

Universidad de Salamanca
Facultad de Ciencias (Físicas)
Departamento de Física Aplicada



**Estudio de las reacciones
 $\text{H} + \text{O}_2$ y $\text{O}(^1\text{D}, ^3\text{P}) + \text{HCl}$
mediante métodos
mecanocuánticos exactos y
estadísticos**

MEMORIA
presentada por
Pedro Bargueño de Retes
para optar al Grado de Salamanca

2007

Este trabajo ha sido dirigido por el Prof. José María Alvariño Herrero (Catedrático de Química Física de la USAL) y el Dr. Tomás González Lezana (Científico Titular del IMAFF, CSIC). Se agradece el uso de medios materiales de los proyectos de investigación CSIC-MEC Ref. 200650I134 (2006-2007) y CTQ2005-09185-C02-02, así como las becas predoctorales MERG-CT-2004-513600 y FPI BES-2006-11976 de las cuales el firmante ha sido y es, respectivamente, beneficiario. Se agradece, finalmente, la hospitalidad del IMAFF, CSIC, en donde, bajo la tutela del Dr. González Lezana, el firmante disfrutó de una estancia predoctoral de investigación.

Índice general

1. Introducción	3
2. Introducción a la teoría formal de scattering	5
2.1. Definición de la matriz S	5
2.2. Simetrías de la matriz S	8
2.3. Matrices T y K	10
3. Teoría general de reacciones átomo-diátomo	11
3.1. Separación del movimiento electrónico y nuclear	11
3.2. Hamiltoniano nuclear tridimensional	13
3.3. Representación en el sistema fijo en el espacio	15
3.4. Representación en el sistema fijo en la molécula	18
3.5. Tratamiento teórico de secciones eficaces	20
3.5.1. Sistema fijo en el espacio	20
3.5.2. Sistema fijo en la molécula	22
3.6. Propagación log derivative	23
4. Propagación temporal de paquetes de onda	31
4.1. Introducción	31
4.2. El método de flujo	32
4.3. Potenciales de absorción	35
4.3.1. Potencial uniparamétrico libre de transmisión	35
5. Modelo estadístico-cuántico de colisiones átomo-diátomo	39
5.1. Introducción	39
5.2. Modelo estadístico	41

5.3. Secciones eficaces: aproximación de fase aleatoria	43
5.4. El radio de captura	45
6. La reacción $\text{H}+\text{O}_2$	49
6.1. Introducción	49
6.2. Resultados	50
6.2.1. Probabilidades de reacción con $\mathbf{J}=0$	52
6.2.2. Probabilidades de reacción con $\mathbf{J} > 0$	55
6.2.3. Secciones eficaces	57
7. La reacción $\text{O}(^1\text{D})+\text{HCl}$	61
7.1. Introducción	61
7.2. Resultados	63
7.2.1. Secciones eficaces diferenciales: 6 kcal/mol	63
7.2.2. Secciones eficaces diferenciales: 12 kcal/mol	65
7.2.3. Secciones eficaces integrales	67
8. La reacción $\text{O}(^3\text{P})+\text{HCl}$	73
8.1. Introducción	73
8.2. Resultados	74
8.2.1. Secciones eficaces integrales	75
8.2.2. Probabilidades de reacción	78
9. Conclusiones	81

1 Introducción

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, la dinámica de reacciones es una rama de la cinética química que trata de los movimientos inter e intramoleculares que ocurren en el acto elemental del cambio químico, relacionando los estados cuánticos de los reactivos con los de los productos.

Uno de los mayores triunfos de la ciencia teórico-computacional ha sido el desarrollo de la teoría de *scattering*¹ reactivo para describir reacciones químicas simples en fase gas desde primeros principios. Ejemplos de dichas reacciones son, por ejemplo, $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ y $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$. Ya desde el descubrimiento de la Mecánica Cuántica y concretamente después de haber sido introducido el concepto de superficie de energía potencial, a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer, se ha tenido un enorme interés en desarrollar dicha teoría. Los primeros trabajos clásicos y cuánticos sobre la reacción colineal $\text{H} + \text{H}_2$ [1, 2] mostraron la dificultad existente, tanto en describir correctamente la superficie de potencial en la que se mueven los núcleos, como en resolver las ecuaciones en derivadas parciales (imponiendo las correspondientes condiciones de contorno apropiadas) que se plantean al intentar conocer la dinámica nuclear.

Hasta el posterior desarrollo de los ordenadores no ha sido posible obtener información completa ni siquiera acerca de las reacciones más simples. Aún habiendo alcanzado hoy en día un nivel de desarrollo considerable en las ciencias computacionales, resulta muy costoso estudiar, de manera mecanocuántica exacta, la dinámica de una reacción que involucre más de tres cuerpos. Incluso, hay situaciones que involucran únicamente a tres cuerpos, en las que la resolución exacta del problema está fuera de nuestro alcance. Debido

¹ en ocasiones se empleará nomenclatura inglesa cuando la traducción en castellano aporte menos información que la original o su expresión no pueda incluirse, de forma natural, en el texto.

a dicha dificultad se han desarrollado métodos aproximados, tanto cuánticos como clásicos, que tratan de aportar información sobre la dinámica del sistema sin necesitar tanto esfuerzo teórico-computacional. Aunque se han escrito numerosos trabajos sobre los distintos tratamientos teóricos para abordar el problema de la dinámica nuclear en una reacción química, el lector interesado puede encontrar una somera revisión actual en [3].

En el presente trabajo se ha estudiado teóricamente la dinámica de reacción de los sistemas $\text{H} + \text{O}_2$, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ y $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}$.

En el primer caso se ha estudiado la competición entre un mecanismo de reacción directo (en el que el átomo de hidrógeno desplaza a un oxígeno de forma casi instantánea) y uno indirecto (en el que se forma un complejo triatómico intermedio de vida media considerablemente larga) en función de la energía de colisión. Se han empleado tratamientos mecanocuánticos exactos (dependientes del tiempo) y aproximados (estadísticos).

En la reacción que involucra la colisión de un átomo de oxígeno en su estado electrónico excitado con un diátomo de HCl , se ha tratado de caracterizar la dinámica mediante la aplicación del modelo estadístico cuántico mencionado anteriormente. En este caso, debido a la existencia de dos pozos de potencial muy profundos, los métodos exactos resultan prohibitivamente costosos.

Por último, cuando la colisión es entre un átomo de oxígeno en su estado electrónico fundamental y un diátomo de HCl , de nuevo se ha empleado el modelo estadístico, además de un método exacto (independiente del tiempo), para estudiar la correspondiente dinámica nuclear.

Es importante señalar que, aunque el problema de la dinámica de reacciones se puede abordar tanto desde un punto de vista físico (Física Molecular) como químico (Química Física), en este trabajo utilizaremos el lenguaje de la teoría de *scattering*, haciendo uso, pues, de conceptos y nomenclatura provenientes del campo de la Física. Hay que señalar, sin embargo, que, a lo largo de la exposición, no se perderá el punto de vista que aporta la Química, acudiendo a éste cuando sea necesario.

2 Introducción a la teoría formal de scattering

Aunque los resultados de este primer capítulo son generales y aplicables a cualquier tipo de problema que pudiera ser considerado de *scattering* (colisiones entre partículas, dispersión de luz por moléculas...), es conveniente tener en mente que el tipo de situaciones que se abordarán posteriormente en este trabajo serán las relacionadas con colisiones átomo-diátomo.

2.1. Definición de la matriz S

Consideremos un Hamiltoniano H asociado a un problema de *scattering* general tal que $H = H_0 + V$, siendo V la interacción (que supondremos nula en $\pm\infty$) y H_0 el Hamiltoniano asintótico correspondiente a $V = 0$. Lo usual es que H_0 contenga, por ejemplo, términos de energía cinética, y que el potencial de interacción sólo dé cuenta de las interacciones electromagnéticas existentes en el sistema.

Sea Ψ una solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo a $t = 0$. Como Ψ es una solución de *scattering*, supondremos que no representa ningún estado ligado. Si el Hamiltoniano es independiente del tiempo, una solución formal a

$$i\hbar\partial_t\Psi(t) = H\Psi(t), \quad (2.1)$$

viene dada por

$$\Psi_{Sch}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\Psi, \quad (2.2)$$

denotando el subíndice *Sch* que estamos en la representación de Schrödinger. Si pasamos a la imagen de interacción, la función de onda de *scattering* se

representa como

$$\Psi_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}\Psi_{Sch}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\Psi. \quad (2.3)$$

Es sencillo demostrar que $\Psi_I(t)$ es solución de la ecuación dependiente del tiempo en la imagen de interacción,

$$i\hbar\partial_t\Psi_I(t) = H_I(t)\Psi_I(t), \quad (2.4)$$

con

$$H_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}. \quad (2.5)$$

Podemos representar la evolución de Ψ mediante un operador de evolución unitario, $U_I(t, t_0) = U_I(t, 0)U_I(0, t_0)$, tal que

$$\Psi_I(t) = U_I(t, t_0)\Psi_I(t_0), \quad (2.6)$$

con

$$U_I(t, 0) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \quad (2.7)$$

Todo proceso de *scattering* puede ser descrito a partir de la evolución temporal desde un estado asintótico inicial a $t \rightarrow -\infty$, ϕ_{in} , hasta un estado asintótico final a $t \rightarrow \infty$, ϕ_{out} . Por ejemplo, si imaginamos una colisión entre las partículas A, B y C, podemos estudiar la colisión $A + BC \rightarrow AB + C$, donde el estado asintótico inicial describiría la partícula A infinitamente alejada de la molécula BC y el estado asintótico final representaría a la nueva molécula AB formada y a la partícula C infinitamente alejada.

Si definimos la asíntota entrante (saliente), como

$$\phi_{in,out} = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \Psi_I(t) = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} U_I(t, 0)\Psi = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \Psi, \quad (2.8)$$

queda patente que ambos son estados estacionarios. Invirtiendo las definiciones anteriores podemos expresar la función de onda de *scattering* como

$$\begin{aligned} \Psi &= \lim_{t \rightarrow \infty} U_I^\dagger(t, 0) \phi_{in} = \lim_{t \rightarrow \infty} U_I(0, t) \phi_{out} \\ &= \Omega_+ \Phi_{in} = \Omega_- \Phi_{out} \end{aligned} \quad (2.9)$$

donde Ω_{\pm} son los operadores de Møller.

Una propiedad muy importante de estos operadores, esencial para probar la conservación de la energía en un proceso de *scattering*, es $H\Omega_{\pm} = \Omega_{\pm}H_0$ (digamos que *casi* conmutan con el Hamiltoniano). La demostración se basa en la igualdad $e^{\frac{i}{\hbar}H\tau}\Omega_{\pm} = \Omega_{\pm}e^{\frac{i}{\hbar}H_0\tau}$ para todo tiempo τ finito. Se deriva respecto a τ en ambos lados y haciendo $\tau = 0$ llegamos al resultado buscado.

Otra característica relevante de Ω_{\pm} es que son operadores unitarios sólo en una dirección. Esto es debido a que existe una correspondencia uno a uno entre asíntotas entrantes (y salientes) y la función de onda Ψ de *scattering*, pero lo contrario no es cierto en general porque H puede soportar estados ligados. Una consecuencia importante de esta propiedad es la conservación de la norma en el proceso: si $\Omega_{\pm}^{\dagger}\Omega_{\pm} = 1$, entonces $\langle\phi_{in}|\phi_{in}\rangle = \langle\phi_{out}|\phi_{out}\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle$. En capítulos posteriores encontraremos una situación, útil aunque físicamente no aceptable, en la que la norma de una función de onda no se conservará a lo largo del tiempo.

Con los ingredientes que hemos ido acumulando, ya estamos en condiciones de definir el operador (matriz) de *scattering* S :

$$S = \Omega_{-}^{\dagger}\Omega_{+}. \quad (2.10)$$

La unitariedad direccional de los operadores de Møller implica $[H_0, S] = 0$. En efecto, $SH_0 = \Omega_{-}^{\dagger}\Omega_{+}H_0 = \Omega_{-}^{\dagger}H_0\Omega_{+} = H_0\Omega_{-}^{\dagger}\Omega_{+} = H_0S$.

Como $\Omega_{\pm}^{\dagger}\Omega_{\pm} = 1$ pero $\Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger} \neq 1$ se tiene que, en general, $S^{\dagger}S \neq 1$ y $SS^{\dagger} \neq 1$. Cuando H no soporte estados ligados, S será unitario (el lector interesado en la formulación precisa de éste y otros problemas relacionados, como la *completitud asintótica* puede consultar textos más formales y matemáticamente más rigurosos [4] [5]). Supongamos que, en efecto, H no soporta tales estados. Entonces, la unitariedad de S tiene como interpretación física la con-

servación de la energía en el proceso:

$$\begin{aligned}
 E_{in} &= \langle \phi_{in} | H_0 | \phi_{in} \rangle \\
 E_{out} &= \langle \phi_{out} | H_0 | \phi_{out} \rangle \\
 &= \langle \phi_{in} S^\dagger | H_0 | S \phi_{in} \rangle \\
 &= \langle \phi_{in} S^\dagger | S H_0 | \phi_{in} \rangle \\
 &= E_{in}.
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

La matriz de *scattering* contiene toda la información acerca del proceso, relacionando estados entrantes con estados salientes según

$$\phi_{out} = S \phi_{in}. \tag{2.12}$$

Para ilustrar la utilidad de la matriz S , supongamos el siguiente experimento *gedanken*: $|\Phi\rangle$ representa el estado de un átomo A tal que, después de interaccionar con cierto átomo B, queda en un estado excitado $|\Psi\rangle$. En este caso, $\phi_{in} = |\Phi\rangle$ y $\phi_{out} = |\Psi\rangle$ son las asíntotas entrantes y salientes (o estados iniciales y finales del proceso) y la magnitud de interés es la probabilidad de transición $P_{|\Phi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle}$, que se expresa como

$$P_{|\Phi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle} = |\langle \Psi | \Omega_-^\dagger \Omega_+ | \Phi \rangle|^2 = |\langle \Psi | S | \Phi \rangle|^2, \tag{2.13}$$

luego la amplitud de probabilidad para el proceso $|\Phi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle$ es justamente el elemento de matriz $\langle \Psi | S | \Phi \rangle$. La interpretación de $|S|^2$ como probabilidad de reacción, así como la consecuencia de su unitariedad en determinadas situaciones, resultará de gran utilidad en capítulos siguientes cuando estudiemos procesos cuánticos de *scattering* átomo-diátomo.

2.2. Simetrías de la matriz S

Podemos escribir la matriz S en función de los operadores U como

$$S = \lim_{t \rightarrow \infty} U_I(t, 0)^\dagger \cdot \lim_{t \rightarrow -\infty} U_I(0, t), \tag{2.14}$$

quedando de esta manera patente, a la vista de la ec. (2.7), que S depende del operador Hamiltoniano del que se deriva la dinámica del sistema. Entonces S será invariante bajo las mismas transformaciones que H (en particular bajo inversión temporal); luego, como S_{ij} representa la amplitud de probabilidad de, partiendo de un estado Φ_i llegar a otro estado Φ_j , se cumple el principio de reversibilidad microscópica, esto es, $S_{ij} = S_{ji}$.

De igual manera que existe una ecuación de continuidad para la carga que expresa la conservación de ésta en procesos electromagnéticos y una ecuación de continuidad para la masa en hidrodinámica, igualmente tenemos en mecánica cuántica la correspondiente ecuación que expresa la conservación del flujo de partículas en un proceso de *scattering*. Esta conservación está íntimamente relacionada con el carácter unitario del operador S , tal y como veremos a continuación. Más aún, si el operador S no fuera unitario, ésto implicaría que en el proceso de colisión se formarían o destruirían nuevas partículas (esta pérdida de unitariedad se pondrá de manifiesto cuanto tratemos el problema de formación de complejos intermedios en reacciones átomo-diátomo).

Si definimos la densidad de flujo asociada al estado asintótico entrante ϕ_{in} en el punto (\mathbf{r}, t) como

$$j_{in}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{in}^*(\mathbf{r}, t) \frac{\mathbf{p}_{in}}{\mu} \phi_{in}(\mathbf{r}, t)], \quad (2.15)$$

como el estado considerado es asintótico, se tiene que $p_{in} = \hbar k_{in}$, luego

$$j_{in}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{in}^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar k_{in}}{\mu} \phi_{in}(\mathbf{r}, t)], \quad (2.16)$$

siendo $k_{in,(out)}$ el módulo del vector de onda del estado asintótico entrante (saliente), μ la correspondiente masa reducida y \mathbf{p}_{in} el momento lineal inicial.

Del mismo modo, la conservación de la energía ($p_{in}^2 = p_{out}^2$) implica que podemos escribir la densidad de flujo asociada al estado asintótico saliente ϕ_{out} en el punto (\mathbf{r}, t) como

$$j_{out}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{out}^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar k_{in}}{\mu} \phi_{out}(\mathbf{r}, t)]. \quad (2.17)$$

Haciendo uso de la ec. (2.12) se tiene

$$j_{in}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{out}^*(\mathbf{r}, t) S^\dagger \frac{\hbar k_{in}}{\mu} S \phi_{out}(\mathbf{r}, t)]; \quad (2.18)$$

como la matriz S contiene únicamente información sobre la región de interacción, los espacios sobre los que operan k_{in} (o k_{out}) y S son distintos, luego $[S, k_{in(out)}] = 0$. Utilizando la unitariedad de S en el término del tipo $S^\dagger S k_{in}$ que aparece en la expresión anterior, se concluye que $j_{in} = j_{out}$.

2.3. Matrices T y K

Bajo ciertas aproximaciones, cuando tratemos el problema de colisiones reactivas átomo-diátomo, será necesario conocer, entre otras magnitudes, las secciones eficaces, probabilidades de reacción para el proceso, etc. Además, veremos que el cálculo de las probabilidades de reacción vendrá determinado por el valor del cuadrado de ciertos elementos de matriz del operador S considerando un proceso de *scattering* inelástico. En determinadas ocasiones puede ser de utilidad expresar los resultados en función no de S , sino de las matrices T (de transmisión) y K (de reactancia), definidas según

$$\begin{aligned} S &= I - 2iT & (2.19) \\ K &= -\frac{T}{I - iT} = i\frac{I - S}{I + S} \end{aligned}$$

Hay que notar que la unitariedad de S implica que K es hermítico. Una expresión equivalente a la ec. (2.19) es [5]

$$S - I = 2iK + iK(S - 1), \quad (2.20)$$

conocida como *ecuación integral de Heitler*.

3 Teoría general de reacciones átomo-diátomo

3.1. Separación del movimiento electrónico y nuclear

El estudio teórico de las colisiones entre átomos y/o moléculas requiere conocer cómo se mueven los núcleos involucrados. Esta dinámica nuclear viene determinada por la interacción considerada a través de la superficie de energía potencial (PES). La superficie se construye, para cada estado electrónico, resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica independiente del tiempo para cada configuración nuclear, obteniendo así una hipersuperficie de energía potencial en la que se mueven de manera efectiva los núcleos. Es importante remarcar que se obtienen diferentes PES para cada estado electrónico considerado. En muchos casos, las superficies correspondientes a estados electrónicos diferentes no se cruzan, pudiéndose hablar entonces de aproximación de Born-Oppenheimer (B-O). En este caso, la dinámica del sistema vendrá determinada por una única PES.

El fundamento físico de la aproximación B-O se debe a la diferencia de masa existente entre núcleos y electrones, pudiendo establecerse dos escalas temporales: una lenta para los primeros y otra rápida para los últimos. Debido a su ligereza y, por lo tanto, a su mayor velocidad, los electrones se adaptan casi instantáneamente a las diferentes configuraciones nucleares que evolucionan a lo largo del tiempo. Esto nos permite resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula encontrando, por una parte, la energía que tiene el subsistema electrónico para una configuración nuclear dada, para después utilizar esta energía calculada como potencial en el que se mueven de manera efectiva los núcleos.

El Hamiltoniano molecular, H_M , que describe el comportamiento del sistema

completo, puede escribirse como

$$H_M(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = T_N(\mathbf{R}_N) + H_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N), \quad (3.1)$$

donde $T_N(\mathbf{R}_N)$ es el término de energía cinética nuclear y $H_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)$ es el Hamiltoniano electrónico. Este último es, a su vez, suma de un término cinético, T_e , y otro potencial, V_e , tales que

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

$$V_e = V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{e-N}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) + V_{N-N}(\mathbf{R}_N). \quad (3.3)$$

m_e se refiere a la masa del electrón, V_{ee} es el término de repulsión electrostática electrón-electrón, V_{e-N} la atracción entre electrones y núcleos y V_{N-N} la repulsión internuclear.

Si consideramos totalmente separados los subsistemas electrónico y nuclear, podemos escribir la función de onda total de la molécula, que denotamos por $\Psi(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e)$, como una parte nuclear, ψ_N , y otra electrónica, ϕ_e , según

$$\Psi(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = \sum_k \psi_N^k(\mathbf{R}_N) \phi_e^k(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N), \quad (3.4)$$

donde las funciones de onda electrónica son autofunciones de H_e con autovalor $U(\mathbf{R}_N)$. Nótese la dependencia de esta autoenergía electrónica con la geometría nuclear: el conjunto de las $U(\mathbf{R}_N)$ para todas las \mathbf{R}_N es la PES que gobierna la dinámica de los núcleos.

Introduciendo la ec. (3.4) en la ecuación de Schrödinger, $H_M \Psi = E \Psi$, multiplicando por la izquierda por la función de onda electrónica y teniendo en cuenta la ortonormalidad de dichas funciones, se tiene

$$\sum_{k'} \langle \phi_e^k | T_N | \psi_N^{k'} \phi_e^{k'} \rangle + (U^k - E) | \psi_N^k \rangle = 0. \quad (3.5)$$

Si suponemos que las funciones de onda electrónicas apenas varían con las coordenadas nucleares (aproximación B-O), es posible desacoplar la ec. (3.5)

para obtener

$$[T_N(\mathbf{R}_N) + U^k(\mathbf{R}_N) - E]\psi_N^{k'} = 0. \quad (3.6)$$

La ausencia de acoplamiento entre las distintas PES quiere decir que los núcleos evolucionan separadamente en cada estado electrónico. Cuando existen cruces evitados o auténticas intersecciones entre PES, la aproximación B-O deja de ser válida. En estas situaciones de cruce entre diferentes PES, los acoplamientos cinéticos entre dos estados electrónicos diferentes son considerables y no los podemos despreciar.

Es interesante remarcar dos características importantes de la aproximación de B-O:

- la diferencia de masa existente entre electrones y núcleos es lo que introduce diferentes escalas energéticas y temporales entre ambos sistemas (dinámica rápida para los electrones y lenta para los núcleos). De esta manera, la validez de la aproximación B-O queda cuestionada, por ejemplo, al tratar átomos muónicos, en los que se sustituyen los electrones por unos compañeros más pesados como son los muones.

- la PES obtenida mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger para cada configuración nuclear es independiente de la variedad isotópica considerada. Esto permite estudiar de manera precisa cómo afectan los efectos de masa nuclear.

En adelante supondremos válida la aproximación B-O y estudiaremos sólo la dinámica nuclear y su evolución en una única PES.

3.2. Hamiltoniano nuclear tridimensional

En los procesos considerados en este trabajo resulta apropiado expresar el Hamiltoniano en coordenadas de Jacobi, tal y como muestra la fig. 3.1. La coordenada R de Jacobi se construye uniendo el centro de masas (CM) del diátomo elegido con el átomo restante. La otra coordenada, r , une los centros de los núcleos que forman el diátomo.

Para un conjunto de tres núcleos tendremos unas coordenadas de Jacobi diferentes según elijamos el diátomo que define la coordenada r : A-BC, B-AC y C-AB. En dichas coordenadas, y después de la separación del movimiento del

CM (triatómico), el operador de energía cinética es diagonal y el Hamiltoniano nuclear se escribe

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2mR^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} + V(r, R, \theta), \quad (3.7)$$

donde $V(r, R, \theta)$ es el potencial de interacción A-BC, m es la masa reducida de A relativo a BC

$$m = \frac{m_{BC} \cdot m_A}{(m_{BC} + m_A)} \quad (3.8)$$

y μ es la masa reducida de BC

$$\mu = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} \quad (3.9)$$

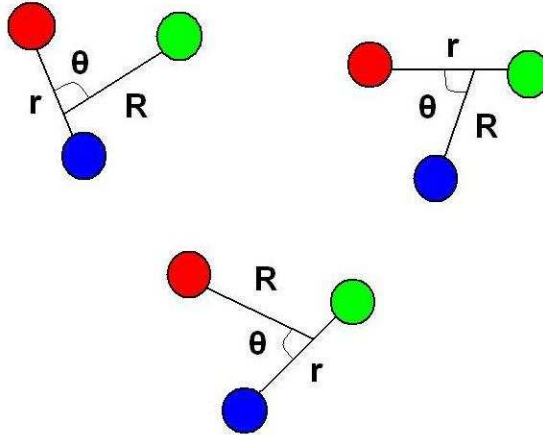


Figura 3.1: Posibles elecciones de coordenadas de Jacobi para un sistema formado por tres núcleos

En la ec. (3.7), \mathbf{l} es el momento angular asociado a \mathbf{R} y \mathbf{j} el correspondiente a \mathbf{r} . Es posible también escoger ciertas coordenadas de Jacobi, *escaladas en masa*, en las que en el Hamiltoniano aparece únicamente la masa reducida del sistema, μ' . Si definimos

$$\mathbf{R}_{sc} = \lambda \mathbf{R}, \mathbf{r}_{sc} = \lambda \mathbf{r} \quad (3.10)$$

siendo el factor de escala

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu'}} \quad (3.11)$$

con

$$\mu' = \sqrt{\frac{m_A \cdot m_B \cdot m_C}{m_A + m_B + m_C}}, \quad (3.12)$$

el operador cinético queda

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu'} [\nabla_{\mathbf{R}_{sc}}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_{sc}}^2]. \quad (3.13)$$

Dado el Hamiltoniano de la ec. (3.7), el procedimiento general para estudiar la dinámica nuclear consistirá en resolver la ecuación de Schrödinger

$$H_M \Psi = E \Psi, \quad (3.14)$$

habiendo desarrollado Ψ en una base apropiada.

3.3. Representación en el sistema fijo en el espacio

El sistema fijo en el espacio (SF) que usaremos para estudiar la colisión entre el átomo A y la molécula diatómica BC es el sistema CM (triatómico) correspondiente a la Fig. 3.2. El Hamiltoniano del sistema viene dado por la ec. (3.7). Sea

$$H_{BC} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} \quad (3.15)$$

el Hamiltoniano de la diatómica BC. Se tiene que

$$(H_{BC} - \epsilon_{vj}) \chi_{vj}(r) Y_{jm_j}(\theta_r, \phi_r) = 0, \quad (3.16)$$

donde Y_{jm_j} es un armónico esférico, $\chi_{vj}(r)$ es una función de onda vibro-rotacional y ϵ_{vj} son los niveles vibro-rotacionales de BC (θ_r denota que el ángulo θ se mide desde el eje r y de forma equivalente para θ_R).

Como \mathbf{l} es el momento angular de A relativo a BC, entonces

$$\mathbf{l}^2 Y_{lm_l}(\theta_R, \phi_R) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm_l}(\theta_R, \phi_R). \quad (3.17)$$

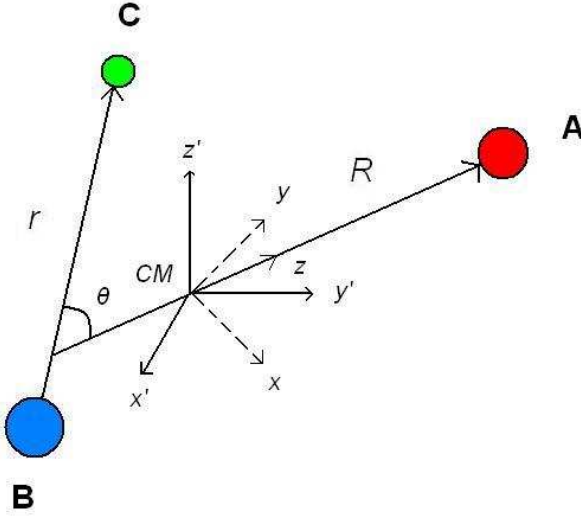


Figura 3.2: Sistemas de coordenadas empleados para estudiar la reacción A+BC. Los ejes primados se refieren al sistema fijo en el espacio (SF). Por simplicidad, los ángulos azimutales, ϕ , no están representados en la figura

Como $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{l}$ se conserva, resulta conveniente acoplar jm_j con lm_l para formar autofunciones de \mathbf{J}^2 , \mathbf{j}^2 y \mathbf{l}^2 mediante el teorema de Clebsch-Gordan (véase, por ejemplo [7] y [8]),

$$\begin{aligned} \tilde{Y}_{jl}^{JM}(\theta_R, \phi_R, \theta_r, \phi_r) &= \sum_{m_j=-j}^j \sum_{m_l=-l}^l (jm_j lm_l | JM) Y_{jm_j}(\theta_r, \phi_r) \\ &\cdot Y_{lm_l}(\theta_R, \phi_R), \end{aligned} \quad (3.18)$$

donde (\dots) representa un símbolo de Clebsch-Gordan. Podemos desarrollar una solución exacta de la ecuación de Schrödinger según

$$\Psi^{JM}(R, r, \theta) = \sum_{j''}^{\infty} \sum_{l''}^{\infty} \sum_{v''}^{\infty} R^{-1} \phi_{j''l''v''}^{Jjl v}(R) \chi_{j''v''}(r) \tilde{Y}_{j''l''}^{JM}(\theta_R, \phi_R, \theta_r, \phi_r); \quad (3.19)$$

sustituyendo esta expresión en la ec. (3.14), multiplicando por la izquierda por el complejo conjugado de las funciones vibro-rotacionales y de los armónicos esféricos e integrando en r y en la parte angular, obtenemos el sistema de ecuaciones acopladas

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_{v'j'}^2 - \frac{l'(l'+1)}{R^2} \right] \phi_{j'l'v'}^{Jjlv}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{j''l''v''} \langle j'l'v'J|V|j''l''v''J \rangle \phi_{j''l''v''}^{Jjlv}(R), \quad (3.20)$$

con $k_{v'j'}^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - \epsilon_{j'v'})$. El potencial intermolecular puede desarrollarse en serie de polinomios de Legendre aplicando el teorema de adición de armónicos esféricos,

$$V(R, r, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_{\lambda}(R, r) P_{\lambda}(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{m_{\lambda}} Y_{\lambda m_{\lambda}}^*(\theta'_R, \phi'_R) Y_{\lambda m_{\lambda}}(\theta'_r, \phi'_r), \quad (3.21)$$

la triple integral

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{J_3 M_3}(\theta, \phi) Y_{J_2 M_2}(\theta, \phi) Y_{J_1 M_1}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \left[\frac{(2J_1+1)(2J_2+1)(2J_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

la relación entre símbolos \mathcal{J} - j (matriz de dos filas entre paréntesis) y los factores de Clebsch-Gordan,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-1/2} (j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 - m_3), \quad (3.23)$$

y la relación entre símbolos \mathcal{J} - j y símbolos \mathcal{G} - j (matriz de dos filas entre llaves)

[10],

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\} = \sum_{\text{todo } m} (2j_5 + 1)(-1)^{j_1+j_2-j_3+j_4+j_5+j_6-m_1-m_4} \cdot \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} j_2 & j_4 & j_6 \\ m_2 & m_4 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_5 & j_1 & j_6 \\ m_5 & m_1 & m_6 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Podemos, entonces, escribir los elementos de matriz del potencial como

$$\langle j'l'v'J|V(R, r, \theta)|j''l''v''J\rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r, R)(-1)^{l'+j'+l''+j''} \sqrt{(2j'+1)(2j''+1)} \sqrt{(2l'+1)(2l''+1)} \begin{pmatrix} j' & \lambda & j'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & \lambda & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j' & \lambda & j'' \\ l' & J & l' \end{matrix} \right\}. \quad (3.25)$$

Nótese de la ec. (3.20) que, en esta representación, el término de la matriz de potencial no es diagonal. Por lo general, este término se evalúa en el sistema fijo en la molécula (BF), en el que sí lo es.

3.4. Representación en el sistema fijo en la molécula

Consideremos ahora el sistema BF (representación de helicidades, también representado en la fig. 3.2). En este sistema, rotamos el eje z' hasta que el nuevo eje z coincida con la dirección del vector \mathbf{R} que une el CM de BC con el átomo A. La ventaja de elegir de esta forma el eje z es que la proyección del momento angular orbital sobre este eje es cero, luego las proyecciones de \mathbf{J} y de \mathbf{j} son las mismas, $m_j = M = k$ (no confundir con el módulo del vector de onda). Entonces, m_j y m_l están determinadas una vez fijado k (llamado número cuántico de helicidad). En este caso, las funciones de onda de la base angular se pueden expresar como

$$W_{jk}^{JM}(\theta_r, \phi_r, \theta_R, \phi_R) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{Mk}^{*j}(\Omega) Y_{jk}(\theta, 0), \quad (3.26)$$

donde las D son las matrices de rotación de Wigner [9] y Ω son los tres ángulos de Euler.

Nótese que las funciones W son autofunciones de los operadores de momento angular \mathbf{J}^2 y \mathbf{j}^2 , pero no del término cruzado $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}$, por lo que se suelen introducir los operadores de escalera para calcular elementos de matriz que contengan dichos términos cruzados.

De forma equivalente a la ec. (3.19), la función de onda vendría dada en este caso por la relación

$$\Psi^{JM}(R, r, \theta) = \sum_{j''}^{\infty} \sum_{k''}^{\infty} \sum_{v''}^{\infty} R^{-1} \phi_{j''k''v''}^{Jjkv}(R) \chi_{j''v''}(r) W_{jk}^{JM}(\theta_r, \phi_r, \theta_R, \phi_R) \quad (3.27)$$

Siguiendo un procedimiento similar al expuesto en el sistema BF, es posible obtener un conjunto de ecuaciones acopladas, aunque algo más complicado (el lector interesado en los detalles puede consultar [8]).

Con estos ingredientes ya podemos ver la relación entre los elementos de matriz del potencial en el sistema SF y BF, obteniendo

$$\begin{aligned} \langle j'l'v'J|V(R, r, \theta)|j''l''v''J\rangle &= \frac{[(2l''+1)(2l'+1)]^{1/2}}{2J+1} \\ &\sum_{k'} \langle j''l''Jk'|j''k'l''0\rangle \langle j'k'l'0|j'l'Jk'\rangle V_{j''v'',j'v'}^{k'}(R), \end{aligned} \quad (3.28)$$

con

$$\begin{aligned} V_{j''v'',j'v'}^{k'}(R) &= 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty dr \phi_{j''v''}(R) Y_{j''k'}(\theta, 0) \\ &\cdot V(R, r, \theta) \phi_{j'v'}(R) Y_{j'k'}(\theta, 0). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Como puede observarse, los elementos de matriz del potencial en el sistema BF son diagonales en k , hecho que introduce considerables simplificaciones en el cálculo, reduciendo considerablemente el coste computacional del problema [8].

Resumiendo, en ambos sistemas de referencia se obtiene un sistema estándar

de ecuaciones acopladas de la forma

$$\Psi''(R) = W(R)\Psi(R), \quad (3.30)$$

donde la matriz W (no confundir con las funciones de onda de la base angular del sistema BF) puede ser escrita como

$$W(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2}V(R) + \frac{l(l+1)}{R^2} - k^2, \quad (3.31)$$

con $k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - \epsilon)$. Aquí, E es la energía total disponible, μ la masa reducida átomo-diátomo y $W(R)$ es cierta representación matricial. Para reducir el coste computacional del problema también consideraremos la aproximación centrífuga (CS), que consiste en despreciar los acoplamientos en l que aparecen, obteniendo una expresión similar pero con $l = [J(J+1) + j(j+1) - 2k^2 + 1/4]^{1/2} - 1/2$. La resolución de las ecuaciones acopladas, como cualquier ecuación diferencial ordinaria, está sujeta a unas condiciones de contorno apropiadas. En nuestro caso, dichas condiciones servirán para introducir la matriz S y obtener información relevante sobre magnitudes importantes en una colisión, tales como la sección eficaz.

3.5. Tratamiento teórico de secciones eficaces

3.5.1. Sistema fijo en el espacio

Podemos introducir la matriz S imponiendo las condiciones de contorno que debe satisfacer la función $\phi(R)_{j'l'v'}^{Jjlv}$. Si imponemos regularidad en el origen,

$$\phi_{j'l'v'}^{Jjlv}(R=0) \rightarrow 0. \quad (3.32)$$

Además, como el efecto del potencial es introducir una fase en la función de onda asintótica, queda

$$\begin{aligned} \phi_{j'l'v'}^{Jjlv}(R \rightarrow \infty) \rightarrow & \frac{1}{\sqrt{k'_{j'v'}}} (\delta_{j'j} \delta_{l'l} \delta_{v'v} e^{-i(k_{vj}R - l\pi/2)} \\ & - S_{j'l'v',jlv}^J e^{i(k_{v'j'}R - l'\pi/2)}). \end{aligned} \quad (3.33)$$

La solución completa al problema de *scattering* se puede escribir como combinación lineal de las funciones Ψ^{JM} ; además, si elegimos el movimiento relativo inicial a lo largo del eje z' , la forma asintótica ($R \rightarrow \infty$) de la función de onda estacionaria será superposición lineal de una onda plana entrante más una superposición de ondas esféricas salientes, dada por

$$\begin{aligned} \Xi^{jm_j v}(R \rightarrow \infty) \rightarrow e^{ik_{vj}z'_R} \chi_{jv}(r) Y_{jm_j}(\theta_r, \phi_r) + \sum_{j'm'_j v'} f_{j'm'_j v', jm_j v}(\theta_r, \phi_r) \\ \cdot Y_{j'm'_j} \chi_{j', v'} \frac{e^{ih_{j'v'}R}}{R}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Si encontramos el desarrollo de Ξ en las funciones Ψ e identificamos la parte entrante y saliente, se obtiene la siguiente expresión para las amplitudes de *scattering* en función de la matriz de transmisión (ver detalles en [10]):

$$\begin{aligned} f_{j'm'_j v', jm_j v}(\theta'_r, \phi'_r) = \sqrt{\frac{\pi}{k_{vj}k_{v'j'}}} \sum_{Jl'l'} i^{l-l'+1} \sqrt{2l+1} (l0jm_j | JM) \\ (l'(m_j - m'_j) j' m'_j | Jm_j) Y_{l'm_j - m'_j}(\theta_r, \phi_r) T_{j'l'v', jlv}^J, \end{aligned} \quad (3.35)$$

donde T se ha definido de acuerdo con la ec. (2.19), como

$$T_{j'l'v', jlv}^J = \delta_{j'j} \delta_{l'l} \delta_{v'v} - 2i S_{j'l'v', jlv}^J \quad (3.36)$$

(es importante notar que, en algunas ocasiones [8], la matriz T se define sin el factor $2i$). La sección eficaz diferencial (DCS) estado a estado resulta:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(v'j' \leftarrow vj) = \frac{1}{2j+1} \frac{k_{j'v'}}{k_{vj}} \sum_{m_j m'_j} |f_{j'm'_j v', jm_j v}(\theta_r, \phi_r)|^2. \quad (3.37)$$

La sección eficaz integral (ICS) queda

$$\sigma(v'j' \leftarrow vj) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_J (2J+1) P_{(v'j' \leftarrow vj)}^J, \quad (3.38)$$

donde

$$P_{(v'j' \leftarrow vj)}^J = \frac{1}{2j+1} \sum_{l=|J-j|}^{J+j} \sum_{l'=|J-j'|}^{J+j'} |T_{j'l'v', jlv}^J|^2 \quad (3.39)$$

es la función de opacidad.

3.5.2. Sistema fijo en la molécula

Si se escriben unas ecuaciones acopladas equivalentes a la ec. (3.20), para el sistema BF, las condiciones de contorno apropiadas para estudiar la colisión son

$$\phi_{j'k'v'}^{Jjkv}(R=0) \rightarrow 0, \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \phi_{j'k'v'}^{Jjkv}(R \rightarrow \infty) \rightarrow & \frac{1}{\sqrt{k_{j'v'}}} (\delta_{j'j} \delta_{k'k} \delta_{v'v} e^{-i(k_{vj}R - (J+j)\pi/2)} \\ & - S_{j'k'v',j-kv}^J e^{i(k_{v'j'}R - (J+j')\pi/2)}). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Si escogemos la dirección z' para el movimiento relativo incidente y desarrollamos la solución completa Ξ como combinación lineal de las funciones Ψ^{JM} , podemos obtener la expresión para las amplitudes de *scattering*. Para ello, desarrollamos la onda plana que aparece en la ec. (3.33) como suma sobre l polinomios de Legendre, P_l , y funciones esféricas de Bessel, j_l . Si utilizamos la forma asintótica de j_l , tenemos en cuenta que $P_l = D_{00}^l$, cambiamos $Y_{jm_j}(\theta'_r, \phi'_r)$ al sistema BF y usamos las propiedades de los factores de Clebsch-Gordan para hacer la suma sobre l , obtendremos una expresión para $e^{ik_{jv}z'} \chi_{jv}(r) Y_{jm_j}(\theta'_r, \phi'_r)$ en función de onda entrantes y salientes. Comparando la correspondiente parte incidente con los coeficientes del desarrollo de Ξ , se obtiene una expresión analítica para éstos. Finalmente, igualamos el desarrollo de Ξ anteriormente obtenido con la expresión dada por la ec. (3.33), llegando a una expresión equivalente a la ec. (3.35), sólo que para las amplitudes de *scattering* en el sistema BF (consultar detalles en [8] y [10]).

Finalmente, tras llevar a cabo los cálculos expuestos de manera somera en el anterior párrafo, podemos expresar la ICS como

$$\sigma(v'j' \leftarrow vj) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{IJK'k} (2J+1) |S_{v',j',k',v,j,k}^{IJ}(E)|^2, \quad (3.42)$$

donde la suma sobre k y k' está restringida por la conservación de la paridad, I ,

y del momento angular total, J .

Del mismo modo, la DCS estado a estado queda

$$\frac{d\sigma_{v'j'}}{d\Omega}(\theta, E) = \frac{1}{8k_{v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{k,k'} [|f_+(\theta, E)|^2 + |f_-(\theta, E)|^2], \quad (3.43)$$

siendo

$$\begin{aligned} f_+(\theta, E) &= \sum_{IJ} (2J+1) d_{kk'}^J(\pi - \theta) S_{\alpha', v', j', k', \alpha, v, j, k}^{IJ}(E) \\ f_-(\theta, E) &= \sum_{IJ} I(2J+1) d_{kk'}^J(\theta) S_{\alpha', v', j', k', \alpha, v, j, k}^{IJ}(E). \end{aligned} \quad (3.44)$$

Las f que aparecen en la relación anterior son las amplitudes de *scattering*, θ es el ángulo de *scattering* en el CM y $d_{kk'}^J$ es un elemento de las matrices de rotación reducidas [9, 10]. En la ec. (3.43) se han incluido los subíndices α y α' para denotar distintos canales.

En este punto, el problema de la colisión átomo-diátomo está formalmente resuelto. El procedimiento ha consistido en desarrollar la función de onda en la base que consideremos conveniente en cada caso, para después plantear las ecuaciones acopladas. Mediante la resolución de éstas, e imponiendo las condiciones de contorno correspondientes, podemos obtener la matriz S y, por consiguiente, secciones eficaces y demás observables de interés.

En lo que sigue discutiremos un método para propagar la función de onda, esto es, para integrar las ecuaciones acopladas con objeto de obtener el valor de dicha función en toda la región de interés. Aunque éstas son ecuaciones diferenciales ordinarias y pueden ser resueltas utilizando cualquiera de los métodos usuales, la ineficiencia de éstos para la situación que estamos abordando ha forzado el desarrollo de métodos específicos de solución, uno de los cuales pasamos a describir a continuación.

3.6. Propagación log derivative

Sea $\Psi(R)$ una matriz cuadrada cuyas columnas son soluciones linealmente independientes del sistema de ecuaciones acopladas (ec. (3.20)). Aunque en

principio el número de ecuaciones es infinito, en la práctica sólo utilizaremos un número finito de términos en la expansión de la ec. (3.19). Si definimos la matriz de la derivada logarítmica como

$$Y(R) = \Psi'(R)\Psi(R)^{-1}, \Psi(R) \neq 0 \quad (3.45)$$

el problema se reduce a resolver la ecuación de Riccati

$$Y'(R) = W(R) - Y^2(R) \quad (3.46)$$

imponiendo ciertas condiciones iniciales. Para ver cómo se propaga la matriz $Y(R)$, consideremos un problema simplificado. Nos proponemos resolver

$$\Psi''(R) = -k^2\Psi(R), \quad (3.47)$$

propagando la solución desde R_1 hasta R_2 . La solución general es

$$\Psi(R) = A \cos[k(R - R_1)] + B \sin[k(R - R_2)], \quad (3.48)$$

luego

$$\Psi'(R) = -Ak \sin[k(R - R_1)] + Bk \cos[k(R - R_2)]. \quad (3.49)$$

Como $\Psi(R_1) = A$ y $\Psi'(R_1) = Bk$, obtenemos

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Psi(R_2) \\ \Psi'(R_2) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos[k(R_2 - R_1)] & \frac{1}{k} \sin[k(R_2 - R_1)] \\ -k \sin[k(R_2 - R_1)] & \cos[k(R_2 - R_1)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi(R_1) \\ \Psi'(R_1) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_1(R_2 - R_1) & c_2(R_2 - R_1) \\ c_3(R_2 - R_1) & c_4(R_2 - R_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi(R_1) \\ \Psi'(R_1) \end{pmatrix} \\ &= \tilde{C} \begin{pmatrix} \Psi(R_1) \\ \Psi'(R_1) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.50)$$

siendo \tilde{C} el propagador de Cauchy, bien conocido de la teoría de ecuaciones diferenciales. Para nuestros propósitos definamos otro propagador, como

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Psi'(R_1) \\ \Psi'(R_2) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} y_1(R_2 - R_1) & y_2(R_2 - R_1) \\ y_3(R_2 - R_1) & y_4(R_2 - R_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\Psi(R_1) \\ \Psi(R_2) \end{pmatrix} \\ &= \tilde{Y} \begin{pmatrix} -\Psi(R_1) \\ \Psi(R_2) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.51)$$

Utilizando la definición de $Y(R)$ dada por la ec. (3.45), y después de algo de álgebra, obtenemos

$$\begin{aligned} Y(R_2) &= c_4(R_2 - R_1)c_2^{-1}(R_2 - R_1) - (c_4(R_2 - R_1)c_2^{-1}(R_2 - R_1)c_1(R_2 - R_1)) \\ &\quad (Y(R_1) + c_2^{-1}(R_2 - R_1)c_1(R_2 - R_1))^{-1}c_2^{-1}(R_2 - R_1) \\ &= y_4(R_2 - R_1) - y_3(R_2 - R_1)\Psi(R_1)\Psi'(R_2) \\ &= y_4(R_2 - R_1) - y_3(R_2 - R_1)(Y(R_1) + y_1(R_2 - R_1))^{-1}y_2(R_2 - R_1). \end{aligned} \quad (3.52)$$

Esta relación de recurrencia es la base del método *log derivative*. Se divide el intervalo de integración en una serie de intervalos, se construye el propagador \tilde{Y} en cada intervalo y se propaga la matriz Y mediante aplicación recurrente de la ec. (3.52). Una vez propagada la matriz Y , podemos recuperar toda la información sobre la función de onda en el intervalo considerado, mediante la ec. (3.45).

Las ecuaciones acopladas se formulan habitualmente de tal forma que la matriz de acoplamientos $W(R)$ es diagonal en el límite $R \rightarrow \infty$. Si escribimos $W(R) = W^0(R) + W^1(R)$ siendo $W^0(R)$ un potencial de referencia, a veces resulta más cómodo trabajar en cierta base local en la que $W^0(R)$ es diagonal, en vez de en la base asintótica usual. Esta base puede ser definida, por ejemplo, de tal forma que [11]

$$\bar{W} = \frac{1}{R_2 - R_1} \int_{R_1}^{R_2} W(R) dR \quad (3.53)$$

sea diagonal. Como $W(R)$ es hermítica (y real), el cambio de base viene dado

por una matriz unitaria (y ortogonal), T_{ij}

$$T_{ij}^\dagger \bar{W} T_{ij} = \bar{W}_{ij}, \quad (3.54)$$

estando la nueva base definida en el intervalo $[R_2, R_1]$. Si $\Psi(R)$ es solución de las ecuaciones acopladas,

$$\Psi_{ij}(R) = T_{ij}^\dagger \Psi(R), \quad (3.55)$$

luego

$$\Psi_{ij}''(R) = W_{ij}(R) \Psi_{ij}(R), \quad (3.56)$$

donde

$$W_{ij}(R) = T_{ij}^\dagger W(R) T_{ij} \quad (3.57)$$

es la matriz de acoplamientos expresada en la base local. De manera similar podemos deducir la expresión de la matriz *log derivative* en esta nueva base, resultando

$$Y_{ij}(R) = T_{ij}^\dagger Y(R) T_{ij}. \quad (3.58)$$

Se puede tomar un potencial de referencia introducido en [12] de tal forma que

$$W_{ij}^0(R) = \delta_{ij} k_j^2, \quad (3.59)$$

obteniendo las siguientes expresiones para los bloques del propagador de la ecuación homogénea

$$\Psi_0''(R) = W^0(R) \Psi_0(R) : \quad (3.60)$$

si $k^2 > 0$

$$\begin{aligned} y_1^0 &= k \coth[k(R_2 - R_1)] \\ y_2^0 &= k \sinh^{-1}[k(R_2 - R_1)] \\ y_3^0 &= k \sinh[k(R_2 - R_1)] \\ y_4^0 &= k \coth[k(R_2 - R_1)] \end{aligned} \quad (3.61)$$

si $k^2 < 0$

$$\begin{aligned}
 y_1^0 &= k \cot[k(R_2 - R_1)] \\
 y_2^0 &= k \csc[k(R_2 - R_1)] \\
 y_3^0 &= k \csc[k(R_2 - R_1)] \\
 y_4^0 &= k \cot[k(R_2 - R_1)]
 \end{aligned} \tag{3.62}$$

Si aplicamos el teorema de variación de constantes de ecuaciones diferenciales ordinarias, la ec. (3.47) puede ser reformulada entonces como una ecuación integral en el intervalo $[R_2, R_1]$,

$$\Psi^\pm(R) = \Psi_0^\pm - \int_{R_1}^{R_2} w^{-1} \Psi^-(R_<) \Psi^+(R_>) \cdot W^1(s) \Psi^\pm(s) ds \tag{3.63}$$

siendo $w = \Psi_0^- \Psi_0'^+ - \Psi_0'^- \Psi_0^+$ el wronskiano y denotando $R_< = \min(R, s)$ y $R_> = \max(R, s)$.

La clave para derivar exactamente los bloques del propagador que nos ocupa, es partir de la expresión anterior para las ecuaciones acopladas y utilizar un procedimiento similar al dado en [13]. La cuadratura que se utiliza para discretizar la integral que aparece en la ec. (3.63) es una modificación de la de Simpson que surge al tener en cuenta la discontinuidad existente en la derivada primera del integrando (el lector interesado en los detalles técnicos puede consultar [11] y [13]). La expresión que se obtiene para los bloques del propagador es

$$\begin{aligned}
 y_1(R_1, R_2) &= y_1^0(R_1, R_2) + Q(R_1) \\
 y_2(R_1, R_2) &= y_2^0(R_1, R_2) \\
 y_3(R_1, R_2) &= y_3^0(R_1, R_2) \\
 y_4(R_1, R_2) &= y_4^0(R_1, R_2) + Q(R_2)
 \end{aligned} \tag{3.64}$$

siendo

$$\begin{aligned}
 Q(R_1) &= \frac{h}{3} W^1(R_1) \\
 Q(R_2) &= \frac{4}{h} \left[1 - \frac{h^2}{6} W^1(R_3) \right]^{-1} - \frac{4}{h} \mathbf{I} \\
 Q(R_2) &= \frac{h}{3} W^1(R_2)
 \end{aligned} \tag{3.65}$$

con $R_3 = (R_1 + R_2)/2$, $h = (R_2 - R_1)/2$ e \mathbf{I} la matriz identidad. La elección del potencial de referencia según la ec. (3.59) lleva consigo ventajas computacionales: acelera la convergencia de la solución con respecto a la anchura del intervalo de propagación y además el algoritmo requiere únicamente invertir dos matrices por cada propagación en cada intervalo ec. (3.65), frente a las tres requeridas por el método *log derivative* original [14]. Una vez construidos los bloques del propagador, ya sólo hace falta imponer una condición inicial a la matriz Y , para que, mediante la relación de recurrencia dada por la ec. (3.52), obtengamos la solución de las ecuaciones acopladas.

Si utilizamos una aproximación diagonal al valor inicial JWBK ² de Y , esta condición inicial se expresa

$$Y(R_1)_{ij} = \delta_{ij} \sqrt{W(R_1)_{jj}}. \tag{3.66}$$

Es importante adelantar que, cuando tratemos un modelo estadístico de colisiones átomo-diátomo, se escogerá una condición inicial compleja para la matriz Y , de tal forma que la aparición de esa aritmética compleja tenga como consecuencia la pérdida de unitariedad de la matriz de *scattering*. Como se demostró en el capítulo 2, esta unitariedad está relacionada con la conservación del flujo, luego, si éste no se conserva, cierta componente del flujo incidente se queda atrapado en la zona de interacción. En dicha situación aceptaremos que esa porción de flujo atrapado es justamente la responsable de la formación del

² en esta aproximación se representa la función de onda como la exponencial de cierta función relacionada con la acción y se toma la amplitud (o la fase) de dicha exponencial como lentamente variable. Toma su nombre del matemático Jeffreys y de los físicos Wentzel, Brillouin y Kramers

complejo intermedio en un cierto canal α , esto es

$$p_{vj}^{\alpha}(E) = 1 - \sum_{\alpha'v'j'l'} |S_{\alpha',v',j',l',\alpha,v,j,l}^J(E)|^2. \quad (3.67)$$

4 Propagación temporal de paquetes de onda

4.1. Introducción

Del mismo modo que podemos resolver el problema de la colisión átomo-diátomo propagando la función de onda en el espacio, también podemos tratarlo mediante una técnica de propagación temporal. Dicha técnica pretende obtener información sobre la dinámica del sistema resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ec. (2.1)). La estrategia general se lleva a cabo en tres pasos:

- se elige un paquete de ondas (WP) inicial, $\phi(x, t)$, que describa el intervalo de energías y condiciones iniciales que se quieren simular;
- se resuelve la ec. (2.1), propagando durante un tiempo suficiente para describir el proceso de colisión de interés;
- se calcula la probabilidad de reacción.

Normalmente se escribe el WP inicial en coordenadas de Jacobi (de reactivos o de productos) para después aplicar la transformación entre ambas coordenadas sobre la función de onda. De la misma manera, es usual elegir el paquete inicial como una función gaussiana de la coordenada de traslación, con una anchura y velocidad media adecuadas para describir el intervalo de interés.

Existen diferentes métodos para resolver numéricamente la ec. (2.1). Algunos ejemplos de los mismos son [15]:

- método de diferencias de segundo orden, basado en aproximar la ec. (2.1) por la fórmula de diferencias finitas

$$\phi(t + \Delta t) = \phi(t - \Delta t) - \frac{2i\Delta t}{\hbar} H\phi(t); \quad (4.1)$$

- método de partición del operador (*split-operator*, S-O), en el que se evalúa

el propagador de evolución temporal usando

$$e^{-iH\Delta t/\hbar} = e^{-i(T+V)\Delta t/\hbar} = e^{-iV\Delta t/2\hbar} e^{-iT\Delta t/\hbar} e^{-iV\Delta t/2\hbar}; \quad (4.2)$$

-propagación corta iterativa Lanczos, en la que se construye recurrentemente un conjunto de polinomios ortogonales que representan una aproximación al operador deseado (el de evolución en este caso);

-método de Chebyshev, que consiste en desarrollar $e^{-iH\Delta t/\hbar}$ en serie de polinomios de Chebyshev, para luego evaluar cada término del desarrollo en el punto final del intervalo de tiempo considerado.

Una vez propagado el WP mediante alguno de estos métodos, se calcula la información deseada. Por ejemplo, la probabilidad de transición, usualmente determinada mediante la relación existente entre el flujo entrante y el saliente para un determinado proceso. Para generar resultados resueltos en la energía se aprovecha la correspondencia (mediante la transformada de Fourier) entre ésta y el tiempo. Además, se suele hacer uso de los denominados potenciales de absorción (PA), como veremos en 4.3.

4.2. El método de flujo

En el formalismo de propagación de paquetes de onda dependientes del tiempo (TDWP), calcularemos la probabilidad de reacción partiendo de cierto estado vibro-rotacional de reactivos v_j , como

$$P_{vj}(E) = \langle \psi_{vj}(E) | \hat{F} | \psi_{vj}(E) \rangle, \quad (4.3)$$

donde \hat{F} es el operador de flujo reactivo y $\psi_{vj}(E)$ una función de onda de *scattering* independiente del tiempo. Esta función de onda $\psi_{vj}(E)$ puede obtenerse a través de la transformada de Fourier de un WP inicial $\phi_{vj}(t)$, como

$$|\psi_{vj}(E)\rangle = \frac{1}{\langle \varphi_{vj}^-(E) | \phi_{vj}(0) \rangle} \int_0^\infty e^{iEt/\hbar} |\phi_{vj}(t)\rangle dt, \quad (4.4)$$

donde

$$|\phi_{vj}(t)\rangle = e^{-i(H-i\epsilon)t/\hbar} |\phi_{vj}(0)\rangle. \quad (4.5)$$

El término $i\epsilon$ representa el PA, que definiremos con más detalle en la sección siguiente. En la expresión anterior, $\varphi_{vj}^-(E)$ es la función de onda entrante en el canal vj con energía E , expresada como

$$\varphi_{vj}^-(E) = v_{vj}^{-1/2} h_l^{(2)}(kR) \chi_{vj}(r) Y_{ij}^{JM}(\hat{R}, \hat{r}). \quad (4.6)$$

Elegiremos el WP inicial (de tipo gaussiano) como

$$\phi_{vj}(0) = e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\Delta R_0^2} - ik_0 R} \chi_{vj}(r) Y_{ij}^{JM}(\hat{R}, \hat{r}). \quad (4.7)$$

En la ec. (4.6) y (4.7), Y_{ij}^{JM} es un armónico bipolar (que se escribe como combinación lineal de Y_{lm_i} e Y_{jm_j}), χ_{vj} es un autoestado de la diatómica, $h_l^{(2)}(kR)$ es una función de Riccati-Hankel, $v_{vj} = \hbar k/m$ es la velocidad asintótica en el canal inicial de reactivos vj y $k = 2mE_c/\hbar^2$ el número de onda asintótico. m es la masa total reducida del sistema y E_c es la energía colisional. R_0 , k_0 y ΔR_0 son, respectivamente, el centro, vector de onda y anchura promedio del WP.

En lo que resta de sección seguiremos la deducción de Miller [16] para encontrar una expresión explícita para \hat{F} . Por simplicidad consideraremos una reacción colineal $A + BC \rightarrow AB + C$ (es decir, una reacción modelo en que los núcleos A, B y C mantienen permanentemente la colinealidad inicialmente impuesta). Según la ec. (2.15), podemos expresar el flujo de una función de onda, $\Psi(r, R)$ a través de cierta superficie Σ_1 , definida como $R_1 - R = 0$ siendo R_1 un valor asintótico de la coordenada translacional, como

$$- \Re \int_{-\infty}^{\infty} dr \psi^*(r, R) \frac{\hbar}{i\mu} \frac{\partial}{\partial R} \psi(r, R) \Big|_{\Sigma_1}, \quad (4.8)$$

siendo r la coordenada de vibración de BC . Nótese que el flujo positivo se asocia a la dirección en la que se propaga la reacción (R creciente).

Imponiendo la correspondiente condición de contorno a la función de onda para reactivos, la ec. 4.8 queda

$$v_{v_i} (2\pi\hbar)^{-1} (1 - \sum_{v'_i} |S_{v'_i v_i}(E_1)|^2), \quad (4.9)$$

donde E_1 es la energía cinética de los reactivos, $v_k = (\hbar/im_k)(\partial/\partial q_k)$ las componentes del operador de velocidad y $\mathbf{q} \equiv (r, R)$.

En la región asintótica correspondiente a productos, la función de onda sólo contiene ondas salientes de tal forma que si calculamos el flujo a través de una superficie Σ_2 definida por $R_2 - R_j$, donde el subíndice j se refiere a la disposición AB+C, queda

$$v_{v_i}(2\pi\hbar)^{-1}(1 - \sum_{v_j} |S_{v_j v_i}(E_1)|^2). \quad (4.10)$$

Debido al carácter unitario de la matriz S (tal y como se discutió en el cap. 2), el flujo a través de las superficies Σ_1 y Σ_2 es el mismo. En general, el flujo a través de cualquier superficie que divide reactivos y productos es el mismo.

Para obtener la expresión explícita del operador de flujo en la forma en que lo utilizaremos, sólo queda definir la superficie que separa reactivos de productos como cierta función de las coordenadas, $f(r, R) = 0$ ($f < 0$ correspondiendo a reactivos). De esta manera, el flujo a través de esta superficie queda

$$\Re \int d\mathbf{q} \delta[f(\mathbf{q})] \psi^*(\mathbf{q}) \frac{\partial f(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{v} \psi(\mathbf{q}) \equiv \Re \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle. \quad (4.11)$$

El operador \hat{F} se define entonces como

$$\hat{F} = \delta[f(\mathbf{q})] \frac{\partial f(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{v}. \quad (4.12)$$

Resulta útil, en nuestro caso, escribir el operador de flujo reactivo en coordenadas de Jacobi,

$$\hat{F} = -\frac{i\hbar}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} h(r - r_1) - h(r - r_1) \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right], \quad (4.13)$$

donde $h(r - r_1)$ es la función de Heaviside cuyo argumento define la superficie a través de la cual se calcula el flujo, en este caso $r - r_1 = 0$.

4.3. Potenciales de absorción

La función de onda de cualquier problema de *scattering* no está acotada, mientras que la malla utilizada para representarla es de tamaño finito. En este caso, la función de onda sufre una reflexión en el punto final, como si se encontrara un potencial infinito en la frontera. Una posible minimización de este problema sería emplear mallas suficientemente grandes, pero el problema se encarecería enormemente desde el punto de vista numérico. Otra opción consiste en introducir un potencial (óptico o de absorción) en la zona final de la malla, de tal forma que se elimine la reflexión artificial en dicha región.

La inclusión de estos PA es arbitraria, tanto respecto a la forma funcional como a los parámetros que contiene. Usualmente se procede escogiendo cierta expresión para el PA, $-i\epsilon(r)$, para después ajustar los parámetros de los que depende optimizando la absorción. Se ha observado que la mayoría de los PA así elegidos dan como resultado coeficientes de transmisión y de reflexión no nulos, por lo que ambos deben ser tenidos en cuenta a la hora de optimizar la absorción. Esto se consigue minimizando la suma de las probabilidades de transmisión y de reflexión. Evidentemente, el problema resultaría mucho más sencillo en el caso de que se tratara con un PA libre de reflexión o transmisión.

4.3.1. Potencial uniparamétrico libre de transmisión

En este trabajo hemos utilizado un PA de transmisión nula que depende sólo de un parámetro (la región de absorción), deducido originalmente por Manolopoulos [17]. Este PA tiene una singularidad de segundo orden en el final de la región de absorción, lo que le hace estar libre de transmisión. Además está completamente determinado por un sólo parámetro (la anchura de la región de absorción), garantizando unas propiedades de reflexión apropiadas a medida que éste aumenta.

Consideremos la ecuación de Schrödinger unidimensional incluyendo este PA,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + [-i\epsilon(r) - E]\psi(r) = 0, \quad (4.14)$$

donde E es una energía real y el PA (negativo e imaginario) está localizado entre r_1 y r_2 . Las propiedades de reflexión y transmisión vienen determinadas

por las condiciones

$$\psi(r) = e^{+ikr} + e^{-ikr} R \quad r < r_1 \quad (4.15)$$

$$\psi(r) = +e^{+ikr} T \quad r > r_2, \quad (4.16)$$

donde $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, $|R|^2$ es la probabilidad de reflexión y $|T|^2$ es la probabilidad de transmisión. El problema de la absorción consiste en encontrar un $-i\epsilon(r)$ tal que minimice $|R|^2 + |T|^2$ (y por lo tanto maximice la probabilidad de absorción) sobre todo el intervalo de energía en el que se está interesado.

Si definimos $k(r) = \sqrt{k^2 + iu(r)}$ con $u(r) = 2m\epsilon(r)/\hbar^2$, una solución semiclásica de tipo JWKB a la ecuación de Schrödinger sería

$$\psi(r) \sim \sqrt{k/k(r)} e^{\int_{r_1}^{r_2} k(r') dr' + ikr_1} \quad (4.17)$$

(nótese que, bajo esta aproximación, la amplitud de reflexión es nula). En función de $u(r)$, la función de onda en la aproximación JWKB viene condicionada por

$$|u'(r)| \leq 2\delta |k^2 u(r)|^{3/2}, \quad (4.18)$$

para $\delta \ll 1$.

La clave es dar con una $u(r)$ que no crezca demasiado rápido para invalidar la solución JWKB, lo cual resulta más problemático cuanto más pequeña es la energía, $k \rightarrow 0$. De esta forma, si E_{min} es la energía más baja en la que estamos interesados, la ecuación más restrictiva que tendremos que resolver para encontrar $u(r)$ es

$$|u'(r)| = 2\delta |k_{min}^2 + iu(r)|^{3/2}, \quad (4.19)$$

con la condición inicial $u(r_1) = 0$. Es muy importante remarcar que, debido a la unicidad de la solución de una ecuación diferencial de primer orden sujeta a cierta condición inicial, el PA queda unívocamente determinado en la región en la que está definido.

La solución de la ec. (4.19), una vez reducida a forma adimensional, se escribe en término de funciones inversas de integrales elípticas, pero puede

aproximarse por una expresión del tipo

$$y(x) = \frac{4}{(c-x)^2} + \frac{4}{(c+x)^2} - \frac{8}{c^2}, \quad (4.20)$$

donde x es cierta variable adimensional y c está relacionado con la anchura de la zona de absorción. Una característica muy importante de esta solución es que es singular en cierto punto. Si definimos la anchura de la región de absorción de tal forma que r_2 coincida con la singularidad, ésta estará incluida en la integral que aparece en la ec. (4.17), anulando idénticamente la probabilidad de transmisión, $|T|^2$.

Aunque este tratamiento es válido únicamente bajo la aproximación JWKB, puede demostrarse [17] que el PA obtenido resulta proporcionar probabilidad de transmisión nula también en el caso cuántico. Es interesante resaltar que el PA obtenido no está libre de reflexión, aunque hayamos partido de una función de onda JWKB que sí lo estaba.

5 Modelo estadístico-cuántico de colisiones átomo-diátomo

5.1. Introducción

Hasta este punto se ha dado la fundamentación mecano-cuántico rigurosa (exacta) del *scattering* átomo-diátomo. Frecuentemente no es posible (al menos computacionalmente) llegar por ese camino a obtener observables (DCS, ICS,...) confrontables con resultados experimentales y hay que acudir a modelos simplificados de las colisiones. Una posible clasificación es la que distingue entre, por un lado, reacciones que son resultado de un *mecanismo directo*, en el cual la colisión es tal que el enlace químico que mantiene unido al diátomo se rompe muy rápidamente (reacciones de *abstracción*) y, por otro lado, colisiones que dan lugar a la formación de un complejo triatómico intermedio entre reactivos y productos durante un período de tiempo relativamente largo (reacciones de *inserción*). La dinámica asociada a cada tipo de reacción es completamente diferente, siendo fundamental para conseguir una completa descripción de ésta, el conocimiento de los mecanismos precisos que intervienen.

Una de las principales características de las reacciones de inserción es la existencia de pozos de potencial profundos (ver fig. 5.1), lo que encarece computacionalmente los cálculos exactos debido a que el pozo soporta numerosos estados ligados y resonantes que hay que converger. No es extraño, por tanto, que para este tipo de procesos se empleen, con gran frecuencia, métodos aproximados, como por ejemplo tratamientos estadísticos. La justificación a priori de este tipo de técnicas para estudiar reacciones de inserción es doble, ya que por un lado encontramos, como se ha indicado antes, un gran número de estados ligados y resonantes y, por otro, al tratarse de un proceso con un

tiempo característico considerablemente largo, la energía de la reacción puede redistribuirse de manera aleatoria por todos los modos del complejo intermedio.

El modelo estadístico cuántico (SQM) que emplearemos en este trabajo para estudiar parcialmente la dinámica de ciertas reacciones químicas, fue desarrollado por D. E. Manolopoulos y colaboradores [18] y ha sido utilizado en numerosas ocasiones para el estudio de reacciones átomo-diátomo [19]. Se basa en modelos estadísticos previos existentes en el campo de la Física Nuclear [20, 21] y en otras aplicaciones posteriores para estudiar procesos moleculares reactivos [22]-[25]. Según estos modelos, la reacción nuclear investigada, por ejemplo la colisión de un neutrón con cierto núcleo A, tenía lugar a través de la formación de un núcleo compuesto n-A, para, finalmente, tras un tiempo suficientemente largo, decaer hacia los correspondientes productos. Una característica importante común a la gran mayoría de tratamientos estadísticos, es la de considerar como procesos independientes la formación y la fragmentación del sistema n-A. Como consecuencia de las suposiciones estadísticas para

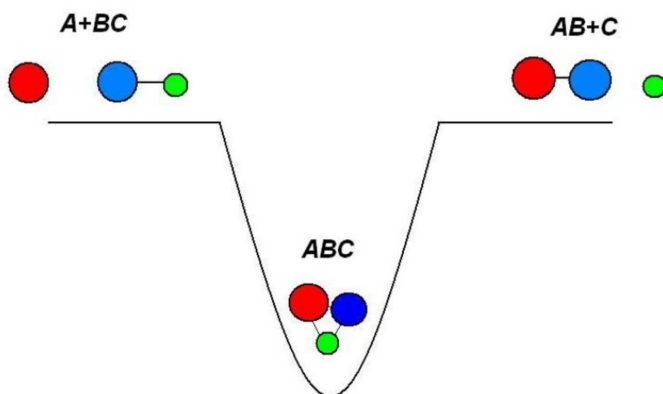


Figura 5.1: Formación de un complejo triatómico intermedio en el seno de un pozo de potencial profundo

este tipo de procesos nucleares, las DCS resultan ser simétricas con respecto

al valor $\theta = 90^\circ$ en el sistema CM [26]. Cualquier desviación con respecto a este comportamiento simétrico se interpretaba como evidencia de la no formación de un complejo intermedio de vida media larga. La diferente forma de la distribución angular de productos dependiendo de si estamos ante una reacción de abstracción o una de inserción, se expone, de manera sencilla, en [27, 28]. El punto clave es que, en una reacción de inserción de larga duración, la dinámica olvida la dirección inicial y lo único que recuerda es la conservación de la energía, del momento angular y de la paridad.

Resumiendo, los modelos estadísticos son útiles para discernir cuándo una reacción viene determinada por un mecanismo de abstracción y cuando por uno de inserción. No obstante, establecer si el resultado estadístico del proceso de colisión sólo se da tras la previa formación de un complejo intermedio puede ser discutible, en particular a la luz de cálculos estadísticos capaces de reproducir distribuciones rotacionales y angulares en el caso controvertido de colisiones aparentemente dominadas por superficie de potencial meramente repulsiva [29](en relación a esta controversia, más adelante se expondrán resultados obtenidos para la reacción de oxígeno atómico en su estado electrónico fundamental, $O(^3P)$, con moléculas de HCl [30]).

5.2. Modelo estadístico

La aproximación estadística que utilizaremos en el presente estudio puede englobarse dentro de la teoría más general de Miller [25], resultando conveniente enlazar sus resultados seminales con los fundamentos del SQM tal y como se va utilizar.

La probabilidad de transición desde el canal j al canal i , a la energía E , es

$$P_{ij}(E) = |S_{ij}(E)|^2, \quad (5.1)$$

siendo S_{ij} elementos de la matriz de *scattering*. La simetría de ésta implica (ver cap. 2) que la probabilidad de transición satisface

$$P_{ij}(E) = P_{ji}(E), \quad (5.2)$$

mientras que la unitariedad de S lleva a que

$$\sum_i P_{ij}(E) = 1. \quad (5.3)$$

Recordemos que la simetría de S_{ij} tiene una interpretación clara: la teoría debe ser consistente con la reversibilidad microscópica.

Una de las contribuciones más interesantes de la teoría desarrollada por Miller es la de la expresión de la probabilidad de reacción como resultado de un promedio de energía en un intervalo mucho mayor que la anchura de las resonancias asociadas al complejo intermedio. En concreto, dicha probabilidad se expresaría como

$$\langle P_{ij}(E) \rangle = P_{ij}^0(E) + \frac{p_i(E)p_j(E)}{\sum_k p_k(E)}, \quad (5.4)$$

siendo $P_{ij}^0(E)$ la probabilidad de una transición directa $j \rightarrow i$ (sin formación de complejo), y

$$p_j(E) = 1 - \sum_i P_{ij}^0(E) \quad (5.5)$$

la probabilidad de formación del complejo (probabilidad de captura) desde el canal j . Como resultado de dicho promedio en energías no es posible reproducir, mediante estos métodos estadísticos, la estructura de resonancias típica de un proceso de inserción. Por otro lado, ya que el factor

$$\frac{p_i(E)}{\sum_k p_k(E)} \quad (5.6)$$

puede interpretarse como la fracción de complejo que se fragmenta según el canal i , queda así patente el desacoplamiento que se produce entre la formación y la disociación del complejo: ambos sucesos se tratan de forma independiente, pudiendo expresar la transición $j \rightarrow i$ como el producto de la probabilidad de captura desde el canal j por la probabilidad de disociación desde el canal i . Si introducimos la notación completa que da cuenta de los estados iniciales y finales de la colisión, la probabilidad de transición $v, j, l \rightarrow v', j', l'$ se expresa

como

$$|S_{v'j'l',vjl}^J|^2 = P_{v'j'l',vjl}^J \simeq \frac{p_{v'j'l'}^J(E)p_{vjl}^J(E)}{\sum_{v''j''l''} p_{v''j''l''}^J(E)}, \quad (5.7)$$

donde vjl se refiere a los números cuánticos vibracional, rotacional y de momento angular orbital asociados al canal de entrada y $v'j'l'$ a los correspondientes en el canal de salida. La suma que aparece en el denominador se efectúa sobre todos los canales abiertos energéticamente, tanto de reactivos como de productos. Recordemos que las probabilidades de captura las calcularemos según la ec. (3.67), en virtud de pérdida de la unitariedad de la matriz S .

5.3. Secciones eficaces: aproximación de fase aleatoria

La ICS reactiva exacta, en la representación de helicidades, puede ser evaluada, como

$$\sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(E) = \frac{\pi}{k_{\alpha,v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{IJk'k} (2J+1) |S_{\alpha',v',j',k',\alpha,v,j,k}^{IJ}(E)|^2 \quad (5.8)$$

donde α y α' representan el canal de entrada y de salida respectivamente, y para el término de S^2 se utiliza la aproximación estadística dada por

$$|S_{\alpha',v',j',k',\alpha,v,j,k}^{IJ}|^2 \simeq \frac{p_{v'j'l'}^{IJ\alpha'}(E)p_{vjl}^{IJ\alpha}(E)}{\sum_{\alpha''v''j''k''} p_{v''j''k''}^{IJ\alpha''}(E)}. \quad (5.9)$$

Para el cálculo de la DCS, ya que ésta involucra directamente los elementos de matriz de S y no sólo de su módulo cuadrado, que es lo que podemos obtener con el SQM, se requiere de una aproximación adicional, la aproximación de fase aleatoria para S .

Podemos calcular las DCS como

$$\sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E) = \frac{1}{8k_{\alpha,v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{k,k'} [|f_+(\theta, E)|^2 + |f_-(\theta, E)|^2]; \quad (5.10)$$

si despreciamos los términos de interferencia que aparecen al hacer el módulo

cuadrado de las amplitudes de *scattering*, obtenemos

$$\sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E) \simeq \frac{1}{8k_{\alpha,v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{IJK'k} (2J+1)^2 [d_{kk'}^J(\pi-\theta) + d_{kk'}^J(\theta)]^2 |S_{\alpha',v',j',k',\alpha,v,j,k}^{IJ}(E)|^2. \quad (5.11)$$

Una prueba de consistencia entre la expresión anterior para la DCS y la ec. (5.8) para la ICS es verificar que

$$2\pi \int_0^\pi \sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E) \sin \theta d\theta = \sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(E). \quad (5.12)$$

Para esto utilizaremos la condición de normalización para las $d_{kk'}^J$, esto es:

$$\int_0^\pi d_{kk'}^J(\theta)^2 \sin \theta d\theta = \frac{2}{2J+1}. \quad (5.13)$$

Análogamente, es inmediato constatar que las DCS calculadas de esta manera tienen impuesta simetría *forward-backward*, esto es,

$$\sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\pi-\theta, E) = \sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E). \quad (5.14)$$

Es por ello por lo que las desviaciones de la DCS con respecto a esa simetría de naturaleza estadística, asociada con mecanismos de formación de complejos intermedios, puede interpretarse como característica de una dinámica de abstracción en competencia, quizá, con un proceso de inserción. La validez de esta aproximación de fase aleatoria está directamente relacionada con la formación de complejos de colisión de vida media suficientemente larga. Así, es de esperar que el despreciar los términos de interferencia para llegar a la ec. (5.11) esté justificado cuando la fase de la matriz S varíe muy rápidamente con J , esto es, cuando el complejo intermedio formado en la reacción sobreviva unos cuantos períodos rotacionales (sobre esta aproximación de fase aleatoria, véase [31]).

Para obtener la matriz de *scattering* y, por lo tanto, toda la información necesaria para obtener los observables asociados al proceso de colisión, establecemos la condición inicial para $Y(R)$ e integraremos la ec. (3.46) desde

el radio de captura R_c , en el que suponemos existe el complejo intermedio, hasta R_a , donde R_a está situado en una zona alejada del potencial de interacción. Una vez calculada $Y(R_a)$, podemos utilizarla para obtener la matriz de *scattering*, S . Puede probarse que [18]

$$S^J(E) = [Y(R_a)O(R_a) - O'(R_a)]^{-1} \cdot [Y(R_a)I(R_a) - I'(R_a)], \quad (5.15)$$

donde la prima denota derivada y $O(R)$ e $I(R)$ son matrices diagonales con: canales abiertos

$$\begin{aligned} O_{vj}(R) &= k_{vj}^{1/2} R h_l^{(1)}(k_{vj} R) \\ I_{vj}(R) &= k_{vj}^{1/2} R h_l^{(2)}(k_{vj} R) \end{aligned} \quad (5.16)$$

canales cerrados

$$\begin{aligned} O_{vj}(R) &= |k_{vj}^{1/2}| R k_l(|k_{vj}| R) \\ I_{vj}(R) &= |k_{vj}^{1/2}| R i_l(|k_{vj}| R), \end{aligned} \quad (5.17)$$

siendo $h_l^{(1)}(x)$ y $h_l^{(2)}(x)$ funciones esféricas de Hankel y $k_l(x)$ y $i_l(x)$ funciones esféricas de Bessel modificadas.

5.4. El radio de captura

Hemos señalado que una de las principales características de las reacciones que proceden mediante la formación de un complejo intermedio es la falta de correlación entre propiedades en el canal de reactivos y el de productos. La casi necesaria presencia de un pozo de potencial profundo entre ambos canales favorece, en efecto, un reparto aleatorio de la energía disponible. La comprobación exacta de esto pasa, sin embargo, por la necesidad de converger todos los estados ligados y cuasiligados que soporta el pozo, lo que resulta muy complicado realizar, tal y como se comentó en la introducción del presente capítulo. El SQM soslaya ese problema puesto que la zona de la PES que contiene el pozo no es tenida en cuenta en el cálculo. El radio de captura establece la frontera que, separando la región del pozo del resto de la PES,

evita los problemas de cálculo citados. Por otro lado, la división del problema en *antes* y *después* del pozo implica, obviamente, la existencia de dos radios de captura, uno en cada canal.

La elección del radio de captura se lleva a cabo estudiando la topología de la PES en cada canal de forma separada. Esta elección tiene que ser tal que:

- Evite la zona del pozo profundo y de los pozos de Van der Waals
- Incluya las posibles barreras, lo que es necesario para tener en cuenta un posible efecto túnel.

La figura siguiente ilustra una posible elección del radio de captura en el canal de entrada. Es un esquema simplificado de un camino de mínima energía (MEP) sobre la PES. En caso que exista una barrera después de la zona del pozo profundo (según avanza la coordenada de reacción), es posible una elección del radio de captura inicial que incluya dicha barrera. En la Fig. 5.2 se representan dos posibles elecciones, una puede poner de manifiesto un posible efecto túnel y otra no.

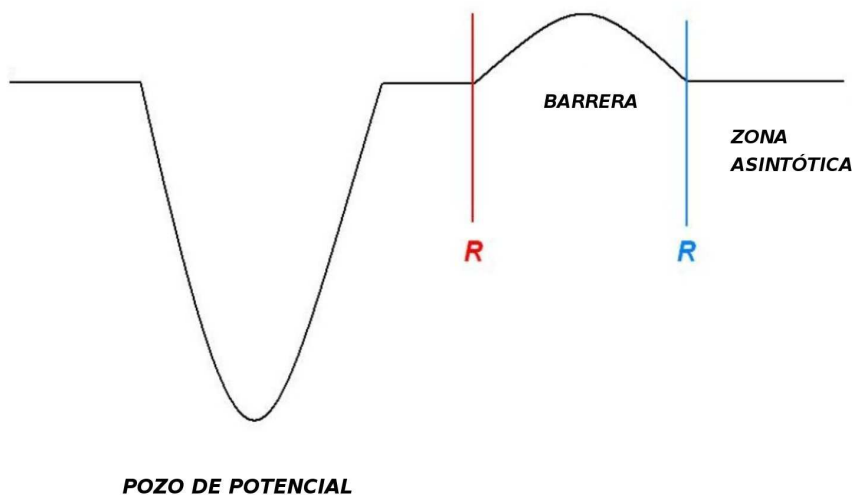


Figura 5.2: MEP con pozo profundo permitiendo elegir diversos radios de captura (denotado por R en la figura), uno de los cuales (en rojo) permite incluir posibles efectos provocados por la barrera de potencial.

Una vez escogido un radio de captura adecuado para cada canal en virtud de las características de la PES, es necesario señalar hasta dónde llevamos a cabo la integración. Llegados a a este punto, fijamos un radio final (perteneciendo a la zona asintótica correspondiente) de tal forma que los resultados converjan respecto a variaciones (incluso muy apreciables) de éste. Esta convergencia es esperable puesto que los potenciales que estamos considerando tienden asintóticamente a un valor constante.

El procedimiento empleado en este trabajo para definir los radios de captura en ambos canales ha sido:

- expresar la PES en coordenadas de Jacobi escaladas en masa
- estudiar la PES en dichas coordenadas para cada ángulo de Jacobi
- realizar estudios de convergencia de diversas magnitudes asociadas a la reacción: probabilidades de captura estado-a-estado, funciones de opacidad, distribuciones rotacionales, etc. En el caso de tratarse del radio de captura inicial, es esperable cierta convergencia sólo frente a pequeñas variaciones de éste, puesto que, como se ha puesto de manifiesto en la Fig. 5.2, estas variaciones pueden determinar en ciertos casos la inclusión de barreras de potencial en el cálculo.

6 La reacción $\text{H} + \text{O}_2$

6.1. Introducción

La importancia de la presente reacción de combustión ha sido remarcada en numerosas ocasiones. Como el proceso juega un papel importante en el consumo del oxígeno molecular, la mayor parte de los estudios (tanto teóricos como experimentales [32, 33]) se han centrado en la determinación de constantes de velocidad de reacción. El proceso es endotérmico y procede a través de un pozo de potencial de 2.378 eV de profundidad respecto a reactivos, lo cual favorece la formación de un complejo intermedio (fig. 6.1).

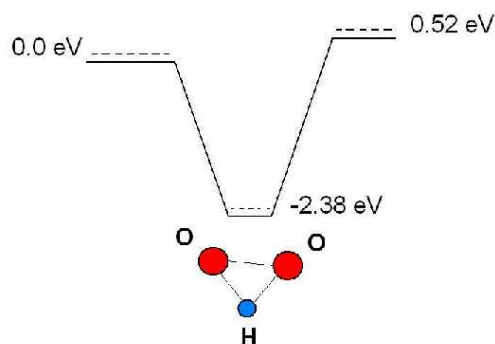


Figura 6.1: MEP de la reacción $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$. Las líneas de puntos representan los niveles de energía del punto cero.

Es interesante señalar que existen indicaciones de una posible competición entre mecanismos de inserción y abstracción desde reactivos, $\text{H} + \text{O}_2$, hasta productos, $\text{OH} + \text{O}$. Por ejemplo, mediante un cálculo de trayectorias clásicas se interpretaron las variaciones de la probabilidad de reacción con la energía

como una posible coexistencia de un mecanismo de reacción debido a la aparición de un complejo intermedio de vida larga (a baja energía) con uno directo (a alta energía) [34]. Además, la simetría observada en las DCS a una energía colisional de 1.2 eV refuerza la idea de que la reacción venga determinada por la formación de un complejo intermedio de vida larga. El análisis de las distribuciones rotacionales y la pérdida de simetría en las DCS obtenidas mediante cálculos cuasiclásicos [35] a medida que aumenta la energía revelaron que la reacción se va haciendo más directa con dicho aumento. Esta misma conclusión se infirió a la luz de cálculos de TDWP a $J = 0$; los autores de dichos cálculos atribuyeron las numerosas resonancias presentes a baja energía colisional a la formación del complejo HO₂ [36].

Esta competición entre un mecanismo de formación de complejo intermedio y uno de abstracción, dependiendo del intervalo de energía colisional considerado, queda también patente en varios estudios experimentales sobre esta reacción. Así, en un experimento de fluorescencia inducida por láser a una energía colisional de 1.6 eV [37], se encontraron rasgos de formación de complejo en el canal de productos OH($v' = 1$) a partir de las distribuciones rotacionales, al contrario que en el canal OH($v' = 0$). De manera similar, experimentos a $E_c = 1.0$ eV [38] mostraron DCS simétricas, indicando de nuevo una posible formación intermedia de HO₂.

Como ya se comentó en el cap. 5, debido a la existencia de un pozo de potencial profundo entre reactivos y productos, los cálculos exactos resultan computacionalmente muy costosos. No es de extrañar, por tanto, que muchas veces se hayan centrado en $J = 0$ [39]. Aún así, hay varios trabajos para $J > 0$, tanto en la PES de Varandas y colaboradores (DMBE-IV), [36, 40, 41, 42], como en la nueva PES construída por Xu y colaboradores [43].

Con objeto de tratar de caracterizar la dinámica de la reacción H + O₂, hemos aplicado un método exacto de TDWP y uno aproximado (SQM) [44]. En todo lo que sigue, la PES utilizada ha sido la DMBE-IV.

6.2. Resultados

En la siguiente tabla se muestran los parámetros utilizados en la propagación de TDWP, tal y como ésta se describió en el cap. 4. τ (en fs) es el paso de

tiempo de la propagación, j_{max} es el valor máximo de los niveles rotacionales j que intervienen en la base de armónicos bipolares que aparecen en la ec. (4.7) y δR , δr son la separación entre puntos considerada en las coordenadas R y r respectivamente. (R_{min}, R_{max}) y (r_{min}, r_{max}) son los límites considerados en las mallas numéricas que describen ambas coordenadas y (R_1, r_1) son los radios internos que definen la zona de absorción. Todos los parámetros radiales que aparecen en la tabla están dados en coordenadas de Jacobi escaladas en masa y en unidades atómicas. El tiempo total de propagación del método de TDWP depende del valor del momento angular total considerado, pero usualmente resultó ser de unos 1.3 ps. El cálculo se ha extendido hasta valores de $J=46$, extrapolando en algunas energías concretas hasta $J \sim 50$ para asegurar convergencia en la ICS calculada.

R_0	k_0	ΔR_0	τ	j_{max}	δR_0	δr	R_{min}	R_1
5.83	18.36	0.12	0.1	9.1	0.08	0.08	0.3	6.3

R_{max}	r_{min}	r_1	r_{max}
7	2	21	24

En cuanto a los cálculos estadísticos realizados con el SQM, se ha escogido un radio de captura de $3 a_0$ en el canal de reactivos, $H + O_2$, frente a los $6 a_0$ elegidos en el canal de productos, $OH + O$. Estos valores aseguran la convergencia de los resultados obtenidos.

6.2.1. Probabilidades de reacción con J=0

En la fig. 6.2 se representa la probabilidad de reacción para el proceso $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1)$ con momento angular total cero, calculada mediante un modelo de TDWP (en rojo) y el SQM (en azul). Por comparación, también se han incluido resultados de TDWP obtenidos por Goldfield y Meijer (GM, en verde) [36]. Se observa que, salvo discrepancias en cuanto a la localización e intensidad de las resonancias, ambos resultados exactos muestran la misma tendencia para la probabilidad de reacción. De la misma manera, las aproximaciones estadísticas incluídas en la figura están en consonancia con los resultados exactos, reproduciendo con precisión el umbral de reacción. En virtud de las aproximaciones en las que se basa el SQM, éste no es capaz de dar cuenta de las estructuras resonantes, limitándose a proporcionar un promedio de la probabilidad de reacción. Es interesante señalar que las diferencias existentes entre los cálculos exactos y los estadísticos a partir de $E_c=1.15$ eV pueden interpretarse en términos de la apertura de un camino de reacción directo a partir de dicha energía.

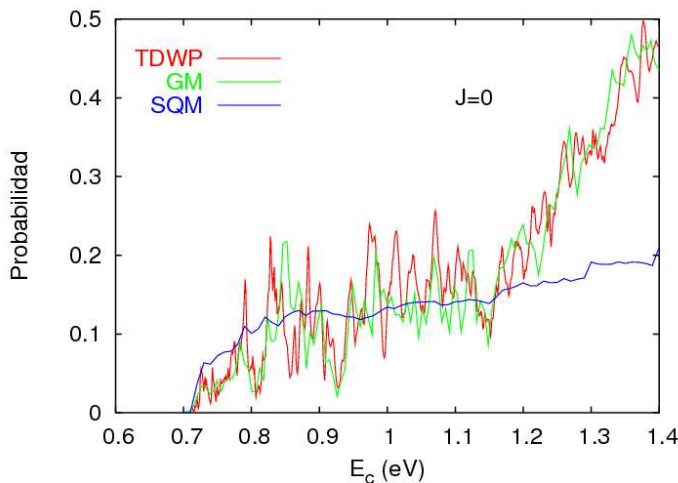


Figura 6.2: Probabilidad de reacción para $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1)$ en función de la energía total

Podemos obtener más información sobre el diferente comportamiento encontrado a partir de $E_c=1.15$ eV, resolviendo los productos en distintos canales

vibracionales. Así, en la fig. 6.3, se muestra una comparación entre un cálculo de TDWP previo realizado por Dai y Zhang (DZ, en rojo) [39] y el SQM (en verde), ambos resolviendo el estado vibracional de los productos.

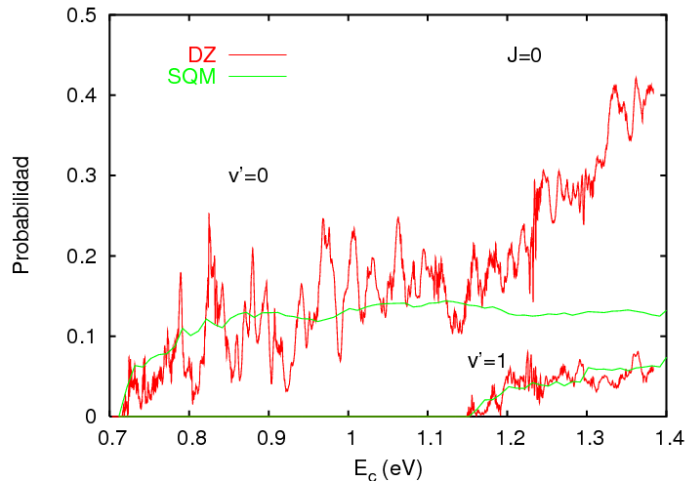


Figura 6.3: Probabilidad de reacción para $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v') + \text{O}$ en función de la energía total

La comparación revela que las diferencias existentes entre los modelos de TDWP y el SQM son sólo debidas al canal de productos $\text{OH}(v' = 0)$. Una vez que el canal $\text{OH}(v' = 1)$ está energéticamente abierto, a partir de $E_c = 1.15$ eV, la probabilidad de reacción en ese canal es bien descrita por el SQM. Por el contrario, las probabilidades estadísticas encontradas para el canal $\text{OH}(v' = 0)$ sobrestiman el resultado exacto, lo cual explica las discrepancias encontradas en la probabilidad de reacción total de la fig. 6.2.

La comparación con la probabilidad exacta de DZ se ha extendido al caso en el que también se resuelven rotacionalmente los productos, intentando buscar un origen más profundo de las discrepancias encontradas con una descripción estadística del proceso. En la fig. 6.3 se comparan resultados del SQM con los exactos de DZ para el proceso $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 0, j' = 0 - 14) + \text{O}$. En general, y siempre considerando que el SQM no es capaz de reproducir estructuras resonantes, éste describe correctamente, en media, la mayoría de los estados finales, exceptuando tal vez algunos picos muy pronun-

ciados que aparecen en el resultado exacto. Se observa que, para los estados con $j' = 13$ y 14 , el SQM subestima claramente la probabilidad de reacción, indicando así que no existe un reparto equiprobable de la misma en todos los estados finales, al menos para garantizar la correcta descripción de la reacción mediante un modelo estadístico.

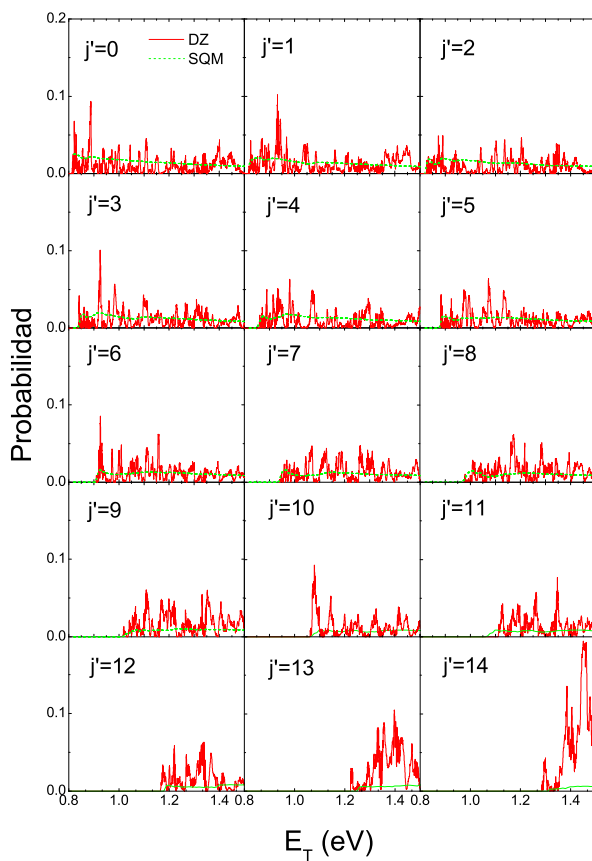


Figura 6.4: Probabilidad de reacción para $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 0, j' = 0 - 14) + \text{O}$ en función de la energía total

6.2.2. Probabilidades de reacción con $J > 0$

Se han calculado probabilidades de reacción para un valor del momento angular total $J > 0$, mediante el método de TDWP y el SQM. Asimismo, se han establecido comparaciones entre estos resultados y los obtenidos previamente por GM [41]. La fig. 6.5 muestra las probabilidades de reacción totales del proceso $H + O_2(v = 0, j = 1)$, para $J=1, 2, 5, 10$ y 15 (SQM en azul, TDWP en rojo y resultados de GM).

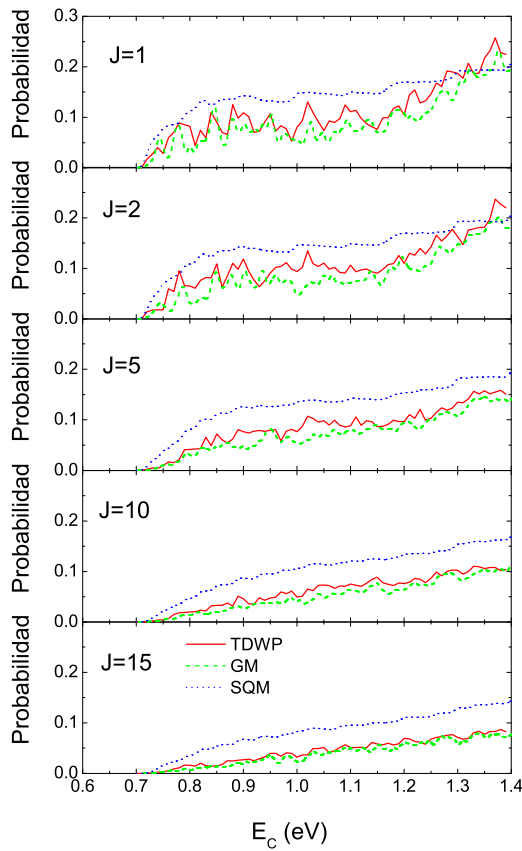


Figura 6.5: Probabilidad de reacción para $H + O_2(v = 0, j = 1)$ y $J > 0$ en función de la energía de colisión

Aunque el umbral es descrito correctamente por el SQM, se observa que, a

medida que aumenta el momento angular total, la probabilidad estadística se desvía de las exactas. Esto es debido a la elección del eje $\text{O}_2 - \text{H}$ como eje de cuantización (*R-embedding*), tal y como ya fue puesto de manifiesto en [41].

En la fig. 6.6 se muestran las probabilidades de reacción en función de J para diferentes valores de la energía de colisión.

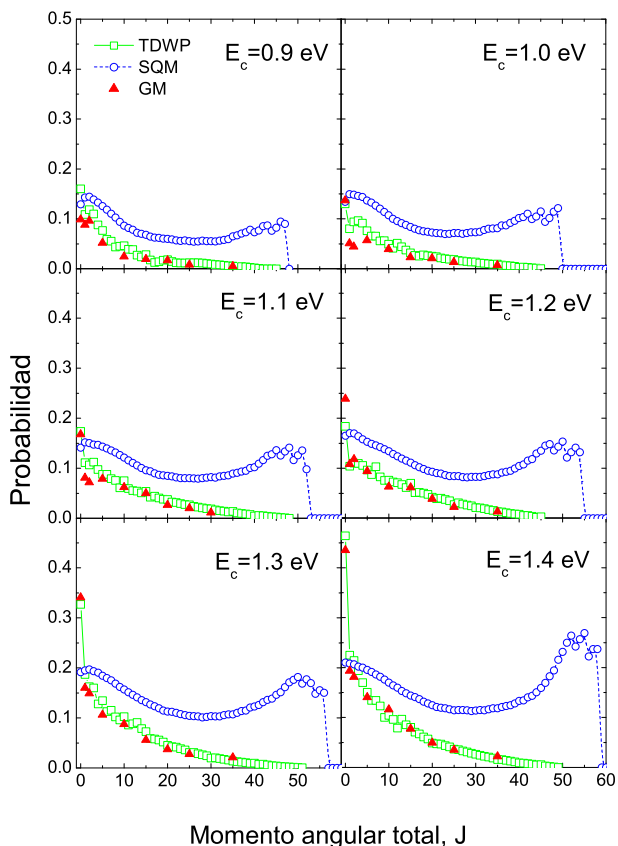


Figura 6.6: Funciones de opacidad para $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1)$ calculadas para varias energías colisionales

También se puede apreciar en la figura que los dos resultados exactos están en bastante buen acuerdo, lo cual hace sospechar que las ICS calculadas por ambos métodos no van a diferir demasiado. Sin embargo, y debido a las deficiencias provenientes, bien del *R-embedding* o bien del uso de la aproximación

CS, las funciones de opacidad calculadas por el SQM difieren considerablemente de las exactas, en mayor medida cuanto más elevado es el momento angular total.

6.2.3. Secciones eficaces

Tal y como muestra la fig. 6.7, la buena comparación entre el método de TDWP (línea roja continua) y los cálculos de GM (línea azul continua) es relevante, aunque la simulación de los resultados experimentales (presentados en la fig. 6.7 con las correspondientes barras de error) (ver [42] y referencias) no es plenamente satisfactoria. Con espas verdes se muestran resultados experimentales provenientes de la detección de OH y con círculos rojos de la detección de O. Tal y como era de esperar, el SQM predice una ICS muy superior a la obtenida mediante los cálculos representados en la fig. 6.7 (el resultado del SQM no se muestra en la figura).

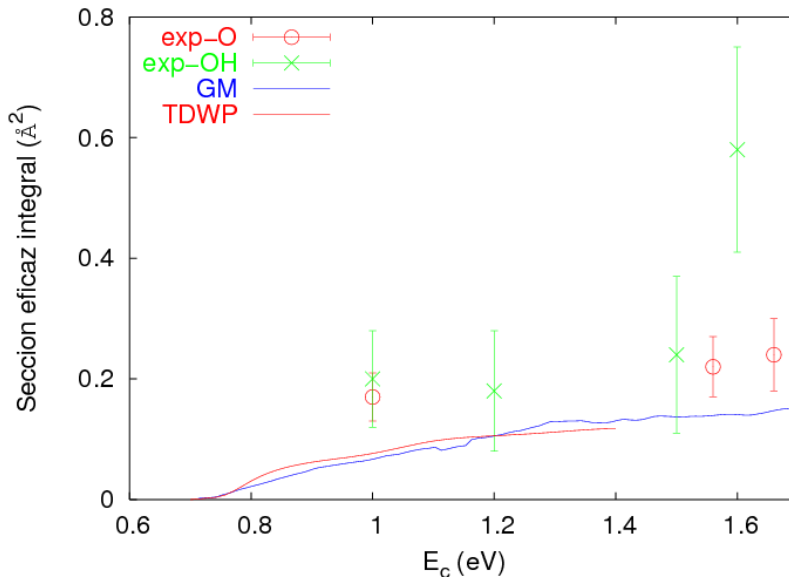


Figura 6.7: Sección eficaz integral para $H + O_2(v = 0, j = 1)$ en función de la energía de colisión

Hay que indicar que, para comparar directamente con el experimento, en los cálculos de secciones eficaces se ha introducido un factor $1/3$ de degeneración

electrónica [42].

También es interesante comparar los presentes cálculos teóricos con experimentos resueltos en el estado final. En particular, en la fig. 6.8 se muestra una comparación entre distribuciones rotacionales de productos calculadas mediante el SQM (en azul) y el experimento resuelto para $\text{OH}(v' = 0, 1)$ [37], a $E_c = 1.6$ eV (en rojo).

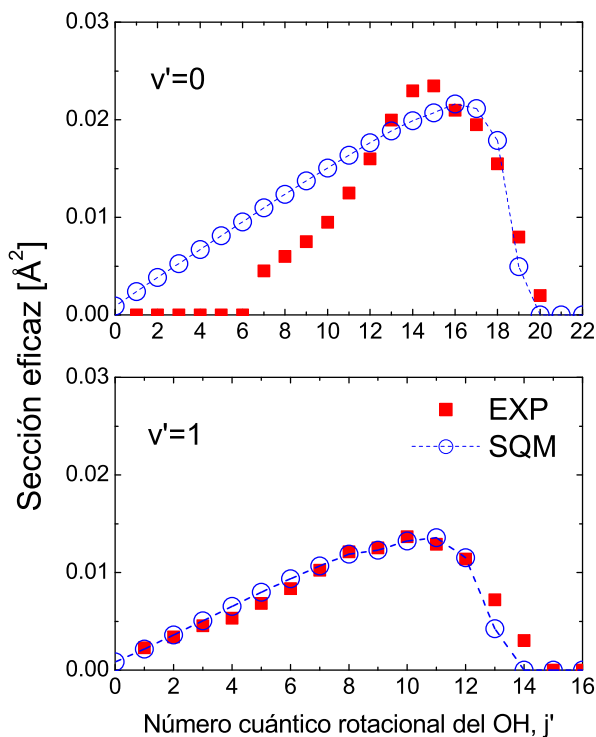


Figura 6.8: Sección eficaz integral para $\text{H}+\text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v', j')+\text{O}$ calculada a una energía de colisión de 1.6 eV

Las distribuciones experimentales, al no ser medidas absolutas, se han escalado con el resultado del SQM. Los resultados que se muestran en la fig. 6.8 manifiestan claramente el carácter no estadístico de las distribuciones rotacionales para la producción de fragmentos $\text{OH}(v' = 0)$. En este caso, aunque el SQM reproduce las medidas correspondientes a los j' finales, el experimento

no muestra población hasta $j'=7$, contrario al crecimiento monótono predicho por el SQM. Por el contrario, las distribuciones experimentales en el caso de $\text{OH}(v' = 1)$ solapan perfectamente con el cálculo estadístico. Este diferente comportamiento dependiendo del estado vibracional final del diátomo de OH encontrado a 1.6 eV de energía colisional es consistente con los resultados presentados anteriormente, que mostraban desviaciones de un comportamiento estadístico a partir aproximadamente de 1.6 eV para el canal de formación de $\text{OH}(v' = 0)$.

7 La reacción $O(^1D)+HCl$

7.1. Introducción

El oxígeno atómico en el estado singlete, $O(^1D)$, es altamente reactivo frente a la mayor parte de las moléculas estables. Esta alta reactividad es debido a la configuración electrónica de capa abierta en dicho estado, lo que permite insertarse al átomo de oxígeno en un enlace químico sin barrera de reacción. La inserción se manifiesta como un pozo de potencial profundo en la PES del estado fundamental. En la fig. 7.1 se muestra un esquema de la energética de la reacción $O(^1D) + HCl$ ($\Delta H_0^0 = -6.0$ kcal/mol para $ClO + H$ y $\Delta H_0^0 = -44.4$ kcal/mol para $OH + Cl$)

Han sido numerosos los estudios experimentales sobre ambos canales de la reacción en cuestión. En particular, Balucani y colaboradores [45] midieron la distribución angular de productos del canal $ClO + H$ mediante un método de haces moleculares cruzados. Se encontró una distribución angular simétrica para una energía de colisión $E_c = 12.2$ kcal/mol, con una ligera inclinación hacia la zona *backward* de *scattering*. Esta pequeña desviación se interpretó como signo de un proceso de abstracción cercano a una configuración colineal $H-ClO$ en la PES del estado fundamental. La pronunciada simetría *forward-backward* se relacionó con la formación de un complejo intermedio de vida larga.

En cuanto al canal $OH + Cl$, la distribución interna de estados de los fragmentos OH se determinó de forma precisa mediante espectroscopía de fluorescencia inducida por láser (LIF) y las distribuciones de estados vibracionales y rotacionales resultaron estar altamente invertidas [46]. Esta inversión sugiere que la energía no se redistribuye aleatoriamente en su totalidad, lo que contradice un posible mecanismo de reacción a través de un complejo intermedio. A la luz de medidas de distribuciones angulares estado-a-estado realizadas para OH ($v = 4, j = 4$) a $E_c = 6$ kcal/mol mediante un método de LIF, Alexan-

der y colaboradores interpretaron la fuerte componente *backward* encontrada como indicativo de un proceso de abstracción [47]. Muy recientemente se ha medido por primera vez, mediante la técnica de haces moleculares cruzados, la distribución angular de productos para la formación de OH, infiriendo a partir de ésta un mecanismo de abstracción como responsable de la dinámica del proceso [48].

La PES del sistema $O(^1D) + HCl$ ha sido calculada mediante métodos *ab initio*. Presenta dos pozos, uno de profundidad -4.38 eV bajo reactivos, correspondiente a la molécula estable de ácido hipocloroso (HOCl) y otro de -1.94 eV, asociado su isómero HClO (estos datos incluyen las energías de punto cero, lo que explica las diferencias cuantitativas con la fig. 7.1) [49, 50]

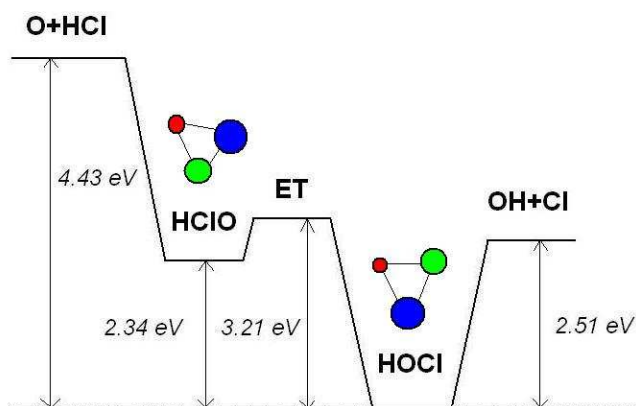


Figura 7.1: MEP correspondiente a la reacción $O(^1D) + HCl$. El estado de transición de la reacción de isomerización triatómica se denota con ET. Por simplicidad no se muestra el canal de productos $ClO + H$. No se incluyen energías de punto cero

A lo largo de los últimos años se han publicado numerosos estudios de dinámica en la PES del estado fundamental, tanto dependientes e independientes del tiempo como mediante trayectorias cuasiclásicas (QCT). En un trabajo reciente, Martínez y colaboradores utilizaron un método de QCT para obtener DCS, funciones de opacidad, distribuciones de tiempo de colisión,

distribuciones de estados finales, etc (ver [51] y referencias allí citadas), descartando, a pesar de la existencia de pozos de potencial profundos, un mecanismo de reacción ligado exclusivamente a un complejo intermedio de vida larga.

En los apartados siguientes se expondrán resultados obtenidos (en la PES de Hernández y colaboradores [50]) mediante el SQM, así como su comparación con diversos resultados experimentales [45, 47, 48] y cálculos previos de QCT.

7.2. Resultados

Siguiendo los procedimientos del cap. 5, se han escogido los siguientes radios de captura (en unidades atómicas escaladas en masa):

canal O + HCl: $8 a_0$

canal OH + Cl: $8 a_0$

canal ClO + H: $4 a_0$

Para asegurar convergencia en los resultados obtenidos se ha propagado la función de onda hasta $12 a_0$ en el canal de reactivos y en el de formación de OH, mientras que en canal de formación de ClO, el cálculo se ha extendido hasta $16 a_0$.

Se presentarán resultados correspondientes a las energías de colisión *experimentales* [45, 48] de 6 y 12 kcal/mol, así como para un intervalo mayor en el caso de ICS.

7.2.1. Secciones eficaces diferenciales: 6 kcal/mol

En la fig. 7.2 se muestra una comparación entre la DCS obtenida en el experimento [48] y la estadística para la reacción $O(^1D)(v=0, j=0) + HCl \rightarrow OH + Cl$. Como los resultados experimentales vienen dados en unidades arbitrarias, se han normalizado con nuestros cálculos obtenidos mediante el SQM. De esta forma, la buena concordancia general entre el experimento y nuestro cálculo permite dar valores absolutos a los resultados (dados en unidades arbitrarias) de Kohguchi y Suzuki [48]. Puede observarse que, aunque la DCS experimental no presenta simetría totalmente *forward-backward*, estando ligeramente favorecido el pico *forward* correspondiente a un ángulo de *scattering*

de $\theta \sim 0^\circ$, las medidas se reproducen bastante bien con el SQM para un intervalo angular considerablemente largo.

También es interesante calcular y comparar con resultados experimentales DCS resueltas en el estado final de los productos OH, $v'j'$. Para comparar con el experimento, que sólo resuelve la DCS según la velocidad detectada de los fragmentos de Cl, se utiliza la conservación de la energía. De esta manera podemos relacionar el estado $v'j'$ de los diátomos de OH con la velocidad con la que se detectan los fragmentos de Cl, v_{Cl} , como

$$E_c - \Delta H_0^0 = E_{tr} + E_{v'j'}, \quad (7.1)$$

donde E_c es la energía de colisión, ΔH_0^0 la entalpía de la reacción, E_{tr} la energía de traslación de los fragmentos y $E_{v'j'}$ la energía interna del OH formado.

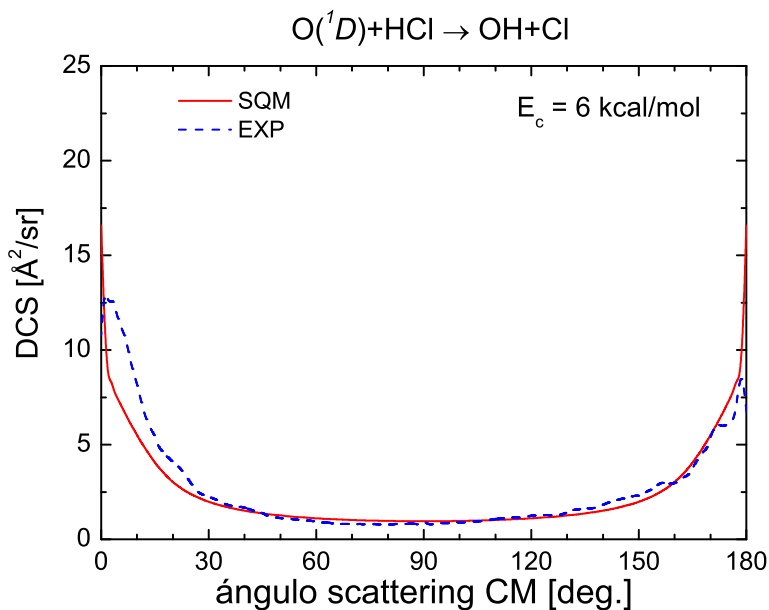


Figura 7.2: DCS calculada a $E_c=6$ kcal/mol. El resultado estadístico (SQM) se presenta en rojo y el experimental (EXP) [48] en azul.

La fig. 7.3 muestra las diferentes DCS medidas y calculadas según los dis-

tintos intervalos de velocidad en los que se detecta Cl. Siguiendo la distinción hecha en el experimento [48], se puede distinguir entre régimen de velocidades bajo, medio y alto, según se tenga $0 \leq v_{\text{Cl}} \leq 580$ m/s, $580 \leq v_{\text{Cl}} \leq 1170$ m/s ó $1170 \leq v_{\text{Cl}} \leq 1750$ m/s [48]. Puede observarse que la forma de la DCS experimental varía gradualmente, presentando más simetría *forward-backward* a medida que aumenta la velocidad de salida del Cl. En consecuencia, no es extraña la mejora del acuerdo entre el experimento y las simulaciones estadísticas con dicho aumento.

Precisamente, esa distribución experimental de velocidades del átomo de Cl se compara con la obtenida mediante el SQM en la fig. 7.4.

Se observa que el SQM sobrestima ligeramente la población de fragmentos de Cl detectados en la zona de bajas velocidades, haciéndose este efecto más patente a partir de aproximadamente 1250 m/s. Por el contrario, la simulación de la distribución en la zona de velocidades intermedias es considerablemente mejor, llegando incluso a reproducir la región en la que se encuentra el máximo experimental observado.

7.2.2. Secciones eficaces diferenciales: 12 kcal/mol

En esta sección se presentarán comparaciones entre DCS estadísticas, experimentales y de QCT correspondientes tanto al canal de formación de OH como al de formación de ClO.

En la fig. 7.5 se presentan DCS para las reacciones $\text{O}(^1\text{D})(v=0, j=0) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ y $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}(v=0, j=0) \rightarrow \text{ClO} + \text{H}$ calculadas a una energía de colisión de 12 kcal/mol. El cálculo de QCT muestra de nuevo el mismo pico *forward* que en la fig. 7.2, aunque esta vez más intenso.

Como puede apreciarse en la fig. 7.5, la DCS experimental correspondiente a la formación de ClO presenta un comportamiento diferente respecto al canal $\text{Cl} + \text{OH}$, observándose mayor intensidad en la zona *backward*. En este caso, aunque el SQM es capaz de reproducir la tendencia general medida experimentalmente (y simulada mediante QCT) en la DCS, sobrestima la intensidad de los picos *forward-backward*. Nótese que la intensidad en dichos picos no ha sido registrada en el experimento de Balucani y colaboradores ya que, en las zonas cercanas a los polos, sólo se tienen medidas para $\theta = 10^\circ$ y $\theta = 170^\circ$.

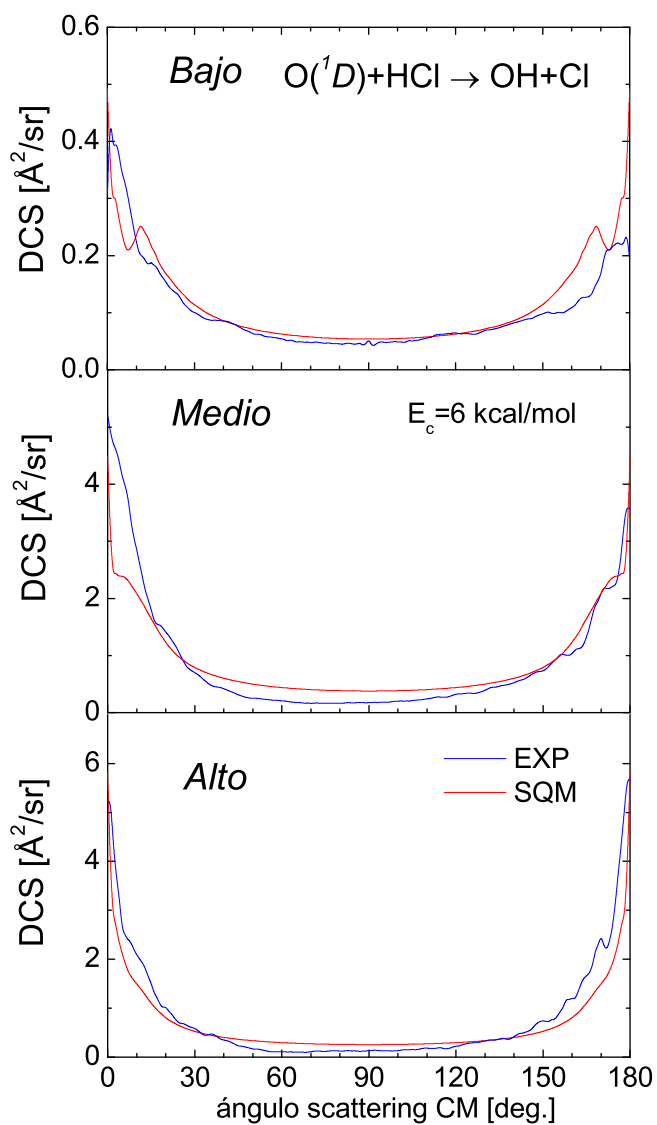


Figura 7.3: DCS calculada a $E_c = 6 \text{ kcal/mol}$ según diferentes intervalos de velocidad de detección del átomo de Cl. El resultado estadístico (SQM) se presenta en rojo y el experimental (EXP) [48] en azul

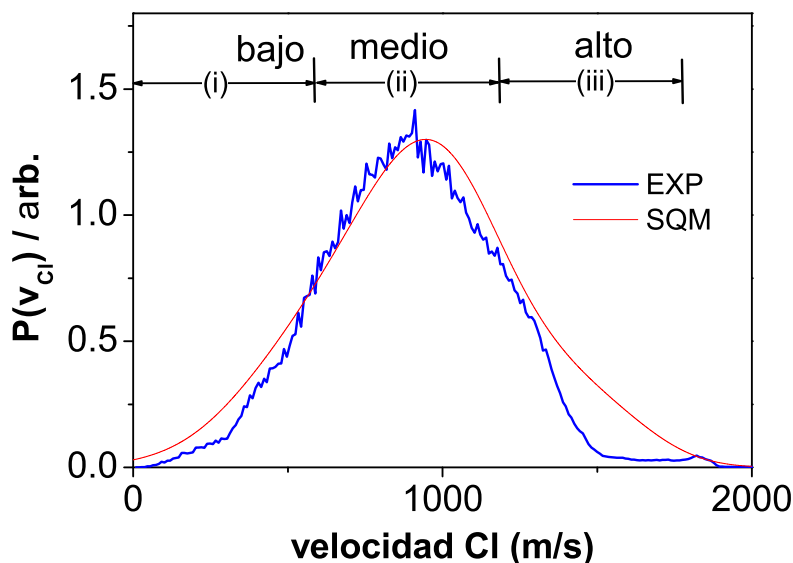


Figura 7.4: Distribución de velocidad del Cl dividida en tres regiones, según el intervalo de velocidades considerado. El resultado estadístico (SQM) se presenta en rojo y el experimental (EXP) [48] en azul.

Es posible obtener información más detallada sobre la dinámica de esta reacción si calculamos DCS resueltas en el estado vibro-rotacional de los productos. Así, en la fig. 7.6 se muestra una comparación entre la DCS experimental [47] y resultados estadísticos para el proceso $O(^1D)(v=0, j=0) + HCl \rightarrow OH(v'=4, j'=6) + Cl$. La energía de colisión considerada en la simulación teórica (12 kcal/mol) es ligeramente distinta de la experimental (12.7 kcal/mol).

En este caso el experimento muestra una tendencia de la DCS hacia la zona *backward*, en aparente contradicción con cálculos de QCT previos [51] y resultados experimentales más recientes [48]. Aún así, el acuerdo entre los cálculos estadísticos y el experimento es realmente bueno.

7.2.3. Secciones eficaces integrales

Una característica fundamental de las reacciones mediadas por la formación de un complejo intermedio de vida media larga es que no presentan inversión

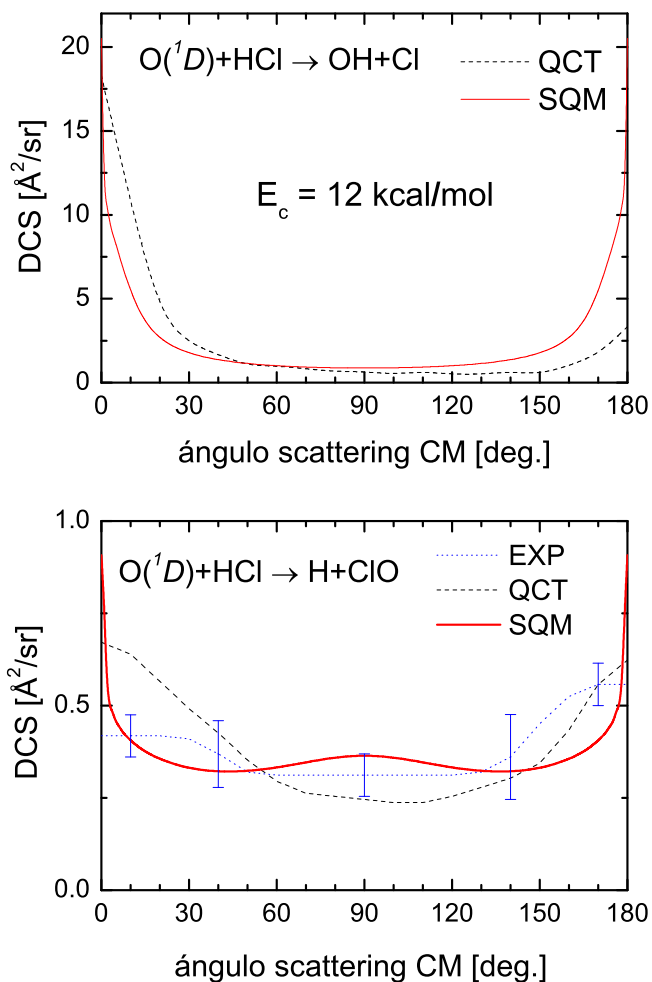


Figura 7.5: DCS para las reacciones $O(^1D)(v = 0, j = 0) + HCl \rightarrow OH + Cl$ y $O(^1D)(v = 0, j = 0) + HCl \rightarrow ClO + H$ a $E_c=12$ kcal/mol. Comparación entre cálculos QCT [51] (en negro), experimento [45] (en azul) y SQM (en rojo).

de población en las ICS resueltas en el estado vibracional final.

En la fig. 7.7 se comparan resultados de QCT [51] y el SQM en ambos cana-

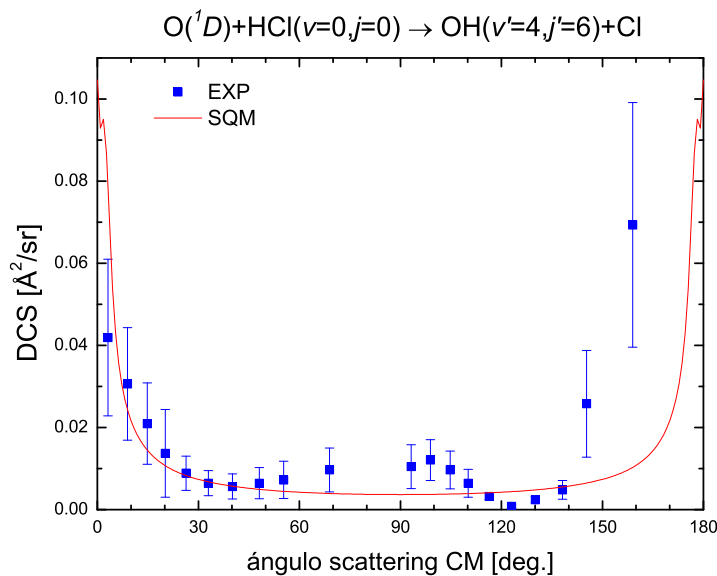


Figura 7.6: DCS para la reacción $O(^1D)(v=0, j=0)+HCl \rightarrow OH(v'=4, j'=6)+Cl$ a $E_c=12$ kcal/mol. Comparación entre experimento [47] (en azul) y SQM (en rojo). Nótese que el experimento fue realizado a $E_c=12.7$ kcal/mol.

les de productos. Los cálculos de QCT muestran una distribución vibracional en la que se aprecia inversión de población en el caso de formación de OH. La sección eficaz alcanza su máximo para $v' = 2$, para decaer a partir de este punto de forma monótona. El SQM, por el contrario, siendo un modelo estadístico, no puede dar cuenta de esa inversión, por lo que la sección eficaz decrece de forma monótona desde $v' = 0$. A partir de $v' = 2$, los resultados de QCT y los obtenidos mediante el SQM son muy similares. En el caso de formación de ClO las QCT no muestran signos de inversión de población, lo cual podría interpretarse como formación de un complejo intermedio. Además, salvo una pequeña diferencia en $v' = 0$, la sección eficaz estadística prácticamente coincide con la clásica.

Para concluir, en la fig. 7.8 está representada la ICS tanto para la formación

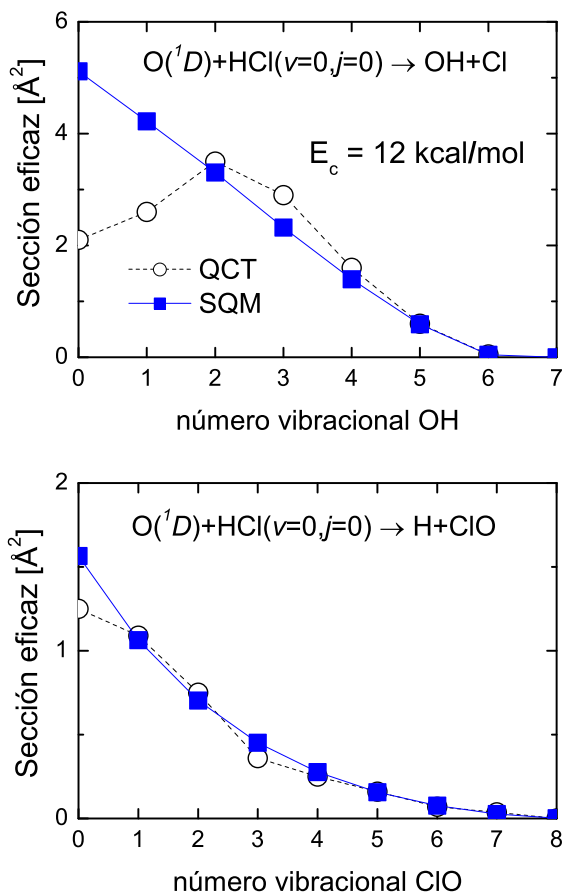


Figura 7.7: Distribuciones vibracionales para la reacción $O(^1D)(v = 0, j = 0) + HCl \rightarrow OH + Cl$ y $O(^1D)(v = 0, j = 0) + HCl \rightarrow ClO + H$ a $E_c = 12 \text{ kcal/mol}$. Comparación entre resultados QCT [51] (en negro) y SQM (en azul).

de OH como de ClO en función de la energía de colisión. Ambos resultados (QCT y SQM) indican que estamos ante una reacción sin barrera ya que no se observa ningún umbral. Además, la ICS en ambos canales parece tender a un valor constante a partir de unas 6 kcal/mol de energía colisional. El acuerdo entre QCT y SQM es excelente en el canal $ClO + H$ a partir de $E_c = 3 \text{ kcal/mol}$,

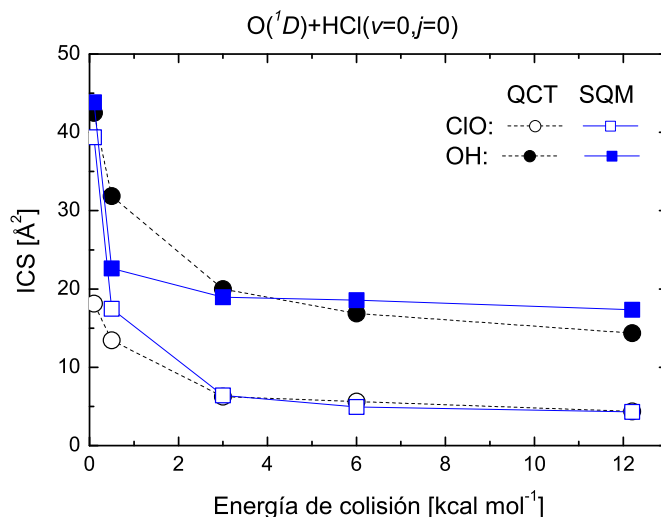


Figura 7.8: ICS en función de la energía colisional para las reacciones $O(^1D)(v = 0, j = 0) + HCl \rightarrow OH + Cl$ y $O(^1D)(v = 0, j = 0) + HCl \rightarrow ClO + H$. Comparación entre resultados QCT [51] (en negro) y SQM (en azul).

mientras que, en el canal $OH + Cl$, el acuerdo no es tan bueno.

Resumiendo, hemos observado que los cálculos estadísticos reproducen considerablemente bien las DCS para ambos canales de productos. El canal de formación de OH no presenta demasiada asimetría; además, si resolvemos los estados vibro-rotacionales del OH formado, observamos una tendencia hacia DCS simétricas a medida que el OH disminuye su energía interna. Esto parece estar en contradicción con experimentos posteriores [47] en los que se manifestaba una preferencia *backward* en la DCS. Respecto al canal de formación de ClO , la simulación estadística de la DCS medida [45] está dentro de los límites de los valores experimentales, que fueron interpretados por Balucani y colaboradores como una posible manifestación de la formación de un complejo intermedio de vida media considerablemente larga. Las distribuciones vibracionales estadísticas reproducen, de manera casi perfecta, las correspondientes calculadas mediante QCT para la formación de ClO , en las que no hay signos

de inversión de población, al contrario que el otro canal de productos. Los resultados de los cálculos SQM, en particular en comparación con el reciente experimento [48], confirman una vez más la calidad de la PES [50] para la reacción O(¹D) + HCl.

8 La reacción $O(^3P)+HCl$

8.1. Introducción

La reacción de átomos de oxígeno en su estado fundamental con moléculas de HCl es importante en química atmosférica [52]. Es de esperar que, en esta reacción, en la que se transfiere un átomo muy ligero (hidrógeno), se manifiesten de manera importante algunos procesos intrínsecamente cuánticos, tales como efecto túnel [27]. Es una reacción prácticamente termoneutra, con $\Delta H_0^0 \sim 0,95$ kcal/mol. En la fig. 8.1 está esquematizado el camino de reacción correspondiente a la PES S4 de Ramachandran [53]. La superficie presenta dos pequeños pozos de Van der Waals, uno en reactivos y otro en productos (de profundidades 0.07 eV y 0.22 eV respectivamente). La altura del estado de transición es de unos 0.4 eV.

La reacción ha sido investigada experimentalmente en muchas ocasiones, la mayoría de las veces con objeto de determinar las constantes de velocidad de reacción [54]. También se han realizado experimentos con estados vibracionalmente excitados del HCl, observándose una mayor reactividad en dichos casos [55]. Además, $O(^3P) + HCl(v, j) \rightarrow OH(v', j') + Cl$ fue la primera reacción átomo-diátomo en la que se realizó un experimento estado-a-estado [56, 57]. En dicho experimento, Zare y colaboradores midieron distribuciones vibro-rotacionales de OH producidas a partir de la colisión del átomo $O(^3P)$ con el diátomo $HCl(v = 2, j = 1, 6, 9)$.

Tras estos primeros trabajos experimentales, han sido muchos los estudios teóricos dedicados a comprender la dinámica de la presente reacción. Así, por ejemplo, mediante tratamientos estadísticos y de QCT se ha sido capaz de reproducir las distribuciones rotacionales para el canal $OH(v' = 1)$ [29, 53, 58]. Recientemente se han obtenido ICS rotacional y vibracionalmente resueltas en ambos canales mediante cálculos exactos mecanocuánticos [59].

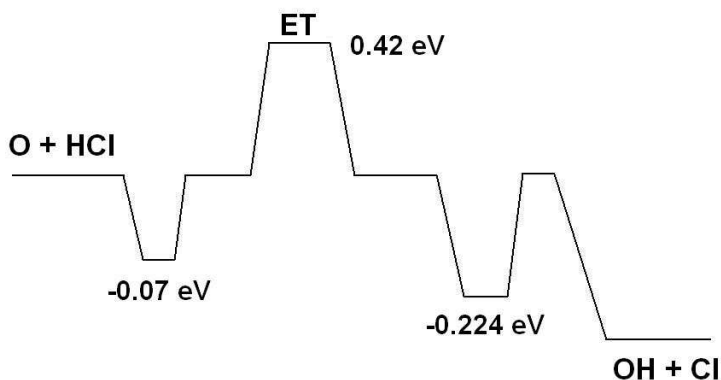


Figura 8.1: MEP para el proceso $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl$ según la PES S4 [53]. Nótese la ausencia de pozos de potencial profundos que pudieran dar cuenta de la formación de un complejo intermedio. ET denota el estado de transición. La coordenada de reacción avanza de izquierda a derecha.

El mecanismo de reacción de la presente reacción, así como de otras que involucran la colisión de un átomo de oxígeno es su estado electrónico fundamental con un diátomo HX , donde X denota un elemento halógeno, ha estado sujeto a un vivo debate [60]. Por un lado se han reproducido distribuciones rotacionales para el canal $OH(v' = 1)$ mediante técnicas estadísticas, pero por otro lado se sabe que la reacción no procede a través de ningún pozo de potencial de profundidad considerable que pueda dar lugar a la formación de ningún complejo intermedio.

En esta sección se reproducirán resultados anteriores (tanto experimentales como teóricos) mediante el SQM y se aportarán nuevas evidencias que puedan contribuir al debate ya existente sobre esta reacción.

8.2. Resultados

Los cálculos exactos que se van a presentar han sido realizados utilizando el código ABC de *scattering* reactivo desarrollado por D. Skouteris y colaboradores [61]. Se han utilizado canales de reactivos y productos con energías

internas inferiores a 2.4 eV (medidas desde el canal $O + HCl(r_e)$, donde r_e es la distancia de equilibrio del diátomo) y con números rotacionales inferiores o iguales a $j_{max}=18$. Para integrar las ecuaciones acopladas se ha dividido la coordenada radial en 125 sectores, entre 4.3 y 16.0 a_0 . Se han considerado valores de la helicidad inferiores o iguales a $k_{max}=5$. Todos los valores adoptados son consistentes con los empleados en [62].

Respecto a los cálculos estadísticos, se han elegido unos radios de captura de 10 a_0 y 12 a_0 (en unidades atómicas escaladas en masa) para el canal de reactivos y de productos, respectivamente.

En ambos casos se ha utilizado la PES S4 desarrollada por Ramachandran [53]. Aunque existen cálculos realizados en una nueva versión de la PES S4, la llamada RP [59, 63], ambas superficies difieren únicamente en la región intermedia entre reactivos y productos y pueden ser consideradas como dinámicamente similares [59].

8.2.1. Secciones eficaces integrales

Uno de los principales propósitos de esta sección es calcular las distribuciones rotacionales para la reacción $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1, 6, 9) \rightarrow OH(v', j') + Cl$ mediante el SQM. La comparación de estos cálculos con experimentos [56, 57] y con cálculos mecanocuánticos exactos (EQM) [59] se muestra en la fig. 8.2.

Los resultados estadísticos reproducen considerablemente bien las distribuciones rotacionales para la formación de $OH(v' = 1)$, sobre todo cuando la reacción se inicia en el estado $j = 1$ de HCl. La distribución correspondiente a $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 9) \rightarrow OH(v' = 1, j') + Cl$ es la única en la que el SQM sobrestima ligeramente el resultado experimental. En el panel de la izquierda se observa que no hay ninguna evidencia de comportamiento estadístico en las distribuciones observadas para el caso $O(^3P) + HCl(v = 2, j) \rightarrow OH(v' = 0, j') + Cl$. El buen acuerdo existente entre el SQM y el experimento para el canal $OH(v' = 1)$ contrasta con el fallo del método exacto utilizado en [59] para reproducir las distribuciones rotacionales. Es interesante señalar que en [59] se sugirió, como causa de estas discrepancias, posibles deficiencias en la zona que separa reactivos de productos en la nueva PES utilizada (RP). Si esto fuese cierto, el SQM, al ignorar la región intermedia de la PES, no estaría

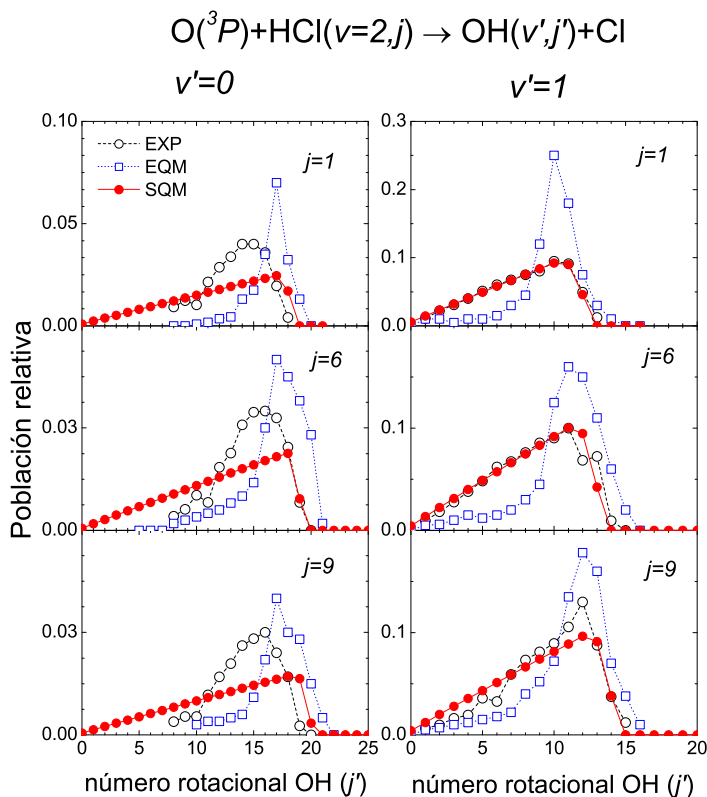


Figura 8.2: Distribuciones vibro-rotacionales para la reacción $O(^3P)+HCl(v=2,j) \rightarrow OH(v',j')+Cl$ calculadas a $E_c=0.198$ eV. Los paneles de la derecha muestran el canal de producción de fragmentos vibracionalmente excitados y los de la izquierda muestran el canal de fragmentos $OH(v'=0)$. Los resultados experimentales se muestran en blanco, los estadísticos en rojo y los exactos en azul.

sufriendo dichas deficiencias.

Hay que notar que los resultados presentados en la fig. 8.2 se han normalizado de tal forma que $\sum_{j'} \sigma_{v'}^{SQM}(j') = \sum_{j'} \sigma_{v'}^{EXP}(j')$ para cada estado v' , siguiendo [53]. Por el contrario, para normalizar los resultados experimentales y los exactos, se han considerado ambos canales vibracionales, esto es, $\sum_{j'} \sigma_{v'=0}(j') + \sum_{j'} \sigma_{v'=1}(j') = 1$. Si adoptamos esta última normalización, los resultados obtenidos por el SQM están lejos de reproducir la inversión vibracional $OH(v'=1)/OH(v'=0)$ medida en el experimento.

El SQM no sólo reproduce correctamente las distribuciones rotacionales para el canal del OH vibracionalmente excitado. Además, según muestra la fig. 8.3, se ha encontrado que es capaz de reproducir la ICS mecanocuántica exacta calculada por Xie y colaboradores [59] en el caso $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1) \rightarrow OH(v' = 1, j') + Cl$.

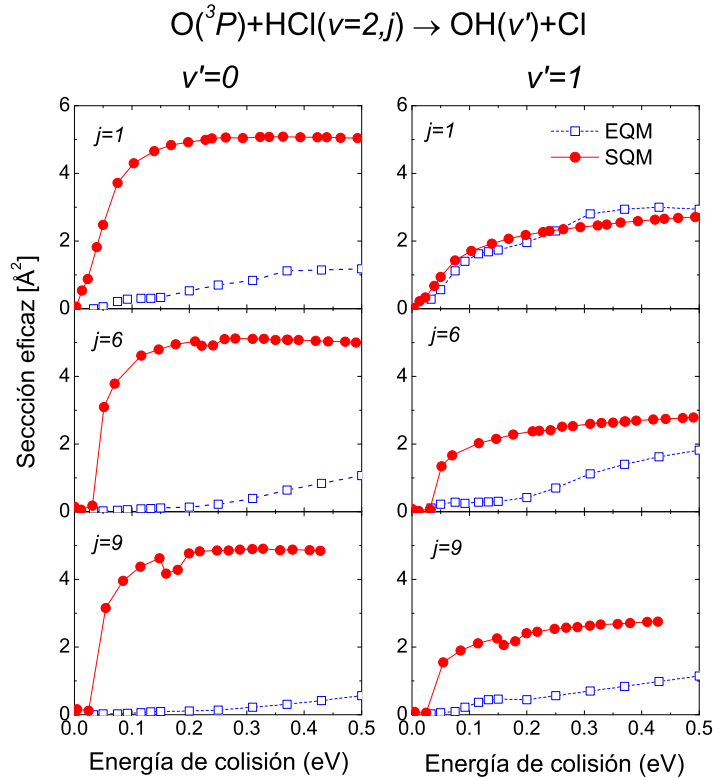


Figura 8.3: ICS para la reacción $O(^3P) + HCl(v = 2, j) \rightarrow OH(v', j') + Cl$ en función de la energía colisional. Los resultados estadísticos se muestran en rojo y los exactos en azul.

En la fig. 8.3 se observa que el SQM sobrestima todas las ICS calculadas de forma EQM, salvo en el canal de producción de $OH(v' = 1)$ cuando el HCl está rotacionalmente excitado a $j = 1$. Además, a medida que aumenta dicha excitación rotacional, el cálculo estadístico se va alejando del exacto.

Es interesante señalar que, aunque en mucho menor grado, las distribuciones rotacionales estadísticas que se muestran en la fig. 8.2 para $OH(v' = 1)$ tienden a comparar ligeramente peor con el experimento también a medida que aumenta la excitación rotacional del diátomo de HCl. Como era de esperar, a la luz de los resultados mostrados en la fig. 8.2, la ICS estadística calculada para el canal $OH(v' = 0)$ sobrestima muy considerablemente la exacta para todo el rango de energía considerado.

Una prueba de consistencia interna para confirmar la bondad del cálculo estadístico mostrado en la fig. 8.3 consiste en calcular probabilidades de reacción EQM para distintos valores del momento angular total, J , para ambos canales de productos y para todas las excitaciones rotacionales iniciales del HCl.

8.2.2. Probabilidades de reacción

Mediante el mencionado código ABC hemos calculado probabilidades de reacción EQM para valores del momento angular total $J = 0, 10$ y 30 . Como puede observarse en la fig. 8.4, las probabilidades exactas muestran, sobre todo para $J = 0$, numerosas resonancias en ambos canales. Una estructura similar fue encontrada en las probabilidades de reacción acumuladas, discutida en [62]. Las probabilidades estadísticas calculadas para el canal $OH(v' = 0)$ sobrestiman las exactas en todo el rango de energía considerado, y para los tres valores de J estudiados, salvo para $E \sim 1.4$ eV. Estos resultados son plenamente consistentes con los obtenidos para la ICS en el canal $OH(v' = 0)$ mostrados en la fig. 8.3.

El caso del canal $OH(v' = 1)$ presenta, sin embargo, unas características que confirman la validez de los correspondientes resultados estadísticos para la ICS. Así, en el panel de la derecha de la fig. 8.4 se presenta la comparación entre probabilidades de reacción exactas y estadísticas calculadas para el canal vibracionalmente excitado. Como puede observarse en el panel superior, el SQM compara razonablemente bien, promediando sobre todas las resonancias, con la probabilidad EQM para $J = 0$. Además, a medida que J va aumentando, el acuerdo entre SQM y EQM va mejorando notablemente. A la vista de esta mejora para valores de J elevados, no es de extrañar que

la ICS correspondiente a $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1) \rightarrow OH(v' = 1, j') + Cl$ mostrada en la fig. 8.3 reproduzca, en todo el intervalo de energía considerado, el cálculo exacto. La razón de este comportamiento radica en el hecho de que la expresión exacta para la ICS (véase, por ejemplo, la ec. (3.42)) contiene un término multiplicativo, $2J + 1$, que depende del valor del momento angular total, J , de tal forma que, cuanto mayor es éste, más contribuye a la ICS.

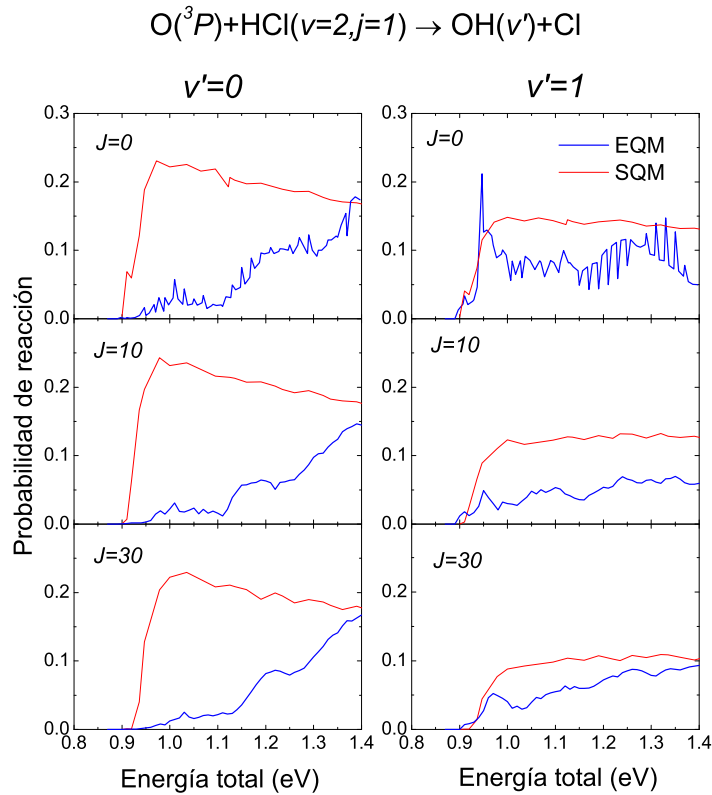


Figura 8.4: Probabilidades de reacción para el proceso $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1) \rightarrow OH(v' = 1, j') + Cl$ en función de la energía total. Los resultados estadísticos se muestran en rojo y los exactos en azul.

Como conclusión, señalemos que la posibilidad de reproducir parcialmente resultados, tanto experimentales como EQM, para ciertas colisiones estado-a-estado en la reacción $O(^3P) + HCl$, reaviva el debate existente sobre la dinámi-

ca que rige dicha reacción. A la luz de los cálculos estadísticos y exactos que aquí se han presentado y, en virtud de las características de la PES utilizada, es difícil interpretar físicamente los resultados. Una posible explicación de por qué el SQM es capaz de reproducir ICS para ciertos estados vibro-rotacionales iniciales del HCl podría argumentarse mediante la aparición de cuasipoten- ciales o pozos de potencial dinámicos, que correlacionan únicamente ciertos estados iniciales y finales. La existencia de dichas características dinámicas para la PES S4 ha sido puesta de manifiesto para algunos procesos estado-a- estado concretos de la reacción O(³P) + HCl [64], por lo que es plausible que nos encontremos de nuevo frente a una situación similar.

9 Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado parcialmente la dinámica de las reacciones $\text{H} + \text{O}_2$, $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{HCl}$ y $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{HCl}$ mediante métodos mecanocuánticos exactos (dependientes e independientes del tiempo) y estadísticos. El estudio ha sido posible gracias a la obtención, mediante métodos computacionales, de magnitudes relacionadas con la matriz S , que contiene toda la información acerca de los procesos átomo-diátomo estudiados.

De los resultados obtenidos extraemos, como más significativas, las siguientes conclusiones:

1. $\text{H} + \text{O}_2$

Se ha realizado un cálculo exacto de propagación temporal de paquetes de onda hasta $J = 46$, con algunas extrapolaciones hasta $J \sim 50$, para obtener probabilidades de reacción y secciones eficaces integrales. Se han comparado los resultados con trabajos previos, tanto teóricos como experimentales, mostrándose compatibles en ambos casos.

Las probabilidades de reacción con $J = 0$ se describen considerablemente bien mediante tratamientos estadísticos para cierto intervalo de energía (sin embargo, resultados publicados recientemente en una nueva superficie parecen indicar una dinámica algo diferente [65, 66]) aunque, al aumentar J , el modelo estadístico sobrestima los cálculos exactos. Cuando el canal de productos corresponde a $\text{OH}(v' = 1)$, las distribuciones rotacionales para energías concretas están bien descritas mediante el modelo estadístico.

2. $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{HCl}$

En el canal de formación de OH se han comparado secciones eficaces di-

ferenciales estadísticas con resultados experimentales recientes (y algunos anteriores), observándose que la dinámica de reacción no dista mucho de venir regida por la formación de un complejo intermedio de vida media considerablemente larga. Se ha podido reproducir con notable precisión la distribución de velocidad de los fragmentos de la reacción. En el otro canal de productos, $\text{H} + \text{ClO}$, se han comparado secciones eficaces diferenciales con experimentos y cálculos de trayectorias cuasiclásicas, de nuevo reforzando ideas anteriores sobre la existencia de un complejo de reacción intermedio. Las distribuciones vibracionales estadísticas son plenamente compatibles con las cuasiclásicas, salvando la inversión vibracional observada en el canal de formación de OH . Por último, las secciones eficaces integrales calculadas en un intervalo amplio de energía, han resultado estar en bastante buen acuerdo con las obtenidas mediante tratamientos cuasiclásicos. Todos estos resultados, en particular la muy relevante comparación con resultados experimentales recientes [48], confirman la calidad de la superficie de energía potencial [50] para describir la reacción $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$

3. $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}$

Mediante el modelo estadístico se han reproducido distribuciones rotacionales experimentales para la formación de $\text{OH}(v' = 1)$. Esto resulta paradójico ya que la superficie de potencial que describe la dinámica nuclear no contiene pozos de potencial profundos en los que pudiera insertarse el átomo de oxígeno para formar un complejo intermedio. Además, el modelo estadístico permite reproducir la sección eficaz integral exacta (calculada recientemente por otros autores) para cierta colisión estado-a-estado. Se ha comprobado la consistencia de nuestros resultados mediante el cálculo (mecanocuántico, exacto e independiente del tiempo) de probabilidades de reacción para $J > 0$. Finalmente, se ha sugerido una posible explicación para este comportamiento singular, en función de potenciales dinámicos que correlacionan ciertos estados iniciales y finales.

Bibliografía

- [1] J. O. Hirschfelder, H. M. Eyring y B. Topley, *J. Chem. Phys.*, **4**, 170, 1936.
- [2] H. M. Hulbert, J. O Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **111**, 276, 1943.
- [3] W. H. Hu, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **125**, 132301, 2006.
- [4] J. R. Taylor, *Scattering Theory*, John Wiley & Sons, 1972
- [5] R. G. Newton, *Scattering Theoy of Waves and Particles*, 2nd ed., Dover, 2002
- [6] D. C. Clary, J. P. Henshaw, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **84**, 333, 1987.
- [7] A. M. Arthurs, A. Dalgarno, *Proc. Roy. Soc., London* , **A256**, 540, 1960.
- [8] R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **60**, 633, 1974.
- [9] R. N. Zare, *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, 1986.
- [10] J. Z. H. Zhang, *Theory and Applications of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific, 1999.
- [11] D. E. Manolopoulos, *Ph. D. thesis*, chapter 5.
- [12] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6425, 1986.
- [13] F. Mrugala, D. Secrest, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5954, 1983.
- [14] B. R. Johnson, *J. Comput. Phys.*, **13**, 445, 1973.

- [15] C. Leforestier, R. H. Bisselong, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero y R. Kosloff, *J. Comput. Phys.*, **94**, 59, 1991.
- [16] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1823, 197
- [17] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9552, 2002.
- [18] E. J. Rackham, F. Huarte-Larrañaga y D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 356, 2001.
- [19] T. González-Lezana, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 29, 2007.
- [20] L. Wolfenstein, *Phys. Rev.*, **82**, 690, 1951.
- [21] W. Hauser, F. Feshbach, *Phys. Rev.*, **87**, 366, 1952.
- [22] R. B. Bernstein, *et al.*, *Proc. Roy. Soc., London*, **A274**, 427, 1963.
- [23] P. Pechukas, J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3821, 1965.
- [24] P. Pechukas, J. C. Light y C. Rankin, *J. Chem. Phys.*, **44**, 794, 1966.
- [25] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **52**, 543, 1970.
- [26] R. M. Eisberg, N. M. Hintz, *Phys. Rev.*, **103**, 645, 1956.
- [27] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, 2005.
- [28] K. Liu, *J. Chem. Phys.*, **125**, 132307, 2006.
- [29] P. A. Elofson, L. Holmlid, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 112, 1990.
- [30] P. Bargueño, J. M. Alvariño y T. González-Lezana, enviado a *Chem. Phys. Lett.*, 2007.
- [31] E. Rackham, T. González-Lezana, y D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **119**, 12895, 2003.
- [32] J. Hahn, L. Krasnoperov, K. Luther y J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1997, 2004.

- [33] S. Y. Lin, E. J. Rackham y H. Guo, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1534, 2006.
- [34] K. Kleinermanns, R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1440, 1984.
- [35] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1076, 1993.
- [36] A. J. H. Meijer, E. M. Goldfield, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5404, 1998.
- [37] M. J. Bronikowski, R. Zhang, D. J. Rakestraw y R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 7, 1989.
- [38] R. Fei, X. S. Zheng y G. E. Hall, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2541, 1997.
- [39] J. Dai, J. Z. H. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6898, 1996.
- [40] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandao y A. J. Varandas, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8073, 1990.
- [41] A. J. H. M. Meijer, E. M. Meijer, *J. Chem. Phys.*, **110**, 870, 1999.
- [42] M. A. Bajeh., E. M. Goldfield, A. Hant, C. Kappel, A. J. H. M. Meijer, H.-R Volp y J. Wolfrum, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3359, 2001.
- [43] C. Xu, D. Xie, D.H. Zhang, S. Y. Lin y H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **122**, 244305, 2005.
- [44] P. Bargeño, T. González-Lezana, P. Larrégaray, L. Bonnet y J. C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1127, 2007.
- [45] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia y G. G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 34, 1991.
- [46] C. R. Park, J. R. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 230, 1989.
- [47] A. J. Alexander, M. Brouard, S. P. Rayner y J. P. Simons, *Chem. Phys.*, **207**, 215, 1996.
- [48] H. Kohguchi, T. Suzuki, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1250, 2006.
- [49] K. A. Peterson, S. Skokov y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7446, 1999.

- [50] M. L. Hernández, C. Redondo, A. Lagana, G. Ochoa de Aspuru, M. Rosi y A. Sgamellotti, *J. Chem. Phys.*, **105**, 2710, 1996.
- [51] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño, F. J. Aoiz y V. S. Rábanos, *J. Chem. Phys.*, **119**, 7871, 2003.
- [52] H. S. Johnstons, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 1, 1992.
- [53] B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3680, 2000.
- [54] K. Mahmud, J.-S. Kim y A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2994, 1990.
- [55] R. G. MacDonald, C. B. Moore, *J. Chem. Phys.*, **68**, 513, 1978.
- [56] D. J. Rakestraw, K. G. McKendrick y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7341, 1987.
- [57] R. Zhang, W. J. van der Zande, M. J. Bronikowski y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2704, 1991.
- [58] F. J. Aoiz, L. Bañares, J. F. Castillo, M. Menéndez y J. E. Verdasco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1149, 1999.
- [59] T. Xie, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein y B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, **122**, 014301, 2005.
- [60] L. Holmlid, P. A. Elofson, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **84**, 95, 1987.
- [61] D. Skouteris, J. F. Castillo y D. E. Manolopoulos, *Comput. Phys. Commun.*, **133**, 128, 2000.
- [62] T. Xie, D. Wang, J. M. Bowman y D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **116**, 7461, 2002.
- [63] B. Ramachandran, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9590, 2003.
- [64] K. Nobusada, H. Nakamura, Y. Lin y B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1018, 2000.
- [65] S. Y. Lin, H. Guo, P. Honvault y D. Xie, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23641, 2006.

- [66] P. Honvault, S. Y. Lin, D. Xie y H. Guo, *J. Phys. Chem. A*, en prensa.