trayectorias clásicas.

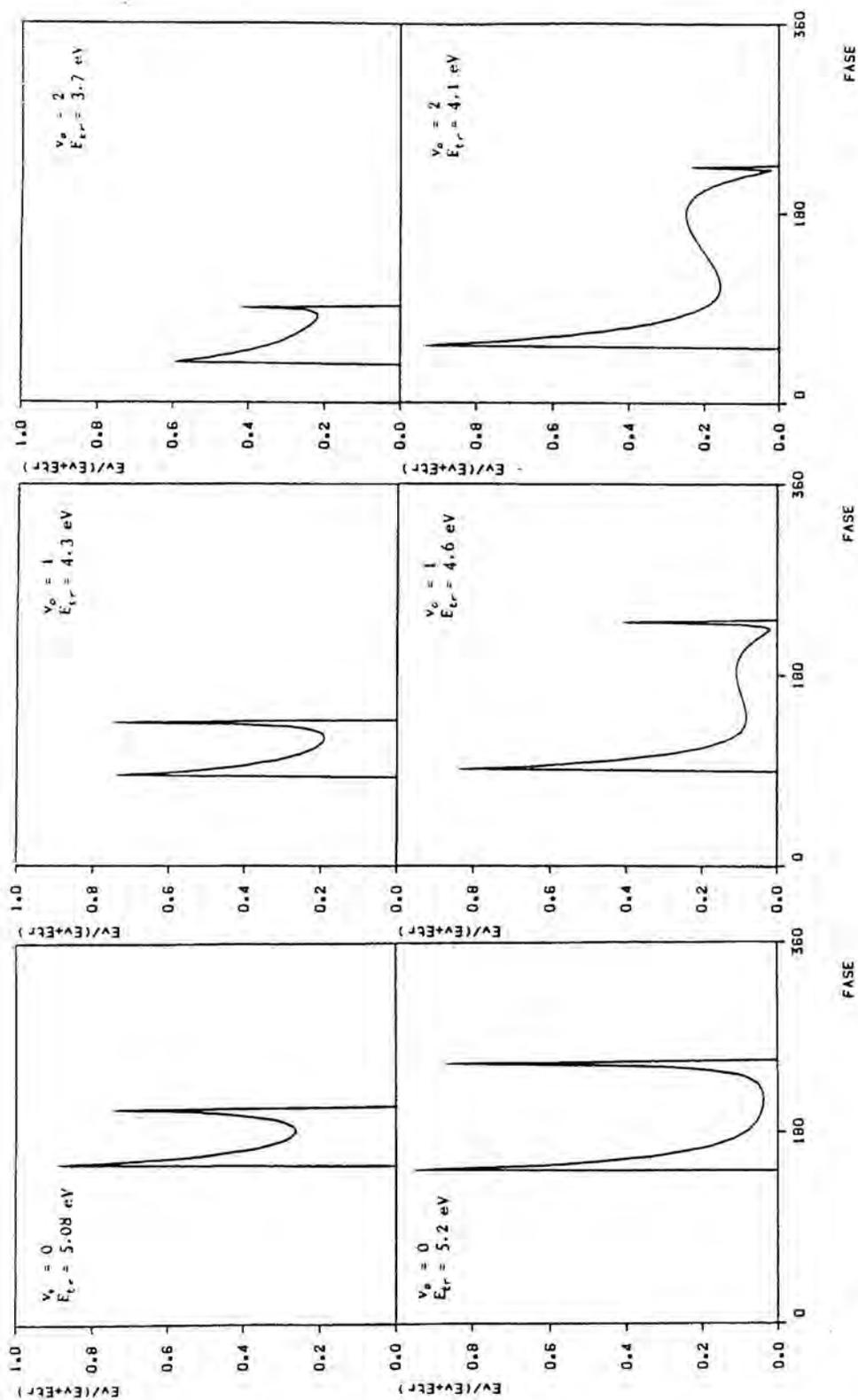


Figura 67 : Fracción de energía vibracional de productos en función de la fase inicial de la trayectoria. Resultados de la superficie  ${}^3\Pi$  del sistema O + FH para los niveles iniciales  $v_0 = 0,1,2$ .

### 6.3.- DISCUSION DE RESULTADOS

La interpretación de las características que presenta la dinámica de la reacción  $O + FH$  sobre la superficie  ${}^3\Pi$ , puede basarse en la similitud de comportamiento observado con el que se describió para la superficie  ${}^3A$  del sistema  $C + FH$ . La diferencia citada entre los umbrales teórico y real para  $v_0 = 0$  en el caso clásico, y la existencia de una pequeña probabilidad cuántica para la zona clásicamente no reactiva, es análoga a la de dicha superficie, pudiendo aplicársele la discusión que se hizo acerca del efecto túnel sobre "barrera efectiva". Para los niveles excitados iniciales, la diferencia entre los resultados clásicos y cuánticos se reduce también progresivamente. Hay que indicar aquí que las conclusiones que pueden extraerse para este sistema son forzosamente aproximadas debido principalmente al reducido rango de energías para el cual se dispone de resultados, y a la proximidad entre éstas y la zona de disociación triatómica.

En cuanto a las distribuciones finales de productos, se observa la mayor probabilidad de obtener moléculas de  $OF$  poco excitadas vibracionalmente, con tendencia a aumentar el contenido medio vibracional al pasar al nivel inicial 1 ó 2 de reactivos, de manera análoga a lo observado para  ${}^3A$ . La única diferencia apreciable aparece en la tendencia a reducir la excitación vibracional final con el aumento de la energía traslacional, efecto opuesto al que sucedía en  ${}^3A$ .

Las características antes mencionadas pueden justificarse de acuerdo con el carácter atrasado de la barrera de potencial según la superficie  ${}^3\Pi$  (fig 17), y a la falta de curvatura del camino de reacción, cuyas consecuencias principales son, como

ya se ha dicho, la gran influencia de la energía vibracional inicial en la efectividad de la reacción, y la obtención de productos en general poco excitados vibracionalmente. Ciertamente, la causa principal de este carácter atrasado de la barrera puede ser la elevada endotermicidad de la reacción ( 3.5 eV), que impone un valor de la barrera desde el canal de reactivos considerablemente alto ( 4.8 eV). Por otra parte, este último valor es el que puede justificar lo reducido de los valores de probabilidad de reacción obtenidos. La disminución del contenido vibracional de productos que se observa al aumentar la energía traslacional, puede ser consecuencia de los elevados valores de la energía traslacional que debe proporcionarse al sistema para que tenga lugar la reacción, junto con la dificultad de interconversión originada por la falta de curvatura del camino de reacción.

7.- CONCLUSIONES

1.- Los cálculos de energía electrónica realizados para el sistema C-F-H permiten concluir que el método UHF con una base 6-31G y corrección perturbacional MP3 proporciona una descripción adecuada de las características del sistema. La mejora en la descripción de las moléculas diatómicas que se obtiene al añadir funciones de polarización a la base no compensa el gran incremento de tiempo de cálculo necesario para caracterizar la superficie, ya que en cualquier caso es imprescindible incluir los efectos de correlación electrónica.

2.- Las superficies obtenidas a partir de cálculos MP2 y MP3 no muestran diferencias cualitativas importantes, siendo también muy similares los valores de las barreras de potencial respectivas.

3.- Para una geometría colineal ( $C_{\infty v}$ ) existe una superficie  ${}^3\Pi$  que conecta adiabáticamente reactivos y productos en sus respectivos estados electrónicos fundamentales. En las geometrías angulares, aparecen dos superficies que conectan dichos estados: una  ${}^3A'$  (procedente de la  ${}^3\Pi$ ) y otra  ${}^3A''$  resultante de un cruce evitado entre las superficies  ${}^3A''$  procedente de la  ${}^3\Pi$ , y  ${}^3A''$  procedente de la  ${}^3\Sigma^+$  que conectaba en la geometría lineal, el estado fundamental de reactivos con el excitado de productos. El camino de mínima energía para la reacción corres-

ponde a la superficie fundamental  $^3A''$  para un ángulo de  $150^\circ$ .

4.- El estudio dinámico sobre las tres superficies que conectan reactivos y productos puede realizarse independientemente en condiciones adiabáticas, debido a que en la restricción monodimensional, con ausencia de rotaciones, no están permitidas las transiciones entre los diferentes estados implicados.

5.- Para la descripción correcta de la energía electrónica del sistema O-F-H es necesario utilizar una base que incluya funciones de polarización, ya que sin ellas, la molécula diatómica OF no presenta un carácter enlazante. Además, también es necesaria la inclusión de energía de correlación electrónica.

6.- Se ha podido determinar que el camino de mínima energía para el sistema O + FH corresponde a la superficie  $^1\pi$ , para la geometría colineal. Hasta el punto que permiten las dificultades de los cálculos sobre este sistema, se ha comprobado la no existencia de cruce entre esta superficie y la  $^3\Sigma^+$  que conduce a productos en estado excitado.

7.- Los resultados del estudio dinámico del sistema C-F-H sobre la superficie  $^3A''$  muestran que la reactividad del sistema está fuertemente influenciada por el contenido energético vibracional de la molécula FH. Clásicamente se observa una gran diferencia entre los umbrales teórico y real para la reacción en  $v_0 = 0$ , que se reduce al aumentar el nivel vibracional inicial. Los resultados cuánticos coinciden con lo anterior salvo por la probabilidad no nula para  $v_0 = 0$  en la zona superior al umbral pero clásicamente no reactiva.

8.- Las distribuciones de niveles vibracionales finales para la molécula CF muestran una tendencia a poblar preferentemente los niveles inferiores. A energías próximas al umbral clásico, la reacción presenta un fuerte carácter vibracionalmente adiabático.

9.- La dinámica observada en la superficie  $^3A''$  se puede interpretar de acuerdo con el carácter atrasado de la barrera de potencial y la falta de curvatura en el camino de reacción que dificulta el acoplamiento entre energía vibracional y traslacional.

10.- La reactividad según la superficie  $^3A'$  muestra un comportamiento análogo para los diferentes estados iniciales de vibración, observándose sin embargo una ligera disminución de la eficacia de la reacción al aumentar la excitación vibracional de reactivos.

11.- Las distribuciones vibracionales finales según la superficie  $^3A'$  indican una probabilidad preferente de encontrar la molécula CF en los niveles superiores, siendo prácticamente despreciable la población de los niveles más bajos, y manteniéndose esta tendencia al aumentar la energía traslacional.

12.- La interpretación de la dinámica según la superficie  $^1A'$  se basa en la curvatura suave del camino de reacción, que permite el acoplamiento entre las energías vibracional y traslacional, resultando un requerimiento energético no especializado para la reacción. Las distribuciones finales son características de una barrera adelantada.

13.- El estudio dinámico sobre las superficies  $^3\Pi$  y  $^3F$  proporciona unos resultados totalmente semejantes a los de las superficies  $^3A'$  y  $^3A''$  respectivamente, con las que se relacionan directamente.

14.- No se han observado resonancias para ninguna de las superficies en todo el rango de energías estudiado, al menos de una anchura igual o superior a 0.01 eV.

15.- La dinámica de la reacción  $O + FH$  sobre la superficie  $^3\Pi$  presenta un comportamiento semejante en muchos aspectos a la del sistema  $C-F-H$  sobre la superficie  $^3A''$ , justificable de acuerdo con un carácter de barrera atrasada. La elevada endotermicidad de esta reacción dificulta en gran medida la obtención de resultados concluyentes.

8.- B I B L I O G R A F I A

- 1.- E.E. NIKITIN, L. ZÜLICHE : "Theory of Chemical Elementary Processes". Springer-Verlag (1978).
- 2.- J.C. TULLY : "Non-adiabatic Processes in Molecular Collisions", en "Dynamics of Molecular Collisions, Part B ", ed. W.H. Miller, Plenum Press (1976).
- 3.- M.S. CHILD : "Molecular Collision Theory". Academic Press (1974).
- 4.- M.S. CHILD : "Electronic Excitation: Non-adiabatic transitions" en "Atom-molecule collision theory. A guide for the experimentalist", ed. R.B. Bernstein, Plenum Press (1979).
- 5.- J.C. TULLY : "Diatomics-in-molecules" en "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations. Part A", ed. G.A. Segal , Plenum Press
- 6.- P.J. KUNTZ : "Semiempirical Atom-molecule potentials for collision theory" en "Atom-molecule collision theory. A guide for the experimentalist" ed. R.B. Bernstein, Plenum Press (1979).
- 7.- P.J. KUNTZ, E.M. NEMETH, J.C. POLANYI, S.D. ROSNER, C.E. YOUNG : J. Chem. Phys. 44, 1168, (1966).
- 8.- R. DAUDEL, G. LEROY, D. PEETERS, M. SANA : "Quantum Chemistry", John Wiley & Sons Ltd. (1983).
- 9.- A. SZABO, N.S. OSTLUND : "Modern Quantum Chemistry", MacMillan (1982).

- 10.- C.C.J. ROOTHAAN : Rev. Mod. Phys. 23, 69, (1951).
- 11.- C.C.J. ROOTHAAN : Rev. Mod. Phys. 32, 179, (1960).
- 12.- J.A. POPLER, R.K. NESBET : J. Chem. Phys. 22, 571, (1954).
- 13.- G. KLOPMAN, R.C. EVANS : "The Neglect-of-Differential Overlap Methods of Molecular Orbital Theory", en "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations Part A", ed. G.A. Segal, Plenum Press
- 14.- Ph. DURAND, C. BARTHELAT : "Theor. Chim. Acta" 38, 283, (1975).
- 15.- I. SHAVITT : "The Method of Configuration Interaction", en "Methods of Electronic Structure Theory", ed H. Schaeffer Plenum Press (1977).
- 16.- A.C. WAHL, G. DAS : "The multiconfiguration self consistent field method" en "Methods of Electronic Structure Theory", ed. H. Schaeffer III, Plenum Press (1977).
- 17.- W. KUTZELNIGG: "Pair Correlation Theories" en "Methods of Electronic Structure Theory", ed. H. Schaeffer III, Plenum Press (1977).
- 18.- T.H. DUNNING, P.J. HAY : "Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations" en "Methods of Electronic Structure Theory", ed. H. Schaeffer III, Plenum Press (1977).
- 19.- P. CARSKY, M. URBAN : "Ab initio Calculations". Lecture Notes in Chemistry num. 16 . Springer-Verlag (1980).
- 20.- M.C. FLANIGAN, A. KOMORNICKY, J.W. McIVER : "Ground-State Potential Surfaces and Thermochemistry" en "Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculations. Part B, Applications", ed. G.A. Segal, Plenum Press .
- 21.- R.D. LEVINE, R.B. BERNSTEIN : "Molecular Reaction Dynamics", Clarendon Oxford University Press (1974).

- 22.- P. PECHUKAS : "Statistical Approximations in Collision Theory" en "Dynamics of Molecular Collisions, Part B", ed. W.H. Miller, Plenum Press (1976).
- 23.- T.L. HILL : "Introducción a la Termodinámica Estadística" Paraninfo (1970).
- 24.- B.C. GARRET, D.G. TRUHLAR : J. Phys. Chem. 83, 1052, (1979)
- 25.- B.C. GARRET, D.G. TRUHLAR : J. Phys. Chem. 83, 1079, (1979)
- 26.- B.C. GARRET, D.G. TRUHLAR, R.S. GREV, A.W. MAGNUSON : J. Phys. Chem. 84, 1730, (1980).
- 27.- H. GOLDSTEIN : "Classical Mechanics". Addison-Wesley (1980)
- 28.- D.G. TRUHLAR, J.T. MUCKERMAN : "Reactive Scattering Cross Sections III: Quasiclassical and Semiclassical Methods" en "Atom-Molecule Collision Theory: A guide for the experimentalist", ed. R.B. Bernstein, Plenum Press (1979).
- 29.- R.N. PORTER, L.M. RAFF : "Classical Trajectory Methods in Molecular Collisions" en "Dynamics of Molecular Collisions, Part B", ed. W.H. Miller, Plenum Press (1976).
- 30.- M. KARPLUS, R.N. PORTER, R.D. SHARMA : J. Chem. Phys. 43, 3259, (1965).
- 31.- A. GALINDO, P. PASCUAL: "Mecánica Cuántica", Alhambra (1978).
- 32.- A. MESSIAH : "Mecánica Cuántica", Tecnos (1973).
- 33.- C.J. JOACHAIN : "Quantum Collision Theory", North-Holland (1983).
- 34.- R.G. NEWTON : "Scattering Theory of Waves and Particles", Springer-Verlag (1982).

- 35.- E.A. McCULLOUGH jr, R.E. WYATT : J. Chem. Phys. 54, 3578, (1971).
- 36.- Ch. ZUHRT, T. KAMAL, L. ZÜLICHE : Chem. Phys. Lett. 36, 396, (1975).
- 37.- G.E. KELLERHALS, N. SATHYAMURTHY, L.M. RAFF : J.Chem. Phys. 64, 818, (1976).
- 38.- K.C. KULANDER : J. Chem. Phys. 69, 5064, (1978).
- 39.- P.M. AGRAWAL, L.M. RAFF : J. Chem. Phys. 74, 5076, (1981)
- 40.- H. PAULY : "Elastic Cross Sections, Spherical Potentials" en "Atom-Molecule Collision Theory: A guide for the experimentalist" ed. R.B. Bernstein, Plenum Press (1979).
- 41.- D. SECREST: "Rotational Excitation: Quantal Treatment" en "Atom-Molecule Collision Theory : A guide for the experimentalist" ed. R.B. Bernstein, Plenum Press (1979).
- 42.- W.N. SAMS, D.J. KOURI : J. Chem. Phys. 51, 4809, (1969).
- 43.- D.J. DIESTLER, V. McKOY : J. Chem. Phys. 48, 2941, (1968)
- 44.- D.G. TRUHLAR, A. KUPPERMAN : J. Chem. Phys. 56, 2234, (1972).
- 45.- W.A. LESTER: "The N-Coupled Channel Problem" en "Dynamics of Molecular Collisions, Part A", ed. W.H. Miller, Plenum Press (1976).
- 46.- J.C. LIGHT, R.B. WALKER : J. Chem. Phys. 65, 4272, (1976)
- 47.- L.M. RAFF, M. KARPLUS : J. Chem. Phys. 44, 1212, (1966).
- 48.- P. ANDRESEN, A.C. LUNTZ : J. Chem. Phys. 72, 5842, (1980)
- 49.- J.M. LUCAS : Memoria de Licenciatura (1982).
- 50.- R. SAYOS : Memoria de Licenciatura (1983).
- 51.- R. SAYOS, A. AGUILAR, J.M. LUCAS, A. SOLE, J. VIRGILI : Chem. Phys. 93, 265, (1985).
- 52.- P.J. KUNTZ : "Features of Potential Energy Surfaces and their effect on Collisions" en "Dynamics of Molecular

- Collisions, Part B", ed. W.H. Miller, Plenum Press (1976)
- 53.- S. CHAPMAN, M. DUPUIS, S. GREEN : Chem. Phys. 78, 93, (1983).
  - 54.- W.J. HEHRE, R.F. STEWART, J.A. POPLÉ : J. Chem. Phys. 51, 2657, (1969).
  - 55.- S.F. BOYS, F. BERNARDI : Mol. Phys. 19, 553, (1970).
  - 56.- J.M. LECLERQ, M. ALLAVENA, Y. BOUTEILLER : J. Chem. Phys. 78, 4606, (1983).
  - 57.- C. MOLLER, M.S. PLESSET : Phys. Rev. 46, 618, (1934).
  - 58.- J.A. POPLÉ, J.S. BINKLEY, R. SEEGER : Int. J. Quantum Chem. Symp. 10, 1, (1976).
  - 59.- J.S. BINKLEY, R.A. WHITESIDE, P. KRISHNAN, R. SEEGER, D.J. DEFREES, H.B. SCHLEGEL, S. TOPIOL, L.R. KAHN, J.A. POPLÉ : "GAUSSIAN 80". Dept. of Chemistry , Carnegie Mellon University, Pittsburgh PA 15213.
  - 60.- N. SATHYAMURTHY, L.M. RAFF : J. Chem. Phys. 63, 464, (1975)
  - 61.- N. SATHYAMURTHY, L.M. RAFF : "1D/2D/3D" QCPE 322 (1975).
  - 62.- H. SCHOR, S. CHAPMAN, S. GREEN, R.N. ZARE: J. Chem. Phys. 69, 3790, (1978).
  - 63.- R.A. MARCUS : J. Chem. Phys. 45, 4493, (1966).
  - 64.- R.A. MARCUS : J. Chem. Phys. 45, 4500, (1966).
  - 65.- R.A. MARCUS : J. Chem. Phys. 49, 2610, (1968).
  - 66.- G. MILLER, J.C. LIGHT : J. Chem. Phys. 54, 1635, (1971).
  - 67.- C.C. RANKIN, J.C. LIGHT : J. Chem. Phys. 51, 1701, (1969)
  - 68.- C.L. SHOEMAKER, N. ABUSALBI, D.J. KOURI : J. Phys. Chem. 87, 5389, (1983).
  - 69.- D.K. BONDI, J.N.L. CONNOR : Chem. Phys. Lett. 92, 570, (1982).
  - 70.- J.M. LAUNAY, M. LEDOURNEUF : J. Phys. B 15, L455, (1982)

- 71.- A. KUPPERMAN, J.A. KAYE, J.P. DWYER : Chem. Phys. Lett. 74, 257, (1980).
- 72.- J. ROMELT : Chem. Phys. 79, 197, (1983).
- 73.- R.B. WALKER, J.C. LIGHT, A. ALTENBERGER-SICZEK : J. Chem. Phys. 64, 1166, (1976).
- 74.- J.C. LIGHT, R.B. WALKER : J. Chem. Phys. 65, 1598, (1976)
- 75.- R.M. WILCOX : J. Chem. Phys. 45, 3312, (1966).
- 76.- M.G. PRAIS, D.F. HELLER, K.F. FREED : Chem. Phys. 6, 331, (1974).
- 77.- I.R. ELSUM, R.G. GORDON : J. Chem. Phys. 76, 5452, (1982)
- 78.- J.A.C. GALLAS, H.P. GRIENEISEN, B.P. CHAKRABORTY: J. Chem. Phys. 69, 612, (1978).
- 79.- B.P. CHAKRABORTY : Int. J. Quantum. Chem. 22, 73, (1982).
- 80.- E.B. STECHEL, R.B. WALKER, J.C. LIGHT : J. Chem. Phys. 69 3518, (1978).
- 81.- R.G. GORDON : J. Chem. Phys. 51, 14, (1969).
- 82.- A.B. ELKOWITZ, R.E. WYATT : J. Chem. Phys. 63, 702, (1975)
- 83.- D.J. ZVIJAC, J.C. LIGHT : Chem. Phys. 12, 237, (1976).
- 84.- R.B. WALKER : "RXN1D" QCPE 359 (1978).
- 85.- J.A. WALKER, K.E. McCULLOH : J. Chem. Phys. 51, 4230, (1969).
- 86.- K.P. HUBER, G. HERZBERG: "Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol 4, Constants of Diatomic Molecules" Van Nostrand (1979).
- 87.- M.J.S. DEWAR, W. THIEL : J. Am. Chem. Soc. 99, 4899, (1977).
- 88.- A. SOLE : Tesis Doctoral
- 89.- J.M. LUCAS, F. MOTA, J.J. NOVOA : "SPECTRA" QCMP008, QCPE Bull, V(2) (1985).

- 90.- M.M.L. CHEN, H.F. SCHAEFFER III : J. Chem. Phys. 74, 763, (1981).
- 91.- J.T. MUCKERMAN, M.D. NEWTON : J. Chem. Phys. 56, 3191, (1972).
- 92.- D.G. TRUHLAR : J. Chem. Phys. 56, 3189, (1972).
- 93.- J.C. TULLY : J. Chem. Phys. 60, 3042, (1974).
- 94.- A. ARKELL, R.R. REINHARD, L.P. LARION : J. Am. Chem. Soc. 87, 1016, (1965).
- 95.- P.A.G. O'HARE, A.C. WAHL : J. Chem. Phys. 53, 2469, (1970)
- 96.- G.G. BALINT-KURTI, R.N. YARDLEY : Faraday Discuss. Chem. Soc. 62, 77, (1977).
- 97.- Y. ZEIRI, M. SHAPIRO : Chem. Phys. 31, 217, (1978).
- 98.- M. SHAPIRO, Y. ZEIRI : J. Chem. Phys. 70, 5264, (1979).
- 99.- "American Institute of Physics Handbook". McGraw-Hill (1957).
- 100.- R.B. WALKER, Y. ZEIRI, M. SHAPIRO : J. Chem. Phys. 74, 1763, (1981).
- 101.- D.G. TRUHLAR, A. KUPPERMANN : J. Chem. Phys. 56, 2232, (1972).
- 102.- M. BAER : J. Chem. Phys. 60, 1058, (1974).
- 103.- J.N.L. CONNOR, A. LAGANA, J.C. WHITEHEAD, W. JAKUBETZ, J. MANZ : Chem. Phys. Lett. 62, 479, (1979).
- 104.- R.E. WYATT : "Reactive Cross Sections. Approximate Treatments" en "Atom-molecule Collision Theory, A guide for the Experimentalist", ed R.B. Bernstein, Plenum Press (1979).
- 105.- U. HALAVEE, M. SHAPIRO : J. Chem. Phys. 64, 2826, (1976)
- 106.- G.C. SCHATZ, J. ROSS : J. Chem. Phys. 66, 1021, (1977)
- 107.- J.M. ALVARIÑO, O. GERVASI, A. LAGANA : Chem. Phys. Lett. 87, 254, (1982).