



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física

Dinámica y Estereodinámica
de reacciones sin barrera:
Efectos estadísticos y dinámicos

Dynamics and Stereodynamics
of Barrierless Reactions:
Statistical and Dynamical Effects

Pablo G. Jambrina
2007-2011



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



VNiVERSiDAD D SALAMANCA

DINÁMICA Y ESTEREODINÁMICA DE
REACCIONES SIN BARRERA:
EFECTOS ESTADÍSTICOS Y DINÁMICOS.

*DYNAMICS AND STEREODYNAMICS OF
BARRIERLESS REACTIONS:*

STATISTICAL AND DYNAMICAL EFFECTS

Pablo García Jambrina

2011

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Física



UNIVERSIDAD
DE SALAMANCA

Dinámica y Estereodinámica de reacciones sin barrera: Efectos estadísticos y dinámicos.

*Dynamics and Stereodynamics of Barrierless Reactions:
Statistical and Dynamical Effects*

Memoria que para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Salamanca presenta el licenciado Pablo García Jambrina.

Salamanca, 7 de Julio del 2011

Fdo.: Pablo García Jambrina

Para los que nos queremos.

*“Los cuentos de hadas son bien ciertos,
pero no porque nos digan que los dragones existen,
sino porque nos dicen que podemos vencerlos”.*

Gilbert Keith Chesterton

Este trabajo se ha llevado a cabo en los Departamentos de Química Física de la Universidad de Salamanca, Química Física I de la Universidad Complutense de Madrid y en la School of Chemistry en la University of Leeds y ha sido dirigido por los Drs. J.M. Alvariño (USAL), F.J. Aoíz (UCM) y Marcelo P. De Miranda (Leeds). Se agradece el uso de los medios computacionales del grupo y la financiación MEC/ DGI a los proyectos de investigación CTQ2005-09185-C02, CTQ2005-08493-C01-01, CTQ2008-02578 y Consolider Ingenio 2010 CSD2009-00038, así como la beca predoctoral MEC/ DGI FPU AP2006-03740 de la que soy beneficiario y las ayudas para movilidad recibidas.

CAPÍTULO 1

Presentación

Obrar es fácil, pensar es difícil;
pero obrar según se piensa, es aún más difícil.

(Johann Wolfgang von Goethe)

Salamanca a 24 de Mayo de 2010

Buenos días (ante todo educación). Soy Pablo Jambrina y así termina mi tesis. Este libreo que estoy empezando a escribir (que espero que, por el bien de ambos, sea pequeño) es el testamento, la fe de trabajo de estos últimos 5 años. Un símil adecuado ya que, al igual que ocurre con los testamentos, el futuro de este documento será presidir una sesión pública donde todo el pescado está ya vendido. Pero esto es otra historia...

Cinco años no son objetivamente mucho tiempo (más lleva el Madrid sin pasar de octavos en la Champions League¹) pero estos han sido unos años

¹Durante la escritura de la tesis el Madrid consiguió pasar de octavos, llegando a semifinales donde fue eliminado por el Barça, a la postre campeón.

muy intensos. En todos los sentidos. Empezó con un embarazo (deseado), el de mi beca FPU que pasó 8 meses en el vientre de un ministerio. El tiempo que tardó en salir la resolución, tiempo que estuve viviendo de mis padres mientras esperaba. Tampoco es para quejarse ¿no?, las cosas van a peor. A día de hoy todavía no ha salido la resolución de las becas del 2009. Pero esto también es otra historia...



Durante estos 4 años, la vida sentimental de mi beca ha sido bastante movidita. Un triángulo amoroso le llevó a pasar del ministerio de educación al de innovación para volver finalmente (¿?) al ministerio de educación. Con el consiguiente cambio de páginas web, retrasos en la resolución de las estancias breves y traslados temporales (a veces sale la resolución hasta un mes después de haber empezado tu estancia ¿concedida?).

Digo esto no porque no esté agradecido por la oportunidad que se me ha dado. Por la oportunidad de trabajar en lo que me gusta, de trabajar mientras continúo con mi formación. Lo digo porque es lo que nos ha tocado vivir. El problema de los precarios no es el sueldo, sino las condiciones en las que tenemos que trabajar. ¿Trabajar 8 meses sin sueldo? (pero para pedir la beca tienes que haber abonado 800 euros en concepto de cursos de doctorado, ¡¡ y haberlos cursado !!). ¿Tener que pagar 100

euros al año por trabajar²?. ¿No saber si tienes permiso para trasladarte hasta un mes antes (o después)?.



Y en cuanto a mi... Cuando empecé esta andadura vivía con mi compañero de la universidad, Cesar, y ahora vivo mi Ana y pingüi. En estos 4 años he salido de la órbita del Duero (y afluentes) y he vivido 2 años en Madrid (la gran ciudad), casi un año en Leeds, un mes en Santander... También, en estos cuatro años he visitado Berlín, Santiago, Vitoria, Dalian (China), Nothingam, Coimbra y Lisboa. No es poco curriculum para un chico de provincias. Toda esta ansia viajera hubiera sido imposible si no hubiera estado acompañado y apoyado por mi familia y mi niña (siempre conmigo cada vez que cierro los ojos). Cuando empezamos este camino no habíamos estado ni un día sin hablar y, bueno, no todo cambia en 5 años.

El trabajo que van a leer a continuación no es solo mío aunque, por obligaciones del guión, solo mi nombre aparece en la solapa. Dice mi director que la tesis es de uno, que no es ni de sus directores, ni del grupo. Yo creo que se equivoca. Este trabajo (al menos su parte decente) lo hemos hecho todos. En ese aspecto son mucho más honestos los *papers*. Por eso, no puedo continuar sin reconocer la autoría de los “otros padres” de este

²Por orden ministerial, para el curso 2011-2012 esta tasa aumentará hasta los 200–400 euros.

nacimiento: mis directores y los autores de los papers (publicados y en preparación). En especial de Jesús Aldegunde, mi director *en la sombra*. Especialmente al principio, cuando todo era más difícil y especialmente siempre que he necesitado cualquier cosa. Especialmente cuando las cosas han sido menos bonitas.



Y bueno, me despido con una frase de Frank Rijkaard, ex-entrenador del Barça y padre de los éxitos de Guardiola:

“...Se sabe cómo comienza una historia, pero no cómo va a acabar. Mi deseo siempre ha sido que dentro de diez años cuando me encuentre con la gente de aquí, pueda abrazarles y darles la mano. Eso es para mí más importante que ganarlo todo”.

Pablo

Índice

1. Presentación	1
2. Introducción	13
2.1. Reacciones sin barrera	15
I. Fundamento Teórico	21
3. Características de las reacciones sin barrera.	23
3.1. Cálculo de superficies de energía potencial	25
3.2. Perspectiva histórica	31
3.2.1. Modelo de Langevin	32
3.2.2. Modelo PST	37
3.2.3. Teoría del estado de transición y RRKM	40
3.2.4. Los modelos estadísticos más recientes: SQM y SQCT	43
3.3. Características de reacciones sin barrera	53
3.3.1. Sección eficaz diferencial	53
3.3.2. Parámetro de impacto máximo	56
3.3.3. Reactividad	59
4. Método cuasi-clásico de trayectorias (QCT)	63
4.1. Ecuaciones del movimiento de Hamilton	67

4.2.	Condiciones iniciales de la trayectoria	69
4.2.1.	Esquema del parámetro de impacto	72
4.2.2.	Esquema del momento angular	74
4.2.3.	Cálculo de los estados ligados	77
4.3.	Propagación de la trayectoria	80
4.3.1.	Integración de las ecuaciones del movimiento	81
4.4.	Obtención de resultados	81
4.4.1.	Clasificación histogramática y gaussiana	84
4.4.2.	Desarrollo en polinomios de Legendre	86
4.4.3.	Obtención observables dinámicos	89
5.	Dinámica mecanocuántica	95
5.1.	Obtención de la matriz de scattering	96
5.1.1.	Parámetros de convergencia en el programa	102
5.2.	Obtención de observables a partir de la matriz S	104
5.3.	Resonancias	108
6.	Modelo SQCT	111
6.1.	Formulación del modelo SQCT	112
6.2.	Cálculo de las variables dinámicas del sistema	116
6.2.1.	Secciones Eficaces Diferenciales	118
6.3.	Paridad de la diatómica	122
7.	Probabilidades de reacción acumuladas	129
7.1.	Introducción	129
7.2.	Cálculo de la CRP: Métodos mecanocuánticos	131
7.2.1.	Paridad del diátomo	135
7.3.	Cálculo de la CRP: Métodos cuasiclásicos	138
7.3.1.	Paridad del diátomo	144
7.4.	Cálculo de la CRP: Método SQCT	145
7.4.1.	Paridad del diátomo	147

8. Estereodinámica	149
8.1. Introducción	149
8.2. Vectores y sistemas de referencia	150
8.2.1. Vectores	151
8.2.2. Sistemas de referencia	153
8.3. Función de densidad de probabilidad clásica	154
8.4. Función densidad de probabilidad cuántica	158
8.5. Sentido físico de los parámetros de polarización	160
8.6. Repercusión de las correlaciones vectoriales en la reactividad	162
8.6.1. Parámetros de polarización extrínsecos e intrínsecos	164
8.6.2. Dependencia de la DCS con la polarización	165
8.6.3. Dependencia de la ICS con la polarización	166
8.7. Notación	167
8.8. ¿Cómo obtener las PDDCS?	167
8.8.1. Metodología mecanocuántica	168
8.8.2. Metodología cuasiclásica	170
8.8.3. Método estadístico	173
8.9. Mecanismos canónicos	177
8.9.1. Definición de los mecanismos canónicos	177
8.9.2. Simetría de los mecanismos canónicos	180
II. Resultados	183
9. La reacción $H^+ + H_2$ y sus variantes isotópicas	185
9.1. Reacción $H^+ + D_2$ ($v=0, j=0$)	189
9.1.1. Función de excitación	189
9.1.2. Probabilidades de reacción	192
9.1.3. Funciones opacidad	197
9.1.4. Secciones eficaces estado a estado	202
9.1.5. Sección eficaz diferencial	204

9.2. CRP para la reacción $H^+ + D_2$	210
9.2.1. CRP para $J=0$	210
9.2.2. CRP para $J > 0$	213
9.2.3. CRP total	220
9.3. Reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$)	222
9.3.1. Función de excitación	222
9.3.2. Funciones de opacidad	226
9.4. Comparación con resultados experimentales	236
9.4.1. Constantes de velocidad efectivas	236
9.4.2. Coeficientes térmicos de velocidad	243
9.4.3. Espectros de energía cinética	247
9.5. Estereodinámica	257
9.5.1. PDDCS sumados sobre los estados finales	257
9.5.2. $S_{2+}^{\{2\}}$ estado a estado	261
9.5.3. $S_0^{\{2\}}$ estado a estado	265
10. Reacción $O(^1D) + HF$	269
10.1. Introducción	270
10.2. Características relevantes de la PES	273
10.3. Función de excitación	279
10.4. Funciones de opacidad y secciones eficaces diferenciales	281
10.5. Tiempo de captura	284
10.6. Modelo SQCT	289
10.7. Reacción reversa	290
11. Reacción $O(^1D) + HCl$	293
11.1. Introducción	293
11.2. Diferencias en la dinámica	296
12. Reacción $N + OH$	301
12.1. Introducción	302

12.2. Funciones de opacidad y secciones eficaces diferenciales . . .	303
12.3. Tiempos de Captura	307
12.4. Colisiones Inelásticas	312
12.5. Conclusiones	314
13. Estereodinámica de las colisiones de Ar con NO(²Π)	317
13.1. Dinámica y Estereodinámica para un ² Π	318
13.1.1. Complicaciones adicionales en la dinámica	318
13.1.2. Estereodinámica de un sistema ² Π	327
13.2. Estereodinámica de la colisión Ar + NO (experimentos) . . .	328
13.3. Secciones Eficaces y probabilidades de reacción	333
13.3.1. Secciones eficaces diferenciales	337
13.4. Correlaciones k-k'-j'	340
13.4.1. PPs k-k'-j' ($\mathbf{P}_q^{\{k\}}$)	340
13.4.2. PDDCS k-k'-j' con k=2 ($\mathbf{P}_q^{\{2\}}$)	345
13.4.3. PDDCS k-k'-j' con k=1 ($\mathbf{P}_{1-}^{\{1\}}$)	348
13.5. Correlaciones k-j-k'	351
13.6. Comparación del $S_{1-}^{\{1\}}$ con el $P_{1-}^{\{1\}}$	352
13.7. Mecanismos Canónicos	355
13.7.1. $S_q^{\{k\}}$ canónicas	355
13.7.2. $P_q^{\{k\}}$ canónicas	357
13.8. Otros sistemas Rg + NO (² Π)	360
13.9. Conclusiones	363
14. Conclusiones	369
14.1. Sistema H ₃ ⁺	370
14.2. Otros sistemas sin barrera	372
14.3. Estereodinámica Ar + NO(² Π)	373
15. Agradecimientos	375

III. English Summary	379
16. Foreground	381
17. Barrierless Reactions	383
18. Statistical effects	391
18.1. $H^+ + D_2$: Symmetry of the DCS	392
18.2. Effect of the zero point energy on the QCT calculations	394
18.3. $H^+ + D_2$: Limitations on J_{max}	398
18.4. CRP for the $H^+ + D_2$ reaction	400
18.5. $D^+ + H_2$: Parity conservation in vector correlations	403
18.6. $O(^1D) + HF$: direct against reverse reactions	410
18.7. $O(^1D) + HCl$: Effect of the PES	412
18.8. $N + OH$: Backdissociation	416
19. Stereodynamics of Ar + NO($^2\Pi$) collision	417
19.1. Experimental Results	420
19.2. Orientational polarization moments	424
19.3. Discussion	428
20. Conclusions	431
20.1. H_3^+ system	432
20.2. Other Barrierless Systems	434
20.3. Stereodynamics of the Ar + NO($^2\Pi$) collisions	435
Apéndices	435
A. Obtención de la función densidad de probabilidad QM	439
A.1. Matrices de densidad	440
A.2. Coeficientes de Clebsch-Gordan	442
A.3. Estados de mínima incertidumbre	443
A.4. Matrices de Rotación	444

A.5. Obtención de los parámetros de polarización cuánticos . . .	445
A.6. Obtención de la función densidad de probabilidad cuántica	446
B. Glosario	449
IV. Bibliografía	453

CAPÍTULO 2

Introducción

Solo hay dos cosas que podemos perder: el tiempo y la vida.

La segunda es inevitable, la primera imperdonable

(Jose María Franco)

El objetivo último de la química pasa por llegar a una comprensión del cambio molecular. Este resulta imposible sin encontrar respuesta a las siguientes preguntas[1–3]:

- ¿Cómo interaccionan las moléculas entre sí (o consigo mismas) para dar lugar a nuevas especies químicas?
- ¿Por qué algunas reacciones son rápidas mientras que otras transcurren lentamente (o ni siquiera tienen lugar)?
- ¿Por qué y de qué manera el cambio de las condiciones experimentales del medio produce cambios en la velocidad de una reacción?

La dinámica molecular o dinámica de reacciones químicas tiene como fin responder a estas preguntas, llegando de esta manera a un entendimiento

de la reacción química. Para ello, se estudian las colisiones individuales como actos elementales y centrales de la reacción, concentrándose en la medida y/o cálculo de aquellos observables (o no) que permitan la determinación del mecanismo microscópico de una reacción química. Los premios Nobel a Zewail en 1999 (*por sus estudios sobre la velocidad de transición de las reacciones químicas usando espectroscopía de femtosegundo*[4]) y a Herschbach, Polanyi y Lee en 1986 (*por sus contribuciones a la dinámica de los procesos elementales*[5]) ilustran la importancia de la dinámica molecular dentro de la química. Como curiosidad, Herschbach es posiblemente el único Premio Nobel más famoso por entregar el premio (en el especial XIV de Halloween de los Simpsons, figura 2.1) que por recibirlo.



Figura 2.1.: Imagen del Dr. Herschbach caracterizado como personaje de los Simpson

Debido a la dificultad inherente a la hora de observar cómo una reacción tiene lugar y puesto que el estudio puramente teórico ha sido capaz de describir y reproducir una gran variedad de resultados experimentales, gran parte de la dinámica molecular usa una metodología puramente teórica. Esta tesis se enmarca dentro de este campo y tratará de describir los efec-

tos estadísticos y no estadísticos encontrados en el estudio de reacciones “sin barrera”.

2.1. Reacciones sin barrera

El perfil de energía potencial más difundido es como el que se muestra en la figura 2.2. Una situación en la que para pasar, tanto de reactivos a productos como de productos a reactivos, el sistema debe superar una barrera energética.

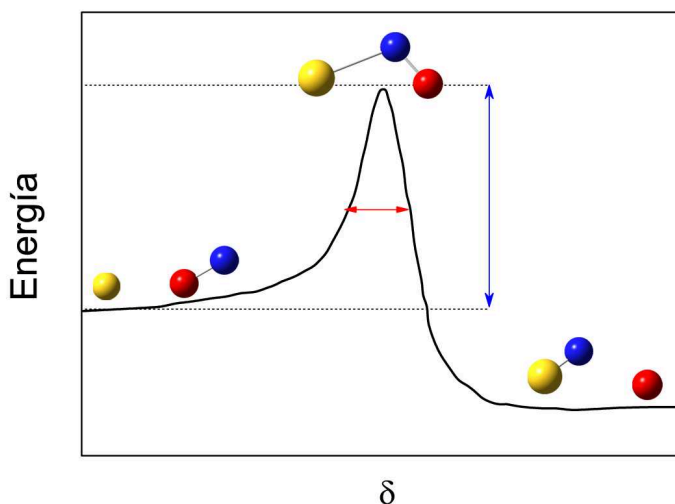


Figura 2.2.: Representación (energía frente a coordenada de reacción) de un camino de mínima energía para una reacción con barrera. Se representan también las geometrías tanto de reactivos como de productos, así como diferentes parámetros importantes en el estudio de estas reacciones: la geometría del estado de transición, y la anchura y altura de la barrera.

De esta forma, los químicos estamos más que familiarizados con conceptos tales como energía umbral (que se relaciona con la altura de la barrera), anchura de la barrera (importante tanto a la hora de predecir la magnitud del efecto túnel, como a la hora de estudiar los diferentes caminos de energía accesibles), geometría y energía del *saddle point* (o “punto de silla¹”). Incluso distintas teorías (toda la gama de teorías del estado de transición) se basan únicamente en las características de la barrera a la hora de predecir distintos observables dinámicos, como las constantes de velocidad.

La forma que tenemos de interpretar diagramas como el de la figura 2.2 nos resulta intuitiva. Dos especies que no pueden dar lugar a reacción hasta que, de una forma u otra, el sistema adquiere energía suficiente como para sobrepasar la barrera. Si esto ocurre se produce la reacción, se forman los productos, descansando el sistema en el mínimo de productos, en el mínimo absoluto del sistema.

Sin embargo, en la naturaleza nos podemos encontrar con la situación opuesta. Sistemas en los que el tránsito desde reactivos a productos transcurre a través de un pozo de potencial, no de una barrera (figura 2.3). Este pozo se encuentra en la parte de la superficie donde todas las distancias internucleares son pequeñas, es decir, corresponde a un complejo estable, una “supermolécula” formada por la unión de los dos reactivos.

Para este tipo de reacciones no sólo no tiene sentido hablar de barreras en el potencial, sino que además la importancia de la topología del pozo (profundidad, extensión) no parece tan crucial. Al fin y al cabo, para reaccionar, el sistema no se ve obligado a pasar cerca del fondo del pozo, independientemente de la energía que inicialmente posea.

¹Un máximo a lo largo de la coordenada de reacción pero, a su vez, un mínimo en el resto de las dimensiones.

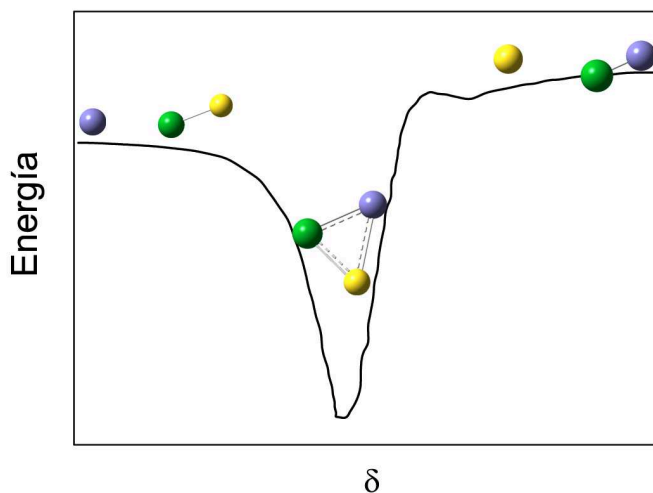


Figura 2.3.: Representación (energía frente a coordenada de reacción) de un camino de mínima energía para una reacción sin barrera. Se representan también las geometrías tanto de reactivos como de productos, así como del pozo de potencial.

La forma de interpretar la figura 2.3 no resulta tan intuitiva como para la figura 2.2. Una vez se juntan reactivos y productos se entiende que la reacción tendrá lugar, pero es más difícil entender por qué esta no se detiene en el pozo, en el mínimo absoluto de potencial, sino que continúa hasta originar los productos. Para explicar este hecho, solamente es necesario invocar el principio mecánico de conservación de la energía.

De acuerdo con el principio de conservación de la energía, tengamos una reacción con o sin barrera, la energía de un sistema aislado va a mantenerse constante. Es decir, la variación de energía potencial se compensa con un cambio en la energía interna (traslacional², vibracional y rotacional) del

²Sólo en las zonas donde se puede hablar de dos o más entidades independientes, al referirse a una energía traslacional relativa.

sistema. Así, en el pozo del fondo, la energía vibrorrotacional del complejo es muy elevada, mayor que su energía de disociación (marcada por las asíntotas de reactivos y productos) dando lugar, lenta o rápidamente, a la rotura del complejo.

En presencia de terceros cuerpos[6], el complejo puede ceder parte de ese exceso de energía vibrorrotacional mediante colisiones con estos, estabilizándose. Es por ello que estas reacciones sin barrera son importantes en estado gaseoso y a bajas presiones, situaciones en las que los choques con terceras partículas son muy improbables, impidiendo que la reacción se pare en la formación del complejo. Por tanto, estas reacciones son muy importantes tanto en Química Atmosférica como en Astroquímica, especialmente en esta última al ser las únicas realmente rápidas a las temperaturas del medio interestelar.

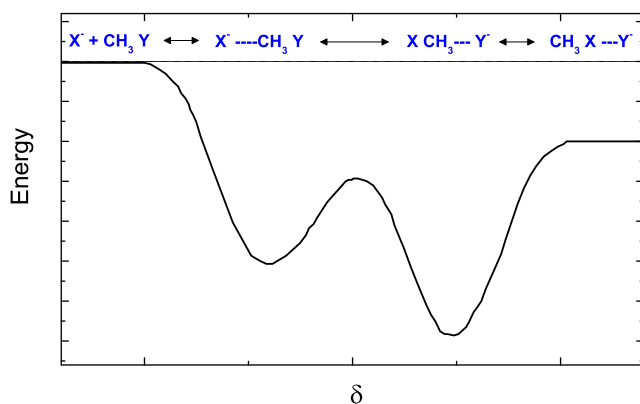


Figura 2.4.: Perfil de energía frente a coordenada de reacción para una reacción SN2. Ejemplo tomado de la referencia [2].

Estas reacciones, mal llamadas de inserción, no son para nada exóticas, ni por su abundancia ni por las especies que en ellas intervienen. Así, por

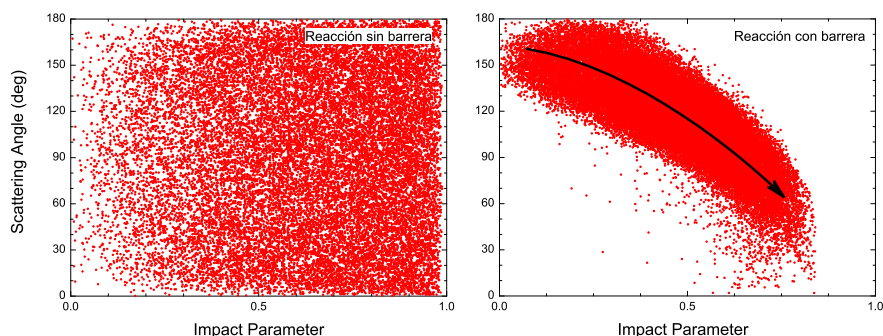


Figura 2.5.: Ejemplo de la *pérdida de memoria* en las condiciones iniciales de las reacciones que transcurren a través de complejos de larga vida. En esta figura se representan diversas colisiones para una reacción que transcurre a través de complejos de larga vida (izquierda) y otra mediante complejos de vida corta (derecha). Se muestra para cada una la correlación entre dos magnitudes: una relacionada con las condiciones iniciales (eje x) y otra relacionada con el final de la colisión (eje y). En el panel de la derecha se ve una correlación entre ambas variables (el sistema mantiene la memoria) mientras que en el panel de la izquierda dicha correlación ha desaparecido, el sistema no recuerda las condiciones iniciales de la colisión.

ejemplo, la reacción entre el O electrónicamente excitado y el H₂ transcurre sin barreras. En este caso, el complejo no es otro que el H₂O. También es común encontrar este perfil en reacciones poliatómicas (por ejemplo, una SN2 (figura 2.4)). Los complejos moleculares formados en reacciones de este tipo cuentan generalmente con una vida mucho mayor (unos dos órdenes de magnitud) que los formados en reacciones con barrera. Esto provoca en muchos casos, que el sistema *no recuerde* las condiciones iniciales que le llevaron a entrar en el pozo y que por tanto, la reactividad

y las propiedades de los productos vengan dictadas por una distribución estadística (figura 2.5). Estas son las llamadas reacciones estadísticas.

Esta tesis tiene como objetivo el estudio de las reacciones sin barrera, atendiendo a los siguientes puntos:

- Caracterización de los mecanismos de reacción que aparecen para reacciones sin barrera, dedicando una especial atención a la caracterización de los efectos estadísticos y no estadísticos que aparezcan.
- Obtención de los principales observables, comparando entre distintos métodos teóricos y con resultados experimentales (si existen).
- Comparación entre distintas superficies de energía potencial, relacionando las diferencias entre ellas con las diferencias en la dinámica.

Para ello, se ha realizado el estudio de diversas reacciones sin barrera, empezando por el sistema H_3^+ , considerado sistema prototipo en el estudio de este tipo de reacciones y con gran importancia, tanto en la química de plasmas como en la astroquímica. Por ello este sistema ha sido profusamente estudiado teórica y experimentalmente, siendo especialmente interesante el estudio de las siguientes variables isotópicas: $\text{D}^+ + \text{H}_2$ y $\text{H}^+ + \text{D}_2$. Continuando este estudio, se analizaron reacciones con otras combinaciones másicas: las reacciones $\text{N} + \text{OH}$, $\text{O}(^1D) + \text{HF}$ y $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ que representan 3 casos diferentes para reacciones en las que un átomo pesado reacciona con una diatómica formada por un átomo pesado y otro ligero. Finalmente se abordará el estudio de la estereodinámica de las colisiones inelásticas de $\text{Ar} + \text{NO}$, sistema que presenta un pequeño pozo de potencial.

PARTE I.

Fundamento Teórico

CAPÍTULO 3

Características generales de las reacciones sin barrera. Modelos estadísticos.

Lo que cuenta al final no son los años de tu vida
sino la vida de tus años.

(Abraham Lincoln)

Las reacciones más sencillas son aquellas que tienen lugar en fase gaseosa y a bajas presiones, en las que se pueden considerar despreciables las colisiones con terceros cuerpos. Incluso en estos casos, llegar a una comprensión absoluta de la reacción es hartamente complicado (aún considerando que la reacción tiene lugar en un único estado electrónico) y se requiere conocer cómo se mueven todos los núcleos a lo largo de todo el evento reactivo.

A cada instante se puede imaginar una foto de la colisión con los núcleos congelados en el espacio; que la reacción tiene lugar en un único estado electrónico significa que, para unas coordenadas nucleares fijas,

la función de onda electrónica está dada por una única autofunción de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (aproximación de Born-Oppenheimer). La energía electrónica así obtenida depende de la posición de los núcleos, de tal manera que el movimiento continuo de estos se traducirá en un cambio continuo de la energía electrónica total.

A su vez, el movimiento de los núcleos está determinado por la forma en la que la energía electrónica cambia (al cambiar estos de posición). En mecánica clásica, se diría que los núcleos están sujetos a fuerzas dadas por la derivadas de la energía electrónica total con respecto a la posición de los núcleos. En mecánica cuántica, el movimiento de los núcleos está determinado por la ecuación de Schrödinger, la cual contiene la energía cinética de los núcleos y la energía electrónica.

Hay que tener en cuenta que se están despreciando una gran cantidad de dificultades asociadas a la multiplicidad de estados electrónicos, al papel de disolventes, a fenómenos de difusión, de fricción... importantes en todo tipo de reacciones que no tienen lugar en estado gaseoso a bajas presiones. Así, estos resultados mostrarán la reactividad intrínseca del sistema¹, pero incluso para este tipo de reacciones, el esfuerzo requerido para su caracterización es titánico (incluso con los medios computacionales del inicio del siglo XXI) y es necesario, en la mayoría de los casos, de métodos aproximados de cálculo a la hora de describir el movimiento de los núcleos.

Se puede calcular la energía electrónica (para una conformación nuclear dada) sin necesidad de tomar ningún valor o parámetro experimental, es decir, usando métodos *ab initio*. Hoy en día existen programas comerciales que permiten hacer este tipo de cálculos de manera casi rutinaria, siendo de los más usados GAUSSIAN[9] o MOLPRO [10]. En cuanto a los métodos utilizados, existe cierta jerarquía, desde los más “baratos”

¹Se estima que la presencia de un disolvente puede disminuir la reactividad en unos 20 órdenes de magnitud [7, 8]

computacionalmente como el método Hartree-Fock hasta métodos que incluyen tratamientos muy precisos de la correlación electrónica (para el lector que quiera introducirse en cálculos de estructura electrónica se aconseja encarecidamente la lectura de la referencia [11]). También resultan adecuados para el cálculo algunos métodos semiempíricos, como la teoría del funcional de la densidad o DFT (*Density Functional Theory*[12, 13]). El método a utilizar dependerá idealmente de la precisión que se necesite en función del sistema en estudio aunque, en la práctica, factores como el tiempo de cálculo van a resultar más decisivos.

Como se indicó anteriormente, para entender y simular correctamente el mecanismo de una reacción química, se requiere seguir el movimiento nuclear a lo largo de un gran número de distintas configuraciones. Para ello se debería calcular la energía electrónica una cantidad de veces inmensa, del orden de los millones incluso para una reacción átomo-diátomo; algo, hoy por hoy, imposible (debido al enorme coste computacional que supondría). Por ello, en lugar de calcular la energía electrónica para cada configuración, se ajusta la energía obtenida para una serie de configuraciones a una función más o menos compleja, a la que nos remitiremos a la hora de calcular la energía para cada configuración nuclear. A esta función se la denomina superficie de energía potencial global o PES (*Potential Energy Surface*).

3.1. Cálculo de superficies de energía potencial

Es importante remarcar la magnitud del problema que estamos considerando. Mientras que para una molécula diatómica el potencial será una curva tipo Morse en una sola dimensión, para una molécula con N átomos el potencial será función de $3N-6$ coordenadas internas. Incluso para el caso de sistemas con tres átomos, no se puede simplemente *pintar*

la superficie de energía potencial, ¡¡ se requieren demasiadas coordenadas!!.
Es necesario congelar alguna.

Para sistemas triatómicos, es práctica común empezar ajustando los puntos *ab initio* a una función más o menos complicada. Esta función debe conectar suavemente, y de una manera físicamente sensata, las regiones asintóticas con “las regiones de interacción”. Además, debe de tener las propiedades de simetría del sistema y, por supuesto, ajustarse bien a los puntos *ab initio*. Uno de los métodos mas utilizados para ajustar superficies de energía potencial es la expansión en muchos cuerpos (*many-body expansion* [14, 15]). Este método se caracteriza por desarrollar el potencial en series de distintos términos debidos a los 3 átomos, a los 3 diátomos y al triátomo, resultando (para una reacción A + BC) una expresión del tipo:

$$V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = V_A^1 + V_B^1 + V_C^1 + V_{AB}^2(R_{AB}) + V_{AC}^2(R_{AC}) + \\ + V_{BC}^2(R_{BC}) + V_{ABC}^3(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) \quad (3.1)$$

donde se denota por $V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC})$ el potencial para cada configuración nuclear y cada término de la expansión $V_i^j(R_k)$ refleja el número de átomos que incluye (como superíndice), la etiqueta de cada átomo(s) (subíndice) y de manera explícita de que distancias va a depender dicho término. Los términos atómicos no dependen de ninguna distancia internuclear y, por tanto, su contribución es una constante que puede despreciarse en el cálculo (y una vez calculada la PES, referirla al origen de energías que sea conveniente). Cada uno de los términos restantes, los diatómicos y el triatómico, se ajustan a una serie de parámetros. La obtención del término diatómico no presenta más problema que ajustar la curva de energía potencial de cada diátomo, una tarea que no requiere de un gran coste computacional, calculándose el término triatómico restando del potencial total la contribución de los términos diatómicos.

Aunque pueda parecer trivial, realizar un buen ajuste no es para nada

una tarea sencilla, ya que cualquier minucia puede dar lugar a un comportamiento que no sea físicamente razonable y que provoque anomalías en los cálculos dinámicos. Además, al no poder representar de una sola vez el potencial, va a ser complicado detectar dichas anomalías. Este ajuste es especialmente sensible cuando se quiere estudiar dinámica de reacciones superfrías (un tema muy “caliente” en la dinámica actual) ya que deben de incluirse en el ajuste todos los términos de largo alcance átomo – diátomo producidos por todas las fuerzas débiles de largo alcance[16](dispersión, inducción,etc... [17]). Además, el ajuste debe ser muy exacto y preciso; a energías tan sumamente bajas, cualquier mínimo error va a ser del orden de la energía de colisión considerada, invalidando los resultados dinámicos.

Al aumentar el número de átomos del sistema la situación se complica, al hacerlo también el número de parámetros de ajuste y la dificultad para comprobar la PES. De esta forma, y pese a que para el caso específico de reacciones tetra y pentaatómicas la *many-body expansion* puede utilizarse también[18, 19], no existe un método sistemático para la elección de una función adecuada para el ajuste, siendo más utilizadas superficies de energía potencial tipo Collins[20] en las que, a partir de los resultados *ab initio*, el potencial se recalcula para cada configuración nuclear. El funcionamiento del método de Collins es el siguiente:

Primero se calcula un conjunto pequeño de puntos *ab initio* y a partir de ellos, la energía potencial para una configuración nuclear cualquiera ξ usando una expansión de Taylor de segundo orden ($T_i(\xi)$) para cada uno de los i puntos *ab initio*. La energía potencial V en un punto ξ ($V(\xi)$) se expresa entonces como la suma de todos los $T_i(\xi)$ cada uno con un peso ($w_i(\xi)$) en función de su distancia a ξ , es decir

$$V(\xi) = \sum_i^{Ndata} w_i(\xi) T_i(\xi) \quad (3.2)$$

donde el sumatorio se extiende a todos los puntos experimentales.

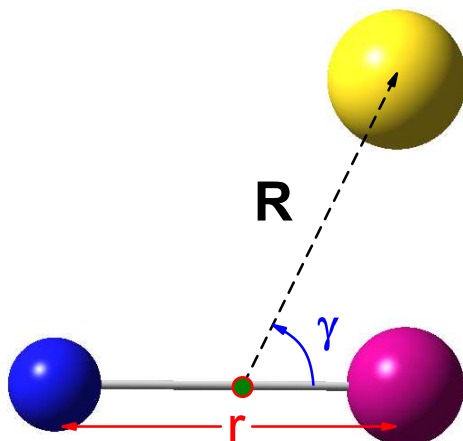


Figura 3.1.: Representación esquemática de las coordenadas de Jacobi (\mathbf{R} , \mathbf{r} y γ) para un sistema triatómico. El punto rojiverde corresponde al centro de masas de la molécula diatómica; de él parte el vector \mathbf{R} , distancia entre el átomo y el centro de masas del diatómico. \mathbf{r} es la distancia entre los dos átomos que forman la diatómica y por último γ el ángulo entre \mathbf{R} y \mathbf{r} . La elección del diatómico es arbitraria y así, para un sistema triatómico hay 3 posibles conjuntos de coordenadas de Jacobi

Una vez se ha obtenido el potencial en cada punto, se lanza un número pequeño de trayectorias, obteniendo a partir de ellas algún observable dinámico que se considerará de referencia. El método requiere entonces del cálculo de más puntos *ab initio*, recalculándose entonces el potencial en cada punto. Finalmente, se vuelven a lanzar trayectorias repitiendo este esquema hasta que se alcanza la convergencia en el observable de referencia en cuyo caso, se considerará acabada la PES. Las superficies tipo Collins son mucho más lentas, pero cuentan con la ventaja de introducir menos discontinuidades y/o características espurias que pudieran dar lugar a errores importantes en la dinámica.

Una vez se ha calculado la superficie de energía potencial es hora de estudiar sus características. Un primer paso sería calcular el MEP (camino de mínima energía o *Minimum Energy Path*). El MEP proporcionará información sobre la exoergicidad de la reacción, la presencia o ausencia de barreras y/o pozos profundos, la posición de los pozos de van der Waals (si los hay) y la anchura de la barrera. Aunque la información que proporciona el MEP sea insuficiente (una representación en coordenadas de Jacobi como la de la figura 3.2 resultaría más conveniente), un vistazo a este nos permitirá saber de qué tipo de reacción estamos hablando. Si no se observa barrera en el MEP se hablará de una reacción sin barrera, independientemente de la presencia o no de pozos profundos en ella. Sin embargo, como el objetivo de este trabajo ha sido el estudio de reacciones sin barrera y con pozos profundos de potencial, nos referiremos exclusivamente a ellas en el resto de la memoria.

Nótese la diferenciación que se ha hecho entre pozos (o pozos profundos) y pozos de Van der Waals. Los pozos de Van der Waals aparecen debido a interacciones atractivas tipo Van der Waals (de ahí su nombre) entre la molécula y el átomo. Estas fuerzas son muy débiles (de ahí la escasa profundidad de estos pozos) y aparecen a largas distancias, a las que no se compromete la integridad química de la diatómica. La influencia de estos pozos en la dinámica es prácticamente nula excepto a muy bajas energías, aunque pueden soportar estados ligados y producir, de esta forma, resonancias (se hablará de ellas más tarde) que sí afectarán a la dinámica (cuántica) del sistema. Por el contrario, los pozos (o pozos profundos) son producidos por fuerzas químicas (enlaces químicos), siendo por tanto muy profundos (del orden de las energías de disociación de reactivos y productos). Éstos aparecen a distancias pequeñas, en las que la molécula diatómica ha desaparecido en favor de una “supermolécula”, fruto de la unión de ambos reactivos. La importancia de estos pozos químicos en la dinámica es crucial y definitiva, al formarse en ellos complejos muy

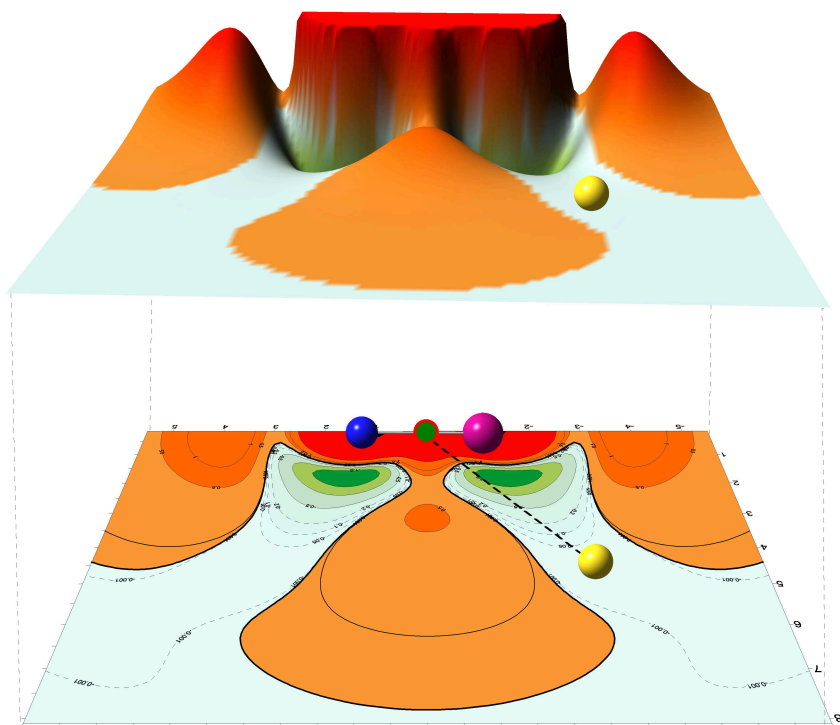


Figura 3.2.: Corte de la PES para un sistema AB_2 en coordenadas de Jacobi (expresadas como la proyección de R sobre los ejes x e y) para un r fijo. La forma de interpretar la figura es la siguiente: con la posición del diátomo congelada, cada punto de la superficie indica el valor del potencial cuando el tercer átomo (la esfera amarilla) se encuentra en esa posición. Esta figura es intrínsecamente tridimensional aunque se puede presentar en pseudo-2D incorporando la tercera coordenada (la energía potencial) en forma de líneas de isotencial. Para la PES que se muestra, aunque no aparezca barrera en el MEP se puede observar como sí existe una barrera tanto para configuraciones colineales como para una geometría en T.

estables.

A lo largo de este capítulo se expondrán las principales características de las reacciones sin barrera en su MEP, así como se hará una revisión de las principales aproximaciones utilizadas históricamente para su estudio.

3.2. **Perspectiva histórica**

La existencia de pozos profundos en las PES complica sobremanera la realización de cálculos mecanocuánticos exactos. Por un lado, implica una gran cantidad de estados ligados y resonancias cuya convergencia hará necesaria una gran cantidad de funciones de base. Además, incluso para energías muy bajas, existe reactividad para valores relativamente grandes del momento angular y, lo que es más importante, todas las proyecciones del momento angular sobre el eje internuclear (helicidades) deben ser introducidas en el cálculo². Todos estos factores ocasionan un aumento del tiempo de cálculo necesario para el estudio de la dinámica de estos sistemas, por lo que es común el uso de diferentes métodos aproximados más baratos computacionalmente.

Las reacciones sin barrera han sido objeto de estudio desde recién entrado el siglo XX. Como puede suponerse, entonces las aproximaciones necesarias eran muy importantes y didácticas. En esta sección revisaremos los principales modelos utilizados incidiendo en los conceptos y limitaciones que de ellos se derivan.

Se empezará por el estudio del modelo de Langevin, primer modelo

²Para reacciones con barrera se suele producir una rápida convergencia en este parámetro. Según aumenta la energía, la barrera se puede “sobrepasar” más fácilmente, aumentando el número de caminos de reacción permitidos, lo que se refleja como un aumento de la helicidad máxima.

de captura, que aprovecharemos para estudiar la influencia de la barrera centrífuga y el concepto de captura. Una evolución de esta teoría, la teoría estadística PST, se desarrollará a continuación. Tras ello, se expondrá esquemáticamente el resultado de la aplicación de la teoría del estado de transición y de la teoría RRKM al estudio de estos sistemas. Debido a la relativa complejidad de estos dos métodos, su estudio detallado queda fuera del propósito de esta sección y sólo se detallarán algunas ideas. Por último, se estudiarán los conceptos de las teorías SQCT y SQM, las teorías estadísticas más sofisticadas.

3.2.1. Modelo de Langevin

El primer modelo a estudiar es el de Langevin-Gioumousis-Stevenson, más conocido como modelo de Langevin[2, 21–23]. Éste es muy famoso entre los astrofísicos al predecir de manera sencilla constantes (o coeficientes) de velocidad independientes de la Temperatura para reacciones ión-molécula. El modelo de Langevin se basa en dos premisas:

- Toda trayectoria que entra en el pozo, que se captura, será finalmente reactiva.
- Para parámetros de impacto³ inferiores a un valor crítico (depen-

³En ausencia de fuerzas intermoleculares (es decir, sin interacción mutua), las moléculas viajarían en línea recta y la separación entre las dos partículas vendría dada por:

$$\mathbf{R} = v_r t + b \quad (3.3)$$

siendo \mathbf{v}_r la velocidad relativa de las partículas y \mathbf{b} el vector perpendicular a la dirección de la velocidad relativa. A este vector se le llama **parámetro de impacto**. Por tanto, su módulo sería la distancia de mínima aproximación en ausencia de estas fuerzas intermoleculares.

Al incluir el potencial, se mantiene la definición del parámetro de impacto, ya

diente de la energía), las trayectorias siempre llegan al pozo. A parámetros de impacto mayores, todas son deflectadas.

La primera premisa introduce el concepto de captura. Una trayectoria es capturada cuando llega a formar un complejo de larga vida y, en el modelo de Langevin, esto va a ocurrir siempre que el parámetro de impacto sea menor que un cierto valor crítico.

La segunda premisa está relacionada con la barrera centrífuga. En función de la geometría de la PES se ha hablado anteriormente de dos tipos de reacciones, con o sin barreras; esta barrera a la que se hace referencia es la barrera genuina, la barrera “electrónica”. Sin embargo, originada por el momento angular orbital⁴ (L), aparece una barrera dinámica, la denominada barrera centrífuga que obedece a la siguiente expresión[24]:

$$V_{cent}(R) = \frac{L^2}{2\mu R^2} \quad (3.5)$$

que a distancias suficientemente grandes el potencial es prácticamente nulo. Y sigue teniendo sentido físico: así para parámetros de impacto bajos la colisión será frontal y sería rasante cuando aquellos fueran altos.

Para un sistema dado a una energía determinada hay un parámetro de impacto máximo (b_{max}) para el que se puede producir la reacción. b_{max} aumenta con la energía para reacciones con barrera y disminuye para reacciones sin barrera.

⁴El vector de posición $\mathbf{R}(t)$ puede variar de dos maneras. Varía al acercarse o alejarse las dos moléculas y varía también al cambiar el ángulo entre ambas; la energía cinética por tanto puede variar de dos formas, siendo la energía total

$$E_{tot} = T + V = \frac{1}{2}\mu\dot{R}^2 + \underbrace{\frac{L^2}{2\mu R^2}} + V(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$

donde la variación en la dirección del vector de posición se traduce en una contribución repulsiva en la energía, una especie de barrera, la barrera centrífuga. Se hace notar además, que esto es así incluso en reacciones sin barrera genuina. En este último caso, a partir de cierto valor de L , la barrera centrífuga prevalecerá sobre el pozo de tal forma que la reacción (para esos valores de L) habrá de transcurrir inevitablemente a través de una “barrera”.

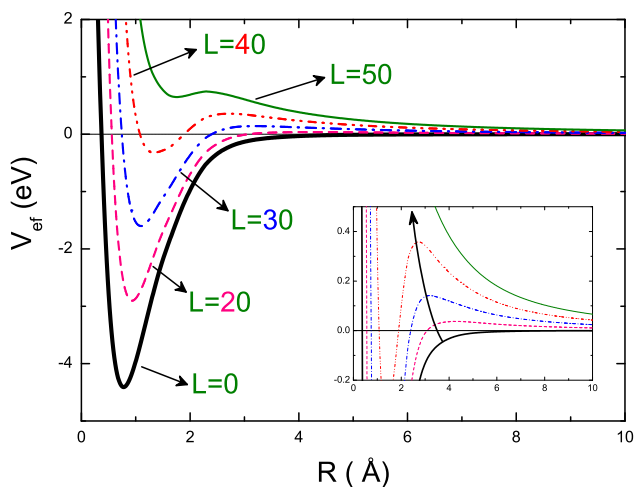


Figura 3.3.: Potencial efectivo (V_{ef}) en función del momento angular orbital (L) y la distancia átomo-diátomo (R de Jacobi) para una reacción ión-molécula. En negro aparece el V_{ef} para $L=0$, o lo que es lo mismo, el potencial ($V(R)$). En rosa se muestra V_{ef} para $L=20$, en azul para $L=30$ y en rojo para $L=40$. Finalmente, el potencial para $L=50$ se muestra en verde; para este valor de L , ya no se puede hablar de pozo de potencial.

De esta forma, el sistema está sujeto a un potencial efectivo definido como la suma del potencial electrónico y la barrera centrífuga:

$$V_{ef}(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}) + \frac{L^2}{2\mu R^2} \quad (3.6)$$

Un ejemplo del comportamiento del potencial efectivo para una reacción ión molécula se muestra en la figura 3.3. Para este tipo de reacciones, el potencial de largo alcance se puede expresar como una potencia en

\mathbf{R}^{-4} [24]:

$$V(\mathbf{R}) = -\frac{\alpha}{2R^4} \quad (3.7)$$

siendo α la polarizabilidad eléctrica de la molécula. En el modelo de Langevin, para conocer el valor de la constante de velocidad o de la sección eficaz debe conocerse el parámetro de impacto crítico del que se hablaba en la segunda premisa y para ello, hay que calcular el valor de la distancia átomo-diátomo a la que la barrera centrífuga toma su valor máximo:

$$\frac{\partial V_{ef}(\mathbf{R})}{\partial R} = 0 \longrightarrow R = \frac{\sqrt{2\alpha\mu}}{L} \quad (3.8)$$

Como puede apreciarse, el valor de \mathbf{R} para el que la barrera centrífuga toma su máximo valor, disminuye con el momento angular⁵. Es conveniente ahora expresar la energía potencial efectiva en función del parámetro de impacto, utilizando la siguiente relación:

$$|\vec{L}| = \mu vb \quad (3.9)$$

la cual, sustituyéndola en la ecuación (3.6) permite llegar a la siguiente igualdad:

$$V_{ef}(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}) + \frac{b^2 E_{\text{coll}}}{R^2} \quad (3.10)$$

donde E_{coll} es la energía de colisión. Siempre que la energía de colisión total sea superior a la energía de la barrera habrá reactividad, de forma que el valor del parámetro de impacto crítico será aquel para el que la E_{coll} sea igual al potencial efectivo. Igualando la E_{coll} a la energía repulsiva debido al potencial efectivo,

$$E_{\text{coll}} = -\frac{\alpha}{2R^4} + \frac{b_{\text{max}}^2 E_{\text{coll}}}{R^2} \quad (3.11)$$

⁵Ya se apreciaba en la figura 3.3, aunque la dependencia según esta figura no era lineal para valores elevados de L . A las distancias tan cortas a las que (para L elevados) el máximo tiene lugar, el potencial no se puede expresar mediante una expresión similar a la de la ecuación 3.7, siendo imprescindible el uso de otras potencias en R^{-2} ... que provocan esa desviación de la linealidad.

y utilizando las ecuaciones (3.8) y (3.9) se puede calcular el valor del parámetro de impacto crítico (o máximo):

$$b_{\max} = \left(\frac{2\alpha}{E_{\text{coll}}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.12)$$

Sustituyendo en la conocida expresión que permite obtener la sección eficaz en función del parámetro de impacto máximo, y teniendo en cuenta que para $b \leq b_{\max}$ la probabilidad de reacción es igual a 1, se llega a:

$$\sigma = \pi b_{\max}^2 = \pi \left(\frac{2\alpha}{E_{\text{coll}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi}{v} \sqrt{\frac{4\alpha}{\mu}} \quad (3.13)$$

obteniendo una sección eficaz inversamente proporcional a la velocidad relativa (v). Este es un resultado muy interesante puesto que, al definirse la constante de velocidad como la sección eficaz por la velocidad relativa, se obtiene un coeficiente de velocidad constante con la temperatura, un comportamiento límite de la ley de Arrhenius con $E_a=0$.

Si se repite este análisis para una colisión molécula-molécula, en la que el potencial de largo alcance depende de una potencia en R^{-6} , se obtienen expresiones ligeramente diferentes[23] que conducen a una constante de velocidad que depende de la temperatura con una funcionalidad en $v^{1/3}$ (para calcular la dependencia con T habría que incluir la relación entre v y T de acuerdo con una distribución de Maxwell-Boltzman).

Con esto se ha concluido la revisión del modelo de Langevin y, por tanto, es conveniente ahora analizar las aproximaciones que el modelo introduce:

La aproximación más radical del modelo es aquella que iguala las probabilidades de captura y de reacción; es decir, que una vez superada la barrera centrífuga es imposible que el sistema vuelva a reactivos. Esta aproximación es bastante burda, pero para colisiones a bajas energías y sistemas muy exoérgicos, se cumple bastante bien. Posteriormente, al

hablar de los modelos estadísticos, se analizarán los casos en los que esta aproximación funciona y por qué lo hace.

Por otro lado, el modelo proporciona un valor del parámetro de impacto crítico. Para parámetros de impacto mayores, no permite la posibilidad de reactividad vía efecto túnel, lo cual es bastante sensato teniendo en cuenta que las barreras centrífugas son bastante anchas. Para parámetros de impacto menores, el modelo asume la captura. Esta aproximación es bastante menos realista, al depender el potencial (en coordenadas de Jacobi) no solo de R sino también de γ , lo que supondría distintos valores de b_{\max} para cada ángulo de aproximación. Estos cambios con el ángulo no tienen por qué ser despreciables (recuérdese la anisotropía de la PES mostrada en la figura 3.2) y además, pese a que no aparezca barrera en el MEP, se podrían encontrar configuraciones con barreras intrínsecas importantes.

Con todo, el modelo de Langevin proporciona un razonable límite superior para la constante de velocidad. Más que razonable si se tiene en cuenta la extrema sencillez del modelo.

3.2.2. Modelo PST

Si el modelo de Langevin era un modelo de captura (igualaba captura y reacción), el modelo PST (Teoría del espacio de fases o *Phase Space Theory*) se puede considerar ya un modelo estadístico⁶. Desarrollado en los años 60 por Pechukas y Light[28–30], el modelo introduce conceptos como el desacoplamiento entre la formación y la destrucción del complejo, que serán la base de los modelos estadísticos.

⁶Se hace notar que los modelos estadísticos desarrollados y utilizados en el campo de la dinámica de reacciones químicas tienen su origen en modelos utilizados anteriormente en física de altas energías[25–27]

El modelo PST acepta que, para una reacción sin barrera y con pozos profundos, la reacción sólo puede tener lugar mediante la formación y descomposición de un complejo metaestable, sin que ambos fenómenos estén correlacionados. Es decir que se supone que se forman complejos de larga vida en los que el sistema *pierde la memoria* de las condiciones iniciales de la colisión. La principal diferencia con el modelo de Langevin reside en este punto; en ningún momento se dice que toda la destrucción del complejo vaya a productos, también se acepta que pueda romperse “hacia reactivos”. Así, mientras el modelo de Langevin es determinista, el modelo del espacio de fases es estadístico.

Como segunda aproximación, el modelo supone (al igual que en el modelo de Langevin) que la probabilidad de captura será o bien 0 (para parámetros de impacto superiores al parámetro de impacto crítico) o bien 1 (para parámetros de impacto inferiores). Este parámetro de impacto crítico vendrá marcado por la barrera centrífuga y su cálculo es idéntico al desarrollado para el modelo de Langevin. Por último, el modelo considera explícitamente la conservación del momento angular total J .

La sección eficaz para una tránsito desde un estado i de reactivos para dar productos (f) en función del momento angular total viene dada por la conocida expresión:

$$\sigma_{f \leftarrow i} \propto \sum_J (2J + 1) P(J)_{f \leftarrow i} \quad (3.14)$$

donde $P(J)_{f \leftarrow i}$ es la probabilidad de tránsito $i \rightarrow f$ para un J dado.

De acuerdo con la primera aproximación, la probabilidad de reacción va a depender de dos fenómenos independientes, uno que da cuenta de la probabilidad de la formación del complejo (P_{form}) y otro de su ruptura (P_{rupt}), es decir:

$$P(J) = P_{form}(J)_{i \rightarrow} \cdot P_{rupt}(J)_{\rightarrow f} \quad (3.15)$$

Para J mayores que el momento angular máximo (que depende de la energía), P_{form} será igual a 0, y por tanto así será también la probabilidad de reacción. Para J menores, la probabilidad de formación será 1, por lo que la ecuación 3.14 se transforma en:

$$\sigma \propto \sum_{J=0}^{J_{\max}} P_{rupt}(J)_{\rightarrow f} (2J + 1) \quad (3.16)$$

Por otra parte, la probabilidad de ruptura del complejo se calcula usando el principio de balance detallado[30]:

$$P_{rupt}(J)_{\rightarrow f} = \frac{P_{form}(J)_{\rightarrow f}}{P_{form}(J)_{\rightarrow f} + \sum_i P_{form}(J)_{\rightarrow i}} = \frac{N_f}{N_{tot}(J)} \quad (3.17)$$

de forma que el complejo se romperá dando lugar a todos los estados con la misma probabilidad y que, por tanto, la probabilidad de ruptura se calculará como el cociente entre la suma de estados de productos (N_f) y el número total de estados (N_{tot}). El sumatorio sobre i incluye la captura sobre todos los estados de reactivos. Una conclusión de la ecuación (3.17) es la convergencia del modelo PST con el modelo de Langevin cuando la probabilidad de ruptura es igual a 1, es decir, cuando el número de estados de reactivos es despreciable comparado con el de productos. Esto ocurre para reacciones bastante exotérmicas y a muy bajas energías.

Una mejora del modelo considera que la probabilidad de ruptura no es la misma para cada estado, sino que incluye un factor de degeneración para dar cuenta de las diferentes proyecciones del momento angular total. El modelo PST mejora, en definitiva, el modelo de Langevin eliminando su aproximación más radical. Los resultados de este modelo van a ser por tanto más que razonables, sobre todo cuando la superficie de potencial sea prácticamente independiente del ángulo γ de Jacobi. Es importante resaltar que existen refinamientos de la teoría PST como la teoría MPPST (*Teoría del espacio de fases del campo promedio*) que calcula un potencial promedio en el que se incluye la dependencia angular[31].

3.2.3. Teoría del estado de transición y RRKM

El modelo PST fue durante mucho tiempo el modelo estadístico más preciso. Sin embargo, no fue la única metodología mediante la cual aproximarse al problema. Usando una perspectiva totalmente diferente, y con el objetivo de calcular constantes de velocidad en condiciones de equilibrio, se usaron otras teorías para el estudio de reacciones sin barrera, como la teoría del estado de transición (TST o *Transition State Theory*) y la teoría RRKM. Los métodos estadísticos más modernos (SQCT y SQM) no provienen de estas teorías, por lo que en lugar de un estudio detallado, solo se van a señalar los conceptos utilizados para el desarrollo de éstas y que serán de utilidad para el estudio de la dinámica de sistemas sin barreras.

Con el advenimiento de las teorías estadísticas y los modelos de captura y, sobre todo, motivados por la evidencia experimental de la existencia de reacciones sin barrera[32, 33], se formuló una teoría del estado de transición unificada[34] que permitía el estudio tanto de reacciones directas como de reacciones sin barrera.

La teoría del estado de transición[1, 2] (TST) es un método usado para predecir la velocidad a la que tienen lugar las reacciones químicas. Esta teoría, en su versión original, considera que en toda reacción hay un cuello de botella dinámico (*dynamical bottleneck*) que es el paso limitante del proceso y que, por tanto, la velocidad de reacción va estar marcada por la velocidad de paso por aquel cuello de botella; intuitivamente, en una superficie de potencial con barrera, el paso limitante vendrá dado por la probabilidad de pasar o no esta barrera, es decir, el cuello de botella se encontrará en las inmediaciones del estado de transición. La TST considera que una vez se ha pasado ese cuello de botella el sistema no puede volver a reactivos (es decir, no hay *recrossing*) y, si se puede encontrar

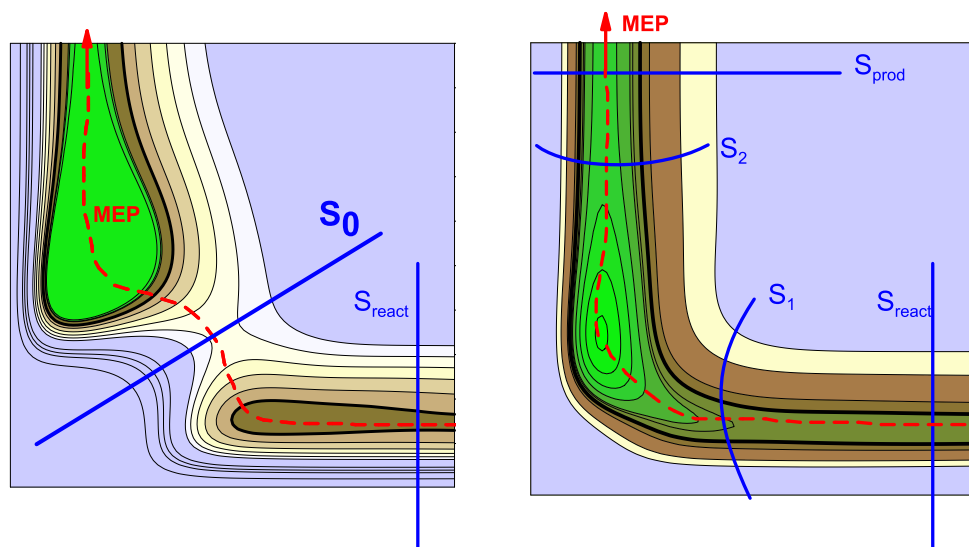


Figura 3.4.: Corte de la superficie de potencial para dos sistemas, uno con barrera (a la izquierda) y otro sin barrera y con pozo (derecha). En línea roja discontinua se muestra el camino de reacción, mientras que S_i son las superficies divisorias: S_{react} lejos del estado de transición en reactivos; S_{prod} lejos del estado de transición en productos; S_0 en el estado de transición y S_1 y S_2 en los valles de reactivos y productos justo antes del pozo

una superficie (S_0) que divida el espacio de configuraciones por la que el sistema pase una y solo una vez, el resultado será exacto (panel izquierdo de la figura 3.4). En estas condiciones, para el cálculo de la constante de velocidad es necesario conocer la densidad de niveles internos en esa superficie de separación.

Esta situación se encuentra lejos de la realidad para las reacciones sin

barrera. Para que la teoría del estado de transición consiga describir correctamente estos sistemas, debe introducir dos modificaciones. En primer lugar, considerar que no existe una, sino dos superficies de separación, una en el valle de reactivos (S_1) y otra en el valle de productos (S_2), justo antes de llegar al pozo (figura 3.4), así como considerar que la probabilidad de reacción promedio tiene la siguiente forma:

$$P(E) = \sum_{n=0}^{\infty} P_{prod \leftarrow S_2} (1 - P_{prod \leftarrow S_2})^n (1 - P_{react \leftarrow S_1})^n P_{react \leftarrow S_1} \quad (3.18)$$

donde $P_{prod \leftarrow S_2}$ y $P_{react \leftarrow S_1}$ son las probabilidades de paso de la barrera para dar productos y reactivos respectivamente, mientras que n es el número de “ciclos” que lleva el sistema atrapado en el pozo (número de veces que el sistema “choca” con la barrera y vuelve al pozo). La forma de la expresión (3.18) se obtiene aceptando que el sistema fluctúa entre las superficies de separación S_1 y S_2 y que cada vez que llega a una de estas superficies de separación tiene una probabilidad de escapar. Ésta disminuye con n , debido a que la probabilidad de que el sistema continúe en el pozo también lo hace, y el sumatorio sobre el número de ciclos da cuenta de la probabilidad acumulada de escape sobre cada uno de ellos

Otra forma de aproximarse a este problema es a partir de la teoría RRKM, basada en el mecanismo de Lindermann[1, 2]. En 1921, Lindermann estudió por qué algunas moléculas poliatómicas superexcitadas sobreviven cierto tiempo antes de disociar, llegando a la conclusión de que cuantos más grados de libertad tenga la molécula, más lenta será la disociación (lo que se comprobó experimentalmente para una serie de radicales alquilo[35]). El origen de este comportamiento se encuentra en el hecho de que no todas las vibraciones van a permitir pasar la barrera y disociar la molécula; el exceso de energía va a tener que “colocarse” en el modo (o modos) de vibración que permitan esta disociación.

Esto ocurre para una molécula superexcitada, pero ¿es aplicable a una

colisión entre dos reactivos sobre una PES sin barrera y con pozos profundos de potencial?

En efecto, la situación es semejante. La formación de un complejo de larga vida puede interpretarse (y de hecho así se hace) como la unión de las dos especies reactivas formando una supermolécula estable muy rica en energía, superexcitada; situación análoga a la estudiada por Lindermann. Para este tipo de reacciones, la teoría RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel y Marcus)[36] supone que, independientemente de que inicialmente los modos internos no estén igualmente poblados, la energía vibracional se redistribuye tan rápidamente que se puede aceptar que es independiente de su población inicial.

3.2.4. Los modelos estadísticos más recientes: SQM y SQCT

Debido a las enormes similitudes entre los métodos SQCT y SQM, su estudio se realizará en paralelo y, al recibir el método SQCT un tratamiento detallado en el capítulo 6, nos vamos a limitar a introducir en esta sección los conceptos y las aproximaciones usadas por el método.

Recordemos la evolución de los modelos estadísticos: El modelo de Langevin consideraba que toda la captura daba lugar a reacción y que, para energías de colisión superiores a la barrera centrífuga, la captura se daba siempre. El modelo PST eliminaba la primera condición, introduciendo un recuento de niveles para calcular la probabilidad con la que el sistema, una vez capturado, formará los productos. Sin embargo, la segunda aproximación (que implica un potencial que depende solo de la distancia átomo-diátomo) aún se mantenía. Los modelos estadísticos más modernos, el método SQCT (*Statistical Quasiclassical Trajectory*

Method o Método estadístico de trayectorias cuasiclásicas) y el método SQM (*Statistical Quantum Method* o Método estadístico cuántico) refinan estos modelos estadísticos y, entre otras mejoras, trabajan con la verdadera superficie de energía potencial.

Cuando en el año 2001 el método SQM fue desarrollado por Manolopoulos *et al.*[37, 38], ya se habían desarrollado métodos mecanocuánticos exactos, e incluso se habían estudiado mecanocuánticamente reacciones sin barrera bajo ciertas condiciones (limitaciones de energía, sistemas...), especialmente reacciones $A^* + H_2$ (donde A^* es un átomo en un estado electrónico excitado[39–43]) y el modelo SQCT[44, 45] es aún posterior, así que la primera pregunta sería ¿por qué serían necesarios ahora métodos estadísticos ?

Hay dos razones por las que los métodos estadísticos son realmente importantes (incluso cuando un cálculo exacto fuera barato computacionalmente). Los métodos estadísticos son sumamente prácticos a la hora de obtener información acerca del mecanismo; esta información es difícil de obtener mediante un método exacto (incluso usando el método cuasiclásico de trayectorias, mucho más potente a la hora de interpretar los datos) y es que cuando se forman complejos de larga vida, es difícil discernir entre diferentes mecanismos de reacción y si el reparto entre los distintos estados de reactivos y productos obedece a una distribución estadística o bien, es determinista.

Tampoco se puede olvidar que la química no acaba en reacciones de 3 átomos y que el coste de realizar resultados cuánticos exactos para más de 4 átomos es prohibitivo (y no parece que esto vaya a cambiar en próximas fechas). De hecho, para reacciones sin barrera, el coste incluso para reacciones átomo-diátomo dista mucho de ser “razonable”. En estas circunstancias, el desarrollo de un método estadístico (tan exacto como se pueda) constituye un arma poderosa con la que describir la dinámica.

Aunque son conceptualmente equivalentes, hay una diferencia entre el método SQM y el método SQCT y es que mientras que el método SQM es un método mecanocuántico (resuelve la ecuación nuclear de Schrödinger para el sistema) el método SQCT es un método clásico (resuelve las ecuaciones de Hamilton) pero, eso si, usando una superficie de energía potencial resultado de resultados cuánticos electrónicos precisos. ¿supone esto una gran diferencia? Lo cierto es que a la hora de lidiar con partículas tan ligeras como son los electrones, calcular algo clásicamente es aberrante, pero para partículas de masa “intermedias” como son los núcleos atómicos, el uso de métodos clásicos obtiene resultados generalmente en muy buen acuerdo con los métodos cuánticos exactos (véase por ejemplo[46–48]). Como los métodos estadísticos SQCT y SQM no describen la dinámica del sistema en el pozo y ya que, en ausencia de barreras, no se esperan efectos cuánticos a largas distancias, se prevé un acuerdo casi perfecto entre ambos métodos. En efecto, en los sistemas estudiados usando ambos métodos el acuerdo ha sido, en el peor de los casos, muy bueno[44, 49, 50].

El modelo SQCT (y el SQM) se basa en la captura, por lo que va a ser necesario el cálculo de probabilidades de captura. En estos modelos, al contrario que en el modelo de Langevin o en el modelo TST, esta probabilidad de captura no va a ser o cero o uno, sino que tomará un valor indeterminado entre ambos límites, debiendo realizarse cálculos dinámicos para conocerlo. Para ello, se efectuarán cálculos clásicos (SQCT) o cuánticos (SQM) hasta llegar al pozo, obteniéndose entonces las probabilidades de captura. El primer paso será, por tanto, discernir cuando se ha llegado a la captura, para lo cual habrá que definir un parámetro (y su valor límite) que permita caracterizarla.

Definición del parámetro de captura

El parámetro de captura debe marcar claramente cuando el sistema ha sido capturado en el pozo. Los criterios más usados son el *potencial de*

captura (sobre todo en el método SQCT) y el *radio de captura* (sobre todo en el método SQM) eligiéndose uno u otro en función del método y del tipo de sistema en estudio. Ambos métodos aceptan que la condición necesaria y suficiente para que el sistema se atrape en el pozo es que llegue a visitarlo.

El **radio de captura** se define como el valor de \mathbf{R} de Jacobi a partir del cual se puede considerar que una trayectoria es capturada. El sentido de utilizar este parámetro viene del hecho de que estas reacciones son, presumiblemente, reacciones de inserción y que el intermedio metaestable es una especie en la que dos moléculas reactivas viven en forma de “supermolécula” y donde, por tanto, \mathbf{R} ha disminuido mucho. Este parámetro de captura es el utilizado en el método SQM, integrándose la ecuación de Schrödinger desde la asíntota hasta el radio que se ha considerado de captura.

El **potencial de captura** se define como el valor límite del potencial para el cual se produce la captura. Si se opta por utilizar este parámetro, solo hay que comparar el potencial del sistema en cada paso de integración con ese valor límite y cuando este sea menor considerar que se ha producido la captura. Si a lo largo de toda la colisión esta condición no se llega a satisfacer, es que la captura no se ha producido.

Este parámetro es el más intuitivo, si bien a la hora de utilizarlo deben tomarse varias precauciones: valores del potencial de captura muy cercanos al fondo del pozo no son apropiados ya que no es esperable, o al menos necesario, que el sistema alcance el fondo del pozo. Por otra parte, es importante seleccionar potenciales de captura que queden dentro del pozo, algo especialmente delicado en reacciones exotérmicas (entendiendo como inicio del pozo potenciales algo menores al de la asíntota más baja en energía). Por último, hay que prestar atención a los eventuales pozos de van der Waals tanto en la entrada como en la salida, evitando que se

considere como capturado el sistema sólo porque haya entrado en el *van der Waals* y deteniendo el cálculo sin saber si llega o no al pozo químico.

Puede darse el caso de tener una reacción en la que el pozo (desde la asíntota del canal⁷ más bajo en energía) sea poco profundo o que no se pueda delimitar fácilmente; en estos casos se aconseja utilizar en lugar del potencial de captura, el **potencial de interacción**. Si se opta por este parámetro, además de exigir un potencial mínimo de captura, se exige que este sea suficientemente menor al debido únicamente a la diatómica.

A la hora de elegir el valor que debe tomar el parámetro de captura, los dos métodos estadísticos difieren. Mientras que en el método SQCT se encuentra que para valores sensatos de estos parámetros la convergencia es perfecta (encontrando así el valor que debe tomar dicho parámetro), en el método SQM esta convergencia no existe fijando ese valor a partir de la experiencia y de la topología del sistema a estudiar (es decir, dibujando diversos cortes de la superficie en busca de un valor sensato).

Como ejemplo, se van a comparar el radio y el potencial de captura para dos superficies de energía potencial diferentes (figura 3.5). Una de las PES es prácticamente isotrópica (paneles superiores) mientras que la otra muestra una fuerte dependencia con γ , el ángulo entre R y r (paneles inferiores); para cada una de ellas se ha seleccionado una coordenada de captura (y un valor para este) diferentes. Así, en los paneles de la izquierda se ha tomado como parámetro de captura el potencial de captura (en ambos casos, $V_{cap}=-0.3$ eV), sombreando en color verde oscuro las partes de la superficie con potenciales menores, es decir, si el sistema invade esa región sombreada el cálculo se pararía, se habría producido captura.

En los paneles de la derecha, se muestra la misma PES pero, en lugar

⁷*Rearrangement* en inglés. A lo largo de esta tesis se ha llamado *canal* a cada asíntota de la PES.

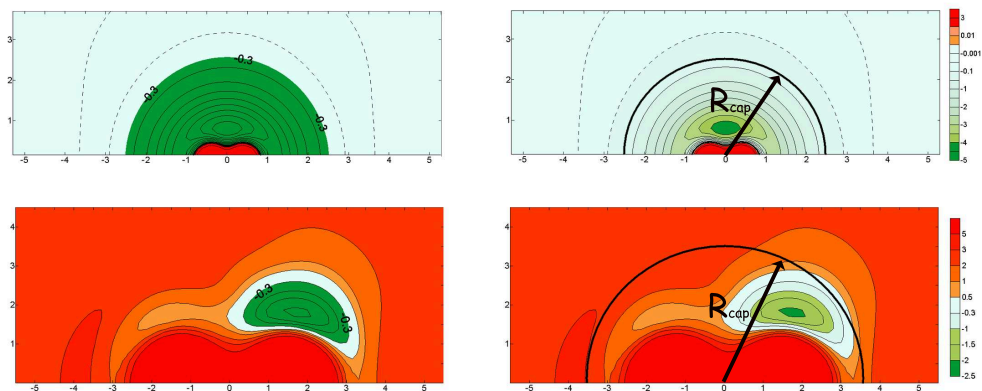


Figura 3.5.: Diferencias y semejanzas entre el radio de captura (derecha) y el potencial de captura (izquierda) para dos PES diferentes, una isotrópica y otra muy anisotrópica. Ambas se representan en coordenadas de Jacobi con r fijo y representando en cada eje la proyección de R sobre este (con el diátomo fijo, el potencial en cada punto indica la energía del sistema cuando el tercer átomo se encuentra en dicha posición). Las distancias se muestran en Å y la energía en eV.

de utilizar V_{cap} como parámetro de captura, se ha utilizado el radio de captura (R_{cap}) (2.5 Å para la superficie del superior y 3.5 Å para la del inferior); la región con radios menores, la región de captura, es la contenida dentro de la semicircunferencia en color negro. Como puede apreciarse, para la superficie del panel superior, ambos parámetros de captura dan lugar a resultados equivalentes, mientras que para la superficie inferior, la utilización del R_{cap} como parámetro de captura daría como capturadas muchas trayectorias que acceden a potenciales repulsivos. Véase también como, si se disminuye la energía total del sistema, éste no puede acceder a esa zona repulsiva y, por tanto, los distintos parámetros acaban llegando a una cierta convergencia.

Cálculo de las probabilidades de reacción y de captura

Volviendo al estudio dinámico de un sistema, lo que interesa es el cálculo de probabilidades de reacción a partir de las cuales podrán calcularse secciones eficaces, constantes de velocidad... Los modelos estadísticos actuales (SQM y SQCT) son modelos de captura, y obtienen estas probabilidades de reacción en función de las probabilidades de captura. Mientras que los modelos anteriores (Langevin y PST) suponían que las capturas eran o cero o uno, los modelos SQCT y SQM las calculan usando la superficie de energía potencial “real”. Al igual que en el modelo PST, los modelos estadísticos modernos calculan la probabilidad de reacción como un producto de dos probabilidades: la probabilidad de formación del complejo (la probabilidad de captura para el estado inicial que se está considerando) y su probabilidad de destrucción dando lugar al canal deseado (reactivos o productos). Este segundo término implica el cálculo de las probabilidades de captura para todos los estados energéticos⁸ y todos los canales accesibles a la energía total estudiada (y con la misma energía total).

En la figura 3.6 se muestra un esquema de la evolución de un sistema en una superficie de energía potencial sin barreras y con un pozo profundo de potencial. Una vez se ha lanzado el cálculo partiendo de un estado vibrorrotacional dado (marcado por la línea negra gruesa sobre en la curva de energía potencial de la izquierda) y con una energía total determinada (línea verde) se integra la trayectoria (flecha negra) hasta llegar a la captura (línea azul discontinua). En un cálculo exacto, el sistema se quedaría visitando el pozo un tiempo indeterminado (línea roja discontinua) pero en los modelos estadísticos esta parte la “ahorramos” y se relanzaría el cálculo a la salida del pozo marcado por un segundo parámetro de captura.

⁸El parámetro de captura seleccionado no tiene por qué tener el mismo valor para los diferentes canales; de hecho ni siquiera tiene por qué seleccionarse el mismo parámetro de reacción como parámetro de captura.

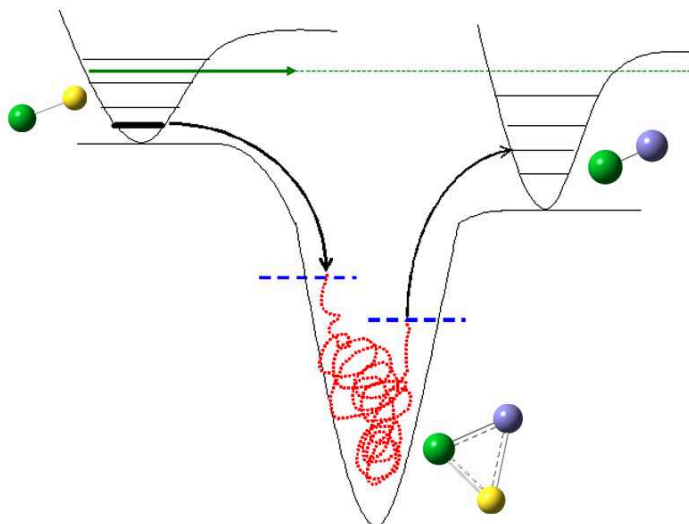


Figura 3.6.: Esquema de un cálculo utilizando un método estadístico actual (ver texto para más detalles).

Una vez relanzado, las ecuaciones del movimiento se integran hasta que este finaliza (marcado en la figura por la curva de energía potencial del diátomo de la derecha).

En la práctica, la trayectoria no se relanza tras el pozo sino que se lanza desde productos hasta la captura lo que, debido al principio de balance detallado, es equivalente.

Resumiendo, todo el problema pasa por el cálculo de las distintas probabilidades de captura, que en el método SQCT, se realiza a partir de la siguiente expresión:

$$p_{capt}^J(\chi) = \frac{N_{capt}^J(\chi)}{N_{tot}^J(\chi)} \quad (3.19)$$

donde p_{capt} denota la probabilidad de captura y N_{capt} y N_{tot} son el número de trayectorias capturadas y totales respectivamente. El índice χ indica una dependencia genérica con el estado vibrorrotacional, el canal, la ener-

gía... además, se muestra explícitamente la dependencia con el momento angular total (J).

Para calcular las probabilidades de captura según el método SQM, el procedimiento es ligeramente diferente. En un método mecanocuántico ya no aparecen números de trayectorias capturadas y se calcula la probabilidad como el cuadrado del elemento correspondiente de la matriz de *scattering*⁹:

$$P^J(\chi' \leftarrow \chi) = |S^J(\chi', \chi)|^2 \quad (3.20)$$

donde S denota al elemento de la matriz de *scattering* determinado por los índices χ y χ' (para reactivos y productos). La teoría mecanocuántica de captura[51] presenta un problema intrínseco, la falta de unitariedad de la matriz de *scattering*. De esta forma el cálculo de la probabilidad de captura se realiza mediante la siguiente expresión:

$$p^J(\chi) = 1 - \sum_{\chi'} |S^J(\chi', \chi)|^2 \quad (3.21)$$

Una vez obtenidas las probabilidades de captura, resulta inmediato el cálculo de los observables dinámicos. Explícitamente, la forma de obtenerlos se va a detallar en el capítulo correspondiente al método SQCT (las expresiones usadas en el método SQM son idénticas, una vez se han obtenido las probabilidades de captura).

Comparación SQCT-métodos cuasiclásicos “exactos”

Como se ha indicado anteriormente, el método SQCT constituye una muy buena aproximación al método SQM, sin embargo nada se ha dicho de su comparación con un método cuasiclásico “exacto” (es decir, que integre también las ecuaciones del movimiento en la zona del pozo).

⁹La matriz de *scattering* (la traducción en castellano sería dispersión) es la matriz que contiene toda la información sobre la dinámica del sistema.

No es correcto decir que el método SQCT es una aproximación al método cuasiclásico de trayectorias, sino que va más allá. Una de las limitaciones de los métodos cuasiclásicos reside en que, al resolverse las ecuaciones clásicas del movimiento durante toda la trayectoria, al fin de esta no se obtienen niveles vibrorrotacionales cuantizados. Este problema aparece acentuado para energías totales de la molécula producto próximas a la ZPE (Zero Point Energy, energía del punto cero) ya que ésta sólo aparece cuánticamente y no tiene equivalencia clásica por lo que, clásicamente, se pueden obtener trayectorias reactivas por debajo de la ZPE.

En el modelo SQCT se lanzan las trayectorias siempre de las asíntotas al pozo, por lo que tanto en reactivos como en productos se obtienen niveles vibrorrotacionales cuantizados, evitando así este problema. Además, esto permite imponer la conservación de la paridad de la triatómica lo que resulta imposible en un método clásico.

Por contra, como ya se ha indicado, el método SQCT no integra las ecuaciones del movimiento en el pozo y esta limitación suele pesar más que las desventajas de los métodos cuasiclásicos. Así, el acuerdo entre resultados clásicos y mecanocuánticos exactos suele ser mejor que con los métodos estadísticos. Todas estas diferencias entre los métodos clásicos y estadísticos provocan que no se pueda hablar del método SQCT como de una aproximación al método clásico “exacto” sino como una (buena) aproximación al método SQM obteniéndose un excelente acuerdo entre ambos métodos estadísticos, salvo para sistemas cuya PES presente, además de pozos, barreras de potencial y siempre y cuando la energía sea suficientemente pequeña como para no poder despreciar el efecto túnel. Además, el modelo SQCT presenta ciertas ventajas prácticas como son una mayor velocidad de cálculo, una más fácil implementación para sistemas de más de 3 átomos y, sobre todo, la convergencia del parámetro de captura.

Con esto ha finalizado la revisión histórica de los principales modelos

estadísticos. A continuación se van a describir las características generales de este tipo de reacciones.

3.3. Características de reacciones sin barrera

Debido a las importantes diferencias cualitativas entre superficies de energía potencial con y sin barrera, ambos tipos de reacciones van a tener diferentes propiedades, lo que dará lugar a una serie de características dinámicas propias de cada tipo.

En esta sección se van a enumerar las características propias de reacciones que transcurren a través de PES sin barrera.

3.3.1. Sección eficaz diferencial

Las reacciones sin barrera y con pozos profundos en sus PES suelen presentar mecanismos de reacción que implican la formación de un complejo molecular de larga vida (comparado con el tiempo de rotación del complejo). Cuando esto ocurre, el sistema “no recuerda” las condiciones iniciales de la colisión (excepto, claro, las correspondientes a la conservación de la energía y momento angular) y como resultado, se obtienen secciones eficaces diferenciales (DCS o $d\sigma/d\omega$, definidas como el flujo reactivo por unidad de ángulo sólido) simétricas con respecto a $\theta = 90^\circ$, con dos máximos a 0° y 180° donde θ denota al ángulo de *scattering*¹⁰ (dispersión). Esta situación contrasta con la que se observa para reacciones

¹⁰El ángulo de scattering se define como el ángulo formado entre las velocidades relativas de reactivos y productos.

$$\theta = \arccos \frac{\mathbf{v}_r \mathbf{v}'_r}{v_r v'_r} \quad (3.22)$$

con barreras donde se establece una clara correlación entre el ángulo de scattering y el parámetro de impacto. Esta situación se ejemplifica en la figura 3.7. Esta figura, ya mostrada en la introducción, muestra las dos situaciones opuestas (correlación o no entre el ángulo de *scattering* y el parámetro de impacto) según la reacción transcurra o no a través de un complejo molecular de larga vida.

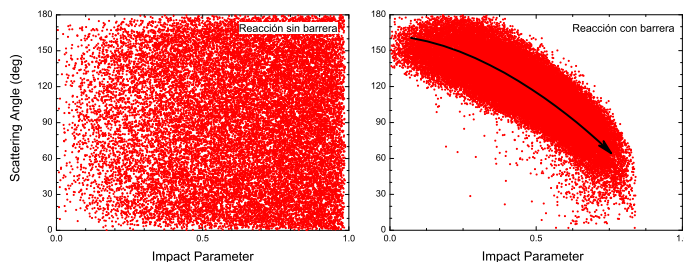


Figura 3.7.: Relación entre el parámetro de impacto y el ángulo de scattering para: a) una reacción que transcurre a través de un complejo de larga vida (panel de la izquierda) y b) una reacción que transcurre a través de un mecanismo directo (derecha). Como puede verse, en este último caso hay una correlación entre ambas variables, inexistente para el sistema sin barrera. Cada punto de la figura representa los resultados para una trayectoria.

definiéndose las velocidades relativas de la siguiente manera:

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{w}_A - \mathbf{w}_{BC}$$

$$\mathbf{v}'_r = \mathbf{w}_{AB} - \mathbf{w}_C \quad (3.23)$$

De tal forma que a 0° le corresponderá una colisión *forward* (hacia adelante) en la que la dirección del átomo incidente no se modifica por la colisión y a 180° le corresponderá una colisión *backward* (hacia atrás) en la que el átomo incidente “rebota” tras ésta.

Como consecuencia de este fenómeno, las DCS obtenidas son cualitativamente diferentes como se aprecia en la figura 3.8. Aunque en el ejemplo expuesto, la simetría forward-backward es casi perfecta, casi nunca se llegará a este extremo.

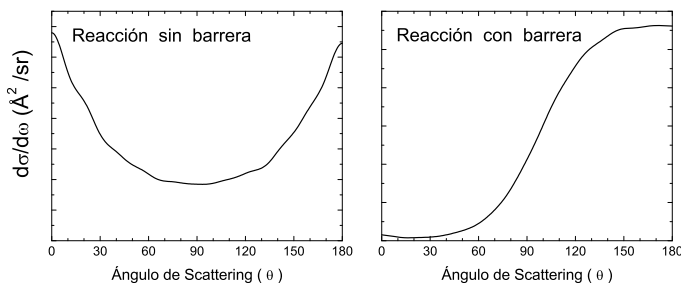


Figura 3.8.: DCS para dos reacciones, una sin barreras en su PES y que transcurre a través de un complejo de larga vida se muestra en el panel de la izquierda, donde se aprecia una simetría forward-backward casi perfecta. Al contrario, para la correspondiente a una reacción directa (panel derecho), prácticamente toda la reactividad viene de dispersiones hacia atrás (*backward*).

A continuación, se va a explicar el por qué de esta peculiar forma de las DCS para reacciones sin barrera [2, 52]:

Imagínese una colisión entre dos átomos o moléculas con un momento angular total (\mathbf{J}) dado. Para moléculas que no son quirales, existe simetría azimutal y por tanto, el resultado de la colisión es independiente del ángulo azimutal con el que se aproximen. De esta forma, en función de dicho ángulo (ϕ), \mathbf{J} (perpendicular al vector velocidad relativa) puede apuntar a cualquier dirección. Cuando el complejo mantiene la integridad durante varios periodos de rotación, la dispersión debe ser independiente del ángulo

de scattering, para cada ángulo ϕ .

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{d\sigma}{\sin(\theta)d\theta d\phi} \quad (3.24)$$

por lo que, al promediar a todos los ángulos azimutales, se llega a la expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{d\sigma}{2\pi \sin(\theta)d\theta} \propto \frac{1}{\sin(\theta)} \quad (3.25)$$

Es decir, que la sección eficaz diferencial va a ser proporcional a $\frac{1}{\sin(\theta)}$, tal y como se observa en el panel de la izquierda de la figura 3.8. Nótese que esta expresión diverge para 0 y 180°. Esta desaparece cuando se emplea un modelo de rotación mecanocuántico.

Un modelo más sofisticado basado únicamente en criterios geométricos fue desarrollado por Herschbach *et al.*[33]. Este modelo (que llega a prácticamente idénticos resultados) calcula la distribución angular para cada momento angular total y para cada una de sus proyecciones.

Por último, debe hacerse una consideración final. Distintos movimientos rápidos de flexión del complejo pueden producir también DCS simétricas sin que ello implique la formación de complejos de larga vida.

3.3.2. Parámetro de impacto máximo

Para reacciones que transcurren sobre PES sin barreras, se espera que el parámetro de impacto máximo (b_{\max}) disminuya al aumentar la energía. Este hecho es fácil de explicar y ya se predecía en los modelos más sencillos (como el modelo de Langevin [2, 21–23] previamente descrito). Dentro de este modelo se deducía un parámetro de impacto máximo (b_{\max}) que

dependía de la energía según la siguiente expresión (se repite por claridad):

$$b_{\max} = \left(\frac{2\alpha}{E_{\text{coll}}} \right)^{\frac{1}{4}} \propto (E_{\text{coll}})^{-\frac{1}{4}} \quad (3.26)$$

Nótese como ninguna de las deficiencias (previamente expuestas) del modelo de Langevin se refiere al cálculo de este b_{\max} , siendo el valor obtenido por este método bastante razonable.

Para reacciones con barreras se encuentra, sin embargo, que el b_{\max} aumenta con la energía. Esto es así porque al aumentar la energía, la barrera de potencial puede sobrepasarse por más partes de la PES. Este fenómeno pesa más que el aumento de la barrera centrífuga.

El aumento de las zonas accesibles de la PES se manifiesta con un aumento con la energía del número de helicidades (proyecciones del momento angular sobre el eje internuclear) que pueden dar lugar a reacción. Esta relación se manifiesta en la figura 3.9.

El momento angular (\mathbf{L}) es proporcional al parámetro de impacto, luego para reacciones “directas” (\mathbf{L}_{\max}) aumentará con la energía. Pero, ¿qué ocurre para reacciones sin barrera?.

La expresión escalar que relaciona el parámetro de impacto con el momento angular es la siguiente:

$$L = \mu v b \quad (3.27)$$

donde μ es la masa reducida del sistema y v el módulo de la velocidad relativa. Esta se relaciona con la energía de colisión de acuerdo con la siguiente expresión:

$$v = \sqrt{\frac{2E_{\text{coll}}}{\mu}} \quad (3.28)$$

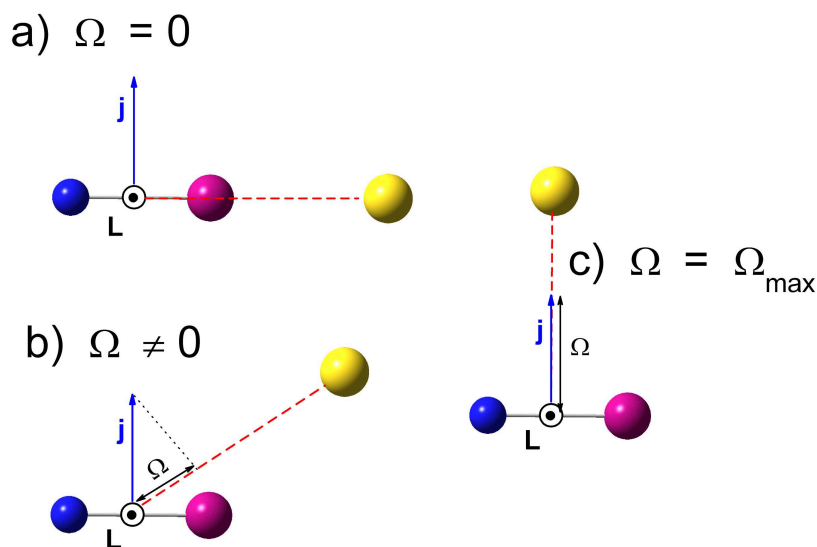


Figura 3.9.: Relación entre la dirección de aproximación y la proyección del momento angular sobre el eje internuclear (Ω). Notese que L es perpendicular al eje internuclear y por tanto su proyección es cero, siendo la proyección del momento angular total, la correspondiente al momento angular orbital (j). En esta figura se muestran 3 casos diferentes: **a)** Colisión *head on* (es decir, frontal) asociada a Ω bajos (0 en la figura). **b)** Colisión con un valor de Ω distinto de 0. **c)** Colisión *side on* (lateral), donde el valor de Ω es máximo. Para la mayoría de las reacciones directas, las barreras en el potencial se hacen mayores según uno se aleja de la linealidad restringiendo el valor de Ω .

De esta forma, sustituyendo las ecuaciones (3.28) y (3.26) en la ecuación (3.27), se llega a la siguiente expresión que relaciona el momento angular máximo con la energía de colisión para reacciones sin barrera:

$$L_{\max} = \mu v b_{\max} = (8\alpha\mu^2 E_{\text{coll}})^{\frac{1}{4}} \quad (3.29)$$

es decir, para reacciones sin barrera, pese a la disminución del parámetro de impacto máximo, el momento angular aumenta con la energía.

3.3.3. Reactividad

La función de excitación (dependencia de la sección eficaz reactiva con la energía) para reacciones sin barrera exoérgicas suele ser monótonamente decreciente, con ausencia de energía umbral. Para reacciones sin barrera endoérgicas, la energía umbral es igual a la diferencia de energías entre reactivos y productos. En este último caso, una vez sobrepasada la energía umbral, la función de excitación alcanza rápidamente el valor máximo, tras lo cual decrece monótonamente. A energías relativamente elevadas, ambas toman un valor constante. Todo esto provoca un comportamiento no-Arrhenius de las constantes (o coeficientes) de velocidad¹¹ obteniéndose una energía de activación que puede ser 0 o incluso negativa. En cambio, para reacciones con barrera, la función de excitación crece monotonamente tras el umbral.

En este apartado se va a tratar de explicar el comportamiento de la función de excitación usando un modelo sencillo, pero capaz de describir la dependencia de la sección eficaz con la energía.

La primera aproximación que se va a realizar es suponer que la función de opacidad ($P(J)$, donde J denota al momento angular total) para reacciones sin barrera toma un valor más o menos constante e indepen-

¹¹La constante de velocidad específica (dependiente de la energía y para un estado vibrorrotacional concreto), k , viene dada por la siguiente expresión:

$$k(E) = \sigma(E) v \quad (3.30)$$

donde $\sigma(E)$ es la sección eficaz reactiva para una energía E y donde v es la velocidad relativa

diente de J . Esta aproximación es bastante razonable para la mayoría de las reacciones sin barrera (como se verá en la sección de resultados). De acuerdo con esta aproximación, la expresión de la función de excitación será

$$\sigma(E) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu E_{\text{coll}}} \frac{1}{2j+1} \sum_J^{J_{\text{max}}} (2J+1)(2\min(J, j)+1)P(J) \quad (3.31)$$

(donde μ es la masa reducida del sistema y j es el número cuántico rotacional) y se transforma en :

$$\sigma(E) = \frac{\pi \hbar^2 \beta}{2\mu E_{\text{coll}}} \frac{1}{2j+1} \sum_J^{J_{\text{max}}} (2J+1)(2\min(J, j)+1) \quad (3.32)$$

donde por β se denota el valor “constante” de la función de opacidad (por supuesto, $0 \leq \beta \leq 1$).

Para simplificar los cálculos se va a considerar que se parte del estado inicial $j=0$. De esta forma, la ecuación 3.32 se simplifica notablemente, a la vez que J será igual a L . Así, la ecuación (3.32) se transformaría en:

$$\sigma(E) = \frac{\pi \hbar^2 \beta}{2\mu E_{\text{coll}}} \sum_J^{L_{\text{max}}} (2J+1) \quad (3.33)$$

Tomando el valor del momento angular orbital máximo de la ecuación (3.29) y desarrollando el sumatorio se llega a la siguiente identidad

$$\sigma(E) = \frac{\pi \hbar^2 \beta}{2\mu} \frac{\left(1 + (8\alpha\mu^2 E_{\text{coll}})^{\frac{1}{4}}\right)^2}{E_{\text{coll}}} \quad (3.34)$$

que muestra como la sección eficaz reactiva disminuye con la energía.

Con esta expresión se acaba este capítulo de la tesis, en el que se ha hecho un recorrido por las diversas aproximaciones usadas a la hora de estudiar este tipo de sistemas (sin barrera en la PES), así como se han enumerado las principales características dinámicas de este tipo de sistemas.

Los próximos capítulos se dedicarán a los diversos métodos teóricos con los que se ha estudiado la dinámica de estas reacciones sin barrera.

CAPÍTULO 4

Método cuasiclásico de trayectorias (QCT)

”La genialidad consiste en transgredir las reglas en el momento adecuado”.

(Richard Teichmann)

Con el advenimiento de la teoría cuántica a principios del siglo XX quedó claro que las ecuaciones clásicas de Newton (o de Hamilton o de Lagrange) no eran válidas para tratar la cinemática y dinámica de sistemas formados por partículas pequeñas. Para sistemas macroscópicos, en cambio, los efectos cuánticos son casi siempre despreciables y las ecuaciones mecano-clásicas son totalmente válidas. Así, para poner al hombre en la luna (que no en el sistema solar como diría G. W. Bush) no fue necesario tener en cuenta ni efectos mecanocuánticos ni relativistas.

Los sistemas que se tratan en esta tesis están compuestos por unos pocos núcleos y electrones, siendo la masa de estos últimos 1800 veces menor (en el mejor de los casos) lo que implica que su velocidad va a ser

mucho mayor que la de los núcleos. Debido a esta diferencia de velocidad, se suele tratar separadamente el movimiento de los núcleos y electrones. Dentro de esta aproximación, la dinámica nuclear está regida por la energía electrónica para cada configuración nuclear, información que se incluye en la superficie de energía potencial (PES). Pero, más allá de esta separación, ¿pueden tratarse estos sistemas clásicamente?

- La Energía electrónica para cada configuración nuclear debe calcularse cuánticamente; los electrones son partículas con masa muy pequeña donde los efectos cuánticos predominan.
- La masa de los núcleos es suficientemente pequeña como para que existan efectos cuánticos. Sin embargo, salvo en situaciones muy determinadas, éstos tienen un papel secundario.

Así, mientras que la PES debe calcularse mecanocuánticamente, la dinámica nuclear puede aproximarse usando las ecuaciones clásicas del movimiento.

El método clásico estándar que mejor describe la dinámica molecular, es el método cuasiclásico de trayectorias[47, 53–57] (QCT, *Quasiclassical Trajectory Method*) el cual inicia un número suficientemente grande de trayectorias, partiendo de un estado cuántico definido¹, dejándolo después evolucionar usando las ecuaciones clásicas del movimiento. Así, se obtendrán los observables dinámicos como el promedio sobre todas las trayectorias de su valor para cada una.

Hay tres preguntas que surgen automáticamente: ¿Cuán secundarios son estos efectos cuánticos? (es decir, cómo de buena es la aproximación

¹Las coordenadas iniciales se escogen aleatoriamente dentro de su compatibilidad con dicho estado

clásica a la dinámica nuclear), ¿qué ventajas se consiguen mediante esta aproximación? y ¿en qué condiciones los efectos cuánticos son decisivos?. A continuación se va a responder a estas tres preguntas.

Ventajas de la aproximación clásica

La aproximación clásica cuenta con tres ventajas importantes. La metodología es mucho más simple y los programas más sencillos. Además, en general, el tiempo de cálculo es mucho menor que en el caso de la dinámica cuántica (y es fácilmente paralelizable). Obviamente, este tiempo puede controlarse limitando el número de trayectorias. Otra ventaja es que clásicamente se puede estudiar dinámica reactiva de sistemas con más núcleos, algo que mecanocuánticamente no es posible (de manera exacta sólo existen códigos que permiten calcular mecanocuánticamente *scattering* reactivo con hasta 4 núcleos[58]). Por último, un estudio clásico es mucho más intuitivo y permite obtener conclusiones más fácilmente; además, al no estar sujeto a limitaciones derivadas del principio de incertidumbre, permite calcular propiedades locales que, usadas con cautela, proporcionan una visión más detallada de la colisión.

Efectos cuánticos en la dinámica nuclear

Fundamentalmente hay tres efectos cuánticos que no pueden ser descritos por el método cuasiclásico de trayectorias: el efecto túnel, la existencia de resonancias (de las que se hablará en el apartado 5.3) y la conservación de la energía del punto cero (ZPE). En situaciones donde estos efectos no aparecen o no son importantes, el acuerdo clásico-cuántico es más que notable.

El efecto túnel es importante para energías próximas o menores a la altura de la barrera, influenciando enormemente a los coeficientes de velocidad a bajas temperaturas. En general, en reacciones sin barrera (como las que aquí se tratan) la reacción tiene lugar sin pasar por ninguna ba-

rrera, por lo que este efecto va a ser mucho menor. Podría hablarse de efecto túnel sobre la barrera centrífuga, pero debido a las características de esta barrera (mucho más ancha que alta) éste es mínimo. También podría darse en reacciones con barrera un efecto de anti-túnel, en el que la reactividad predicha clásicamente es mayor que la cuántica porque la primera no necesita sobrepasar la energía del punto cero del estado de transición mientras que la cuántica sí. Además, cuánticamente la función de onda puede reflejarse incluso para energías superiores a la de la barrera[59].

Por otra parte, las resonancias son extraordinariamente abundantes en las reacciones sin barrera lo que no impide que los métodos clásicos se puedan usar en este tipo de reacciones. Casi todos los experimentos que se realicen van a tener una dispersión energética mayor, siendo incapaces de discriminar estas resonancias (de ahí que no se observaran hasta el año 2000 y en un sistema muy particular). Una discusión más amplia se reserva para el capítulo correspondiente a la dinámica del sistema $\text{H}^+ + \text{D}_2$. Por último, la conservación de la ZPE tendrá importancia a bajas energías y existen modificaciones para tratarlo clásicamente (como se verá más adelante).

En cuanto a la calidad de la aproximación, cabe destacar que generalmente el método QCT obtiene resultados mejores que las aproximaciones cuánticas más usadas, como la aproximación **CS**[60, 61] (de estados acoplados) o la aproximación **JS**[62] (desplazamiento del momento angular). Por ejemplo, la aproximación **CS** predecía que para la reacción $\text{H} + \text{D}_2$ ($v=0, j$) a energías bajas, la sección eficaz integral iba a disminuir al aumentar el nivel rotacional [63], al contrario que lo predicho por el método QCT [64] y posteriormente confirmado usando métodos mecanocuánticos exactos[65, 66].

Tras esta breve introducción se va a proceder a describir el método cuasiclásico de trayectorias, herramienta principal en esta tesis para entender

la dinámica de las reacciones de inserción. Este capítulo se divide en tres partes. La primera parte se encargará de describir las condiciones iniciales de la trayectoria, como seleccionar coordenadas y momentos para obtener un resultado de “aquello que se quiere calcular”. La segunda parte describirá la propagación de la trayectoria, la forma en que se integran las ecuaciones del movimiento y finalmente la tercera parte se concentrará en cómo obtener los principales observables dinámicos a partir del cálculo de trayectorias (excepto en lo referente a correlaciones vectoriales y probabilidades de reacción acumuladas a las que se reserva un capítulo). Antes de todo esto resulta conveniente describir las ecuaciones del movimiento de Hamilton para un sistema $A + BC$, las ecuaciones que se resolverán durante la trayectoria. Un desarrollo pormenorizado de la metodología clásica puede consultarse en [53].

4.1. Ecuaciones del movimiento de Hamilton

El primer paso antes de realizar un cálculo de trayectorias, es definir un sistema de coordenadas en el que expresar el Hamiltoniano del sistema. El sistema más general es un sistema cartesiano fijo en el espacio formado por tres coordenadas cartesianas para cada núcleo (y sus momentos conjugados). Una vez se han eliminado las coordenadas cíclicas (es decir se toma el centro de masas como fijo), para una reacción $A + BC$, el número de coordenadas se reduce a 12: tres *coordenadas internas*, tres *coordenadas relativas* y sus momentos conjugados.

Las *coordenadas internas* (q_i) se definen como las coordenadas del vector r de Jacobi, es decir, de la distancia internuclear de la diatómica, o sea:

$$q_i = x_{i+6} - x_{i+3} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.1)$$

donde x_i denotan las coordenadas cartesianas de cada núcleo²

Definiéndose las coordenadas relativas como las coordenadas del vector \mathbf{R} de Jacobi (Q_i), es decir, del vector que va desde el centro de masas de la molécula diatómica BC al átomo A.

$$Q_i = x_i - \frac{1}{m_B + m_C} [m_B x_{i+3} + m_C x_{i+6}] \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.2)$$

Así, el Hamiltoniano de nuestro sistema resulta ser:

$$\mathbf{H}(q, Q, p, P,) = \mathbf{T}(p, P,) + \mathbf{V}[R_1(q, Q), R_2(q, Q), R_3(q, Q)] \quad (4.3)$$

donde el operador energía cinética se define como:

$$\mathbf{T}(p, P, p_s) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2\mu_{BC}} p_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} P_i^2 \right) \quad (4.4)$$

siendo μ_{BC} y $\mu_{A,BC}$ las masas reducidas de la diatómica y del sistema de 3 átomos respectivamente:

$$\begin{aligned} \mu_{BC} &= \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \\ \mu_{A,BC} &\equiv \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Las distancias internucleares en función de este sistema coordenadas vienen dadas por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} R_1 \equiv R_{AB} &= \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} q_i + Q_i \right)^2 \right]^{1/2} \\ R_2 \equiv R_{BC} &= \left[\sum_{i=1}^3 q_i^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (4.6)$$

² x_1, x_2 y x_3 para el primer núcleo, x_4, x_5 y x_6 para el segundo...

$$R_3 \equiv R_{AC} = \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} q_i - Q_i \right)^2 \right]^{1/2}$$

Así el sistema de 12 ecuaciones diferenciales ordinarias a resolver es:

$$\dot{q}_i \equiv \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.7)$$

$$\dot{Q}_i \equiv \frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial P_i} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial P_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.8)$$

$$\dot{p}_i \equiv \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_i} = -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial q_i} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.9)$$

$$\dot{P}_i \equiv \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial Q_i} = -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial Q_i} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.10)$$

Se podría reducir aún más el número de ecuaciones teniendo en cuenta que tanto la energía total del sistema como el momento angular total permanecen constantes durante la reacción, pasando de 12 a 8 ecuaciones. Éstas son suficientemente complicadas como para que no se introduzcan a continuación. Además, la conservación tanto de la energía como del momento angular puede servir como criterio de precisión a la hora de integrar este sistema de ecuaciones numéricamente (que es como se resuelve el sistema) y por ello se prefiere la resolución del sistema de 12 ecuaciones.

4.2. Condiciones iniciales de la trayectoria

Antes de integrar las ecuaciones del movimiento de Hamilton para propagar la trayectoria, es necesario especificar ciertas condiciones iniciales de esta: la energía de colisión, el estado inicial considerado y las condiciones iniciales de las coordenadas y momentos ($\{q_i^0, p_i^0, Q_i^0, P_i^0; i = 1, 2, 3\}$). Estos valores iniciales se pueden expresar en función de un conjunto de

parámetros de colisión que son aquellos parámetros geométricos que caracterizan a una trayectoria y que hacen que las distintas trayectorias sean, efectivamente, diferentes entre sí.

En primer lugar se selecciona una distancia átomo–diátomo inicial (ρ_0), suficientemente grande como para que no haya interacción entre ellos, una energía total y un estado cuántico inicial dado, lo que a su vez definirá una energía de colisión. La mayor parte de las veces, se lanzan (propagan) trayectorias a una energía total y un estado inicial fijos. Cuando se quieren obtener resultados a energía variable, se debe proporcionar al programa unas energías mínima y máxima, y la energía para cada trayectoria se seleccionará aleatoriamente entre ambos límites. Cuando, además, se busca el cálculo de observables para varios estados iniciales diferentes, el estado inicial se selecciona aleatoriamente entre todos los estados energéticamente accesibles a la energía total dada.

En cuanto a los momentos y coordenadas iniciales, estos se van a determinar a partir de 3 ángulos (θ , ϕ y η) definidos de la siguiente manera:

θ , ángulo polar, indica la orientación del eje internuclear BC es decir, el ángulo entre la proyección de \mathbf{q} sobre el plano xy y el eje z . (no confundir con el ángulo de scattering que también se denota como θ). Para cada trayectoria, θ se selecciona aleatoriamente entre 0 y π .

ϕ , ángulo azimutal, indica la orientación del eje internuclear BC, es decir, el ángulo entre la proyección de \mathbf{q} sobre el plano xy y el eje x . Para cada trayectoria, ϕ se selecciona aleatoriamente entre 0 y 2π

η , orientación inicial del momento angular de BC (ángulo entre $\mathbf{q} \times \mathbf{p}$ y un vector de referencia normal al eje internuclear BC). η se selecciona aleatoriamente entre 0 y π para cada trayectoria.

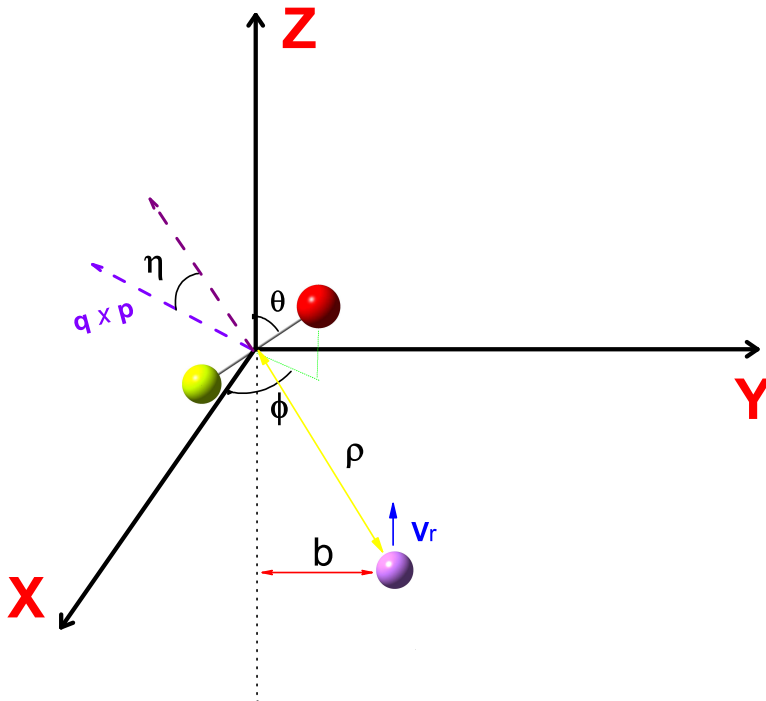


Figura 4.1.: Parámetros de colisión (ver texto)

Además se debe seleccionar una distancia inicial B-C (r), que será uno de los dos puntos de retorno. Así se asegura que no haya componente radial en el momento angular rotacional pero, en cambio, no se consideran todos los casos posibles. Esta limitación se soslaya variando ligeramente la distancia inicial átomo–diátomo de la siguiente manera:

$$\rho = \rho_0 + \frac{1}{2} \xi v_r \tau_{\text{BC}}^{v,j} \quad (4.11)$$

donde v_r es la velocidad relativa, $\tau_{\text{BC}}^{v,j}$ el periodo vibracional de la diatómica para un estado (v, j) y ξ un número aleatorio entre 0 y 1.

Con estos parámetros ya es posible calcular las condiciones iniciales, una vez se conozca o el parámetro de impacto o el momento angular total, definiéndose así dos “esquemas de discretización” diferentes, que se muestran a continuación. Se hace notar que la propagación y final de la trayectoria serán independientes del método de discretización elegido.

4.2.1. Esquema del parámetro de impacto

En este “esquema de discretización” se selecciona un parámetro de impacto (b) aleatoriamente entre 0 y un parámetro de impacto máximo (b_{max}). La selección del parámetro de impacto entre un parámetro de impacto mínimo y el parámetro de impacto máximo se hace proporcionalmente a b^2 , es decir

$$b^{(i)} = \sqrt{\xi (b_{\text{max}}^2 - b_{\text{min}}^2)} + b_{\text{min}} \quad (4.12)$$

donde $b^{(i)}$ es el parámetro de impacto para una trayectoria i y donde b_{min} es el parámetro de impacto mínimo (generalmente 0). La ventaja de lanzar trayectorias proporcionalmente a b^2 es que permite calcular la sección eficaz de manera sencilla, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{N_r}{N_{\text{tot}}} \pi (b_{\text{max}} - b_{\text{min}})^2 \quad (4.13)$$

donde N_r y N_{tot} son el número de trayectorias en las que el proceso a estudiar tiene lugar y el número de trayectorias totales respectivamente. Es importante destacar que la sección eficaz estará bien calculada siempre y cuando el parámetro de impacto máximo con el que se lanzan las trayectorias sea mayor o igual que el parámetro de impacto máximo “real” del proceso a estudiar.

Conocido el parámetro de impacto, ya se pueden calcular las coordenadas iniciales de la trayectoria.

Coordenadas internas:

$$\begin{aligned} q_1^\circ &= r \sin \theta \cos \phi \\ q_2^\circ &= r \sin \theta \sin \phi \\ q_3^\circ &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (4.14)$$

Coordenadas relativas:

$$\begin{aligned} Q_1^\circ &= 0 \\ Q_2^\circ &= b \\ Q_3^\circ &= \sqrt{\rho_0^2 - b^2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Para calcular los momentos es necesario calcular el término centrífugo $\sqrt{\frac{j(j+1)}{r^2}} \hbar$ y así

Momentos internos:

$$\begin{aligned} p_1^\circ &= \sqrt{\frac{j(j+1)}{r^2}} \hbar (\sin \phi \cos \eta + \cos \phi \cos \theta \sin \eta) \\ p_2^\circ &= \sqrt{\frac{j(j+1)}{r^2}} \hbar (\cos \phi \cos \eta - \sin \phi \cos \theta \sin \eta) \\ p_3^\circ &= \sqrt{\frac{j(j+1)}{r^2}} \hbar \sin \theta \sin \eta \end{aligned} \quad (4.16)$$

Momentos relativos:

$$\begin{aligned} P_1^o &= 0 \\ P_2^o &= 0 \\ P_3^o &= \mu_{A-BC} v_r \end{aligned} \tag{4.17}$$

donde v_r es la velocidad relativa.

Una vez seleccionadas las coordenadas iniciales, el paso siguiente sería ver cómo evoluciona la trayectoria, propagando la trayectoria según las ecuaciones del movimiento clásicas. Antes de entrar en esto se va a mostrar cómo calcular las coordenadas iniciales mediante el segundo esquema de cuantización posible.

4.2.2. Esquema del momento angular

Ya en los inicios de la dinámica cuasiclásica, se planteó la posibilidad de que la comparación con resultados cuánticos y experimentales sería más inmediata si se lanzaran trayectorias no en un continuo de parámetros de impacto, sino solo para los parámetros de impacto que se traducen en L enteros. Karplus demostró[67] que ambos esquemas llevaban a resultados semejantes y posteriormente se desarrolló un método[57] para seleccionar las coordenadas iniciales de tal manera que correspondan a J , j y Ω (proyección de j sobre el eje intermolecular) cuánticos; éste es el esquema que se desarrolla a continuación y que resulta óptimo a la hora de comparar con probabilidades de reacción cuánticas para distintos momentos angulares totales.

Supóngase conocido tanto el estado inicial como el momento angular total y la energía (si no, siempre pueden generarse aleatoriamente); el primer paso sería calcular Ω aleatoriamente entre sus límites: $-\min(J, j) \leq \Omega \leq$

$\min(J, j)$ y, con ella, calcular los ángulos correspondientes tanto a J como a j y L con los que se calcularán las coordenadas y momentos iniciales. Los ángulos que se elegirán aleatoriamente serán los siguientes:

- ϕ_J : ángulo azimutal del vector momento angular total
- ϕ_j : ángulo azimutal del vector momento angular rotacional

junto con η definido anteriormente. El ángulo polar de los vectores J y j se obtiene a partir de Ω así:

$$\theta_j = \arccos \frac{\Omega}{\sqrt{j(j+1)}} \quad (4.18)$$

$$\theta_J = \arccos \frac{\Omega}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (4.19)$$

salvo para $j=0$, en cuyo caso θ_j se elegirá aleatoriamente. En el caso más general ($j \neq 0$) se calculan las coordenadas de los vectores momento angular orbital, rotacional y total de la siguiente manera[57]:

$$\begin{aligned} J_x &= \sqrt{J(J+1)}\hbar \sin \theta_J \cos \phi_J \\ J_y &= \sqrt{J(J+1)}\hbar \sin \theta_J \sin \phi_J \\ J_z &= \sqrt{J(J+1)}\hbar \cos \theta_J = \Omega\hbar \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} j_x &= \sqrt{j(j+1)}\hbar \sin \theta_j \cos \phi_j \\ j_y &= \sqrt{j(j+1)}\hbar \sin \theta_j \sin \phi_j \\ j_z &= \sqrt{j(j+1)}\hbar \cos \theta_j J = \Omega\hbar \end{aligned} \quad (4.21)$$

calculándose las coordenadas de ℓ mediante diferencia ($\ell = J - j$). Estas ecuaciones son igualmente válidas para $J = 0$ mostrándose que entonces

j y ℓ tienen que ser antiparalelos. Para $j = 0$ en cambio, las coordenadas de ℓ se calculan así:

$$\begin{aligned}\ell_x &= \sqrt{J(J+1)\hbar} \cos \phi_J \\ \ell_y &= \sqrt{J(J+1)\hbar} \sin \phi_J \\ \ell_z &= 0\end{aligned}\tag{4.22}$$

conocidas las coordenadas de los momentos angulares, ya solo resta calcular las coordenadas y momentos iniciales de la trayectoria de acuerdo con este esquema.

Coordenadas internas:

$$\begin{aligned}q_1^\circ &= r(-\sin \theta_j \sin \eta + \cos \phi_j \cos \theta_j \cos \eta) \\ q_2^\circ &= r(\cos \theta_j \sin \eta + \sin \phi_j \cos \theta_j \cos \eta) \\ q_3^\circ &= -r \cos \eta \sin \theta_j\end{aligned}\tag{4.23}$$

Coordenadas relativas:

$$\begin{aligned}Q_1^\circ &= -\frac{\ell_y}{v_r \mu_{A-BC}} \\ Q_2^\circ &= \frac{\ell_x}{v_r \mu_{A-BC}} \\ Q_3^\circ &= \sqrt{\rho_0^2 - b^2}\end{aligned}\tag{4.24}$$

donde b viene determinado por las proyecciones sobre los ejes x e y del momento angular orbital

$$b = \sqrt{\ell_x^2 + \ell_y^2}\tag{4.25}$$

Por último, los momentos iniciales siguen las mismas expresiones usadas en el otro esquema de discretización, ecuaciones (4.16)–(4.17), teniendo en cuenta que el ángulo polar deber ser (según la notación adoptada aquí) θ_j y no θ . Es importante notar que en este esquema no sólo j , sino también J y su proyección (Ω) se encuentran cuantizados.

4.2.3. Cálculo de los estados ligados

Nada se ha dicho hasta ahora de cómo calcular las propiedades del estado ligado cuántico del que se parte. Propiedades como los puntos de retorno, energía interna y el periodo vibracional, todas ellas necesarias para lanzar la trayectoria.

Conocida la energía interna, el cálculo de los puntos de retorno resulta inmediato; no son sino los valores de la distancia internuclear (r) para los que la energía potencial es igual a la energía interna del sistema. Conocidos los puntos de retorno, el periodo vibracional se calcula según la siguiente ecuación:

$$\tau_{BC}^{v,j} = 2 \left(\frac{\mu_{BC}}{2} \right)^{1/2} \int_{r_-}^{r_+} \left[E_{int} - V_{BC}(r) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC} r^2} \right] dr \quad (4.26)$$

donde E_{int} denota la energía interna del sistema, r_{\pm} los puntos de retorno y $V_{BC}(r)$ el potencial del diátomo B-C definido como:

$$V_{BC}(r) = \lim_{R_{AB}, R_{AC} \rightarrow \infty} V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) \quad (4.27)$$

De esta forma, puede verse cómo la única dificultad estriba en el cálculo de los niveles energéticos de la molécula diatómica, lo que generalmente (para moléculas diatómicas) se hace mediante el método semiclásico de Einstein-Brillouin-Keller (EBK) [68–73]. Usando la regla de Bohr-Sommerfeld (nótese como para una diatómica solo es necesario tener en cuenta una dimensión):

$$\oint p(q) dq = (n + \delta)h \quad (4.28)$$

donde δ es el índice de Maslov, que para vibración tiene un valor de $1/2$. Así, para el movimiento de vibración, la ecuación (4.28) toma la siguiente forma:

$$\frac{1}{\pi} \int_{r_-}^{r_+} [2\mu_{BC} (E_v - V_{BC}(r))]^{1/2} dr = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \quad (4.29)$$

donde E_v es la energía de vibración; pudiéndose resolver dicha integral usando el método de cuadratura de Gauss:

$$\int_a^b (E_v - V_{BC}(r))^{1/2} dr = \frac{(b-a)^2}{2} \sum_{i=1}^N f(r_i) w_i \quad (4.30)$$

donde

$$f(r) = \sqrt{\frac{E_v - V_{BC}(r)}{(b-r)(r-a)}} \quad (4.31)$$

estando los pesos y puntos de integración tabulados [74]. Para el caso de tener, además, niveles rotacionales (como aquí) lo que se hace es interpretar este movimiento cómo el movimiento de vibración de una molécula diatómica en un potencial corregido por el término centrífugo. Así, la ecuación (4.29) se transforma en:

$$\frac{1}{\pi} \int_{r_-}^{r_+} \left[2\mu_{BC} \left(E_{v,j} - V_{BC}(r) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2} \right) \right]^{1/2} dr = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \quad (4.32)$$

Metodológicamente, para obtener esa energía vibrorrotacional hay que resolver la ecuación (4.32) para distintas energías hasta obtener v enteros. Para ello, resulta conveniente partir de una buena estimación inicial, para lo cual se suele:

- Utilizar un potencial aproximado (por ejemplo de tipo Morse) para obtener unas frecuencias aproximadas para empezar a iterar (o partir de unos valores razonables de las constantes vibracionales y rotacionales).
- Con las energías correctas (obtenidas mecanocuánticamente, con otra PES...) ajustar a una serie de coeficientes de Dunham [75–77] que proporcionan la energía con la que empezar la iteración

$$E_{v,j} = \sum_{iv=0}^4 \sum_{ij=0}^3 Y_{iv,ij} \left(v + \frac{1}{2} \right)^{iv} [j(j+1)]^{ij} \quad (4.33)$$

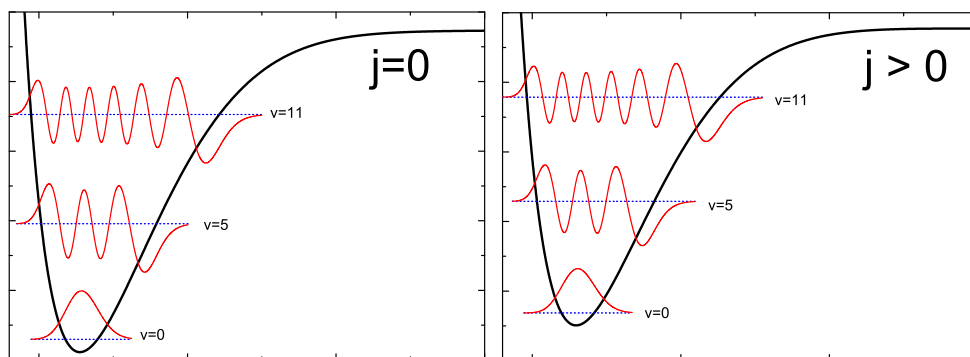


Figura 4.2.: Energías y funciones de onda calculadas para 3 niveles vibracionales y 2 niveles rotacionales. Como la función del nivel rotacional es "alterar" el potencial del sistema, se muestran en dos paneles diferentes en función de j . En negro aparecen las curvas de potencial para el j dado. En azul los niveles energéticos obtenidos y en rojo las funciones de onda correspondientes a dichos niveles. Fuente [80].

El método EBK ha sido el utilizado en nuestro estudio, si bien existen otros métodos como el FGH[78] (*Fourier grid Hamiltonian* o red de Fourier del Hamiltoniano) que permite calcular las energías mecanocuánticamente así como las funciones de onda asociadas. El acuerdo entre los métodos EBK y FGH es, generalmente, excelente. Un ejemplo de las energías y funciones de onda calculadas mediante el método FGH aparece en la figura 4.2. Al utilizarse distintos pseudopotenciales para los distintos j (el término centrífugo sumado al potencial real), en la figura se muestran niveles vibracionales para distintos números cuánticos rotacionales en distintos paneles. Para sistemas poliatómicos, además, se utilizan otros métodos como, por ejemplo, el NMA[79] armónico y anarmónico (análisis en modos normales).

4.3. Propagación de la trayectoria

Una vez se tiene toda la información del estado inicial (cuántico) y de las coordenadas iniciales de la trayectoria, el siguiente paso es propagar la trayectoria hasta que se satisfagan los criterios de parada, es decir, hasta que la trayectoria alcance una de las asíntotas de la PES.

Propagar la trayectoria equivale a decir *resolver las ecuaciones de Hamilton del movimiento (ecs. (4.7)–(4.10)³) hasta que se la trayectoria vuelve a una de las asíntotas de la PES*. El proceso es el siguiente:

- Se calcula el potencial y sus derivadas para el sistema en su posición actual.
- Se integran numéricamente las ecuaciones (4.7)–(4.10) (el paso de integración se establece de tal manera que al final de la trayectoria la energía se conserve⁴).
- Conocido el incremento (derivada) de las coordenadas y momentos se calculan las nuevas coordenadas y momentos con las que sigue el

³Para facilitar la lectura, se repiten aquí dichas ecuaciones:

$$\dot{q}_i \equiv \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$\dot{Q}_i \equiv \frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial P_i} = \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial P_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$\dot{p}_i \equiv \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_i} = -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial q_i} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$\dot{P}_i \equiv \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial Q_i} = -\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial Q_i} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_i} \quad (i = 1, 2, 3)$$

⁴El criterio de “convergencia” varía, pero se suele establecer en diferencias menores al 0.01 %

proceso.

$$x_i^{(i+1)} = x_i^{(i)} + \Delta x \quad (4.34)$$

4.3.1. Integración de las ecuaciones de Hamilton del movimiento

Las ecuaciones de Hamilton del movimiento, ecs. (4.7)–(4.10), tienen la siguiente forma:

$$\frac{dy}{dt} = f[y(t)] \quad (4.35)$$

existiendo una gran cantidad de algoritmos para su integración numérica [81], siendo el proceso que más tiempo consume la evaluación de la energía potencial y sus derivadas (especialmente cuando estas son numéricas y no analíticas) luego el método elegido además de ser robusto, debe evaluar el potencial el menor número de veces posible. Para la propagación de la trayectoria se seleccionaron dos métodos: El método Runge-Kutta-Gill[82] de 4° orden para los primeros pasos de la trayectoria (porque es un método auto-iniciador) que requiere de cuatro evaluaciones del potencial en cada paso y el método de Adams-Moulton[83] de cuarto orden para la propagación (no es auto-iniciador, se requiere conocer información de los pasos previos) que requiere solamente de dos evaluaciones del potencial por paso de integración.

4.4. Obtención de resultados

Una vez se ha propagado la trayectoria hasta las condiciones de parada y se ha etiquetado el canal al cual pertenece, es hora de calcular los observables requeridos. El primer paso será asignar a cada trayectoria un número “cuántico” vibracional y rotacional final para así tener clasificadas

todas las trayectorias. El primer inconveniente que aparece es que, como consecuencia de propagar la trayectoria usando mecánica clásica, el nivel energético final no se encontrará en un estado cuántico definido, es decir, sus “números cuánticos” vibracionales y rotaciones no serán enteros sino reales. El segundo inconveniente viene del hecho de que las coordenadas usadas son las apropiadas para reactivos pero no para los productos. Es por tanto conveniente transformar las coordenadas según el canal obtenido.

Para el canal C + AB:

$$q'_i = -\frac{m_C}{m_B + m_C} - Q_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$Q'_i = \frac{m_A}{m_A + m_B} Q_i - \frac{m_B(m_A + m_B + m_C)}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.36)$$

(y análogamente para los momentos)

Para el canal B + AC:

$$q'_i = -\frac{m_B}{m_B + m_C} - Q_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

$$Q'_i = \frac{m_A}{m_A + m_C} Q_i - \frac{m_C(m_A + m_B + m_C)}{(m_A + m_C)(m_B + m_C)} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.37)$$

(y análogamente para los momentos)

Una vez se tiene el nuevo conjunto de coordenadas, lo siguiente es obtener las expresiones para varias magnitudes de la trayectoria. De esta manera y siendo r la distancia internuclear de la diatómica producto, μ_{diat} la masa reducida de la diatómica, μ_{triat} la masa reducida del sistema átomo–diátomo y $V(r)$ el potencial de la diatómica producto se obtienen las siguientes expresiones⁵:

⁵La onda sobre el símbolo de cierta magnitud significa que dicha magnitud debería estar cuantizada, pero que, debido a que durante la trayectoria se ha trabajado en el marco de la mecánica clásica, en lugar de ello se obtiene una distribución continua.

Energía total: (conservada)

$$H' = \frac{1}{2\mu_{\text{triat}}} \sum_{i=1}^3 P_i'^2 + \frac{1}{2\mu_{\text{diat}}} \sum_{i=1}^3 p_i'^2 + V(Q, q) \quad (4.38)$$

Energía interna

$$\tilde{\epsilon}_{\text{int}} = \frac{1}{2\mu_{\text{diat}}} \sum_{i=1}^3 p_i'^2 + V(r) \quad (4.39)$$

donde debe tenerse en cuenta la posible diferencia entre las exotermicidades de los diferentes canales.

Momento angular total (conservado)

$$\tilde{\mathbf{J}}_{\text{tot}} = \underbrace{\mathbf{q}' \times \mathbf{p}'}_{\text{momento angular interno}} + \underbrace{\mathbf{Q}' \times \mathbf{P}'}_{\text{momento angular relativo}} \quad (4.40)$$

siendo el primer término el correspondiente al momento angular de la diatómica.

Niveles de Energía vibrorrotacionales:

La asignación de niveles a energía vibrorrotacionales se hace usando las series de Dunham[75–77] que, como se indicó anteriormente, desarrollan la energía en una serie de términos que dependen del número cuántico vibracional y rotacional (y mixtos). Para ello, solo hay que resolver la ecuación 4.33, conocido el valor de \tilde{j} :

$$\tilde{j}(\tilde{j} + 1) = \frac{\mathbf{q}' \times \mathbf{p}'}{\hbar^2} \quad (4.41)$$

Velocidad relativa

$$\mathbf{v}'_{\text{rel}} = \frac{1}{\mu} \mathbf{P}'$$

Ángulo de scattering:

$$\theta = \cos^{-1} \frac{\mathbf{v}_{\text{rel}} \mathbf{v}'_{\text{rel}}}{|\mathbf{v}_{\text{rel}}| |\mathbf{v}'_{\text{rel}}|} \quad (4.42)$$

donde v_{rel} se ha definido como:

$$v_{rel} = w_A - w_{BC} \quad (4.43)$$

$$v'_{rel} = \{w_{AB} - w_C \quad (4.44)$$

(definida v'_{rel} suponiendo un canal de productos AB + C).

4.4.1. Clasificación histogramática y gaussiana

Calculados los parámetros de cada trayectoria, es hora de obtener las magnitudes promediadas sobre todas las trayectorias; estos serán nuestros observables dinámicos. La mayor limitación del método QCT para este tipo de sistemas viene de la asignación de números cuánticos vibrorrotacionales reales a la molécula producto. Esta limitación es especialmente problemática para energías totales (desde la asíntota de productos) por debajo o próximas al punto cero de energía (ZPE); en estos casos, gran parte del flujo va a $v' < 0$, lo que no es aceptable. Hay dos formas tener en cuenta este hecho:

En el método tradicional tradicional, la clasificación histogramática (*Histogramatic Binning (HB)*) o “peso democrático”, se da el mismo peso a todas las trayectorias, se las valora igual (independientemente de su número cuántico vibracional), su peso (w_i) es siempre uno.

$$HB \longrightarrow w_i = 1.0 \quad (4.45)$$

Alternativamente, en la clasificación gaussiana (*Gaussian Binning (GB)*) [42, 84–87] o “peso aristocrático”, se asigna un peso en función del número cuántico vibracional de la molécula, mayor cuanto más próximo esté \tilde{v} a un número entero (véase la figura 4.3). Exactamente su peso, en el punto \tilde{v} , vendrá dado por el valor que toma una función gaussiana normalizada centrada en el número cuántico entero v . El único parámetro que hay que

ajustar es la anchura de la gaussiana (c), generalmente 0.1 (aunque los resultados suelen ser insensibles a variaciones sensatas de este parámetro).

$$GB \rightarrow w_i = \sum_v \frac{1}{\pi c'} \exp - \left(\frac{\tilde{v} - v}{c'} \right)^2 \quad (4.46)$$

$$c' = \frac{c}{2\sqrt{\log 2}} \quad (4.47)$$

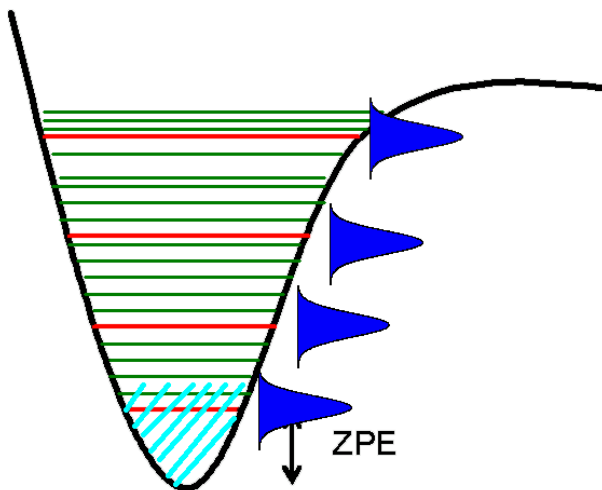


Figura 4.3.: Efecto del *Gaussian Binning* en el peso de las trayectorias. Se muestra en la figura una curva de energía potencial con sus niveles vibrorrotacionales (vibracionales en rojo). En azul aparece representado el peso de cada trayectoria en función de su \tilde{v} . En azul claro se sombrea una energía total próxima al ZPE. Como puede verse, gran parte del área sombreada corresponde a trayectorias de peso cero o próximo a cero; estas serán prácticamente ignoradas por el procedimiento GB.

Para energías muy por encima del ZPE, la utilización de uno u otro método suele llevar a resultados equivalentes.

4.4.2. Desarrollo en polinomios de Legendre

A la hora de obtener los resultados, se aprecia como la mayoría de los observables dinámicos dependen de variables continuas. La sección eficaz diferencial (DCS) depende del ángulo de scattering, la función opacidad ($P(J)$) depende de J (que clásicamente es continuo), la función de excitación depende de la energía etc. Esto plantea un problema, ya que es imposible tener suficientes trayectorias como para tener una estadística aceptable en un infinitésimo de variable. Para obtener estos observables, se suelen hacer histogramas; de esta forma, se elige una anchura de caja y se calcula el valor de ese observable en esa caja (generalmente en el centro de esta). El uso de histogramas no es muy conveniente en algunas ocasiones (especialmente si se quiere comparar con resultados experimentales) y, por ello, en este trabajo se ha usado un método más elegante y eficiente, una expansión en polinomios ortogonales [53, 88], en particular, polinomios de Legendre[53, 88, 89].

El método que permite expandir una función de variable continua en una serie de polinomios de Legendre es el siguiente[53, 88, 89]:

Considérese una variable genérica r calculada para cada trayectoria y cuyo valor está limitado por los valores máximos y mínimos, r_{\max} y r_{\min} y una función densidad de probabilidad $\rho(x)$ que quiere determinarse..

Para una variable x continua, $\rho(x)$ puede representarse mediante el uso de las funciones delta de la siguiente manera:

$$\rho(x) \sim \frac{1}{S_r} \sum_{i=1}^{N_r} w_i \delta(x - x^{(i)}) \quad (4.48)$$

donde S_r es la suma de los pesos de todas las trayectorias reactivas.

$$S_r = \sum_{i=1}^{N_r} w_i \quad (4.49)$$

El primer paso, consiste en realizar el siguiente cambio de variable:

$$x = \frac{2r - r_{\max} - r_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}} \quad (4.50)$$

de forma que la nueva variable x esté comprendida entre -1 y 1.

Supóngase que la función $\rho(x)$ se desarrolla en una serie de polinomios de Legendre de la siguiente manera:

$$\rho(x) = \sum_{n=0}^M a_n P_n(x) = \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^M a_n P_n(x) \quad (4.51)$$

donde a_n es el coeficiente para el polinomio de Legendre $P_n(x)$ y M el número de polinomios que se usan en el ajuste⁶.

El problema pasa ahora por calcular los coeficientes de los polinomios de Legendre, para ello se multiplicarán los dos términos de la ecuación (4.51) por $P_m(x)$ y se integrará en todo el rango de x (entre -1 y 1 por definición) obteniéndose la siguiente expresión:

$$\int_{-1}^{+1} \rho(x) P_m(x) dx = \sum_{n=0}^M a_n \int_{-1}^{+1} P_m(x) P_n(x) dx \quad (4.52)$$

El primer término de la ecuación (4.52) es (usando la ecuación (4.48)):

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} \rho(x) P_m(x) dx &= \frac{1}{S_r} \sum_{i=1}^{N_r} w_i \int_{-1}^{+1} \delta(x - x^{(i)}) P_m(x) dx \quad (4.53) \\ &= \frac{1}{S_r} \sum_{i=1}^{N_r} w_i P_m(x^{(i)}) \end{aligned}$$

⁶con $a_0 = \frac{1}{2}$ para preservar la normalización; $P_0(x) = 1$

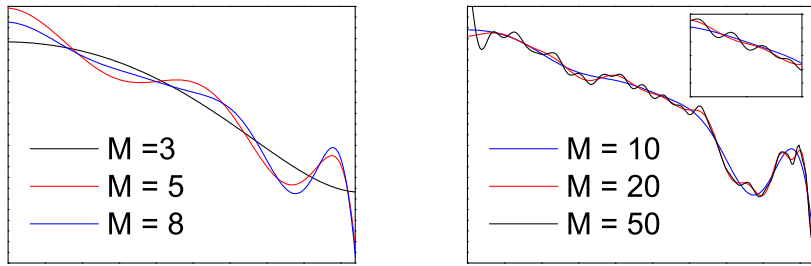


Figura 4.4.: Variación de la función con el número de polinomios de Legendre

El segundo término de la ecuación (4.52) se obtiene a partir de las relaciones de ortogonalidad de los polinomios de Legendre:

$$\int_{-1}^{+1} P_n(x)P_m(x)dx = \frac{2}{2n+1}\delta_{mn} \quad (4.54)$$

obteniéndose la siguiente expresión para los coeficientes de los polinomios de Legendre:

$$a_m = \left(\frac{2m+1}{2}\right) \frac{1}{S_r} \sum_{i=1}^{N_r} w_i P_m(x^{(i)}) \quad (4.55)$$

El valor de M para el que truncar el desarrollo de la ecuación (4.51) se determina usando el test Smirnov-Kolmogorov[53], pero teniendo en cuenta además, que la curva debe tener un significado físico (demasiados polinomios pueden dar lugar a oscilaciones que no son realistas). En la figura 4.4 se muestra como varía el ajuste al variar el número de polinomios de Legendre.

También pueden utilizarse expansiones en polinomios de Legendre para variables que dependan de dos variables continuas. El procedimiento[47,

90] es similar, sólo que en este caso la ecuación (4.51) se convierte en

$$\rho(x, y) = \sum_{m=0}^M \sum_{n=0}^N a_{mn} P_n(x) P_m(y) \quad (4.56)$$

donde se ve que se necesitan dos variables reducidas (x e y) definidas según la ecuación (4.50). Utilizando las mismas propiedades de ortogonalidad se llega a la siguiente expresión para los coeficientes a_{mn} :

$$a_{mn} = \frac{(2m+1)(2n+1)}{4} \frac{1}{S_r} \sum_{i=1}^{N_r} w_i P_m(y^{(i)}) P_n(x^{(i)}) \quad (4.57)$$

4.4.3. Obtención observables dinámicos

Usando esta metodología, se calculan los siguientes observables dinámicos así:

Sección Eficaz estado a estado

La variable en este caso es discreta (el nivel energético v, j). Para obtener estos resultados, sólo hay que redondear los \tilde{v} y \tilde{j} a su entero más próximo y calcular la sección eficaz para cada paso según la siguiente fórmula:

$$\sigma_{v,j} = \pi b_{\max}^2 \frac{\sum_i w_i(v, j)}{N_{tot}} \quad (4.58)$$

donde, de acuerdo con el procedimiento HB, w_i será 0 cuando el entero más próximo de \tilde{v} y \tilde{j} no coincida con v y j y 1 cuando si lo haga. Si se usa la clasificación gaussiana (GB), el peso será 0 si el entero más próximo de \tilde{j} no coincide con j y cuando lo haga, su peso se obtendrá de acuerdo a la ecuación 4.46.

Función de Opacidad

Para ajustar la función de opacidad, la variable x será[56]

$$x = \frac{2L(L+1)}{L_{\max}(L_{\max}+1)} - 1 = \frac{2b^2}{b_{\max}^2} - 1 \quad (4.59)$$

calculándose la probabilidad de reacción mediante :

$$P(L) = \frac{4 \mu_{A-BC} E_{\text{coll}} \sigma}{\pi L_{\max} (L_{\max} + 1)} \rho(x) \quad (4.60)$$

$$P(b) = \frac{2\sigma}{\pi b_{\max}^2} \rho(x) \quad (4.61)$$

donde, además, debería añadirse el peso del GB, si éste se utilizara.

Probabilidad de reacción en función de la energía $P^J(E)$

La probabilidad de reacción en función de la energía es una probabilidad para un valor discreto de J . Aquí la variable continua es la energía, definiéndose la variable x de la siguiente manera:

$$x = \frac{2E - E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \quad (4.62)$$

calculándose la probabilidad de reacción así[56, 57]:

$$P(E; J) = \frac{2}{E_{\max} - E_{\min}} Q \rho(x) \quad (4.63)$$

donde Q es la integral :

$$Q = \langle P(E; J) \rangle (E_{\max} - E_{\min}) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} P(E; J) dE \approx (E_{\max} - E_{\min}) \frac{\sum_{i=1}^{N_r} w_i}{N_{\text{tot}}} \quad (4.64)$$

delimitando E_{\max} y E_{\min} el intervalo en el cual se lanzaron las trayectorias (el mismo en el que se calcula la función), N_r el número de trayectorias que se catalogan dentro del proceso a estudiar y donde los pesos w_i provienen de la clasificación utilizada (HB o GB).

Función de Excitación; $\sigma(E)$

La función de excitación se define como la sección eficaz reactiva en función de la energía de colisión. Así, la variable sigue siendo la energía, que se transforma según la ecuación (4.62). Para el cálculo de una función de excitación, generalmente se lanzan trayectorias en un continuo de energía en un esquema de cuantización del parámetro de impacto, variando el parámetro de impacto máximo en función de la energía según una función del tipo

$$b_{\max}(E_{\text{coll}}) = b_0 + D_{\max} e^{-\frac{E_{\text{coll}}}{A}} \quad (4.65)$$

donde b_0 , D_{\max} y A son parámetros del ajuste del parámetro de impacto máximo calculado para varias energías discretas.

La función de excitación se calcula de la siguiente manera [64]:

$$\sigma(E) = \frac{2Q}{E_2 - E_1} \rho(x) \quad (4.66)$$

siendo Q la estimación mediante el método de Monte Carlo de la integral

$$\begin{aligned} Q &= \langle \sigma(E) \rangle (E_{\max} - E_{\min}) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \sigma(E) dE \approx \\ &\approx \pi (b_0 + D_{\max})^2 (E_{\max} - E_{\min}) \frac{\sum_{i=1}^{N_r} w_i}{N_{\text{tot}}} \end{aligned} \quad (4.67)$$

donde los pesos w_i vienen dados por la expresión:

$$w_i = \frac{b_{\max}^2(E_{\text{coll}})}{(D_{\max} + b_0)^2} w_i^{(HB/GB)} \quad (4.68)$$

representando como $w_i^{(HB/GB)}$ el peso asignado según el procedimiento HB o GB utilizado.

Sección eficaz Diferencial

La variable continua entre -1 y 1 es sencillamente el coseno del ángulo de scattering ($x = \cos \theta$). Así, la sección eficaz diferencial se calcula de la siguiente manera [56]:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{\sigma}{2\pi} \rho(x) \quad (4.69)$$

donde el peso debido al método de clasificación (GB o HB) se introduce de la misma manera que para la función de opacidad.

Tiempo de reacción; $P(t)$

Para el tiempo de reacción (definido de la forma que sea) la variable reducida se obtiene de la siguiente manera:

$$x = \frac{2t - t_{\max} - t_{\min}}{t_{\max} - t_{\min}} \quad (4.70)$$

donde el tiempo máximo y mínimo corresponden al tiempo de la trayectoria de mayor (menor) duración.

Así, el tiempo de reacción se calcula de la siguiente manera:

$$P(t) = \frac{2 \sum_i^{N_r} w_i}{N_r} \rho(x) \quad (4.71)$$

donde el único peso es el correspondiente al método HB o GB.

Sección eficaz diferencial en función de la energía (DCS(E))

Esta variable depende de 2 variables continuas y, por tanto, su expansión será bidimensional, siendo las variables reducidas:

$$x = \cos \theta \quad (4.72)$$

$$y = \frac{2E - E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \quad (4.73)$$

obteniéndose la siguiente expresión para la DCS(E)[47, 90]:

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(E_{\text{coll}}) = \frac{Q}{\pi(E_{\max} - E_{\min})} \rho(x, y) \quad (4.74)$$

donde Q viene dado por la ecuación (4.67).

Sección eficaz diferencial en función del tiempo de reacción (DCS(t))

Por último, la $DCS(t)$ se calcula a partir de las siguientes variables reducidas:

$$x = \cos \theta \quad (4.75)$$

$$y = \frac{2t - t_{\max} - t_{\min}}{t_{\max} - t_{\min}} \quad (4.76)$$

obteniéndose la siguiente expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(t) = \frac{\sum_i^{N_r} w_i}{N_r \pi} \rho(x, y) \quad (4.77)$$

CAPÍTULO 5

Dinámica mecanocuántica

“No importa lo rápido que viaje la luz,
siempre se encuentra con que la oscuridad
ha llegado antes y la está esperando”.

(Terry Prachet)

Para describir la dinámica de los sistemas estudiados no sólo se usaron métodos clásicos, sino que también fueron utilizados métodos mecanocuánticos exactos en su formulación independiente del tiempo (TI-QM)¹. Los cálculos se realizaron usando el programa “ABC” desarrollado por Manolopoulos *et al.*[93]. En este capítulo se van a describir brevemente los fundamentos de dicho método y la forma de tratar los resultados para obtener los observables dinámicos. El propósito de este capítulo no es ahondar en teoría formal de scattering ni en la forma exacta en la que el programa trabaja, sino en dar alguna idea que permita introducir algún concepto útil. Al lector que quiera profundizar en este estudio se le

¹También aparecerán resultados TD-QM (mecanocuánticos en su formalismo dependiente del tiempo) obtenidos por Hankel usando el código DRW[91, 92].

recomienda la lectura de [94, 95].

5.1. Obtención de la matriz de scattering

La mayor dificultad a la hora de llevar a cabo cálculos QM dinámicos para una reacción química $A + BC$ estriba en cómo tratar simultáneamente las coordenadas de los reactivos y de los productos de la reacción. Y es que las coordenadas adecuadas para tratar los reactivos no son adecuadas para tratar los productos y viceversa². Por tanto, debe usarse un sistema de coordenadas que permita la caracterización simultánea tanto de reactivos como de productos³.

El programa ABC obtiene la información dinámica usando un desarrollo de la función de onda del sistema en las coordenadas hiperesféricas de Delves [98–100], simultáneamente para los tres canales en un sistema fijo en el cuerpo.

Para un canal dado, las coordenadas hiperesféricas de Delves se obtienen de la siguiente forma:

$$\rho = \sqrt{R_\tau^2 + r_\tau^2} \quad (5.1)$$

$$\theta_{D_\tau} = \tan^{-1} \left(\frac{r_\tau}{R_\tau} \right) \quad (5.2)$$

$$\Theta_\tau = \gamma_\tau \quad (5.3)$$

donde por R , r y γ se denotan las coordenadas de Jacobi para un canal

²Este problema no aparece en el estudio de colisiones inelásticas, al no cambiar el canal químico, lo que facilita enormemente el cálculo que se convierte en casi rutinario usando programas como HIBRIDON[96, 97] etc...

³Otra alternativa usada en algunos códigos TD-QM es utilizar coordenadas de reactivos o de productos durante toda la trayectoria y sólo al final proyectar sobre los diferentes canales.

τ . Aquí, ρ es el hiperradio y, para una misma situación, es independiente del canal químico considerado al contrario que θ_{D_τ} y Θ_τ .

El Hamiltoniano, se expresa en coordenadas de Jacobi y en un sistema fijo en el cuerpo como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R_\tau} \frac{\partial^2}{\partial R_\tau^2} R_\tau + \frac{1}{r_\tau} \frac{\partial^2}{\partial r_\tau^2} r_\tau \right) \\ & + \frac{j_\tau^2}{2\mu r_\tau^2} + \frac{L_\tau^2}{2\mu R_\tau^2} + V(r_\tau, R_\tau, \gamma_\tau) \end{aligned} \quad (5.4)$$

donde \mathbf{j} y \mathbf{L} son el momento angular rotacional y orbital respectivamente y su suma, \mathbf{J} es una constante del movimiento. Además, \hat{J}^2 conmuta con \hat{J}_z (su proyección sobre un eje dado) y con el Hamiltoniano. En la ecuación (5.4), μ no denota la masa reducida del diátomo ni del triátomo sino

$$\mu = \sqrt{\mu_{A-BC} \mu_{BC}} = \sqrt{\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C}} \quad (5.5)$$

independiente del canal químico. En coordenadas hiperesféricas de Delves, el Hamiltoniano toma la siguiente forma [98, 101]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 + \frac{\Delta^2}{2\mu\rho^2} + V(\rho, \theta_{D_\tau}, \Theta_\tau) \quad (5.6)$$

donde Δ es el operador momento gran angular de Smith [102, 103]:

$$\Delta^2 = -\frac{1}{\sin^2(2\theta_{D_\tau})} \frac{\partial}{\partial \theta_{D_\tau}} \sin^2(2\theta_{D_\tau}) \frac{\partial}{\partial \theta_{D_\tau}} + \frac{j_\tau^2}{\sin^2 \theta_{D_\tau}} + \frac{L_\tau^2}{\cos^2 \theta_{D_\tau}} \quad (5.7)$$

Así, para cada canal químico se obtiene una ecuación de Schrödinger

$$\left(\hat{H} - E \right) \psi^\tau(r_\tau, R_\tau) = 0 \quad (5.8)$$

donde se ha supuesto, en la dependencia de ψ , que el Hamiltoniano se expresa en coordenadas de Jacobi. Resulta práctica habitual desarrollar

la función de onda en una base de ondas parciales etiquetadas como \mathbf{J} y \mathbf{M} (proyección de J sobre el eje fijo en el espacio) de la siguiente forma:

$$\psi^\tau(r_\tau, R_\tau) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M=-J}^J C_{JM} \psi_{JM}^\tau(r_\tau, R_\tau) \quad (5.9)$$

Este análisis en ondas parciales permite separar el problema según los distintos \mathbf{J} , lo que constituye una gran ventaja computacional.

En un sistema fijo en el cuerpo, además, se puede desarrollar $\psi_{JM}^\tau(r_\tau, R_\tau)$ en función de los elementos de la matriz de rotación [104, 105]:

$$\psi_{JM}^\tau(r_\tau, R_\tau) = \sum_{\Omega=-J}^J D_{M\Omega}^J(R) \psi_{J\Omega}^\tau(r_\tau, R_\tau, \gamma_\tau) \quad (5.10)$$

donde R , argumento de la matriz de rotación, representa la rotación del esquema fijo en el espacio al esquema fijo en el cuerpo y Ω es la helicidad, la proyección de \mathbf{J} sobre el eje internuclear. La sustitución de la ecuación (5.10) en la ecuación de Schrödinger, lleva a la siguiente expresión[60, 95]⁴:

$$\hat{H}_{\Omega_\tau, \Omega_\tau} \psi_{\Omega_\tau} + \hat{H}_{\Omega_\tau, \Omega_\tau+1} \psi_{\Omega_\tau+1} + \hat{H}_{\Omega_\tau, \Omega_\tau-1} \psi_{\Omega_\tau-1} = E \psi_{\Omega_\tau} \quad (5.11)$$

donde se han omitido por claridad los subíndices referentes a J y a τ . Como puede verse, los términos en Ω están acoplados. Los elementos del Hamiltoniano (en coordenadas de Jacobi, por simplificar) utilizados en la ecuación (5.11) son los siguientes:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\Omega, \Omega} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \right) + \frac{j^2}{2\mu r^2} \\ &+ \frac{1}{2\mu R^2} [J(J+1)\hbar^2 - 2\Omega\hbar j_z + j^2] + V(r, R, \gamma) \end{aligned} \quad (5.12)$$

⁴La aproximación CS[60, 61] consiste en despreciar los términos no diagonales en Ω en esta fórmula

y

$$\hat{H}_{\Omega, \Omega \pm 1} = -\frac{\hbar}{2\mu R^2} \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)} j^\mp \quad (5.13)$$

donde j^\mp denota los operadores descendente y ascendente del momento angular. Como puede apreciarse, el operador energía cinética no es diagonal en Ω , al contrario que el operador energía potencial, el cual será responsable del acoplamiento entre diferentes estados vibrorrotacionales. Como consecuencia de este acoplamiento, habrá que introducir en el desarrollo de la función de onda (base), funciones de onda referentes a estados energéticamente no accesibles. Con todo, sigue sin haber acoplamiento entre distintos J (por ello, se mantiene implícito la dependencia con este). Los términos del potencial se desarrollan en series de polinomios de Legendre de la siguiente manera[95]:

$$V(r, R, \gamma) = \sum_{k=0}^{\infty} V_k(r, R) P_k(\cos \gamma) \quad (5.14)$$

lo que lleva a obtener en el desarrollo[95] términos del tipo (diagonales en Ω)

$$\langle j\Omega | V(r, R, \gamma) | j'\Omega \rangle = \sum_{k=0}^{j+j'} \sqrt{\frac{2j+1}{2j'+1}} V_k(r, R) \langle j\Omega, k0 | j'\Omega \rangle \langle j0, k0 | j'0 \rangle \quad (5.15)$$

donde $\langle \dots, \dots | \dots \rangle$ es un coeficiente de Clebsch-Gordan[104, 105] (más información en el capítulo 8). Como el segundo coeficiente es cero siempre y cuando $j + j' + k$ sea impar, y como para moléculas diatómicas homonucleares los términos con k impar se anulan, o los estados con j pares e impares no se acoplan entre si en estas moléculas

Definido el problema, el siguiente paso es propagar la ecuación de Schrödinger para cada uno de los canales, desde un hiperradio máximo hasta un hiperradio mínimo (parámetros susceptibles de convergencia) en el

que se acoplan las ecuaciones de Schrödinger para los distintos canales⁵. El propagador utilizado por el programa ABC es el *Log-Derivativ* de Manolopoulos[106]. Para obtener una representación eficiente del movimiento pseudovibracional, habrá que cambiar la base y los sistemas de coordenadas frecuentemente durante la propagación[95, 107]. Además, así se podrá reducir el número de estados vibrorrotacionales energéticamente cerrados que hay que incluir en la base. El cálculo puede simplificarse desarrollándose en una forma “dependiente de la paridad del triátomo” que permite la división en dos conjuntos no acoplados (donde, además, si se quiere información para $j = 0$, sólo será necesario el cálculo para una paridad).

Como resultado de esta propagación se va a obtener la *matriz de scattering*, cuyos elementos contienen toda la información dinámica del sistema. Esquemáticamente, se puede decir que el cuadrado del elemento $S_{f \leftarrow i}$ proporciona la probabilidad de un tránsito entre dos estados i y f . Para más información, consúltese [108].

Estos elementos (en una representación fija en el espacio) se denotan de la siguiente manera: $S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^{J,I}$ donde J es el momento angular total, I la paridad de la triatómica (+1 o -1) y los subíndices denotan los diferentes números cuánticos tanto de reactivos como de productos (los índices correspondientes al canal se han eliminado para simplificar), donde por v se denota número cuántico vibracional, por j el número cuántico rotacional y donde los límites de Ω (helicidad) en esta representación son: $0 \leq \Omega \leq \min(J, j)$. Resulta mucho más cómodo trabajar con los elementos de la matriz de *scattering* “desimetrizados”, es decir sin paridad. Al

⁵intermediando una rotación relacionada con β [95]:

$$\cos \beta_{A+BC \rightarrow B+AC} = \sqrt{\frac{m_A m_B}{m_{BC} m_{AC}}} \quad (5.16)$$

tratar con éstos, $-\min(J, j) \leq \Omega \leq \min(J, j)$. Los elementos de la matriz de *scattering* desimetrizada pueden obtenerse fácilmente a partir de las siguientes expresiones[93]:

$$\begin{aligned} S_{n'\Omega' \leftarrow n\Omega}^J &= S_{n'-\Omega' \leftarrow n-\Omega}^J = \\ &= \frac{\sqrt{(1 + \delta_{\Omega 0})(1 + \delta_{\Omega' 0})}}{2} \left[S_{n'\Omega' \leftarrow n\Omega}^{J,+1} + S_{n'\Omega' \leftarrow n\Omega}^{J,-1} \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} S_{n'-\Omega' \leftarrow n\Omega}^J &= S_{n'\Omega' \leftarrow n-\Omega}^J = \\ &= (-1)^J \frac{\sqrt{(1 + \delta_{\Omega 0})(1 + \delta_{\Omega' 0})}}{2} \left[S_{n'\Omega' \leftarrow n\Omega}^{J,+1} - S_{n'\Omega' \leftarrow n\Omega}^{J,-1} \right] \end{aligned} \quad (5.18)$$

donde n denota el estado vibrorrotacional y donde se muestran de manera explícita las simetrías de los elementos de la matriz de scattering. Nótese además, que para $J=0$ sólo aparece la paridad $+1$ y que $\Omega=0$ solo aparece para la paridad $I = (-1)^J$. Para sistemas $A + B_2$, el programa tiene en cuenta la conservación de la paridad de la diatómica y, por tanto, calcula separadamente los niveles con valores de j par e impar (para el diátomo reactivo).

Cabe destacar que el programa ABC es incapaz de dar cuenta de dinámica no-adiabática, pero que para las situaciones en las que la dinámica del sistema pueda describirse usando una única superficie de energía potencial, los resultados obtenidos son “exactos” sin ninguna aproximación adicional⁶: las condiciones de contorno son tratadas de manera exacta (no utiliza potenciales de absorción[109] ad-hoc) y realiza dinámica *Coupled-Channel* (de canales acoplados, es decir, permite el tránsito entre los diferentes valores de Ω en la ecuación (5.11)).

Una vez descrito (muy brevemente) el formalismo, se va a estudiar cómo obtener las variables dinámicas, empezando por detallar los parámetros que se deben converger para el cálculo.

⁶Siempre y cuando las coordenadas hiperesféricas de Delves sean capaces de describir correctamente el sistema con el que se está trabajando.

5.1.1. Parámetros de convergencia en el programa

En este apartado se van a mostrar los parámetros a converger usando el programa ABC. Respecto al tamaño de la base, el programa introduce tres parámetros:

Energía de corte (cut off energy o E_{cut}). Este es el parámetro más importante a controlar. El programa introduce como base, en principio, todos los estados vibrorrotacionales para todos los canales hasta una energía máxima (desde la asíntota de reactivos) marcada por este parámetro. Es importante recalcar que el programa no usa funciones del continuo, de forma que si el valor de la energía de corte es mayor que la energía de disociación de la diatómica, los resultados obtenidos no serán correctos (y posiblemente, sean absurdos).

Número cuántico rotacional máximo (j_{max}) En algunas circunstancias, la energía de corte no es el único parámetro con el que se acota el número de funciones de base. Mediante este parámetro, el programa introduce otra limitación adicional: los estados con energía menor a la energía de corte pero con j superior a j_{max} tampoco serán incluidos en la base.

Helicidad máxima (Ω_{max}) Como ya se indicó anteriormente, el programa es (dentro de la aproximación adiabática) exacto, permitiendo tránsitos entre diferentes valores de la helicidad (ecuación (5.11)). En la práctica, esto encarece mucho el cálculo al aumentar el número de ecuaciones acopladas (incluso para valores moderados de la helicidad). Además, se da el caso, de que para la mayoría de las reacciones directas solamente es necesaria la introducción de un número muy limitado de helicidades para converger el cálculo⁷. Para dar cuenta

⁷Esto no ocurre, por ejemplo, para la reacción $\text{N} + \text{N}_2$ [110].

de este efecto, el programa introduce este parámetro, Ω_{\max} , que denota el valor máximo de la helicidad que se tendrá en cuenta en el cálculo. Hay que destacar que, al aumentar la energía, aumentan los posibles caminos de reacción y por tanto el número de helicidades que deben introducirse aumenta también.

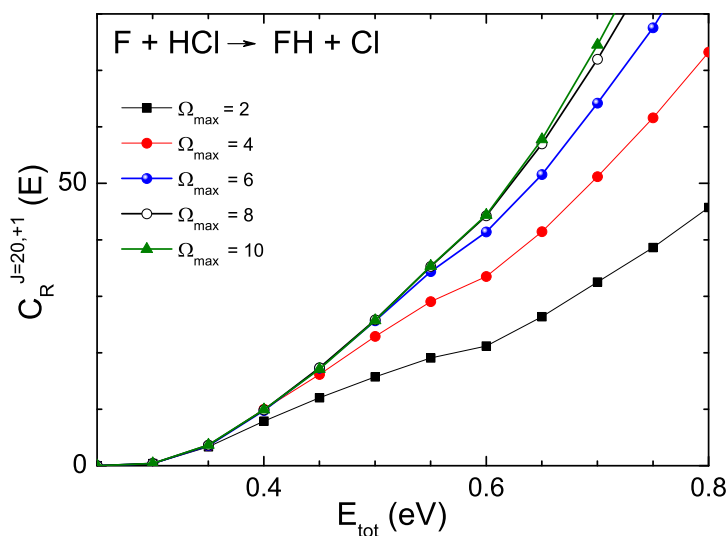


Figura 5.1.: Variación de la convergencia con el valor máximo de la helicidad en función de la energía para la reacción $F + \text{HCl}$ en la PES de Deskevitch *et al.* [111]. Como puede apreciarse, los resultados (propiedades de reacción acumuladas para una paridad y $J=20$) para distintos valores de Ω_{\max} van convergiendo según disminuye la energía total.

Otros tres parámetros son necesarios para definir las condiciones en las cuales se integrarán las ecuaciones acopladas.

El hiperradio máximo (ρ_{\max}), que delimita el valor máximo del hiperradio para el que se resuelven las ecuaciones acopladas. El hiperradio mínimo (ρ_{\min}), en cambio, no tiene que especificarse en el cálculo. El programa lo calcula directamente valiéndose de la información proporcionada en la PES.

Finalmente, debe introducirse también el número de hiperradios (entre ρ_{\min} y ρ_{\max}) para los que se resuelven las ecuaciones acopladas. A este factor se le denomina *mtr*.

5.2. Obtención de observables dinámicos a partir de la matriz de scattering

En el apartado anterior se ha indicado como obtener los elementos de la matriz de scattering desimetrizada. Brevemente, en esta sección, se va a mostrar como obtener a partir de estos la función de opacidad y la sección eficaz diferencial (DCS).

La probabilidad de reacción para un estado inicial (v, j, Ω) se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$P_{v'j'\leftarrow vj\Omega}^J(E) = \sum_{\Omega'=-\min J,j'}^{\min J,j'} |S_{v'j'\Omega'\leftarrow vj\Omega}^J|^2 \quad (5.19)$$

mientras que la función opacidad se calcula como

$$P_{v'j'\leftarrow vj}^J(E) = \frac{1}{2 \min(J, j) + 1} \sum_{\Omega=-\min J,j}^{\min J,j} \sum_{\Omega'=-\min J,j'}^{\min J,j'} |S_{v'j'\Omega'\leftarrow vj\Omega}^J|^2 \quad (5.20)$$

donde, como puede verse, sólo se requiere del conocimiento de los cuadrados de los elementos de la matriz de *scattering*. El cálculo de la sección

eficaz integral sólo requiere del uso de las probabilidades de reacción correspondientes, de acuerdo a la expresión

$$\sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E) = \frac{\pi \hbar^2}{2\mu_{A-BC} E_{\text{coll}}} \sum_{J=0}^{J_{\text{max}}} (2J+1) P_{v'j' \leftarrow vj}^J(E) \quad (5.21)$$

Para el cálculo de la sección eficaz diferencial debe calcularse, en primer lugar, la amplitud de *scattering* $f_{\Omega'\Omega}(\theta)$ a partir de la expresión

$$f_{\Omega'\Omega}(\theta) = \frac{\hbar}{2v\sqrt{2\mu_{A-BC}E_{\text{coll}}}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j'\Omega' \leftarrow vj\Omega}^J \quad (5.22)$$

donde $d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta})$ es el elemento correspondiente de la matriz de rotación reducida[104, 105] para un ángulo $\tilde{\theta}$ igual θ para procesos inelásticos e igual a $\pi - \theta$ para procesos reactivos. Notese como, este elemento introduce la dependencia con el ángulo de *scattering*.

Una vez calculadas las amplitudes de *scattering*, el cálculo de la sección eficaz diferencial estado a estado resulta inmediato, usando la siguiente ecuación:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega'\Omega} f_{\Omega'\Omega}(\theta)^* f_{\Omega'\Omega}(\theta) \quad (5.23)$$

de forma que juntando las ecuaciones (5.22) y (5.23) se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{1}{2j+1} \frac{\hbar^2}{8\mu_{A-BC}E_{\text{coll}}} \sum_{\Omega'\Omega} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j'\Omega' \leftarrow vj\Omega}^J \right)^2 \quad (5.24)$$

donde Ω y Ω' están limitados por $\pm \min(J, j)$ y $\pm \min(J, j')$ respectivamente. También es común expresar la DCS en función de los elementos simetrizados de la matriz de scattering, resultando la siguiente

expresión[38]:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{1}{2j+1} \frac{\hbar^2}{16\mu_{A-BC}E_{\text{coll}}} \sum_{\Omega'\Omega} |f_{\Omega'\Omega}^+(\theta)|^2 + |f_{\Omega'\Omega}^-(\theta)|^2 \quad (5.25)$$

donde sólo Ω y Ω' mayores o iguales a cero aparecen en el sumatorio y donde

$$f_{\Omega'\Omega}^+(\theta) = \sum_J (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) \left(S_{v'j'\Omega'\leftarrow vj\Omega}^{J,I+1} + S_{v'j'\Omega'\leftarrow vj\Omega}^{J,I-1} \right) \quad (5.26)$$

y

$$f_{\Omega'\Omega}^-(\theta) = \sum_J (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\pi - \tilde{\theta}) \left(S_{v'j'\Omega'\leftarrow vj\Omega}^{J,I+1} - S_{v'j'\Omega'\leftarrow vj\Omega}^{J,I-1} \right) \quad (5.27)$$

Finalmente, se terminará este apartado con la demostración de la equivalencia entre las dos expresiones para la DCS, esto es que:

$$\sum_{\Omega'\Omega} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j'\Omega'\leftarrow vj\Omega}^J \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{\Omega'\Omega} |f_{\Omega'\Omega}^+(\theta)|^2 + |f_{\Omega'\Omega}^-(\theta)|^2 \quad (5.28)$$

para ello, se va a desarrollar el segundo término de la igualdad en los siguientes términos (y donde, por abreviar, se mantiene implícita la dependencia con θ):

$$\begin{aligned} \sum_{\Omega'\Omega} |f_{\Omega'\Omega}^+|^2 + |f_{\Omega'\Omega}^-|^2 &= |f_{00}^+|^2 + |f_{00}^-|^2 + \sum_{\Omega'>0} |f_{\Omega'0}^+|^2 + |f_{\Omega'0}^-|^2 \\ &+ \sum_{\Omega>0} |f_{0\Omega}^+|^2 + |f_{0\Omega}^-|^2 + \sum_{\Omega>0} \sum_{\Omega'>0} |f_{\Omega'\Omega}^+|^2 + |f_{\Omega'\Omega}^-|^2 \end{aligned} \quad (5.29)$$

cada uno de los cuales (usando las ecuaciones (5.17) y (5.18)) se relaciona con los elementos sin simetrizar de la matriz de *scattering* de la siguiente manera:

$$|f_{00}^+|^2 + |f_{00}^-|^2 = 2 \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{00}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j'0\leftarrow vj0}^J \right)^2 \quad (5.30)$$

donde se ha utilizado que[105] $d_{\Omega'\Omega}^J(\theta) = (-1)^{J-\Omega}d_{-\Omega'\Omega}^J(\pi - \theta)$, es decir, que

$$\begin{aligned} |f_{\Omega'\Omega}^-|^2 &= \frac{4}{(1 + \delta_{\Omega,0})(1 + \delta_{\Omega',0})} \left| \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{-\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j' \leftarrow vj\Omega}^J \right|^2 \\ &= \frac{4}{(1 + \delta_{\Omega,0})(1 + \delta_{\Omega',0})} \left| \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j' \leftarrow vj-\Omega}^J \right|^2 \end{aligned} \quad (5.31)$$

así,

$$\begin{aligned} \sum_{\Omega'>0} |f_{\Omega'0}^+|^2 + |f_{\Omega'0}^-|^2 &= 2 \sum_{\Omega'>0} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{\Omega'0}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j' \leftarrow vj0}^J \right)^2 \\ &+ 2 \sum_{\Omega'>0} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{-\Omega'0}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j' \leftarrow vj0}^J \right)^2 \end{aligned} \quad (5.32)$$

y

$$\begin{aligned} \sum_{\Omega>0} |f_{0\Omega}^+|^2 + |f_{0\Omega}^-|^2 &= 2 \sum_{\Omega>0} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{0\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j'0 \leftarrow vj\Omega}^J \right)^2 \\ &+ 2 \sum_{\Omega>0} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{0-\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j'0 \leftarrow vj-\Omega}^J \right)^2 \end{aligned} \quad (5.33)$$

y por último:

$$\begin{aligned} \sum_{\Omega>0} \sum_{\Omega'>0} |f_{\Omega'\Omega}^+|^2 + |f_{\Omega'\Omega}^-|^2 &= 4 \sum_{\Omega, \Omega'>0} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j' \leftarrow vj\Omega}^J \right)^2 + \\ &+ 4 \sum_{\Omega>0} \sum_{\Omega'>0} \left(\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) d_{-\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{v'j' \leftarrow vj\Omega}^J \right)^2 \end{aligned} \quad (5.34)$$

la sustitución de estos términos en la ecuación (5.29) satisface la igualdad (5.28) como se quería demostrar. Nótese como el factor de 4 en la ecuación (5.34) se convierte en un factor de 2 cuando se cambian los límites de las helicidadas a los adecuados para la matriz de scattering *simetrizada*.

Antes de acabar este capítulo, merece la pena detenerse en describir un fenómeno puramente cuántico y que aparece en el estudio de reacciones con pozos de potencial, las resonancias.

5.3. Resonancias

Las resonancias[23, 112, 113] son efectos cuánticos debidos a la presencia de estados cuasiligados que se manifiestan en la $P^J(E)$ (probabilidad de reacción a J fijo en función de la energía) como picos generalmente estrechos a determinadas energías. La anchura en energía (Γ_E) de estos picos es inversamente proporcional al tiempo de vida (τ) del estado cuasiligado que los origina.

$$\Gamma_E = \frac{\hbar}{\tau} \quad (5.35)$$

Aunque generalmente las resonancias no sobreviven a la suma sobre las distintas ondas parciales, existen casos en los que sus efectos se manifiestan incluso en la función de excitación, como en el caso de la reacción $F + HD \rightarrow HF + D$ que pudo caracterizarse experimentalmente[114, 115].

Existen dos tipos de resonancias en función del tipo de estado cuasiligado que las originan:

Resonancias de Forma (shape Resonances): El estado cuasiligado está confinado por la barrera centrífuga. La resonancia decae debido a efecto túnel a través de la barrera centrífuga.

Resonancias de Feshbach [116]: El estado cuasiligado es un estado ligado de un estado energéticamente cerrado a la energía en estudio. La existencia de un pozo de potencial hace que éste sea accesible. Este estado no tiene vida infinita al poder decaer a un canal abierto.

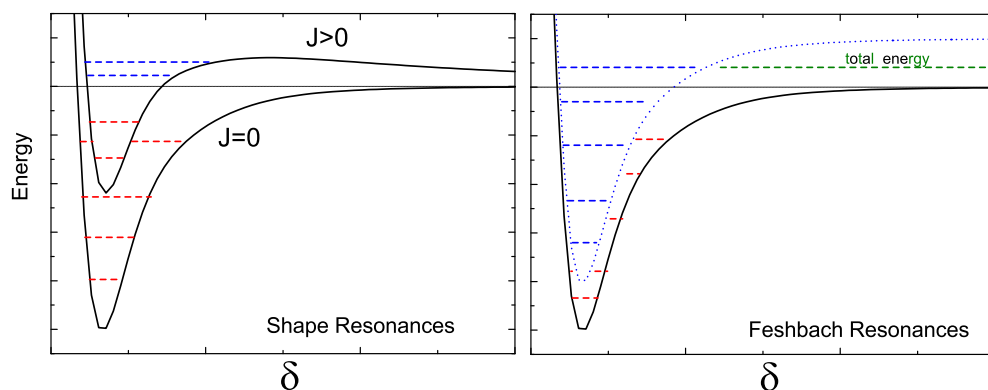


Figura 5.2.: Ejemplos de resonancias de forma (a la izquierda) y de Feshbach (a la derecha) junto con algunos estados ligados. δ denota la coordenada de reacción.

Un ejemplo de estos dos tipos de resonancias aparece en la figura 5.2. En el panel de la izquierda se muestran ejemplos de resonancias de forma. En esta figura aparecen dos asíntotas una para $J=0$ y otra para $J > 0$, ambas coincidentes a distancias suficientemente grandes (no se muestran en la gráfica para no comprimirla). Algunos estados ligados para ambas curvas de potencial se muestran en color rojo, mientras que los estados cuasiligados originados únicamente en la curva de $J > 0$ aparecen en color azul, todos a una energía mayor que la de disociación (línea negra discontinua). Cuando la energía total del sistema coincide con la de un estado cuasiligado se producirá la resonancia.

En el panel de la derecha se muestran ejemplos de resonancias de Feshbach; en este panel se muestra la evolución con la coordenada de reacción de la energía para dos niveles distintos, uno energéticamente accesible (en negro) y otro cuya energía asíntótica es mayor a la energía total, luego energéticamente cerrado (en azul discontinuo); ambos, en presencia de pozos en la PES presentan estados ligados, pudiendo darse el caso de que

algunos estados ligados del canal cerrado aparezcan a energías menores que la total. Cuando la energía total sea igual a la energía de uno de estos estados, puede producirse un cruce entre sistemas permitiendo al sistema poblar el estado superior. Finalmente, este decaerá (asintóticamente está cerrado) y se manifestará en la probabilidad de reacción como una resonancia.

CAPÍTULO 6

Modelo SQCT

”El que domina a los otros es fuerte,
pero el que se domina a si mismo es poderoso”.

(Lao-Tze)

Una vez descritos en capítulos anteriores los métodos clásicos y cuánticos usados en este trabajo, solo resta describir el método estadístico utilizado: el método SQCT (método estadístico de trayectorias cuasiclásicas) [44, 45].

Algunas consideraciones referentes a la validez de las aproximaciones realizadas, a la comparación con el método SQM y al parámetro de captura ya se introdujeron en el apartado 3.2.4 y no se repetirán aquí, centrándose este capítulo en la discusión formal del modelo. La mayor parte de ésta aparece en la referencia [44].

Resumiendo, la metodología del modelo SQCT es la siguiente:

- 1) Se seleccionan aleatoriamente los parámetros iniciales de la trayectoria. Este paso es similar al que se realiza para un cálculo QCT (en su esquema de discretización del momento angular) con una importante

diferencia. Deben correrse trayectorias para todos los niveles vibrorrotacionales abiertos (energéticamente accesibles) a la energía total dada.

2) En segundo lugar se selecciona un **parámetro de captura** es decir, un parámetro que marque cuando una trayectoria ha sido atrapada dentro del pozo. También debe delimitarse su valor límite.

3) Se inicia la trayectoria, resolviéndose a cada paso las ecuaciones del movimiento de Hamilton. Este tercer punto también es idéntico al que se seguiría en un cálculo QCT.

4) Se integra la trayectoria hasta que el parámetro de captura llegue a su valor límite, en cuyo caso la trayectoria se considerará capturada. En el caso de que la trayectoria termine sin haberse alcanzado dicho valor, la trayectoria habrá sido no capturada. Esto no quiere decir que la trayectoria no haya sido reactiva; puede haber (y de hecho hay), para algunas reacciones con notorios pozos químicos en sus PES, caminos de reacción que dan lugar a productos sin que los reactivos entren en el pozo de potencial[117–120].

6.1. Formulación del modelo SQCT

El modelo SQCT es un modelo estadístico en el que la probabilidad de transición desde un estado i hasta un estado f se calcula como la probabilidad de captura de i por la fracción de complejo que decae en un estado f . Considerando que cada estado está definido por el conjunto de números cuánticos (α, v, j) donde v es el número cuántico vibracional, j el número cuántico rotacional y α un índice que representa el canal, la ecuación conceptual fundamental del modelo SQCT resulta ser la siguiente (las “primas” denotan estados de productos y las “doble primas” un canal

cualquiera):

$$P_{\alpha'v'j' \leftarrow \alpha v j}^J = \underbrace{p_{v j}^{\alpha, J}}_{(1)} \times \frac{p_{v' j'}^{\alpha', J}}{\underbrace{\sum_{\alpha''} \sum_{v j, v' j'} p_{v'' j''}^{\alpha'', J}}_{(2)}} \quad (6.1)$$

donde $P_{\alpha'v'j' \leftarrow \alpha v j}^J$ denota la probabilidad de tránsito entre los estados i (α, v, j) y f (α', v', j'). $p_{v j}^{\alpha, J}$ y $p_{v' j'}^{\alpha', J}$ son las probabilidades de captura para el estado seleccionado de reactivos y productos y en el denominador se suma a todos los estados y canales energéticamente accesibles.

En esta ecuación se han marcado explícitamente los dos términos previamente mencionados. El término **1** representa la probabilidad de captura desde un estado i mientras que el término **2** calcula la probabilidad de decaimiento en un estado f . Como puede apreciarse, esta última se calcula como la probabilidad de captura desde un estado f partido por la suma de las probabilidades de captura desde todos los estados abiertos.

Debido a que toda la información dinámica se calcula a partir de probabilidades de captura desde estados definidos, el modelo SQCT permite “cuantizar” tanto en reactivos como en productos (recuérdese que en el método QCT, sólo se cuantiza al inicio de la trayectoria). Para un canal dado no sólo se discretizan los números cuánticos v y j , sino también J (momento angular total) y su proyección Ω sobre el eje internuclear átomo-diátomo \mathbf{R} donde Ω es un número entero dentro del intervalo $[-\min(J, j), \min(J, j)]$ ¹. En el método QCT puede optarse también por un esquema de discretización análogo pero sólo para el canal de entrada; el que el método SQCT lo permita también a la salida implica que puede imponerse la conservación de la paridad del triátomo. Esta implica que se

¹En la práctica se usará M_J o m_j proyecciones de \mathbf{J} (o \mathbf{j}) sobre la velocidad relativa inicial (recuérdese que \mathbf{L} es perpendicular a dicho eje y que, por tanto, su proyección sobre él es cero).

debe cumplir

$$(-1)^{j+l} = (-1)^{j'+l'} \quad (6.2)$$

es decir que si $j+l$ es par (impar), $j' + l'$ debe ser lo mismo. En el método QCT esta condición no puede imponerse debido a la distribución continua (no cuantizada) de l' y j' .

Las probabilidades de captura SQCT se calculan mediante la siguiente expresión:

$$p_{v,j,\Omega}^{J,\alpha} = \frac{N_c^\alpha(J, v, j, \Omega)}{N^\alpha(J, v, j, \Omega)} \quad (6.3)$$

donde $N_c^\alpha(J, v, j, \Omega)$ y $N^\alpha(J, v, j, \Omega)$ son el número total de trayectorias capturadas y totales respectivamente para un valor dado de J , v , j y Ω y para el canal α . La paridad se incluye de la misma manera que en el modelo SQM. $\Omega = 0$ solo contribuye para la paridad $(-1)^J$ en tanto que $\Omega > 0$ aparece en ambas paridades, es decir:

$$p_{v,j,\Omega}^{J,I,\alpha} = p_{v,j,\Omega}^{J,I,\alpha} \delta_{I,(-1)^J} \quad \text{para } \Omega = 0 \quad (6.4)$$

$$p_{v,j,\Omega}^{J,I,\alpha} = p_{v,j,\Omega}^{J,I,\alpha} \quad \text{para } I = (-1)^J, (-1)^{J+1} \quad \text{para } \Omega \neq 0 \quad (6.5)$$

Es importante recordar (apartado 5.1) que, al introducirse la paridad, sólo se usa el valor absoluto de Ω (al igual que ocurre con los elementos de la matriz de scattering simetrizada) luego éste está restringido a valores enteros dentro del intervalo $\{0, \min(J, j)\}$ [93]

A partir de estas probabilidades de captura, se calcula la probabilidad de reacción desde un estado del canal α a uno del canal α' como:

$$P_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^{J,I} = \frac{p_{v,j,\Omega}^{J,I,\alpha} p_{v',j',\Omega'}^{J,I,\alpha'}}{D^{J,I}} \quad (6.6)$$

Esta ecuación es la versión “formal” de la ecuación (6.1), donde $D^{J,I}$ mantiene el significado del denominador de la ecuación (6.1) y da cuenta

de la captura desde todos los estados posibles. Antes de continuar con él, es importante poner de manifiesto que, aunque no se indique explícitamente, las probabilidades de captura dependen de la energía total del sistema y deben calcularse para la misma energía total.

Volviendo a la ecuación (6.6), se puede definir una probabilidad de captura para un estado vibrorrotacional (α'', v'', j'') , denotada como $Q_{v''j''}^{J,I,\alpha''}$, de la siguiente manera:

$$Q_{v''j''}^{J,I,\alpha''} = p_{v'',j'',0}^{J,I,\alpha''} \delta_{I,(-1)^J} + \sum_{\Omega''=1}^{\Omega''_{\max}=\min(J,j)} p_{v'',j'',\Omega''}^{J,\alpha''} \quad (6.7)$$

que no es sino la suma de las probabilidades de captura para las distintas proyecciones del momento angular, teniendo en cuenta que $\Omega=0$ solamente aparece para la paridad $(-1)^J$. A partir de estas probabilidades de captura sumadas sobre Ω , se calcula el denominador de la ecuación (6.6) así:

$$D^{J,I} = \sum_{\alpha''=1}^3 \sum_{v''j''} Q_{v''j''}^{J,I,\alpha''} \quad (6.8)$$

de forma que éste denota una “probabilidad de captura acumulada a todos los canales abiertos”, tal y como se apuntaba de la comparación de las ecuaciones (6.1) y (6.6). De manera explícita, en esta ecuación se muestra que, para una reacción $A + BC$, aparecen 3 canales químicos diferentes. Pero ¿qué ocurre para una reacción en la que dos de los átomos son iguales?. En este caso, tendría que tenerse en cuenta la degeneración de canales. Así, para una reacción $A + B_2$:

$$P_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^{J,I} = p_{v,j,\Omega}^{J,I} \frac{2 p_{v',j',\Omega'}^{J,I}}{D^{J,I}} \quad (6.9)$$

donde el denominador viene dado por la expresión:

$$D^{J,I} = \sum_{vj} Q_{vj}^{J,I} + 2 \sum_{v'j'} Q_{v'j'}^{J,I} \quad (6.10)$$

y donde, por simplificar, no se han incluido los índices debidos al canal (a partir de ahora se omitirán). Para generalizar las ecuaciones, se va a sustituir el factor de $\mathbf{2}$ en las ecuaciones (6.9) y (6.10) por un un término \mathbf{n} que dará cuenta de la degeneración de canales (para reacciones $A + B_2$ $\mathbf{n} = 2$ y $\mathbf{n} = \frac{1}{2}$ para reacciones $A + AB \rightarrow B + A_2$). Para una reacción $A + BC$ el término \mathbf{n} valdrá 1, aunque en el denominador deberá introducirse la suma sobre las probabilidades de captura para los 3 canales posibles. Nótese que aún no se ha dicho nada de la paridad del diátomo; consideraciones sobre esta paridad se realizarán al final del capítulo.

6.2. Cálculo de las variables dinámicas del sistema

En el apartado anterior se calcularon las probabilidades de captura y la probabilidad de tránsito entre dos estados (v, j, Ω) . En éste se va a ver cómo a partir de dichas magnitudes se pueden calcular los principales observables del sistema.

La probabilidad de reacción entre dos estados vibrorrotacionales viene dada por la siguiente expresión:

$$P_{v'j' \leftarrow vj}^J = \frac{1}{2\min(J, j) + 1} \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} \mathbf{n} Q_{v'j'}^{J,I}}{D^{J,I}} \quad (6.11)$$

donde se ha omitido el índice de canal α y se ha introducido el término \mathbf{n} que da cuenta de la degeneración de canales. El término $\frac{1}{2\min(J, j) + 1}$ es el inverso del número de proyecciones diferentes de J sobre el eje internuclear, de forma que esta probabilidad de reacción estado a estado es un promedio de las distintas probabilidades de reacción para las distintas Ω . Sumando, además, a los estados finales se llega a la siguiente probabilidad

de reacción:

$$P_{vj}^J(E) = \frac{1}{2\min(J, j) + 1} \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} \mathbf{n} Q_{v'j'}^{J,I}}{D^{J,I}} \quad (6.12)$$

Por último, la sección eficaz integral estado a estado se calcula a partir de la expresión:

$$\begin{aligned} \sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E) &= \frac{\pi}{k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_J (2J+1) \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} \mathbf{n} Q_{v'j'}^{J,I}}{D^{J,I}} \\ &= \frac{\pi}{k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_J (2J+1) [2\min(J, j) + 1] P_{v'j', vj}^J(E) \end{aligned} \quad (6.13)$$

donde $k_{vj} = \frac{(2\mu E_{\text{coll}})^{1/2}}{\hbar}$, μ es la masa reducida del sistema átomo-diátomo y E_{coll} es la energía de colisión para el estado inicial (v, j) a la energía total, E , considerada. Una suma sobre las distintas secciones eficaces estado a estado proporcionan la sección eficaz integral total:

$$\sigma_{vj}(E) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_J (2J+1) \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} \mathbf{n} \sum_{v', j'} Q_{v'j'}^{J,I}}{D^{J,I}} \quad (6.14)$$

Cuando el estado inicial considerado es $j=0$, las ecuaciones (6.11)-(6.14) se simplifican enormemente como consecuencia de la desaparición del sumatorio sobre paridades (para $j=0$, Ω sólo puede valer 0 y, por tanto, $I=(-1)^J$). Así, para $j=0$, la probabilidad de reacción estado a estado se convierte en:

$$P_{v'j' \leftarrow v0}^J(E) = \frac{p_{v00}^J \mathbf{n} Q_{v'j'}^{J,(-1)^J}}{D^{J,(-1)^J}} \quad (6.15)$$

y la sección eficaz estado a estado en:

$$\sigma_{v'j' \leftarrow v0}(E) = \frac{\pi}{k_{v0}^2} \sum_J (2J+1) \frac{p_{v00}^J \mathbf{n} Q_{v'j'}^{J,(-1)^J}}{D^{J,(-1)^J}} \quad (6.16)$$

Pudiéndose derivar fácilmente la simplificación de las ecuaciones (6.14) y (6.12) para este caso.

6.2.1. Secciones Eficaces Diferenciales

Las probabilidades de reacción estado a estado y sin promediar sobre distintas helicidades, $P_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^{J,I}$ son los $|S_{v',j',\Omega',vj\Omega}^{J,I}|^2$ mecanocuánticos y, a partir de ellas, se han calculado los observables anteriores, que dependen de los cuadrados de los elementos de la matriz de *scattering*. El problema aparece cuando se quieren calcular observables como las secciones eficaces diferenciales, que dependen de los $S_{v',j',\Omega',vj\Omega}^{J,I}$ y no de sus cuadrados. Para el cálculo de estas variables, y de la misma manera que en el caso del modelo SQM, se invoca la aproximación de fase aleatoria [38] (*random phase approximation*).

La expresión cuántica que permite el cálculo de la DCS (sección eficaz diferencial) en la representación de helicidades (J,Ω) a partir de elementos simetrizados es la siguiente, ecuación (5.25):

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(v'j' \leftarrow vj, \theta) = \frac{1}{8k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega',\Omega} \left[|f^+(\theta)|^2 + |f^-(\theta)|^2 \right] \quad (6.17)$$

donde θ es el ángulo de scattering y $f^+(\theta)$ y $f^-(\theta)$ son las amplitudes de scattering simetrizadas para unos valores de Ω y Ω' dados,

$$f^+(\theta) = \sum_J \sum_I (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\pi - \theta) S_{v',j',\Omega',vj\Omega}^{J,I} \quad (6.18)$$

$$f^-(\theta) = \sum_J \sum_I I(2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\theta) S_{v',j',\Omega',vj\Omega}^{J,I} \quad (6.19)$$

donde como puede verse, la dependencia con el ángulo de scattering viene de los elementos de la matriz de rotación reducida $d_{\Omega'\Omega}^J$ [105]. Hasta este momento no se ha realizado ninguna aproximación. La aproximación de fase aleatoria supone que se pueden despreciar las interferencias entre distintas paridades y momentos angulares en el cálculo de las amplitudes de

scattering al cuadrado, de tal forma que, por ejemplo para $f^+(\theta)$:

$$\begin{aligned}
 |f^+(\theta)|^2 &= \left| \sum_J \sum_I (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\pi-\theta) S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^{J,I} \right|^2 \\
 &= \sum_J \sum_I \left| (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\pi-\theta) S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^{J,I} \right|^2 \\
 &= \sum_J \sum_I (2J+1)^2 (d_{\Omega'\Omega}^J(\pi-\theta))^2 \left| S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^{J,I} \right|^2 \quad (6.20)
 \end{aligned}$$

obteniendo los cuadrados de los elementos de la matriz de scattering que si tienen equivalencia en el modelo estadístico (las probabilidades de reacción estado a estado y sin promediar sobre helicidades). Usando esta aproximación, la ecuación (6.17) se transforma en:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\omega}(v'j' \leftarrow vj, \theta) &= \frac{1}{8k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega'\Omega} \sum_J \sum_I (2J+1)^2 \times \\
 &\times [d_{\Omega'\Omega}^J(\pi-\theta)^2 + d_{\Omega'\Omega}^J(\theta)^2] \left| S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^{J,I} \right|^2 \quad (6.21)
 \end{aligned}$$

que en función de las probabilidades de captura se expresa como

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\omega}(v'j' \leftarrow vj)(E) &= \frac{\pi}{8k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_J (2J+1)^2 \times \\
 &\times \sum_I \sum_{\Omega} \sum_{\Omega'} R_{\Omega'\Omega}^J(\theta) \frac{P_{vj\Omega}^{J,I} \mathbf{n} P_{v'j'\Omega'}^{J,I}}{D^{J,I}} \quad (6.22)
 \end{aligned}$$

ecuación válida para los modelos SQCT y SQM donde se han combinado los elementos de la matriz de rotación reducida:

$$R_{\Omega'\Omega}^J(\theta) = |d_{\Omega'\Omega}^J(\theta)|^2 + |d_{\Omega'\Omega}^J(\pi-\theta)|^2 \quad (6.23)$$

que, como puede verse, es totalmente simétrica respecto a $\theta = \pi/2$.

Puede demostrarse [38] como tanto la expresión mecanocuántica exacta de la DCS, ecuación (6.17), como la obtenida una vez realizada la aproximación de fase aleatoria, ecuación (6.21), dan lugar a la misma sección eficaz integral, condición necesaria pero no suficiente para asegurar la validez

de la aproximación. Resulta, en cualquier caso, necesario profundizar un poco más en la aproximación para asegurar que esta es válida para el estudio de este tipo de reacciones. Para simplificar los cálculos[38], se va a considerar el caso en el que $j=j'=0$ para el que sólo la paridad $(-1)^J$ aparece en los cálculos. Usando las simetrías de los elementos de la matriz de rotación reducida [105] que implican que

$$d_{00}^J(\theta) = (-1)^J d_{00}^J(\pi - \theta) \quad (6.24)$$

las dos amplitudes de scattering simetrizadas se hacen iguales por definición, dado que[38]:

$$\begin{aligned} f_-(\theta) &= \sum_J (-1)^J (2J+1) d_{00}^J(\theta) S_{v'00, v00}^{J, (-1)^J} \\ &= \sum_J (-1)^{2J} (2J+1) d_{00}^J(\pi - \theta) S_{v'00, v00}^{J, (-1)^J} = f_+(\theta) \end{aligned} \quad (6.25)$$

Así, la ecuación (6.17) (exacta) se transforma en:

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(v'0 \leftarrow v0, \theta) = \frac{1}{4k_{v0}^2} \left| \sum_J (2J+1) d_{00}^J(\pi - \theta) S_{v'00, v00}^{J, (-1)^J} \right|^2 \quad (6.26)$$

mientras que la ecuación (6.21) (donde se ha usado la aproximación de fase aleatoria) lo hace en:

$$\frac{d\sigma}{d\omega}(v'0 \leftarrow v0, \theta) = \frac{1}{4k_{v0}^2} \sum_J (2J+1)^2 d_{00}^J(\pi - \theta)^2 \left| S_{v'00, v00}^{J, (-1)^J} \right|^2 \quad (6.27)$$

las cuales son equivalentes si y solo si los términos cruzados (en J) se cancelan. Esto es, representando los elementos de la matriz de *scattering*

en forma polar², la aproximación será válida si:

$$\frac{1}{4k_{v0}^2} \sum_{J'} \sum_{J > J'} (2J' + 1) (2J + 1) d_{00}^J(\pi - \theta) d_{00}^{J'}(\pi - \theta) |S_{v'00, v00}^J| \times \\ \left| S_{v'00, v00}^{J'} \right| (\cos(\phi_{J'} + \phi_J) + i (\sin(\phi_{J'} + \phi_J))) \approx 0 \quad (6.28)$$

Una de las circunstancias en las que la ecuación (6.28) se cumple tiene lugar cuando la fase ϕ varía rápidamente con J , al producirse cancelaciones en los términos $\cos(\phi_{J'} + \phi_J)$, es decir, la aproximación de fase aleatoria será válida cuando

$$\left| \frac{d\phi_J}{dJ} \right| \gg 1 \quad (6.29)$$

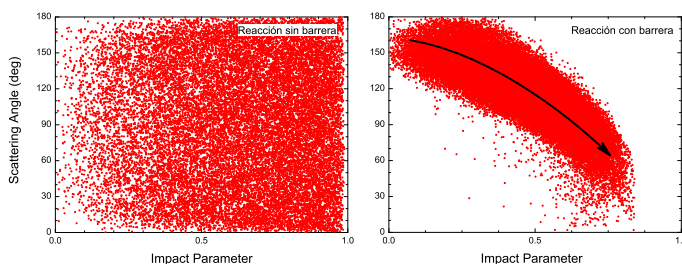


Figura 6.1.: Relación entre el parámetro de impacto y el ángulo de *scattering* para: a) una reacción que transcurre a través de un complejo de larga vida (panel de la izquierda) y b) una reacción que transcurre a través de un mecanismo directo (derecha). Como puede verse, en el primer caso no hay correlación entre ambas variables, correlación que sí existe para el sistema con barrera.

²Todo número complejo $z = a + b i$ puede representarse en forma polar, $z = |z|e^{i\phi}$ donde $|z|$ es el módulo del número complejo, mientras que $\phi = \arctan \frac{b}{a}$. Por último, usando la fórmula de Euler se demuestra que $e^{i\phi} = \cos(\phi) + i \sin(\phi)$

Ahora bien, ¿cuando se cumple esta condición? $\left| \frac{d\phi_I}{dJ} \right|$ es un análogo a la función de deflexión clásica[121] y como se vió anteriormente (para facilitar la lectura se adjunta otra vez la figura) no existe correlación θ - b para una reacción que transcurre mediante la formación de complejos de larga vida (figura 6.1, panel de la izquierda). Es decir, la aproximación de fase aleatoria puede aplicarse para el estudio de dichas reacciones.

6.3. Paridad de la diatómica

Cuando se trate con moléculas diatómicas homonucleares debe tenerse en cuenta que la paridad de la diatómica homonuclear debe conservarse. Antes de ver las implicaciones de su consideración, se va a empezar describiendo la naturaleza del problema.

El principio de Pauli indica que la función de onda debe ser antisimétrica respecto al intercambio de coordenadas de dos fermiones (especies con spin semientero) y simétrica respecto al intercambio de coordenadas de dos bosones (especies con spin entero). Así, la función de onda total para una molécula diatómica homonuclear, según sus núcleos sean o bien 2 bosones o bien 2 fermiones deberá cumplir una de las siguientes condiciones:

$$\text{Bosones: } \phi(2, 1) = + \phi(1, 2) \quad (6.30)$$

$$\text{Fermiones: } \phi(2, 1) = - \phi(1, 2) \quad (6.31)$$

Por otro lado, la función de onda total puede factorizarse aproximadamente de la siguiente forma:

$$\phi = \phi_{Elect} \phi_{Vib} \phi_{Rot} \phi_{Nucl} \quad (6.32)$$

donde ϕ_{Elect} denota la función de onda electrónica, ϕ_{Vib} la vibracional, ϕ_{Rot} la rotacional y ϕ_{Nucl} la función de onda nuclear.

La simetría de la función de onda electrónica será ± 1 en función del término electrónico que se esté considerando [122]. La permutación de dos partículas idénticas actúa en el término electrónico como el producto de las dos operaciones de simetría $\sigma_H i$ (donde σ_H representa la operación de reflexión en el plano molecular e i la operación de inversión en el centro de simetría). La simetría tras la primera operación (+ o -) se especifica como superíndice en el término electrónico mientras que el comportamiento de la función de onda electrónica con la inversión se denota como subíndice (gerade o ungerade, según sea simétrica o antisimétrica). Así, por ejemplo, la función de onda correspondiente a un término electrónico Σ_g^- será antisimétrica frente al intercambio.

Por su parte, a partir de las propiedades de simetría de los armónicos esféricos [105] se obtiene el comportamiento de la función de onda rotacional:

$$Y_{j,m_j}(\theta + \pi, \phi) = (-1)^j Y_{j,m_j}(\theta, \phi) \quad (6.33)$$

que será simétrica para números cuánticos rotacionales pares y antisimétrica para números cuánticos rotacionales impares. La función de onda vibracional, para una molécula diatómica, siempre será simétrica respecto al intercambio de partículas idénticas. La situación es más complicada cuando se trata la función de onda nuclear, coexistiendo diferentes términos simétricos y antisimétricos con distinta probabilidad. Para una molécula diatómica homonuclear el número de términos simétricos (N_+) y antisimétricos (N_-) es el siguiente[122] :

$$N_+ = (I + 1) (2I + 1) \quad (6.34)$$

$$N_- = I (2I + 1) \quad (6.35)$$

donde I es el spin nuclear³. Dejando a un lado el término correspondiente al estado electrónico y teniendo en cuenta que la paridad por permutación

³Esta expresión se obtiene de la siguiente manera. Para dos núcleos idénticos con el mismo spin habrá $(2I + 1)^2$ posibles funciones de la forma $|I_1 m_{I1}, I_2 m_{I2}\rangle$. De estos,

nuclear en una diatómica es siempre par, se encontrará que las funciones de onda nucleares están “ligadas” a números cuánticos rotacionales o pares o impares, con distinta probabilidad en función del número de funciones de onda nucleares simétricas o antisimétricas que haya.

Hasta aquí la estructura molecular. Dinámicamente, al tratar con el hamiltoniano genérico para un sistema $A + B_2$, no aparece ningún término que permita el cambio de spin nuclear. De esta forma, para las reacciones estadísticas que se estudiaron en esta tesis, se puede considerar que el spin nuclear actúa como un espectador. Esta aproximación (spin nuclear congelado[123, 124]) es generalmente válida puesto que la velocidad de tránsito “orto-para” es mucho menor que el tiempo de una colisión, incluso si esta transcurre mediante la formación de complejos de muy larga vida. De hecho, este tránsito es tan lento⁴ que para los experimentos en los que se toma una molécula diatómica homonuclear a temperatura ambiente y se enfría a temperaturas bajas o muy bajas, se considera que no se alcanza en ningún caso el equilibrio térmico de la temperatura final y que la relación “orto -para” no ha variado.

Ténganse en cuenta que, además, para una reacción $A + B_2$ no pueden aparecer tránsitos “orto-para” (recuérdese la discusión que acompaña a la ecuación (5.15)) por lo que, teniendo en cuenta la paridad, la probabilidad

$(2I+1)$ tendrán $m_{I1} = m_{I2}$, siendo por tanto simétricos (orto-). Del resto, la mitad serán de la forma $|I_1 m_{I1}, I_2 m_{I2}\rangle + |I_2 m_{I2}, I_1 m_{I1}\rangle$ (simétricos) mientras que la otra mitad serán antisimétricos (para-) ($|I_1 m_{I1}, I_2 m_{I2}\rangle - |I_2 m_{I2}, I_1 m_{I1}\rangle$), obteniéndose así el resultado de la ecuación (6.34)

⁴Debido a que implica la reorientación de un spin nuclear con respecto al otro y a que el acoplamiento entre los momentos magnéticos nucleares es muy débil. Si esta conversión quiere realizarse en un tiempo razonable es necesario el uso de catalizadores.

de reacción estado a estado vendrá dada por :

$$P_{v'j' \leftarrow vj}^J = \frac{1}{2\min(J, j) + 1} \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} Q_{v'j'}^{J,I}}{D_{\pm}^{J,I}} \quad (6.36)$$

donde en el denominador $D_{\pm}^{J,I}$ se tiene en cuenta la conservación de la paridad del diátomo durante la colisión. Así, para un estado inicial (v, j) con j par, el denominador resultará ser el siguiente⁵

$$D_{+}^{J,I} = \sum_{j=\text{par}} Q_{vj}^{J,I} + \sum_{v'j'} Q_{v'j'}^{J,I} \quad (6.37)$$

mientras que si j es impar, el denominador que se debe utilizar será:

$$D_{-}^{J,I} = \sum_{j=\text{impar}} Q_{vj}^{J,I} + \sum_{v'j'} Q_{v'j'}^{J,I} \quad (6.38)$$

Es importante notar cómo al tener en cuenta la paridad del diátomo no se debe incluir ningún factor debido a la degeneración de canal.

Sólo resta ahora comparar con las expresiones utilizadas sin tener en cuenta la paridad de la diatómica. En ese caso, la ecuación a usar sería:

$$P_{v'j' \leftarrow vj}^J = \frac{1}{2\min(J, j) + 1} \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} \mathbf{2} Q_{v'j'}^{J,I}}{D^{J,I}} \quad (6.39)$$

donde el denominador se demuestra es la suma de $D_{+}^{J,I} + D_{-}^{J,I}$:

$$D^{J,I} = \sum_{vj} Q_{vj}^{J,I} + \mathbf{2} \sum_{v'j'} Q_{v'j'}^{J,I} = D_{+}^{J,I} + D_{-}^{J,I} \quad (6.40)$$

de donde se deduce que, en las situaciones en las que $D_{+} \approx D_{-}$, las expresiones (6.36) y (6.39) serán equivalentes. Esto ocurrirá (en general) siempre y cuando no se esté trabajando a energías muy bajas, en las que

⁵Donde se ha supuesto que la función de onda + correlaciona con estados pares. En caso contrario, solo hay que cambiar *par* por *impar* en la siguiente discusión.

la diferencia relativa entre el número de estados vibrorrotacionales “pares” e “impares” será importante.

Por último, se va a considerar el caso de una reacción $A + BA \rightarrow B + A_2$:

Cuando se forma la molécula de productos (A_2), esta debe cumplir con todos los requisitos expuestos anteriormente, es decir, habrá distinta probabilidad de tener la diatómica en una configuración *orto* o *para* estando asociada cada una de ellas a un j' par o impar. Además, tal y como ocurría para el caso anterior, deberá tenerse en cuenta para cada nivel vibrorrotacional de productos, que canales son accesibles de acuerdo no sólo a requisitos energéticos sino también a su comportamiento respecto al intercambio de partículas idénticas. Esto se traduce en la probabilidad de reacción estado a estado de la siguiente manera:

$$P_{v'j' \leftarrow vj}^J = \frac{1}{2\min(J, j) + 1} \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} Q_{v'j'}^{J,I}}{D_{\pm}^{J,I}} \quad (6.41)$$

donde el denominador viene dado por la siguiente expresión para j' par:

$$D_+^{J,I} = \sum_{vj} Q_{vj}^{J,I} + \sum_{v', j' = \text{par}} Q_{v'j'}^{J,I} \quad (6.42)$$

o si j' es impar por:

$$D_-^{J,I} = \sum_{v+j} Q_{vj}^{J,I} + \sum_{v', j' = \text{impar}} Q_{v'j'}^{J,I} \quad (6.43)$$

Si no se hubiera tenido en cuenta la paridad, la ecuación a utilizar hubiera sido

$$P_{v'j' \leftarrow vj}^J = \frac{1}{2\min(J, j) + 1} \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I} \frac{1}{2} Q_{v'j'}^{J,I}}{D^{J,I}} \quad (6.44)$$

$$D^{J,I} = \sum_{vj} Q_{vj}^{J,I} + \frac{1}{2} \sum_{v'j'} Q_{v'j'}^{J,I} = \frac{1}{2} (D_+^{J,I} + D_-^{J,I}) \quad (6.45)$$

cumpléndose en la mayoría de las situaciones (como se indicó anteriormente) que $D_+ \approx D_-$. Comparando las ecuaciones (6.41) y (6.44) puede verse como la consideración de la paridad da una reactividad estado a estado unas dos veces mayor que si esta no se tuviera en cuenta.

Para esta reacción merece la pena incluir, además, la expresión de la probabilidad de reacción sin resolver en estados finales. Al considerar la paridad del diátomo, la expresión resultante es la siguiente:

$$P_{v,j}^J = \sum_+ \frac{N_+}{N_+ + N_-} P_{v,j \leftarrow v'j'}^J + \sum_- \frac{N_-}{N_+ + N_-} P_{v,j \leftarrow v'j'}^J \quad (6.46)$$

donde \sum_+ representa un sumatorio sobre todos los estados vibrorrotacionales de productos que dan una paridad total $+$ (es decir, cuya función de onda total es simétrica respecto a la permutación de partículas idénticas) y \sum_- cubre todos los estados vibrorrotacionales de productos antisimétricos. En la ecuación (6.46), N_+ representa el número de funciones de onda simétricas y N_- el número de funciones antisimétricas.

Si no se hubiera tenido en cuenta la paridad de la diatómica, la expresión (6.46) hubiera sido simplemente la suma de las probabilidades sobre todos los estados finales, siendo fácil ver cómo ambas expresiones darían resultados similares. La inclusión del cociente entre el número de funciones simétricas y antisimétricas en la ecuación (6.41) permite obtener $P_{v'j' \leftarrow vj}^J$ del mismo orden que si no se hubiera tenido en cuenta la paridad del diátomo.

CAPÍTULO 7

Probabilidades de reacción acumuladas

”La acumulación de pequeñas ventajas
lleva a una supremacía considerable”.

(Wilhelm Steinitz)

Debido a su importancia y su uso en el transcurso de esta tesis, se ha optado por dedicar un pequeño capítulo al significado de las probabilidades de reacción acumuladas, a su cálculo (mediante metodologías cuasiclásicas, cuánticas y estadístico-cuasiclásicas) y a su uso para obtener coeficientes de velocidad.

7.1. Introducción

Las probabilidades de reacción acumuladas (*cumulatives* o CRPs) fueron introducidas por Miller en 1974 [125] en el marco de la teoría del estado

de transición¹ (y estudiadas por él, especialmente en la referencia[129]), trabajo en el que relaciona ésta con el coeficiente de velocidad “exacto”. Dentro del estudio de la teoría del estado de transición, la CRP se asimila a *la suma de las probabilidades de reacción para cada uno de los estados activados (cuánticos) del complejo, en la dimensión que permite su rotura hacia productos (coordenada de reacción)*[125].

Cuánticamente, la probabilidad de reacción acumulada se define de la siguiente manera:

$$C_R(E) = \sum_{n_r} \sum_{n_p} |S_{n_p, n_r}(E)|^2 \quad (7.1)$$

donde n_r y n_p denotan genéricamente todos los números cuánticos que definen los estados de reactivos y productos respectivamente y donde $S_{n_p, n_r}(E)$ es un elemento de la matriz de *scattering*. La ecuación (7.1) se puede interpretar de la siguiente manera: la probabilidad de reacción acumulada (o cumulativa) es la suma de todas las probabilidades de reacción desde todos los estados de reactivos hasta todos los estados de productos a una energía (total) dada. Nótese además como esta probabilidad no está limitada entre 0–1. Cualitativamente la probabilidad de reacción acumulada se puede interpretar cómo el número de estados reactivos (a una energía total fija) que pueden dar lugar a reacción.

La probabilidad de reacción acumulada se relaciona, de manera exacta, con el coeficiente de velocidad microcanónico², $k(E)$, de la siguiente manera:

$$k(E) = \frac{C_R(E)}{h\rho^R(E)} \quad (7.2)$$

¹Inicialmente Miller denotó a la CRP como $P(E)$ para, rápidamente, cambiar la notación a $N(E)$. Esta notación es la más utilizada en la teoría del estado de transición. En este trabajo, sin embargo, se ha optado por usar el término $C_R(E)$ siguiendo el convenio de Aoiz *et al.*[126–128] para evitar confusiones derivadas del uso de N para indicar el “número de trayectorias”.

²En un colectivo microcanónico la energía de cada partícula se mantiene constante.

donde h es la constante de Planck y $\rho^R(E)$ la densidad de estados reactivos por unidad de energía.

De la misma forma, el coeficiente de velocidad canónico³, $k(T)$, se puede definir a partir de la probabilidad de reacción acumulada, de acuerdo a:

$$k(T) = \frac{1}{Q_R(T)} \int k(E) \rho^R(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE \quad (7.3)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y $Q_R(T)$ la función de partición total para los reactivos.

7.2. Cálculo de la CRP: Métodos mecanocuánticos

Una vez se ha expuesto el concepto de la probabilidad de reacción acumulada y su relación con los coeficientes de velocidad, el siguiente paso es ver cómo se puede calcular la CRP. En este apartado se tratará dicho asunto así como su utilización para obtener coeficientes de velocidad.

Ya se vió en el capítulo 5 como la probabilidad de reacción total partiendo de un estado v, j, Ω dado (para un momento angular total J fijo) se define a partir de los elementos de la matriz de *scattering* según la expresión [127]:

$$P_{v,j,\Omega}^J(E) = \sum_{v',j',\Omega'} |S_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^J(E)|^2 \quad (7.4)$$

³En un colectivo canónico la energía no es constante, sino que lo es la temperatura.

El coeficiente de velocidad canónico se relaciona con el coeficiente de velocidad microcanónico por la siguiente expresión:

$$k(T) = \int_0^\infty k(E) P(E; T) dE$$

donde $P(E; T)$ es la probabilidad de tener una energía E a una temperatura T fija.

donde v , j y Ω son los números cuánticos vibracional, rotacional y de proyección del momento angular sobre el eje internuclear átomo–diátomo respectivamente para reactivos y donde las correspondientes *primas* denotan las mismas magnitudes pero para los productos de la reacción. En esta ecuación se ha aceptado que hay un único canal en productos; en caso contrario debería incluirse, además, un sumatorio sobre todos ellos. En la ecuación (7.4), Ω y Ω' tienen los siguientes límites:

$$- \min(J, j) \leq \Omega \leq \min(J, j) \quad (7.5)$$

$$- \min(J, j') \leq \Omega' \leq \min(J, j') \quad (7.6)$$

La probabilidad de reacción acumulada o CRP se define a partir de las probabilidades de reacción de la ecuación (7.4) por la expresión[127]:

$$C_R^J(E) = \sum_{v,j,\Omega} P_{v,j,\Omega}^J(E) \quad (7.7)$$

pudiéndose también definir una CRP dependiente de la helicidad[127] excluyendo de la ecuación (7.7) la suma sobre las helicidades:

$$C_R^{J,\Omega}(E) = \sum_{v,j} P_{v,j,\Omega}^J(E) \quad (7.8)$$

A la vista de la ecuación (7.7) se hace notar que la probabilidad de reacción acumulada no es simplemente un sumatorio de todas las probabilidades de reacción totales desde un estado vibrorrotacional dado, ya que estas implicaban un promedio sobre las helicidades. Así, la CRP se puede calcular a partir de estas usando la siguiente expresión[126]:

$$C_R^J(E) = \sum_{v,j} [2 \min(J, j) + 1] P_{v,j}^J(E) \quad (7.9)$$

Estas expresiones se han obtenido usando los elementos desimetrizados de la matriz de *scattering*. Es posible, además, definir una probabilidad

de reacción acumulada simetrizada usando la siguiente expresión [127]:

$$C_R^{J,I}(E) = \sum_{v,j,\Omega} \sum_{v',j',\Omega'} \left| S_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^{J,I}(E) \right|^2 \quad (7.10)$$

donde I es la paridad de la triatómica (+1 o -1) y donde (al incluirse la paridad) los límites de Ω y Ω' pasan a ser los siguientes:

$$0 \leq \Omega \leq \min(J, j) \quad (7.11)$$

$$0 \leq \Omega' \leq \min(J, j') \quad (7.12)$$

con la salvedad de que $\Omega = 0$ y $\Omega' = 0$ sólo aparecen para la paridad $I = (-1)^J$.

La probabilidad de reacción acumulada estándar puede relacionarse con la probabilidad de reacción acumulada simetrizada y para ello partiendo de la relación[127]:

$$C_R^{J,I}(E) = \delta_{I,(-1)^J} C_R^{J,I,\Omega=0}(E) + \sum_{\Omega=1} C_R^{J,I,\Omega}(E) \quad (7.13)$$

y una vez sumadas ambas paridades, la CRP resultante resulta ser:

$$C_R^{J,+1}(E) + C_R^{J,-1}(E) = C_R^{J,(-1)^J,\Omega=0}(E) + \sum_{\Omega=1} \left(C_R^{J,+1,\Omega}(E) + C_R^{J,-1,\Omega}(E) \right) \quad (7.14)$$

donde se puede relacionar el término $\left(C_R^{J,+1,\Omega}(E) + C_R^{J,-1,\Omega}(E) \right)$ con los elementos de la matriz de *scattering* desimetrizada⁴:

$$\left| S_{\Omega' \leftarrow \Omega}^J \right|^2 + \left| S_{-\Omega' \leftarrow -\Omega}^J \right|^2 = \frac{(1 + \delta_{\Omega 0})(1 + \delta_{\Omega' 0})}{2} \left(\left| S_{\Omega' \leftarrow \Omega}^{J+1} \right|^2 + \left| S_{\Omega' \leftarrow \Omega}^{J-1} \right|^2 \right) \quad (7.15)$$

⁴Desarrollando las reglas de simetría de los elementos de la matriz de *scattering* descritos en el capítulo 5.1

de forma que la ecuación (7.14) se transforma en:

$$C_R^{J,+1}(E) + C_R^{J,-1}(E) = C_R^{J,I,\Omega=0}(E) + \sum_{\Omega=-\min(J,j)}^{-1} C_R^{J,I,\Omega}(E) + (7.16)$$

$$+ \sum_{\Omega=1}^{\min(J,j)} C_R^{J,I,\Omega}(E) = C_R^J(E)$$

donde el factor $(1 + \delta_{\Omega 0})(1 + \delta_{\Omega' 0})/2$ ha desaparecido al cambiar los índices del sumatorio. Este resultado quiere decir que la CRP estándar es únicamente la suma de las CRP para las distintas paridades. No es necesario siquiera desimetrizarlas. Esto no quiere decir que los elementos con el mismo Ω y distinta paridad sean iguales. Sin embargo si es cierto (debido a las reglas de simetría de los elementos de la matriz de *scattering*) que $C_R^{J,\Omega} = C_R^{J,-\Omega}$

Hasta este momento, todas las expresiones de la CRP mostradas en este apartado implican un único momento angular total. Para el cálculo de constantes de velocidad se requiere de la probabilidad de reacción acumulada total, definida como:

$$C_R(E) = \sum_J (2J + 1) C_R^J(E) \quad (7.17)$$

El coeficiente de velocidad térmico se calculará a partir de la $C_R(E)$ según la ecuación

$$k(T) = \frac{\int_0^\infty C_R(E) \exp(-E/k_B T) dE}{h \Phi_{rel}(T) Z_{BC}(T)} \quad (7.18)$$

donde h es la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann y donde Z_{BC} y Φ_{rel} denotan las funciones de partición vibrorrotacional y traslacional respectivamente de los reactivos:

$$Z_{BC} = \sum_{v,j} (2j + 1) \exp(-E_{v,j}/k_B T) \quad (7.19)$$

$$\Phi_{rel} = \left(\frac{2\pi \mu_{(A-BC)} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7.20)$$

donde $E_{v,j}$ es la energía vibrorrotacional del estado (v,j) y $\mu_{(A-BC)}$ es la masa reducida del sistema átomo–diátomo reactivo.

Cuando se quiere un estudio más detallado de la contribución de las distintas energías al coeficiente de velocidad térmico, es de utilidad el análisis de la la probabilidad de reacción térmica acumulada (*Thermal Cumulative Reaction Probability*) la cual se define como:

$$C_R(E; T) = \frac{C_R(E) \exp(-E/k_B T)}{h \Phi_{rel}(T) Z_{BC}(T)} \quad (7.21)$$

cuya integral a todas las energías da como resultado la $k(T)$ (ecuación (7.18)). Nótese que la definición general de la CRP térmica no incluye las funciones de partición.

7.2.1. Paridad del diátomo

Hasta este punto nada se ha dicho de cómo tener en cuenta, para el cálculo de las CRP, la paridad del diátomo en los casos en los que la diatómica o de reactivos o de productos es homonuclear. Para el caso de una reacción $A + B_2$, deberían tenerse en cuenta dos diferentes probabilidades de reacción acumuladas, para cada una de las dos paridades de la diatómica. Así, la CRP para una paridad p (*par* o *impar*) vendría dada por⁵:

$$C_R^{J,p}(E) = \sum_{v,j_p,\Omega} \sum_{v',j',\Omega'} \left| S_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j_p,\Omega}^J(E) \right|^2 \quad (7.22)$$

⁵Una revisión del significado de la paridad de la diatómica se ha realizado en el capítulo 6. Es necesario recordar en que, al contrario de lo que ocurría con la paridad del triátomo, todas las Ω están permitidas para ambas paridades del diátomo

donde el índice j_p implica que el sumatorio a los estados rotacionales incluirá únicamente o j pares o j impares.

Una vez se han calculado las CRP para cada paridad, el coeficiente térmico de velocidad se calcula a partir de la expresión (7.23), donde $w^{(o)}$ y $w^{(e)}$ son los pesos de spin para las dos variedades (orto-para) del diátomo.

$$k(T) = \frac{w^{(o)} \int_0^\infty C_R^{(o)}(E) \exp(-E/k_B T) dE}{h \Phi_{\text{rel}}(T) \left(w^{(o)} Z_{B_2}^{(o)}(T) + w^{(e)} Z_{B_2}^{(e)}(T) \right)} + \frac{w^{(e)} \int_0^\infty C_R^{(e)}(E) \exp(-E/k_B T) dE}{h \Phi_{\text{rel}}(T) \left(w^{(o)} Z_{B_2}^{(o)}(T) + w^{(e)} Z_{B_2}^{(e)}(T) \right)} \quad (7.23)$$

donde para spin entero (y al contrario para spin semientero)

$$w^{(o)} = \frac{I}{(2I + 1)} \quad (7.24)$$

$$w^{(e)} = \frac{(I + 1)}{(2I + 1)} \quad (7.25)$$

siendo I el spin nuclear de B y donde la función de partición vibrorrotacional $Z_{BC}^{(p)}(T)$ se define como:

$$Z_{B_2}^{(p)} = \sum_{v, j_p} (2j + 1) \exp(-E_{v, j_p} / k_B T) \quad (7.26)$$

resultando, con todo ello, la siguiente expresión para la la probabilidad de reacción térmica acumulada:

$$C_R(E; T) = \frac{w^{(o)} C_R^{(o)}(E) \exp(-E/k_B T) dE + w^{(e)} C_R^{(e)}(E) \exp(-E/k_B T) dE}{h \Phi_{\text{rel}}(T) \left(w^{(o)} Z_{B_2}^{(o)}(T) + w^{(e)} Z_{B_2}^{(e)}(T) \right)} \quad (7.27)$$

Finalmente, se va a considerar el caso de una reacción $B + AB \longrightarrow A + B_2$. En este caso, pueden definirse de la misma manera dos CRP

diferentes dependientes de la paridad:

$$C_R^{J,p}(E) = \sum_{v,j,\Omega} \sum_{v',j'_p,\Omega'} \left| S_{v',j'_p,\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^J(E) \right|^2 \quad (7.28)$$

donde, a diferencia del caso anterior, la división viene por los estados finales y no por los estados iniciales y donde j'_p mantiene el significado de j_p para el caso anterior.

El coeficiente velocidad canónico, y la probabilidad de reacción térmica acumulada para el caso $B + AB \rightarrow A + B_2$ se calculan de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$k(T) = \frac{w^{(o)} \int_0^\infty C_R^{(o)}(E) \exp(-E/k_B T) dE}{h \Phi_{\text{rel}}(T) Z_{AB}(T)} + \frac{w^{(e)} \int_0^\infty C_R^{(e)}(E) \exp(-E/k_B T) dE}{h \Phi_{\text{rel}}(T) Z_{AB}(T)} \quad (7.29)$$

y

$$C_R(E; T) = \frac{w^{(o)} C_R^{(o)}(E) \exp(-E/k_B T) dE + w^{(e)} C_R^{(e)}(E) \exp(-E/k_B T) dE}{h \Phi_{\text{rel}}(T) Z_{AB}(T)} \quad (7.30)$$

que se diferencia de la expresión (7.23) en que, al aparecer la molécula homonuclear en productos e introducirse en la expresión la función de partición de los reactivos, la función de partición vibrorrotacional no tiene ningún factor de peso y se calcula de acuerdo con la ecuación (7.19).

Por último, una precaución adicional. Algunos programas como el ABC[93] para el cálculo de reacciones $A + B_2$ incluyen automáticamente el factor de degeneración de canal en los resultados. Cuando, con estos resultados, se quiere (usando el principio de reversibilidad microscópica) calcular el coeficiente de velocidad para la reacción inversa, los pesos de spin deben multiplicarse por un factor de $\frac{1}{2}$ que da cuenta del cambio en la degeneración de canal[130].

Con esto se ha acabado la parte referente al cálculo de las probabilidades de reacción acumuladas usando una metodología mecanocuántica, aunque la mayoría de las ecuaciones serán válidas tanto para el método cuasiclásico como para el método estadístico-cuasiclásico. En los próximos apartados se describirá cómo obtener estas magnitudes mediante estas últimas metodologías, si bien, sólo se expondrán explícitamente aquellos pasos en los que el cálculo sea diferente al mecanocuántico.

Por último, es necesario reseñar que, aunque los pesos de spin utilizados en esta tesis para reacciones $A + B_2$ no concuerdan con los de la referencia [131], el uso de unos u otros lleva a idénticos resultados.

7.3. Cálculo de la CRP: Métodos cuasiclásicos

Usando el método de trayectorias cuasiclásicas, QCT, no se obtienen los elementos de la matriz de *scattering*, pero si probabilidades de reacción, de forma que la ecuación (7.9) sigue siendo totalmente válida para el cálculo de la CRP estándar. Así la CRP QCT se calcula como[127]:

$$C_R^J(E) = \sum_{v,j} [2 \min(J, j) + 1] P_{v,j}^J(E) = \sum_{v,j} [2 \min(J, j) + 1] \frac{N_r(v, j, J; E)}{N(v, j, J; E)} \quad (7.31)$$

donde $N_r(v, j, J; E)$ y $N(v, j, J; E)$ representan el número de trayectorias reactivas y totales, respectivamente, que parten de un estado cuántico (v, j) a un momento angular J y una energía E fijas. Se podría, por tanto, calcular a partir de esta ecuación todas las magnitudes relacionadas con las probabilidades de reacción acumuladas sin más que repetir el procedimiento usado para el caso del método mecanocuántico. Sin embargo, esto no es conveniente ¿por qué?

Los programas que calculan TI-QM (mecánica cuántica independiente

del tiempo) proporcionan⁶, de manera simultánea todos los elementos de la matriz de *scattering* o, lo que es equivalente, todas las probabilidades estado a estado. Sin embargo, si se quisiera usar la ecuación (7.31) deberían realizarse diferentes cálculos para distintos estados iniciales calculando, a partir de ellos, la CRP... ¡Y eso para cada energía !!. La solución pasa por calcular trayectorias partiendo de todos los estados iniciales en un intervalo de energías.

Así, resulta más conveniente lanzar trayectorias calculando las condiciones iniciales de la siguiente manera:

1. Muestreo uniforme en energía dentro del intervalo (E_1, E_2) deseado.
2. Para una energía dada hay un número de estados accesibles $(n(E))$. Se elige aleatoria y uniformemente uno de ellos.
3. El momento angular total J es fijo. Su proyección sobre el eje internuclear átomo–diátomo no. En función de J y j se tomará aleatoriamente una u otra proyección (Ω) teniendo en cuenta que $-\min(J, j) \leq \Omega \leq \min(J, j)$.

De acuerdo con esta forma de lanzar las trayectorias, si se han corrido un número suficientemente grande, el número de trayectorias totales lanzadas va a ser prácticamente independientemente del estado vibrorrotacional elegido, permitiendo que la ecuación (7.31) se transforme en [126]:

$$C_R^J(E) = \frac{n(E)}{N(J; E)} \sum_{v,j} [2 \min(J, j) + 1] N_r(v, j, J; E) \quad (7.32)$$

donde $N(J; E)$ es el número total de trayectorias para una energía y un momento angular total dado y donde se ha utilizado que, para un número

⁶Para una energía total E , un momento angular J y una vez definidas las paridades tanto del triátomo como del diátomo (si corresponde).

suficientemente grande de trayectorias:

$$N(v, j, J; E) = \frac{N(J; E)}{n(E)} \quad (7.33)$$

Para analizar trayectorias en un intervalo de energías resulta adecuado utilizar un desarrollo en series de polinomios de Legendre (más información en el apartado 4.4.2). La $C_R^J(E)$ así ajustada [126, 128] obedece a la siguiente expresión:

$$C_R^J(E) = \frac{2Q}{E_2 - E_1} \sum_{m=0}^M a_m P_m[x(E)] \quad (7.34)$$

donde a_m es el peso del polinomio de Legendre de grado m (P_m) cuyo argumento es $x(E)$, una variable dependiente de la energía y cuyos límites son -1 y 1 .

$$x(E) = \frac{2 E - E_2 - E_1}{E_2 - E_1} \quad (7.35)$$

siendo Q es una constante de normalización que no es sino la integral de la $C_R^J(E)$ en el intervalo de energías (E_1, E_2):

$$Q = \frac{W_{tot}}{N(J)}(E_2 - E_1) \quad (7.36)$$

aquí, $N(J)$ es el número total de trayectorias para un J determinado y W_{tot} es el sumatorio de los pesos w_i para cada trayectoria reactiva

$$W_{tot} = \sum_{i=1}^{N_r} w_i \quad (7.37)$$

peso que para una trayectoria i es:

$$w_i = [2 \min(J_i, j_i) + 1]n(E_i) \quad (7.38)$$

Además, en el caso de una asignación de estados de los productos usando la clasificación gaussiana (apartado 4.4.1), habría que incluir en w_i el peso

correspondiente por la gaussiana. Por último, los coeficientes a_m se calculan de acuerdo a:

$$a_m = \frac{2m+1}{2} \frac{1}{W_{\text{tot}}} \sum_{i=1}^{N_r} w_i P_m(r_i) \quad (7.39)$$

El método hasta aquí expuesto permite, de una manera rápida y elegante, calcular las CRP estándar, pero no es adecuado para el cálculo de CRP totales (sumadas en J). Cuando se requiere el cálculo de las CRP totales (imprescindibles para calcular los coeficientes de velocidad térmicos) el modo óptimo de lanzar trayectorias es el siguiente:

1. Muestreo uniforme en energía dentro del intervalo (E_1, E_2) deseado.
2. Para cada energía hay un valor máximo que puede tomar el momento angular total, $J_{\text{max}}(E)$. Se selecciona un J dentro de ese intervalo en un muestreo proporcional a $J(J+1)$.
3. Para una energía dada hay un número de estados accesibles $(n(E))$. Se elige aleatoriamente uno de ellos
4. En función de J y j se tomará aleatoriamente una u otra proyección del momento angular (Ω) teniendo en cuenta los extremos: $-\min(J, j) \leq \Omega \leq \min(J, j)$.

Este procedimiento se diferencia del anterior en la determinación de ese $J_{\text{max}}(E)$. Para obtenerlo, se calculó su valor para algunas energías fijas y se ajustó la función a una expresión de la forma:

$$J_{\text{max}}(E) = a - b c^E \quad (7.40)$$

Claramente, si el $J_{\text{max}}(E)$ es mayor que el límite que da lugar a reacción, el resultado seguirá siendo válido; la única desventaja es que se habrían

desperdiciado algunas trayectorias. Sin embargo, si el $J_{\max}(E)$ calculado es menor, se obtendrá un resultado erróneo, es el cálculo entero el que se va “a la basura”. Es por tanto pertinente, ajustar esta expresión por exceso asegurando la perfecta convergencia para todas las energías, tal y como se muestra en la figura 7.1.

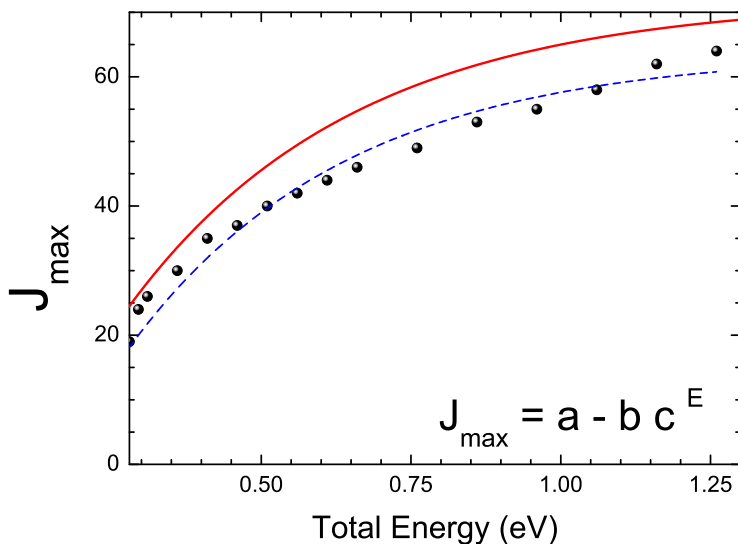


Figura 7.1.: Ajuste del momento angular total máximo en función de la energía. Los círculos representan las energías a las que se ha calculado el valor de J_{\max} (ajustando siempre por exceso) y la línea discontinua azul marca el ajuste óptimo (mínimos cuadrados). Sin embargo, el ajuste utilizado es el marcado por la línea roja continua que, aunque se ajusta peor, nos permite asegurar la convergencia.

Dos precauciones adicionales se toman para asegurar la convergencia:

- En lugar de tomar el $J_{\max}(E)$ dado por la ecuación (7.40), éste se

modifica (a la hora de lanzar trayectorias) ligeramente de acuerdo con la siguiente expresión:

$$J_{\max}(E) = \text{int}(a - bc^E) + 1 \quad (7.41)$$

donde *int* implica que se toma la parte entera.

- A energías muy bajas no se calcula un $J_{\max}(E)$ sino que este se considera constante y se ajusta por exceso.

Una vez se han lanzado las trayectorias, se obtiene la $C_R(E)$ ajustando a polinomios de Legendre de manera análoga a cómo se hizo para la $C_R^J(E)$, con la única diferencia de que los pesos w_i pasan a ser:

$$w_i = [2 \min(J_i, j_i) + 1]n(E_i)[J_{\max}(E_i) + 1]^2 \quad (7.42)$$

Conocida la $C_R(E)$ puede obtenerse el coeficiente de velocidad térmico de manera análoga a cómo se hizo mecanocuánticamente (ecuación (7.18)). Sin embargo, la manera más sencilla de hacerlo es usando un ajuste a polinomios de Legendre. Antes de ello, sin embargo, conviene deducir la forma de la probabilidad de reacción térmica acumulada.

$$C_R(E; T) = \frac{1}{h\Phi_{rel}(T)Z_{BC}(T)} \frac{2Q}{E_2 - E_1} \sum_{m=0}^M a_m P_m[x(E)] \quad (7.43)$$

donde Q sigue siendo el resultado de la integral sobre el intervalo de energías considerado, en este caso, la integral de $C_R(E; T)h\Phi_{rel}(T)Z_{BC}(T)$ y donde los pesos w_i (necesarios para calcular Q , ecuaciones (7.36) – (7.38)) se definen como:

$$w_i = [2 \min(J_i, j_i) + 1]n(E_i)[J_{\max}(E_i) + 1]^2 \exp(-E_i/k_B T) \quad (7.44)$$

que sólo se diferencian de los pesos usados en la ecuación (7.42) en la inclusión del término exponencial que aparece en la definición de la probabilidad de reacción térmica acumulada.

Volviendo al coeficiente térmico de velocidad, éste no es sino la integral de la probabilidad de reacción térmica acumulada. De esta forma, para una energía mínima (E_1) y una energía máxima (E_2) tales que permiten la convergencia de la $C_R(E; T)$:

$$k(T) = \int_0^{\infty} C_R(E; T) dE = \int_{E_1}^{E_2} C_R(E; T) dE \quad (7.45)$$

donde la integral de la $C_R(E; T)$ sobre el intervalo de energías considerado no es sino $\frac{Q}{h\Phi_{rel}(T)Z_{BC}(T)}$. Así, la ecuación (7.45) se transforma en

$$k(T) = \frac{Q}{h\Phi_{rel}(T)Z_{BC}(T)} = \frac{E_2 - E_1}{N} \frac{W_{tot}}{h\Phi_{rel}(T)Z_{BC}(T)} \quad (7.46)$$

donde N es el número total de trayectorias siendo W_{tot} la suma de los pesos (definidos en la ecuación (7.44)) de todas las trayectorias reactivas.

Como puede verse, la ventaja de este método radica no sólo en su mayor sencillez, sino en que evita cualquier tipo de ajuste.

7.3.1. Paridad del diátomo

Hasta este punto, nada se ha dicho de cómo influye la consideración de la paridad del diátomo en la metodología QCT. Básicamente hay que seguir las mismas normas que fueron descritas en el apartado 7.2. Sólo aparece una diferencia, y es que a la hora de calcular el coeficiente térmico de velocidad debe incluirse el peso de spin en el peso individual de cada trayectoria.

Así, para el cálculo de la $k(T)$ los pesos w_i vendrían dados por la expresión

$$w_i = [2 \min(J_i, j_i) + 1] n(E_i) [J_{max}(E_i) + 1]^2 \exp(-E_i/k_B T) w^{(e)} \quad (7.47)$$

para la paridad “par” y

$$w_i = [2 \min(J_i, j_i) + 1] n(E_i) [J_{\max}(E_i) + 1]^2 \exp(-E_i/k_B T) w^{(o)} \quad (7.48)$$

para la paridad “impar”, donde $w^{(e)}$ y $w^{(o)}$ están definidos según la ecuación (7.24).

7.4. Cálculo de la CRP: Método SQCT

En este apartado se va a tratar el estudio de las probabilidades de reacción acumuladas usando el modelo SQCT omitiendo, eso si, aquellos detalles que sean similares a los utilizados en los apartados anteriores. El primer paso es definir la probabilidad de reacción acumulada SQCT:

$$C_R^J(E) = \sum_{v,j} [2 \min(J, j) + 1] P_{v,j}^J(E) = \sum_{v,j} \sum_I \frac{Q_{vj}^{J,I}(E) \mathbf{n} \sum_{v',j'} Q_{v'j'}^{J,I}(E)}{D^{J,I}(E)} \quad (7.49)$$

donde se han utilizado magnitudes descritas en el capítulo 6. Aquí, I representa cada una de las dos paridades del triátomo (cuidado con no confundir con el spin nuclear), \mathbf{n} representa la posible degeneración de canal, Q_{vj} la probabilidad de captura para el canal de reactivos y un estado v, j dado ($Q_{v'j'}$ representa lo mismo para el estado v', j' de productos) y donde el denominador es el sumatorio de todas las probabilidades de captura sobre todos los estados vibrorrotacionales energéticamente accesibles de todos los canales.

Al igual que ocurría en el cálculo de las CRP usando el método QCT, no es conveniente calcular la probabilidad de reacción acumulada estándar para energías discretas, sino que es mejor calcularlas para un continuo de energías, para lo que es conveniente un ajuste en polinomios de Legendre.

Sin embargo, la expresión (7.49) que define la CRP en términos SQCT dista de ser como la equivalente (ecuación (7.31)) en el método QCT y, en lugar de tener que ajustar directamente la CRP, se va a tener que ajustar cada término por separado

$$C_R^J(E) = \sum_I \frac{\overbrace{\sum_{v,j} Q_{v,j}^{J,I}(E)}^{\text{react.}} \mathbf{n} \overbrace{\sum_{v',j'} Q_{v',j'}^{J,I}(E)}^{\text{prod.}}}{D^{J,I}(E)} \quad (7.50)$$

debiendo realizar, por tanto, dos diferentes ajustes para cada paridad (4 ajustes en total). Se hace notar que puede no ser necesario un ajuste para el denominador, puesto que este no es sino la suma de las probabilidades de captura sobre todos los canales. Así, si solo hay un canal energéticamente accesible tanto en reactivos como en productos (o si hay degeneración de canal) no será necesario un ajuste adicional, ajuste que si será necesario en el caso de que haya más canales⁷.

El peso a ajustar a cada trayectoria capturada es el mismo que para el método QCT, es decir,

$$w_i = [2 \min(J_i, j_i) + 1]n(E_i) \quad (7.51)$$

donde $n(E_i)$ es el número de estados energéticamente accesibles a la energía E_i para el canal estudiado.

Así, la CRP SQCT será la siguiente:

$$C_R(E) = \frac{\Gamma^{+1}(E) \mathbf{n} \Gamma'^{+1}(E)}{\Gamma^{+1}(E) + \mathbf{n} \Gamma'^{+1}(E)} + \frac{\Gamma^{-1}(E) \mathbf{n} \Gamma'^{-1}(E)}{\Gamma^{-1}(E) + \mathbf{n} \Gamma'^{-1}(E)} \quad (7.52)$$

donde $\Gamma(E)$ es el resultado del ajuste a polinomios de Legendre de las trayectorias capturadas para el canal de reactivos (± 1 indican las dos

⁷Resumiendo, dos ajustes (uno por paridad) para cada canal energéticamente accesible.

paridades triatómicas posibles). $\Gamma'(E)$ representa lo mismo, pero para captura desde el canal de productos. Se hace notar que la ecuación (7.52) está pensada para una situación en la que no hay ningún canal accesible adicional.

Para la CRP total

$$C_R(E) = \sum_J (2J + 1) \sum_I \frac{\sum_{v,j} Q_{v,j}^{J,I}(E) \mathbf{n} \sum_{v',j'} Q_{v',j'}^{J,I}(E)}{D^{J,I}(E)} \quad (7.53)$$

no es posible la factorización en distintas contribuciones en función del canal cómo se hizo anteriormente y, de esta forma, no es posible hacer un análisis para un continuo de energías siendo necesario, por tanto, calcular la $C_R(E)$ para cada energía discreta requerida y, con ella, la $k(T)$ tal y como se hizo en el caso mecanocuántico.

7.4.1. Paridad del diátomo

Por último, sólo queda hablar de cómo afecta la inclusión de la paridad del diátomo a la obtención de las CRP usando el método SQCT. En el capítulo 6 se estudió detalladamente cómo la inclusión de esta paridad afecta a las probabilidades de reacción estado a estado y, siguiendo dicho razonamiento, resulta inmediato obtener las CRP SQCT dependientes de la paridad del diátomo. Estas son:

Para una reacción $A + B_2$

$$C_R^{J,p}(E) = \sum_I \frac{\sum_{v,j_p} Q_{v,j_p}^{J,p,I}(E) \mathbf{1} \sum_{v',j'} Q_{v',j'}^{J,I}(E)}{D^{J,p,I}(E)} \quad (7.54)$$

donde el denominador viene dado por la siguiente expresión:

$$D^{J,p,I} = \sum_{v,j_p} Q_{v,j_p}^{J,p,I}(E) + \sum_{v',j'} Q_{v',j'}^{J,I}(E) \quad (7.55)$$

Para una reacción $B + AB \longrightarrow A + B_2$

$$C_R^{J,p}(E) = \sum_I \frac{\sum_{v,j} Q_{v,j}^{J,I}(E) \mathbf{1} \sum_{v',j'_p} Q_{v',j'_p}^{J,p,I}(E)}{D^{J,p,I}(E)} \quad (7.56)$$

donde el denominador viene dado por la siguiente expresión:

$$D^{J,p,I} = \sum_{v,j} Q_{v,j}^{J,I}(E) + \sum_{v',j'_p} Q_{v',j'_p}^{J,p,I}(E) \quad (7.57)$$

para este caso, la CRP total se define como:

$$C_R^J(E) = \sum_p w^p C_R^{J,p}(E) \quad (7.58)$$

CAPÍTULO 8

Estereodinámica

“El sabio no dice nunca todo lo que piensa,
pero siempre piensa todo lo que dice”.

(Aristóteles)

8.1. Introducción

Si se pregunta a cualquier químico o estudiante de química si la orientación relativa de los reactivos afectará a la reactividad, la respuesta será, sin lugar a dudas, afirmativa. Sin embargo, no es seguro que sepa de qué manera cuantificar estos efectos. Si trabaja con sistemas “grandes” (para nuestros estándares) su explicación se basará en la presencia de grupos funcionales voluminosos (o ligandos o cadenas de aminoácidos) que impiden la aproximación de sus “centros reactivos”. Desde el punto de vista de la dinámica molecular, la existencia de estos efectos se deduce de la anisotropía de la PES.

La dependencia de la reactividad con la orientación relativa fue ya introducida en los inicios de la cinética química por Arrhenius, en la expresión de la velocidad de reacción, usando lo que él llamó el “factor estérico”¹ introducido de manera *ad hoc* y cuya misión era “justificar” que no todos los choques resultaban reactivos. De hecho, el factor estérico (un número entre 0 y 1) venía a dar cuenta del porcentaje de las orientaciones relativas que podían dar lugar a reacción. No fue hasta la década de los 70, cuando Herschbach *et al.* [133–136] llegaron a cuantificar esta dependencia, mostrando la importancia del uso de las correlaciones vectoriales a la hora de obtener una visión profunda de la dinámica del sistema.

En este capítulo se va a presentar el formalismo propuesto por Miranda, Aoiz *et al.* [137–141] (el utilizado durante esta tesis) y que permite expresar matemáticamente las preferencias direccionales así como cuantificar la importancia de estos efectos. Para profundizar en este estudio se les recomienda ver [105, 142, 143].

8.2. Vectores y sistemas de referencia

La estereodinámica puede definirse como la parte de la dinámica molecular que se encarga del estudio de las variables direccionales (vectoriales) que afectan al fenómeno de la colisión (incluyendo la fotodisociación). Cuando una magnitud vectorial afecta al fenómeno de la colisión (o es afectada por este) va a mostrar cierta preferencia por una u otra dirección del espacio, es decir, estará *polarizada*. Esta polarización puede manifestarse mediante:

¹El libro de oro de la IUPAC define este término como: *Un factor introducido en las versiones más simples de la teoría de colisiones para dar cuenta del hecho de que la probabilidad de reacción depende la orientación mutua de las moléculas reactivas* [132].

Una orientación preferente: definiendo la orientación como la preferencia sobre un sentido de un eje respecto al contrario.

Un alineamiento preferente: donde por alineamiento se entiende la preferencia por una dirección frente a una dirección perpendicular a ella.

La orientación no implica alineamiento y viceversa, aunque generalmente suelen ir unidas. Ejemplos de orientación y alineamiento aparecen en la figura 8.1.

8.2.1. Vectores

La estereodinámica estudia las variables vectoriales que afectan a la colisión. Pero ¿qué variables son estas?

Para el caso específico de una colisión átomo–diátomo, estas variables incluyen la dirección de aproximación (\mathbf{k}) y alejamiento (\mathbf{k}') de reactivos y productos respectivamente, el momento angular orbital de reactivos (ℓ) y de productos (ℓ'), el momento angular nuclear² de reactivos (\mathbf{j}) y productos (\mathbf{j}') así como la dirección de sus ejes interatómicos \mathbf{r} y \mathbf{r}' . Todos estos vectores están definidos asintóticamente donde no existe interacción entre las dos especies reaccionantes. Sin embargo, no todos ellos son mutuamente independientes. \mathbf{k} necesariamente debe ser perpendicular a ℓ (y \mathbf{k}' a ℓ') y lo mismo ocurre con \mathbf{j} y \mathbf{r} (y \mathbf{j}' y \mathbf{r}') siendo estas 4 parejas independientes entre sí. La estereodinámica se va a encargar de estudiar los cambios en la dinámica al variar la dirección relativa de estos vectores (correlaciones vectoriales) pero el estudio de las correlaciones a 8 vectores es, sencillamente, impracticable. Así que, de entre estos 8 vectores, ¿qué selección resulta más conveniente?

²Rotacional y además, orbital electrónico y de spin electrónico si hubiera.

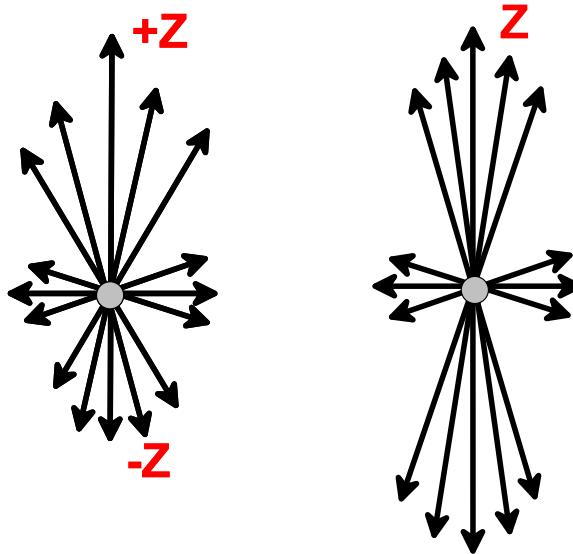


Figura 8.1.: Ejemplos de orientación y alineamiento. En el panel de la izquierda se puede ver cómo las flechas están preferentemente situadas en la dirección Z positiva (ejemplo de orientación) mientras que en el panel de la derecha estas son iguales para las direcciones Z positiva y Z negativa, siendo mucho mayores que las que se encuentran en las dirección perpendicular a Z (alineamiento).

- En primer lugar, puesto que la variación de un vector de cada pareja implica necesariamente el cambio solidario del otro, parece obvio que la mejor opción será seleccionar un vector de cada pareja.
- Experimentalmente, cuando se trabaja con haces cruzados, resulta sencilla la determinación de la dirección de aproximación \mathbf{k} . La dirección de alejamiento \mathbf{k}' es también “fácil” de determinar experimentalmente, y son varios los detectores que permiten resolución angular en los productos. Resulta, por tanto, conveniente seleccionar

\mathbf{k} y \mathbf{k}' como vectores cuya dirección relativa estudiar.

- Generalmente, es adecuado usar \mathbf{j} y \mathbf{j}' en lugar de \mathbf{r} y \mathbf{r}' porque permiten obtener información sobre orientación y no sólo sobre alineamiento relativo. Sin embargo, la descripción del alineamiento del eje internuclear resulta mucho más intuitivo, por lo que podría ser necesario pasar de unos a otros, una transformación que no entraña gran complejidad.

Así pues, si se tuvieran en cuenta los cuatro vectores citados anteriormente se estaría hablando de una correlación a 4 vectores $\mathbf{k} - \mathbf{j} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$ [137], la cual aún resulta bastante difícil de interpretar, siendo conveniente reducir la dimensionalidad tratando correlaciones de 3 o 2 vectores lo que, matemáticamente, es equivalente a considerar que el resto no tiene ninguna preferencia direccional (no están polarizados). Las correlaciones más comunes en la bibliografía son la DCS (correlación $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$), las correlaciones $\mathbf{k} - \mathbf{j} - \mathbf{k}'$ (polarización de reactivos) y $\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$ (polarización de productos). Debido a su uso extendido no solo en trabajos de estereodinámica, el cálculo de la sección eficaz diferencial se ha tratado en otros capítulos de la tesis como si fuera uno más de los observables escalares.

8.2.2. Sistemas de referencia

Una vez se han elegido los vectores cuyas correlaciones se van a estudiar, resulta necesario seleccionar un sistema de referencia. Aunque cualquier sistema de ejes es válido, en la práctica solo unos pocos se han usado. Por costumbre y conveniencia, a lo largo de esta tesis se ha utilizado el *sistema de referencia de scattering* (*scattering frame*) [143].

Herschbach *et al.* [133–136] identificaron una jerarquía en las correlaciones vectoriales, empezando por las más habituales y fáciles de determinar

experimentalmente \mathbf{k} y \mathbf{k}' cuya correlación $\mathbf{k}\text{-}\mathbf{k}'$ es, como se acaba de decir, la sección eficaz diferencial y el ángulo que forman es el ángulo de *scattering*. El plano que contiene a \mathbf{k} y a \mathbf{k}' se denomina *plano de scattering*. El sistema de referencia de *scattering* toma como eje z a \mathbf{k} o a \mathbf{k}' seleccionando el eje y como aquel perpendicular a ambos. De esta forma, el plano xz (el plano de *scattering*) será un plano de simetría para las funciones de onda de *scattering* a la vez que y será un eje de simetría (como consecuencia de la conservación de la paridad de estas). Según el eje z se refiera a \mathbf{k} o a \mathbf{k}' se hablará de sistema de referencia de *scattering* de reactivos o de productos respectivamente. Ambos sistemas de referencia se muestran en la figura 8.2 donde se pone de manifiesto como el cambio del sistema de reactivos al sistema de productos implica rotación de $-\theta$ grados respecto al eje y o rotar todos los observables $+\theta$ grados respecto al mismo eje. Es importante en este punto no caer en el error de pensar que el sistema de reactivos es solo válido para polarización de reactivos y viceversa.

8.3. Función de densidad de probabilidad clásica

Cuando la distribución espacial de un observable está polarizada (es decir, muestra preferencia por alguna dirección del espacio) tiene sentido definir una función de densidad de probabilidad (*Probability Density Function* o *PDF*) $P(\theta_j, \phi_j)$ como la probabilidad (bajo la condición de que la reacción tenga lugar³) de encontrar a un momento angular genérico \mathbf{j} (ya se refiera a reactivos o productos) a lo largo de la dirección marcada por el par de ángulos θ_j y ϕ_j . Por supuesto, cuánticamente no se puede hablar de

³Cuando se estudia el proceso reactivo. En general, sería bajo la condición que se desea estudiar.

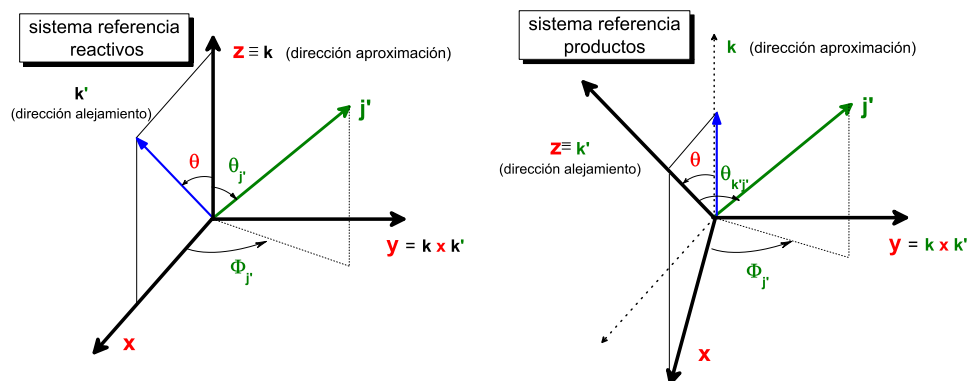


Figura 8.2.: En el panel de la izquierda se muestra el sistema de referencia de reactivos. Los ejes x, y, z (que coincide con \mathbf{k}) se muestran en negro; en azul aparece \mathbf{k}' . Se señala también el plano de *scattering* (líneas continuas finas) y los ángulos polar y azimutal de un vector cualquiera (en este caso \mathbf{j}'). En el panel de la derecha se muestra el sistema de referencia de productos.

una dirección perfectamente marcada (en el próximo apartado se definirá su equivalente mecanocuántico).

Desde el punto de vista conceptual, esta función de densidad de probabilidad representa la dirección que debe tener ese vector para que se favorezca la reacción química o bien la dirección preferente que este adquiere después de la reacción. La función de densidad de probabilidad se suele normalizar

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi P(\theta_j, \phi_j) \sin \theta_j d\theta_j d\phi_j = 1 \quad (8.1)$$

de forma que no contiene información acerca de la reactividad del proceso.

Desde un punto de vista matemático, una función $P(\theta_j, \phi_j)$ puede desarrollarse en la base de los armónicos esféricos $Y_{kq}(\theta_j, \phi_j)$ [104] de la

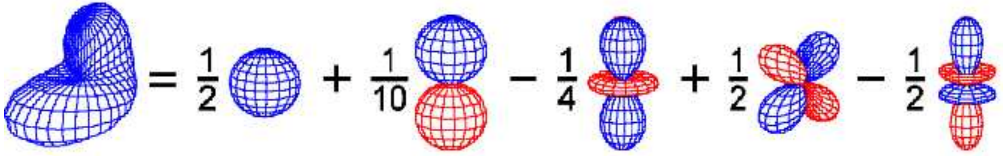


Figura 8.3.: Significado de un desarrollo multipolar. Imagínesse que un vector cualquiera está polarizado tal y como se muestra a la izquierda de la igualdad. Su función densidad de probabilidad (función que representa la “forma del vector en la reacción”) puede expresarse como una combinación lineal de 5 armónicos esféricos (a la derecha de la igualdad), cada uno de los cuales está afectado (pesado) por un coeficiente. Fuente [145]

siguiente manera (en la figura 8.3 se explica el significado del desarrollo):

$$P(\theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=+k} z_{kq} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j) \quad (8.2)$$

o, de manera más conveniente, usando los armónicos esféricos modificados [138, 144] denotados como $C_{kq}(\theta_j, \phi_j)$ y definidos como:

$$C_{kq}(\theta_j, \phi_j) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j) \quad (8.3)$$

en cuyo caso, la PDF se expresa como [138]:

$$P(\theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} a_q^{(k)} C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (8.4)$$

donde los armónicos esféricos modificados son los multipolos y los coeficientes de la expansión (complejos) son los *momentos de polarización*.

Los armónicos esféricos (con o sin modificar) son ortogonales,

$$\int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} C_{k'q'}^*(\theta_j, \phi_j) C_{kq}(\theta_j, \phi_j) d \cos \theta_j d\phi_j = \frac{4\pi}{2k+1} \delta_{kk'} \delta_{qq'} \quad (8.5)$$

lo que permite fácilmente el cálculo de los momentos de polarización de la ecuación (8.4). Multiplicando ambos términos de ésta por un armónico esférico modificado $C_{k'q'}(\theta_j, \phi_j)$, e integrando sobre las variables angulares, se obtiene la expresión

$$\int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} P(\theta_j, \phi_j) C_{k'q'}(\theta_j, \phi_j) d \cos \theta_j d \phi_j = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=+k} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{2k+1}{4\pi} a_q^{(k)} C_{kq}^{*}(\theta_j, \phi_j) C_{k'q'}(\theta_j, \phi_j) d \cos \theta_j d \phi_j \quad (8.6)$$

que, teniendo en cuenta la ortogonalidad de los armónicos esféricos, ecuación (8.5), se reduce a:

$$a_{q'}^{(k')} = \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} P(\theta_j, \phi_j) C_{k'q'}(\theta_j, \phi_j) d \cos \theta_j d \phi_j = \langle C_{k'q'}(\theta_j, \phi_j) \rangle \quad (8.7)$$

donde se ve como los $a_q^{(k)}$ se pueden interpretar (y calcular) como el promedio del correspondiente armónico esférico modificado sobre la función densidad de probabilidad.

Además, la función densidad de probabilidad debe ser real, lo que implica que los momentos de polarización clásicos deben cumplir la siguiente relación⁴:

$$a_q^{(k)} = (-1)^q a_{-q}^{(k)*} \quad (8.8)$$

Hasta el momento se ha obviado en esta discusión el papel que juega el ángulo de *scattering*, el ángulo entre \mathbf{k} y \mathbf{k}' . Al igual que se han definido funciones densidad de probabilidad “integrales”, sin decir nada del ángulo de *scattering*, se pueden definir funciones densidades de probabilidad condicionales para un ángulo de *scattering*, es decir, que dependen

⁴La misma relación que, por otra parte, cumplen los correspondientes armónicos esféricos.

paramétricamente del ángulo de *scattering*

$$P(\theta_j, \phi_j | \theta) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} S_q^{(k)}(\theta) C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (8.9)$$

donde se incluye de manera explícita la dependencia de los momentos de polarización, $S_q^{(k)}(\theta)$, con el ángulo de *scattering*. Es común definir los $P(\theta_j, \phi_j | \theta)$ de forma que su integral sobre θ_j y ϕ_j sea 1 independientemente del ángulo de *scattering*[143]

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} P(\theta_j, \phi_j | \theta) \sin \theta_j d\theta_j d\phi_j = 1 \quad (8.10)$$

A estas PDF se les denota como *renormalizadas*⁵. Por último, conviene señalar que a los momentos de polarización de la ecuación (8.9) se les denomina PDDCS (*Polarization Dependent-DCS* o DCS dependientes de la polarización) por razones que se harán evidentes en próximos apartados.

8.4. Función densidad de probabilidad cuántica

De igual manera que se define una función densidad de probabilidad clásica, puede definirse una cierta función densidad de probabilidad cuántica con la única diferencia de que cuánticamente no se puede hablar de probabilidad de encontrar al vector \mathbf{j} en una dirección dada por ϕ_j y θ_j y lo más que uno se puede acercar a dicha definición es mediante un *estado de mínima incertidumbre* [146, 147]: un estado en el que el vector \mathbf{j} está localizado lo más cerca posible a la dirección dada por ϕ_j y θ_j .

⁵Así se puede hablar de 3 tipos de PDF que generarán tres tipos de momentos de polarización: no-normalizadas cuya integral sobre θ , θ_j y ϕ_j obtiene como valor la sección eficaz integral. normalizadas cuya integral sobre las 3 variables angulares vale 1 y renormalizadas cuya integral sobre θ_j y ϕ_j está normalizada, sea cual sea el ángulo de *scattering*

La función de densidad de probabilidad cuántica también puede desarrollarse en función de los armónicos esféricos modificados[143] de la siguiente forma:

$$P(\theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} a_q^{(k)} \langle jjk0|jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (8.11)$$

que se diferencia de la ecuación (8.4) en el término $\langle jjk0|jj \rangle$, un coeficiente de Clebsch-Gordan [105]. Sean j_1 , j_2 y j_3 momentos angulares y m_1 , m_2 y m_3 sus proyecciones sobre un eje, un coeficiente de Clebsch-Gordan $\langle j_1 m_1, j_2, m_2 | j_3 m_3 \rangle$, es un número real que indica la amplitud de probabilidad de que al acoplar dos estados $|j_1 m_1 \rangle$ y $|j_2 m_2 \rangle$, el resultado se encuentre en el estado $|j_3 m_3 \rangle$. j_3 entonces debe estar en el intervalo $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq |j_1 + j_2|$ lo que implica que el primer sumatorio en la ecuación (8.11) sólo se extiende hasta $k=2j$. Así, ésta se transforma en:

$$P(\theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} a_q^{(k)} \langle jjk0|jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (8.12)$$

ecuación idéntica a la mostrada en[147, 148] y que se diferencia de su contrapartida clásica, ecuación (8.4), no sólo en la introducción de coeficientes de Clebsch-Gordan, sino también en el valor máximo del sumatorio sobre k . De esta comparación se extrae la equivalencia entre los momentos de polarización clásicos y cuánticos. Como se discute en [148], lo más adecuado para obtener la PDF cuasiclásica es obtener los momentos de polarización clásicamente e introducirlos posteriormente en la ecuación (8.12). La deducción de dicha ecuación se reserva para el apéndice A.

El papel de los coeficientes de Clebsch-Gordan en la ecuación (8.12) puede interpretarse [147] como un límite, impuesto por el principio de incertidumbre, a cuán fuerte puede ser la polarización del observable calculado. De hecho (efectos dinámicos aparte) puede considerarse que el parámetro de polarización tiene un comportamiento “clásico” y que el comportamiento cuántico proviene de los Clebsch-Gordan.

Por último, pueden definirse (análogamente a como se hacía en el caso clásico) funciones densidad de probabilidad condicionales para un ángulo de *scattering*

$$P(\theta_j, \phi_j | \theta) = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} S_q^{(k)}(\theta) \langle jjk0 | jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (8.13)$$

donde, al igual que ocurría en el caso clásico, la PDF se suele renormalizar.

Conviene, análogamente describir la densidad de probabilidad de encontrar a un eje internuclear (\mathbf{r}) lo más próximo posible a la dirección dada por los ángulos θ_r, ϕ_r . La correspondiente versión dependiente del ángulo de *scattering* viene dada por la siguiente ecuación:

$$P(\theta_r, \phi_r | \theta) = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} b_q^{(k)}(\theta) \langle j0k0 | j0 \rangle C_{kq}^*(\theta_r, \phi_r) \quad (8.14)$$

análoga a (8.13) y que se diferencia de ella solo en el coeficiente de Clebsch-Gordan. El coeficiente $\langle j0k0 | j0 \rangle$ solo es distinto de 0 para valores pares de k ; esto es consecuencia de que valores impares de k están asociados a orientación y a que un eje internuclear no puede orientarse en una molécula diatómica en un estado rotacional j puro.

8.5. Sentido físico de los parámetros de polarización

En la ecuación 8.12, los $a_q^{(k)}$ (dependientes o no del ángulo de *scattering*) tienen el papel de coeficientes de la expansión en armónicos esféricos modificados, modulados por los coeficientes Clebsch-Gordan. Como se apreciaba en la figura 8.3, la forma “visual” de interpretar estos resultados es dando a los parámetros de polarización el significado de indicar “cuanto”

está distorsionada (respecto a la esfera) la distribución de probabilidad en la dirección marcada por su correspondiente armónico esférico modificado.

Pero, para $q \neq 0$, los parámetros de polarización ($a_q^{(k)}$) son números complejos. Para que estos tengan un significado direccional claro resulta conveniente convertirlos en reales, los cuales se denotarán como $a_{q\pm}^{\{k\}}$. Esta forma de operar no es nueva, y se utiliza, por ejemplo, a la hora de calcular los orbitales p_x y p_y como combinación lineal de los armónicos esféricos $Y_{1,1\pm}$. Las expresiones que relacionan los parámetros de polarización reales con los complejos son las siguientes:

$$\begin{aligned} a_{q+}^{\{k\}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(-1)^q a_{+q}^{(k)} + a_{-q}^{(k)} \right] = (-1)^q \sqrt{2} \Re \left(a_{+q}^{(k)} \right) & q > 0 \\ a_0^{\{k\}} &= a_0^{(k)} & (8.15) \\ a_{q-}^{\{k\}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(-1)^q a_{+q}^{(k)} - a_{-q}^{(k)} \right] = (-1)^q \sqrt{2} \Im \left(a_{+q}^{(k)} \right) & q > 0 \end{aligned}$$

donde se ha utilizado la ecuación (8.8). El significado físico de estos parámetros de polarización reales se muestra en la tabla 8.1([142]). Cabe destacar que los momentos con k impar se refieren a orientación mientras que los momentos con k par se refieren a alineamiento. La información de la tabla 8.1 se muestra de una manera más visual en la figura 8.4. Debe destacarse que para sistemas como los que se van a estudiar, en los que el plano xz es un plano de simetría, los únicos momentos distintos de cero van a ser

$$\begin{aligned} a_{q+}^{\{k\}} & \quad 1 \leq q \leq k \quad k \text{ par} \\ a_0^{\{k\}} & \quad k \text{ par} \\ a_{q-}^{\{k\}} & \quad 1 \leq q \leq k \quad k \text{ impar} \end{aligned} \quad (8.16)$$

		Significado físico (direccional)	
k	q	Valor positivo	Valor negativo
1	1-	Orientación paralela a y	Orientación antiparalela a y
1	0	Orientación paralela a z	Orientación antiparalela a z
1	1+	Orientación paralela a x	Orientación antiparalela a x
2	2-	alineamiento a lo largo de $x + y$	alineamiento a lo largo de $x - y$
2	1-	alineamiento a lo largo de $y + z$	alineamiento a lo largo de $y - z$
2	0	alineamiento a lo largo de z	alineamiento perpendicular a z
2	1+	alineamiento a lo largo de $x + z$	alineamiento a lo largo de $x - z$
2	2+	alineamiento a lo largo de x	alineamiento a lo largo de y

Tabla 8.1.: Significado direccional de los parámetros de polarización con $k=1$ y $k=2$

8.6. Repercusión de las correlaciones vectoriales en la reactividad

En este apartado se va a estudiar como afectan las correlaciones vectoriales a la reactividad, para lo cual se va a empezar diferenciando entre dos tipos de parámetros de polarización: extrínsecos e intrínsecos [139, 140]. Es importante notar que toda esta discusión se refiere únicamente a parámetros de polarización de especies reactivas, no de los productos de la reacción.

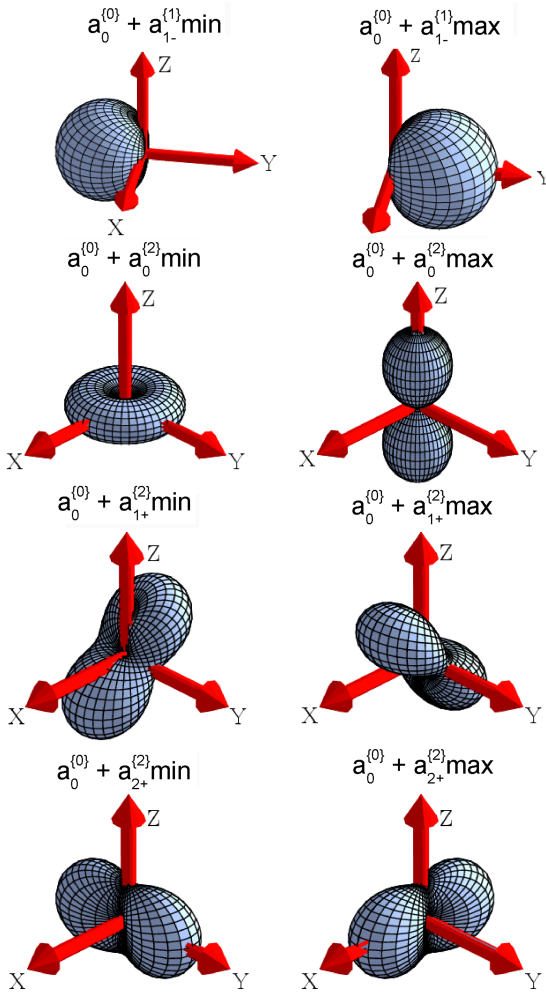


Figura 8.4.: Significado físico de los parámetros de polarización hasta $k=2$ que no se anulan en sistemas en los que el plano xz es un plano de simetría. En la columna de la izquierda se muestra la forma de la función densidad de probabilidad para dicho parámetro cuando toma su valor mínimo y en la columna de la derecha cuando su valor es máximo. Fuente [80].

8.6.1. Parámetros de polarización extrínsecos e intrínsecos

Para un estudio cualquiera, los parámetros de polarización pueden dividirse en parámetros de polarización intrínsecos, $S_q^{(k)}(\theta)$, y extrínsecos, $a_q^{(k)}$ ⁶. La distinción entre estos dos tipos de parámetros viene del reconocimiento de que, independientemente de la preparación de un experimento específico, el proceso reactivo existe. Así:

- Las propiedades intrínsecas describen el proceso reactivo en sí, independientemente de la preparación experimental y, por tanto, no están sujetas a ningún tipo de control. Físicamente, pueden obtenerse a partir de la matriz de *scattering* del proceso.
- Las propiedades extrínsecas, por su parte, están asociadas a un experimento en particular e indican que probabilidades, distribuciones de productos... se observan, bajo unas condiciones experimentales dadas. Por ello, las propiedades extrínsecas pueden controlarse simplemente mediante una variación del experimento. Resumiendo, las propiedades extrínsecas no describen la reacción en sí, pero en cambio describen sus condiciones iniciales y finales.

Condensando la diferencia entre extrínseco e intrínseco en una frase, se puede decir que: *Los parámetros de polarización intrínsecos indican lo que el proceso quiere en tanto los extrínsecos marcan lo que el proceso tiene.* Así, resulta intuitivo pensar que según *lo que el proceso tiene* se asemeje más a *lo que el proceso quiere*, éste será más probable. A continuación,

⁶Hasta este punto se había utilizado la notación $a_q^{(k)}$ para denotar un parámetro de polarización cualquiera. Desde ahora, se reservará esta notación para los parámetros de polarización extrínsecos.

se va a estudiar cómo afectan los parámetros de polarización a la sección eficaz diferencial.

8.6.2. Dependencia de la DCS con la polarización

La Sección eficaz diferencial puede expandirse en función de los parámetros de polarización en su versión dependiente del ángulo de *scattering* (de ahí que a estos parámetros se les denomine PDDCS como acrónimo de *Polarization Dependent-DCS*). Teniendo en cuenta la existencia simultánea de los dos tipos de parámetros de polarización, la expansión es la siguiente [139]:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = \frac{\sigma_{iso}}{2\pi} \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{+k} (2k+1) [S_q^{(k)}(\theta)]^* a_q^{(k)} \quad (8.17)$$

donde $d\sigma/d\omega$ representa la DCS, θ el ángulo de *scattering* y donde σ_{iso} es la sección eficaz integral para el caso de tratar con reactivos no polarizados (es decir, con distribuciones isotrópicas de \mathbf{r} y \mathbf{j}). En función de los PDDCS reales, la expresión (8.17) pasa a ser:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = & \frac{\sigma_{iso}}{2\pi} \sum_{k=0}^{2j} \left[(2k+1) S_0^{\{k\}}(\theta) a_0^{\{k\}} + \right. \\ & \left. + \sum_{q=1}^{+k} \frac{(2k+1)}{2} \left(S_{q+}^{\{k\}}(\theta) a_{q+}^{\{k\}} + S_{q-}^{\{k\}}(\theta) a_{q-}^{\{k\}} \right) \right] \quad (8.18) \end{aligned}$$

En el caso de que, experimentalmente, se trate con reactivos sin polarizar, los PDDCS extrínsecos están dados por la siguiente expresión:

$$a_q^{(k)} = \delta_{k0} \delta_{q0} \quad (8.19)$$

de forma que la ecuación (8.17) se reduce a:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = \frac{\sigma_{iso}}{2\pi} S_0^0(\theta) \quad (8.20)$$

Así, se observa como el intrínseco $S_0^0(\theta)$ simplemente representa la distribución angular de la reacción para reactivos sin polarizar. Es importante tener en cuenta que los PDDCS con $k > 0$ no conservan la probabilidad, es decir que (en general):

$$\int_{-1}^1 S_q^{(k)}(\theta) d(\cos(\theta)) \neq 0 \quad (8.21)$$

por lo que no sólo cambia la forma de la DCS, sino también su integral. Así, los PDDCS cuantifican la sensibilidad de la reacción ante la estereodinámica.

8.6.3. Dependencia de la sección eficaz integral con la polarización

Cambia la DCS (no sólo en la forma sino también su integral), por lo que sería esperable que la sección eficaz integral variara según la expresión

$$\tilde{\sigma} = \sigma_{iso} \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^k (2k+1) [S_q^{(k)}]^* a_q^{(k)} \quad (8.22)$$

donde los parámetros de polarización se muestran en su versión independiente del ángulo de *scattering* (generalmente llamados parámetros de polarización o PPs). Sin embargo, esta no es la expresión correcta de la sección eficaz integral. Esto es así porque requiere especificar la localización de \mathbf{k} y \mathbf{k}' para determinar el ángulo diedro relacionado con la asimetría azimutal respecto al ángulo de *scattering* [139]. La sección eficaz integral no debe depender de la localización de estos vectores y por ello se pierde la información referida a los $s_q^{(k)}$ con $q \neq 0$, siendo la expresión correcta de la sección eficaz la siguiente:

$$\sigma = \sigma_{iso} \sum_{k=0}^{2j} (2k+1) S_0^{(k)} a_0^{(k)} \quad (8.23)$$

donde se ha eliminado el símbolo del complejo conjugado porque los parámetros de polarización con $q = 0$ son reales. Por otra parte, a la sección eficaz resultado de la ecuación (8.23) se la denomina *sección eficaz especial* ($\tilde{\sigma}$) y puede obtenerse experimentalmente mediante integración de la DCS sobre el ángulo de *scattering*.

8.7. Notación

Antes de ver como obtener las PDDCS y los PPs (su versión independiente del ángulo de *scattering*) resulta necesario pararnos un momento a describir la notación que se usará en la sección de resultados.

A partir de ahora se denotarán los PDDCs de la siguiente forma:

Polarización	No-normalizado	Normalizado	Renormalizado	PPs
$\mathbf{k} - \mathbf{j} - \mathbf{k}'$	$\frac{\sigma}{2\pi} S_q^{(k)}(\theta)$	$S_q^{(k)}(\theta)$	$S_q^{(k)}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$	$s_q^{(k)}$
$\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$	$\frac{\sigma}{2\pi} P_q^{(k)}(\theta)$	$P_q^{(k)}(\theta)$	$P_q^{(k)}(\theta)/P_0^{(0)}(\theta)$	$p_q^{(k)}$

8.8. ¿Cómo obtener las PDDCS?

El último paso es obtener las PDDCS intrínsecos así como los PPs . Los PPs pueden obtenerse a partir de los PDDCS de reactivos de la siguiente manera:

$$s_q^{(k)} = \int_{-1}^{+1} S_q^{(k)}(\theta) d(\cos(\theta)) \quad (8.24)$$

y de manera análoga para los de productos. Ahora bien, ¿cómo se calculan los PDDCS?

Para calcular los PDDCS extrínsecos debe conocerse la preparación del experimento en el sistema de referencia requerido. Esta preparación ge-

neralmente se conoce en el sistema de referencia del laboratorio por lo que habrá que rotarla convenientemente al sistema de referencia requerido (generalmente de reactivos). Por otra parte, los PDDCS intrínsecos se calcularán a partir de la matriz de *scattering* (QM) o a partir de la información obtenida en las trayectorias (QCT). En los próximos apartados se verá como.

8.8.1. Metodología mecanocuántica

Mecanocuánticamente, toda la información (intrínseca) de la reactividad del sistema se encuentra en la matriz de *scattering*. Lo único necesario es extraerla para obtener los PDDCS. Para ello, se va a utilizar la ecuación (A.31) que, de acuerdo a la nomenclatura utilizada para los PDDCS intrínsecos, se reformula de la siguiente manera:

$$S_q^{(k)}(\theta) = \sum_m \langle jm | \rho(\theta) | jm + q \rangle \langle jm, kq | jm + q \rangle \quad (8.25)$$

Los coeficientes de Clebsch-Gordan están generalmente tabulados y en los libros especializados [104, 105] aparecen expresiones para calcularlos, así que para calcular los PDDCS, lo único que hay que determinar es el elemento correspondiente de la matriz densidad. Esto se hará a partir de la amplitud de *scattering* que se calcula de acuerdo con:

$$f_{\Omega'\Omega}(\theta) = \frac{\hbar}{2i\sqrt{2\mu_{A-BC}E_{\text{coll}}}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta}) S_{\Omega'\Omega}^J \quad (8.26)$$

como ya se indicó en el capítulo 5 y donde j y Ω se reservan para el momento angular rotacional y la helicidad para reactivos, siendo j' y Ω' el momento angular y la helicidad de los productos. Nótese como la dependencia con el ángulo de *scattering* viene del elemento de la matriz de rotación reducida, donde la variable se ha denotado como $\tilde{\theta}$ para diferenciar dos casos:

- Procesos inelásticos, en los que $\tilde{\theta} = \theta$
- Procesos reactivos, en los que $\tilde{\theta} = \pi - \theta$

Así, la DCS no es sino

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega\Omega'} |f_{\Omega'\Omega}(\theta)|^2 \quad (8.27)$$

La forma de la matriz de densidad (realmente, los elementos de la matriz de densidad que serán necesarios para el cálculo) dependerán de si lo que se pretende estudiar es polarización de reactivos o de productos. Así, para polarización de reactivos será necesaria la representación en la base $|j\Omega\rangle$, calculándose los elementos de la matriz de densidad como:

$$\langle\Omega|\rho(\theta)|\Omega+q\rangle = \sum_{\Omega'=-j}^{+j} f_{\Omega'\Omega}(\theta)f_{\Omega'\Omega+q}^*(\theta) \quad (8.28)$$

Se hace notar que la matriz de densidad no está normalizada, luego para calcular los PDDCS habrá que tener en cuenta el valor de su traza, en este caso

$$Tr[\rho(\theta)] = \frac{\sigma}{2\pi} \frac{d\sigma(\theta)}{d\omega} = S_0^{(0)}(\theta) \quad (8.29)$$

cuya integral en $\cos(\theta)$ es uno. De todo esto se deduce la siguiente expresión para los parámetros de polarización de reactivos:

$$\frac{S_q^{(k)}(\theta)}{S_0^{(0)}(\theta)} = \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\Omega} \sum_{\Omega'} f_{\Omega'\Omega}(\theta)f_{\Omega'\Omega+q}^*(\theta)\langle j\Omega, kq|j\Omega+q\rangle \quad (8.30)$$

y de manera equivalente para polarización de productos:

$$\frac{P_q^{(k)}(\theta)}{P_0^{(0)}(\theta)} = \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\Omega} \sum_{\Omega'} f_{\Omega'\Omega}(\theta)f_{\Omega'+q\Omega}^*(\theta)\langle j'\Omega', kq|j'\Omega'+q\rangle \quad (8.31)$$

8.8.2. Metodología cuasiclásica

Como ya se indicó, la forma más correcta de tratar con los resultados cuasiclásicos es mediante la obtención de los parámetros de polarización (o PDDCS) cuasiclásicamente e introducirlos en la función densidad de probabilidad cuántica. Cuasiclásicamente, se carece de una matriz de *scattering* de la que obtener la información dinámica pero, en cambio, se posee toda la información (posiciones y momentos) de todas las partículas durante toda la trayectoria pudiendo, de esta forma, calcularse los PDDCS a partir de los ángulos que describen al vector correspondiente (\mathbf{j} para reactivos y \mathbf{j}' para productos) en el sistema de referencia requerido⁷.

Para polarización del momento angular rotacional de los productos \mathbf{j}' , se requiere el conocimiento de los ángulos $\theta_{j'}$ y $\phi_{j'}$ que se calculan de la siguiente manera:

- Cálculo de $\theta_{j'}$ en el sistema de referencia de productos⁸:

$$\theta_{j'} = \arccos \left(\frac{j'_z}{|j'|^2} \right) \longrightarrow j' = \begin{vmatrix} i & j & k \\ q_1 & q_2 & q_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix} \quad (8.32)$$

- Cálculo de $\phi_{j'}$ en el sistema de referencia de productos:

$$\phi_{j'} = \phi_{\ell j'} - \phi_{\ell k'} \quad (8.33)$$

⁷ En este apartado se va a utilizar la nomenclatura utilizada en el capítulo referido al método QCT. Según esta notación, q y Q denotarán las coordenadas internucleares e intermoleculares, donde p y P son sus momentos asociados. b denota el parámetro de impacto y v_r la velocidad relativa átomo-diátomo

⁸ Los resultados inicialmente se obtienen en un sistema de referencia fijo en el espacio, sistema de la trayectoria. El paso al sistema de referencia fijo en el cuerpo deseado implica una rotación sobre \mathbf{k} cuya magnitud corresponde al ángulo diedro.

donde $\phi_{\ell j'}$ y $\phi_{\ell k'}$ son los ángulos azimutales de j' y k' respecto a ℓ . Éstos se calculan a partir de sus senos y cosenos que, en función de los parámetros de la colisión, son:

$$\cos \phi_{\ell j'} = \left(\frac{j'_x}{j' \sin \theta_{j'}} \right) \quad \sin \phi_{\ell j'} = \left(\frac{j'_y}{j' \sin \theta_{j'}} \right) \quad (8.34)$$

$$\cos \phi_{\ell k'} = \left(\frac{k'_x}{\sqrt{k'^2 - k'_z{}^2}} \right) \quad \sin \phi_{\ell k'} = \left(\frac{k'_y}{\sqrt{k'^2 - k'_z{}^2}} \right) \quad (8.35)$$

donde $k'_i = \sqrt{P_i / \mu_{A-BC}}$

donde las P_i ya se han transformado en función del canal químico final (apartado 4.4).

Para polarización del momento angular rotacional de la molécula reactiva, \mathbf{j} , se deben determinar θ_j y ϕ_j , para lo cual primero hay que determinar las coordenadas de \mathbf{j} .

$$\mathbf{j} = \mathbf{J} - \boldsymbol{\ell} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ q_1 & q_2 & q_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} i & j & k \\ Q_1 & Q_2 & Q_3 \\ P_1 & P_2 & P_3 \end{vmatrix} - \mu_{(A-BC)} v_r b \mathbf{i} \quad (8.36)$$

donde se ha usado que, de la forma que se lanzan las trayectorias, inicialmente solo hay momento angular orbital en el eje x. Calculado \mathbf{j} , θ_j y ϕ_j se calculan de acuerdo a las siguientes expresiones:

- Cálculo de θ_j en el sistema de referencia de reactivos:

$$\theta_j = \arccos \left(\frac{j_z}{|j|^2} \right) \quad (8.37)$$

- Cálculo de ϕ_j en el sistema de referencia de reactivos:

$$\phi_j = \phi_{\ell j} - \phi_{\ell k'} \quad (8.38)$$

donde $\phi_{\ell j}$ es el ángulo azimutal de j respecto a ℓ definido como $\phi_{\ell j'}$ (pero cambiando j por j').

Conocidos los ángulos polares y azimutales del vector deseado, la obtención de los PDDCS se realiza de la siguiente manera[138, 143, 144]:

Primero, la función densidad de probabilidad clásica se expande sobre los armónicos esféricos modificados (la ecuación (8.4), la cual se repite aquí para facilitar la lectura)

$$P(\theta, \theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} S_q^{(k)}(\theta) C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (8.39)$$

donde se mantiene la notación anterior en la que \mathbf{j} denota a un momento angular cualquiera, ya sea de reactivos o de productos. La siguiente etapa será expresar los PDDCS en una serie de armónicos esféricos de la forma [138, 139, 144]

$$S_q^{(k)}(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{k_1 > q}^{k_1 max} (2k_1 + 1) s_{kq}^{k_1} C_{k_1 - q}(\theta, 0) \quad (8.40)$$

de manera similar a cómo se hacía en las expansiones en polinomios de Legendre y donde $k_1 max$ es un parámetro del ajuste (al igual que el orden máximo en la expansión en polinomios de Legendre). Usando la ortogonalidad de los armónicos esféricos modificados, los coeficientes $s_{kq}^{k_1}$ se obtienen a partir de la siguiente expresión:

$$s_{kq}^{k_1}(\theta) = \langle C_{k_1 - q}(\theta, 0) C_{kq}(\theta_j, \phi_j) \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{k_1 - q}(\theta^{(i)}, 0) C_{kq}(\theta_j^{(i)}, \phi_j^{(i)}) \quad (8.41)$$

donde N es el número de trayectorias que cumplen las condiciones para las que se estudia la estereodinámica (reactivas si se quiere estudiar un proceso reactivo, en un estado específico, inelásticas...) y donde el superíndice i indica que se toma el valor de ese ángulo para esa trayectoria.

Además de integrando los PDDCS, se pueden calcular los PPs de manera

directa:

$$s_q^k = \langle C_{kq}(\theta_j, \phi_j) \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{kq}(\theta_j^{(i)}, \phi_j^{(i)}) \quad (8.42)$$

Se hace notar que debido al cociente $1/N$, los PDDCS obtenidos están normalizados. Para obtener los renormalizados solo habría que dividir por el $S_0^{(0)}(\theta)$. Las expresiones para obtener la polarización de productos son similares, pero en lugar de introducir la información sobre los ángulos que definen \mathbf{j} se utilizan aquellos que definen \mathbf{j}' .

8.8.3. Método estadístico

Para obtener los momentos de polarización bajo la hipótesis estadística (SQCT o SQM) se debe utilizar la aproximación de fase aleatoria (*Random Phase Approximation*[38]) que permite obtener correlaciones vectoriales a partir de los valores absolutos de los elementos de la matriz de *scattering* (los únicos que se obtienen en los modelos estadísticos). Esta aproximación fue utilizada anteriormente en el capítulo 6.2.1 para obtener secciones eficaces diferenciales SQCT (correlación de 2 vectores). De acuerdo con ella, la fase varía rápidamente con J (lo que es una buena aproximación para reacciones estadísticas donde no hay ninguna correlación en la función de deflexión) y los términos de la ecuación (8.30)⁹ que impliquen mezclas entre distintos valores de J , paridad o Ω se hacen cero. En este apartado se va a describir cómo obtener las PDDCS usando una metodología estadística.

Se hace notar que, al contrario de lo que ocurre con el resto la información expuesta en este capítulo, la formulación de las correlaciones vectoriales SQCT ha sido desarrollada en el transcurso de esta tesis.

⁹Ecuación (8.31) para polarización de productos.

Momentos de polarización con $q=0$

Conviene desarrollar separadamente los momentos con $q = 0$ y $q \neq 0$ ya que para estos últimos aparecen productos cruzados entre elementos de la amplitud de *scattering* con distinto Ω . Para el primer caso, la ecuación general (8.30) toma la siguiente forma:

$$\frac{S_0^{(k)}(\theta)}{S_0^{(0)}(\theta)} = \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\Omega} \sum_{\Omega'} f_{\Omega'\Omega}(\theta) f_{\Omega'\Omega}^*(\theta) \langle j\Omega, k0 | j\Omega \rangle \quad (8.43)$$

donde es importante destacar que, debido a la simetría planar, para $q = 0$ solo son distintos de cero momentos de polarización con k par. Además[105],

$$\langle j-\Omega, k0 | j-\Omega \rangle = (-1)^k \langle j\Omega, k0 | j\Omega \rangle \quad (8.44)$$

por lo que al utilizar la aproximación de fase aleatoria se llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{S_0^{(0)}(\theta)}{S_0^{(k)}(\theta)} &= \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_J \sum_{\Omega=0}^{\Omega_{\max}} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\max}} (2J+1)^2 \left[d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta})^2 + d_{\Omega'\Omega}^J(\pi - \tilde{\theta})^2 \right] \times \\ &\times \left(\left| S_{\Omega'\Omega}^{J,+1} \right|^2 + \left| S_{\Omega'\Omega}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j\Omega, k0 | j\Omega \rangle \end{aligned} \quad (8.45)$$

y análogamente para polarización de productos:

$$\begin{aligned} \frac{P_0^{(k)}(\theta)}{P_0^{(0)}(\theta)} &= \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_J \sum_{\Omega=0}^{\Omega_{\max}} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\max}} (2J+1)^2 \left[d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta})^2 + d_{\Omega'\Omega}^J(\pi - \tilde{\theta})^2 \right] \times \\ &\times \left(\left| S_{\Omega'\Omega}^{J,+1} \right|^2 + \left| S_{\Omega'\Omega}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j'\Omega', k0 | j'\Omega' \rangle \end{aligned} \quad (8.46)$$

que solo se diferencia de la anterior en el coeficiente de Clebsch-Gordan

Momentos de polarización con $q \neq 0$

Al calcular los momentos de polarización $\mathbf{k} - \mathbf{j} - \mathbf{k}'$ para $q \neq 0$, los diferentes términos de la ecuación (8.30) son del tipo

$$f_{\Omega'_1}(\theta) f_{\Omega'_2}^*(\theta) \quad \Omega_2 = \Omega_1 + q$$

y que, al ser $\Omega_1 \neq \Omega_2$, se harían cero bajo la aproximación de fase aleatoria. Esto, sin embargo, no es cierto si ambos términos proceden de los mismos elementos de la matriz de *scattering* simetrizada, es decir para los términos

$$f_{\Omega' - \frac{q}{2}}(\theta) f_{\Omega' + \frac{q}{2}}^*(\theta)$$

los cuales se desarrollan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} f_{\Omega' - \frac{q}{2}}(\theta) f_{\Omega' + \frac{q}{2}}^*(\theta) &\propto \left(\sum_J (2J+1) d_{\Omega' - \frac{q}{2}}^J(\theta) (-1)^J \left[S_{\Omega' \frac{q}{2}}^{J,+1} - S_{\Omega' \frac{q}{2}}^{J,-1} \right] \right) \\ &\times \left(\sum_J (2J+1) d_{\Omega' \frac{q}{2}}^J(\theta) \left[S_{\Omega' \frac{q}{2}}^{J,+1} + S_{\Omega' \frac{q}{2}}^{J,-1} \right] \right) \frac{(1 + \delta_{\Omega'0})}{4} \end{aligned} \quad (8.47)$$

donde se han utilizado las simetrías de los elementos de la matriz de *scattering* mostradas en la referencia [93]. Usando la aproximación de fase aleatoria la ecuación (8.47) se transforma en:

$$\begin{aligned} f_{\Omega' - \frac{q}{2}}(\theta) f_{\Omega' + \frac{q}{2}}^*(\theta) &\propto \frac{(1 + \delta_{\Omega'0})}{4} \sum_J (2J+1)^2 \times \\ &\times d_{\Omega' - \frac{q}{2}}^J(\theta) d_{\Omega' \frac{q}{2}}^J(\theta) (-1)^J \left[\left| S_{\Omega' \frac{q}{2}}^{J,+1} \right|^2 - \left| S_{\Omega' \frac{q}{2}}^{J,-1} \right|^2 \right] \end{aligned} \quad (8.48)$$

la cual, usando las propiedades de simetría de los elementos de la matriz de rotación reducida, se reduce a:

$$\begin{aligned} f_{\Omega' - \frac{q}{2}}(\theta) f_{\Omega' + \frac{q}{2}}^*(\theta) &\propto \frac{(1 + \delta_{\Omega'0})}{4} \sum_{J,I} (2J+1)^2 d_{\Omega' \frac{q}{2}}^J(\pi - \theta) d_{\Omega' \frac{q}{2}}^J(\theta) \times \\ &\times (-1)^{\Omega'} I \left| S_{\Omega' \frac{q}{2}}^{J,+1} \right|^2 \end{aligned} \quad (8.49)$$

Como el resto de los productos cruzados de la ecuación (8.30) se hacen cero, la expresión de los momentos de polarización SQCT de reactivos con $q \neq$ resulta ser:

$$\begin{aligned} \frac{S_q^{(k)}(\theta)}{S_0^{(0)}(\theta)} &= \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\max}} \sum_J (2J+1)^2 (-1)^{\Omega'} \left[d_{\Omega'q/2}^J(\tilde{\theta}) d_{\Omega'q/2}^J(\pi - \tilde{\theta}) \right] \times \\ &\times \left(\left| S_{\Omega'q/2}^{J,+1} \right|^2 - \left| S_{\Omega'q/2}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j - q/2, kq | j \ q/2 \rangle \end{aligned} \quad (8.50)$$

y de manera equivalente para polarización de productos:

$$\begin{aligned} \frac{P_q^{(k)}(\theta)}{P_0^{(0)}(\theta)} &= \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\Omega=0}^{\Omega_{\max}} \sum_J (2J+1)^2 (-1)^{\Omega} \left[d_{q/2\Omega}^J(\tilde{\theta}) d_{q/2\Omega}^J(\pi - \tilde{\theta}) \right] \times \\ &\times \left(\left| S_{q/2\Omega}^{J,+1} \right|^2 - \left| S_{q/2\Omega}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j' - q/2, kq | j' \ q/2 \rangle \end{aligned} \quad (8.51)$$

donde debe recordarse que, en el lenguaje SQCT, $\left| S_{q/2\Omega}^{J,I} \right|^2 = P_{q/2\Omega}^{J,I}$.

La desaparición del sumatorio sobre Ω (en polarización de reactivos) u Ω' (para polarización de productos) junto con el distinto signo que tienen los elementos de la matriz de *scattering* dependiendo de su paridad fuerzan a que estas PDDCS tengan valores prácticamente despreciables. Esto no es así cuando se considera la polarización de reactivos desde un estado $j=1$ a un estado $j'=0$. En este caso, en el estudio del $S_{+2}^{(2)}$ solo aparece una paridad y, además, el sumatorio en Ω incluye solo un término. Como se verá en la sección de resultados, para este caso, el $S_{2+}^{\{2\}}$ es fuertemente negativo.

Además, el coeficiente de Clebsh-Gordan en las ecuaciones (8.50) y (8.51) es 0 para k impares por lo que, en el modelo estadístico, solo serán distintos de cero PDDCS con k y q pares.

8.9. Mecanismos canónicos

Para finalizar este capítulo se va a describir brevemente la teoría mecanismos canónicos[149, 150] que se usará en el estudio de las colisiones de $\text{Ar} + \text{NO}(^2\Pi)$. Clásicamente resulta intuitiva una definición de mecanismo de reacción, al fin y al cabo se conocen en todo momento la posición y el momento de todas las partículas involucradas. De esta forma, se puede hablar de mecanismos de inserción, abstracción, desnudamiento, etc. Sin embargo (debido a las limitaciones que introduce el principio de incertidumbre) cuánticamente esto no es posible.

Resumiendo el desarrollo de las referencias[149, 150], la definición mecanocuántica de mecanismo de reacción es menos intuitiva pero más matemática y formal. Se define un mecanismo de colisión como *un proceso dinámico irreducible que correlaciona totalmente estados específicos de los reactivos y de los productos*. La correlación total entre estados específicos de los reactivos y productos y su no reducibilidad requiere la definición de estados puros tanto para los reactivos como para los productos. Si hubiera estados mezclas, estos podrían (a su vez) expresarse como una combinación lineal de estados puros. Esto implicaría que el mecanismo podría a la vez expresarse como una combinación lineal de mecanismos más sencillos y, por tanto, no sería irreducible.

8.9.1. Definición de los mecanismos canónicos

La teoría formal de *scattering*[108] indica que la amplitud de *scattering* relaciona la matriz de densidad de reactivos (base de estados de los reactivos) y de productos (base de estados de los productos) mediante las

siguientes ecuaciones:

$$\boldsymbol{\rho}'(\theta) = \mathbf{f}(\theta) \boldsymbol{\rho}(\theta) \mathbf{f}^\dagger(\theta) \quad (8.52)$$

$$\boldsymbol{\rho}(\theta) = \mathbf{f}^\dagger(\theta) \boldsymbol{\rho}'(\theta) \mathbf{f}(\theta) \quad (8.53)$$

donde se ha mostrado explícitamente la dependencia con el ángulo de *scattering* y donde $\boldsymbol{\rho}(\theta)$ y $\boldsymbol{\rho}'(\theta)$ denotan la matriz densidad de reactivos y productos respectivamente. Siguiendo el desarrollo de [150], la diagonalización de $\boldsymbol{\rho}'(\theta)$ equivale a su descomposición en estados puros de la matriz de densidad:

$$\boldsymbol{\rho}'(\theta) = \sum_{i=1}^n w_i \boldsymbol{\rho}_i^{i\text{puro}}(\theta) \quad (8.54)$$

donde los w_i son los valores propios de $\boldsymbol{\rho}_i^{i\text{puro}}(\theta)$. A su vez, existe una correspondencia biunívoca entre los estados puros de reactivos y productos, así que la determinación de los estados puros que diagonalizan $\boldsymbol{\rho}'(\theta)$ implica la determinación de los estados puros de reactivos asociados.

$$\boldsymbol{\rho}_i^{i\text{puro}}(\theta) = \mathbf{f}^\dagger(\theta) \boldsymbol{\rho}_i^{i\text{puro}} \mathbf{f}(\theta) \quad (8.55)$$

Esto significa que a través de la diagonalización de $\mathbf{R}(\theta) = \mathbf{f}^\dagger(\theta) \mathbf{f}(\theta)$ (matriz densidad intrínseca¹⁰ de reactivos) o de $\mathbf{P}(\theta) = \mathbf{f}(\theta) \mathbf{f}^\dagger(\theta)$ (matriz densidad intrínseca de productos) se pueden separar y cuantificar los mecanismos independientes de la colisión, los llamados *mecanismos canónicos*. El criterio utilizado (el “canon”) es que los estados canónicos deben hacer diagonales tanto a \mathbf{R} como a \mathbf{P} . A los autovectores se les denominará *estados canónicos* de reactivos (de \mathbf{R}) y productos (de \mathbf{P}).

Es importante señalar que los valores propios que provienen de la diagonalización de ambas matrices son los mismos (lo contrario no tendría sen-

¹⁰Porque no se está considerando ningún diseño experimental específico, sino que se obtiene todo de la matriz de *scattering*.

tido; un mecanismo debe tener un peso definido) salvo cuando el número de estados de reactivos y productos es diferente. Entonces, aparecerán valores propios adicionales en la mayor de las matrices, valores propios que serán cero mientras que el resto de los valores propios serán, en todo caso, iguales. Así, para una reacción $A + BC(j) \rightarrow AB(j') + C$, el número de mecanismos canónicos de reacción será $2 \min(j, j') + 1$. Un esquema de la simplificación que se consigue usando los mecanismos canónicos se muestra en la figura 8.5

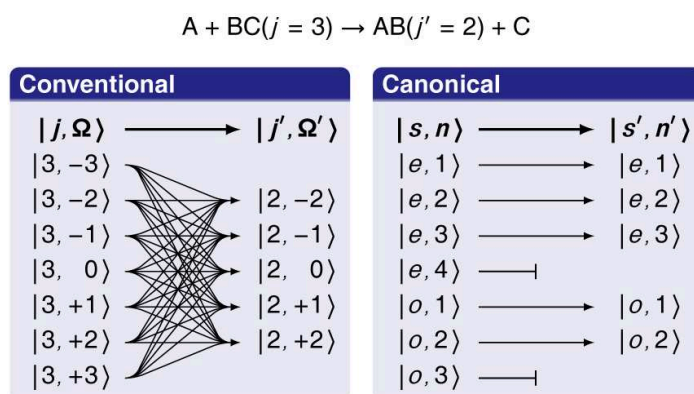


Figura 8.5.: Esquema de la simplificación que se obtiene usando los mecanismos canónicos. A la izquierda, el método tradicional donde desde cualquier estado de reactivos se puede llegar a cualquier estado de productos. Ese “spaguetti” se aclara usando los mecanismos canónicos (a la derecha) estableciéndose una correspondencia biunívoca entre estados puros de reactivos y productos. El precio a pagar es que ya los estados puros no tienen un significado tan claro y que su composición varía con el ángulo de *scattering*. Los estados puros se denotan por $|sn\rangle$ donde s es la paridad (par o impar) del mecanismo y n un número con el que se etiquetan. Fuente [145].

Hay que tener en cuenta que la dependencia con el ángulo de *scattering*

implica que los estados canónicos dependerán de éste. Es decir, que no puede hablarse de una combinación determinada de estados en la base $|j\Omega\rangle$ (por ejemplo) que den un estado puro independientemente del ángulo de *scattering*. Puede demostrarse, además, cómo los valores propios (sus pesos) son la *Sección Eficaz Diferencial Canónica*. A su vez, la sección eficaz diferencial isotrópica puede calcularse (a partir de las canónicas) siguiendo la siguiente expresión:

$$\frac{d\sigma^{iso}(\theta)}{d\omega} = \frac{1}{2 \min(j, j') + 1} \sum_{i=1}^{2 \min(j, j') + 1} \frac{d\sigma_i^{can}(\theta)}{d\omega} \quad (8.56)$$

De donde, además, se deduce cuales son los valores máximos y mínimos que puede tener la sección eficaz diferencial. El valor máximo tendrá lugar cuando la preparación experimental (extrínseca) consigue la preparación del estado puro correspondiente al mayor valor propio y viceversa. Dicho valor propio indicará (además) el valor máximo que puede tomar la DCS.

8.9.2. Simetría de los mecanismos canónicos

Por último se va a describir muy brevemente la simetría de los mecanismos canónicos. La conservación de la paridad implica que los vectores polares (como la posición) deben ser invariables bajo la reflexión a través del plano de *scattering* mientras que vectores axiales (como el momento angular) deben ser invariantes al efectuarse una rotación de 180° sobre el eje perpendicular al plano de *scattering*. Para que los mecanismos canónicos puedan cumplir con estas condiciones de simetría sus funciones de onda deben ser o *pares* o *impares* respecto a dichas operaciones de simetría de tal manera que se puede discriminar de mecanismos pares e impares (este será, además, el criterio para etiquetar los mecanismos) no pudiendo mezclarse unos con otros.

Para cumplir con estos criterios de simetría, debe reemplazarse la base $|j\Omega\rangle$ por una base adaptada a la simetría:

$$|j\Omega\rangle_e = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{\Omega 0})}} [(-1)^\Omega |j\Omega\rangle + |j - \Omega\rangle] \quad 0 \leq \Omega \leq j \quad (8.57)$$

$$|j\Omega\rangle_o = \frac{1}{i\sqrt{2}} [(-1)^\Omega |j\Omega\rangle - |j - \Omega\rangle] \quad 0 < \Omega \leq j \quad (8.58)$$

donde por e se denotan los estados pares (*even*) y por o los impares (*odd*). Nótese cómo no hay mecanismos impares asociados a $\Omega = 0$.

PARTE II.

Resultados

CAPÍTULO 9

La reacción $\text{H}^+ + \text{H}_2$ y sus variantes isotópicas

“Si cada español hablara de lo que sabe
y solo de lo que sabe,
se haría un gran silencio nacional
que podríamos aprovechar para estudiar.”

(Manuél Azaña)

El sistema H_3^+ (junto con sus variables isotópicas) es el sistema prototípico de la dinámica de las reacciones con pozo y sin barrera¹. Desde una perspectiva puramente teórica, esta afirmación está justificada por ser un sistema sumamente pequeño (solo 3 protones y 2 electrones) lo que facilita enormemente los cálculos de estructura electrónica. La única característica destacable de su PES fundamental $^1A'$ es un pozo de unos 4.5 eV (energía similar a la de disociación de la molécula de H_2 , ~ 4.7 eV).

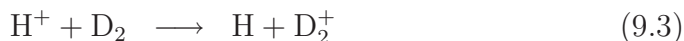
¹De la misma forma que el sistema H_3 lo es para reacciones con barrera.

Éste se corresponde con el “valle” de la molécula de H_3^+ .

Para energías menores a 2 eV no se producen cruces con otras PES lo que justifica un estudio adiabático en una sola PES, siendo el único proceso reactivo aquel en el que no se produce transferencia de carga[151]; por ejemplo:



A energías mayores ya se produce transferencia de carga de forma que son posibles, además, las reacciones



Desde el descubrimiento de la molécula de H_3^+ en 1913[152], la reacción 9.1 ha sido ampliamente estudiada experimentalmente, habiéndose obtenido tanto coeficientes de velocidad (térmicos y específicos) como distribuciones de probabilidad (para ángulos de *scattering* fijos), destacando los realizados por Gerlich *et al.*[123, 153–158]. Aunque estas serían razones suficientes para justificar su estudio en una tesis dedicada a las reacciones sin barrera, la molécula de H_3^+ es, además, el mayor constituyente iónico de los plasmas fríos de hidrógeno[160, 161] y sumamente importante para el estudio de la química de las nubes interestelares[162–166] donde actúa como iniciador de muchas reacciones de protonación[167, 168] así como de formación de clusters iónicos de hidrógeno (H_n^+). También ha sido estudiado en los modelos que simulan la química del “universo joven”[169] y detectado en atmósferas planetarias[170–172]. En resumen, su importancia ha hecho que la reacción 9.1 haya sido ampliamente estudiada[30, 43–45, 151, 154, 156, 157, 159, 173–212].

En lo que hace referencia a dicha reacción, existen tres PES globales precisas para describir el estado electrónico fundamental: la desarrollada

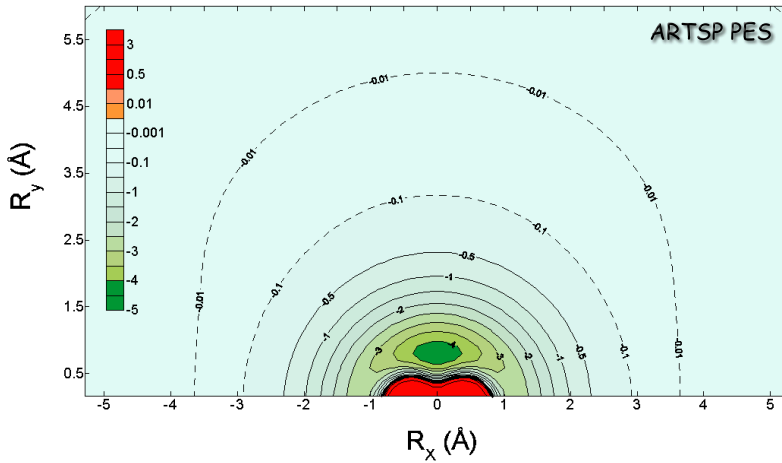


Figura 9.1.: Corte de la PES de Aguado *et al.*[159] para una distancia r fija ($r=r_{eq}=0.74 \text{ \AA}$). Se representa en coordenadas R_x y R_y (como la figura 3.2). Energías en eV y distancias en \AA .

por Kamisaka *et al.*[151] (KBBN PES) y la desarrollada por Aguado *et al.*[159] (ARTSP PES) y posteriormente perfeccionada dentro del mismo grupo[16] (VLBP PES) para mejorar las interacciones a largo alcance (importantes a energías muy bajas). Estas tres superficies son similares y su única característica notable es un profundo pozo (formación del H_3^+); la PES ARTSP se muestra en la figura 9.1. La superficie KBBN (figura 9.2, por su parte, muestra una pequeña barrera colineal (de unos 10 meV) que se extiende hasta $\gamma \approx 75^\circ$ (ángulo de Jacobi) cuya incidencia en la dinámica, a energías térmicas, es mínima[50] y que solo se manifiesta en una ligera disminución de J_{\max} . Esta barrera no aparece tampoco en la superficie VLBP, pero es sustituida por otra barrera colineal, de 2 meV y que aparece al introducir el potencial de largo alcance (el signo lo da el término $P_2(\cos \gamma)$ en la ecuación 12 de la referencia [16]) y que no desaparece al aumentar R . Se hace notar que solo se está discutiendo el efecto de las PES en la dinámica, no en la obtención de niveles energéticos

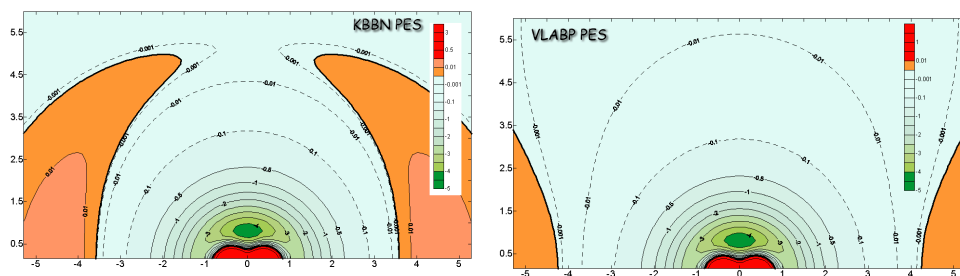


Figura 9.2.: Como la figura 9.1 pero para las superficies KBBN[151] (panel izquierdo) y VLBP[16] (panel derecho). En naranja se representa la zona de energías entre 0 y 10 meV. Energías en eV y distancias en Å.

de la triatómica; para esta última labor lo que importa es la estructura detallada del pozo, existiendo otras PES (no globales) más adecuadas para ello como, por ejemplo, la de Pavanello *et al.*[213].

Para este sistema, los coeficientes de velocidad son especialmente sensibles a la variedad isotópica considerada. Como es sabido, las PES no dependen de la masa de los núcleos, luego las tres asíntotas son totalmente equivalentes. Sin embargo, la energía de los distintos niveles vibrorrotacionales si depende de la masa y por ello la reacción $H^+ + D_2$ será endoérgica, la reacción $D^+ + H_2$ exoérgica y la reacción $H^+ + H_2$ termoneutra. Si a esto se le suma la falta de una barrera electrónica en la superficie, se llega a la conclusión de que solo la primera de estas tres reacciones (la endoérgica) tendrá energía umbral, lo que condicionará su reactividad a bajas energías[155, 214–217], las que más influyen en los coeficientes de velocidad.

Este capítulo se organizará de la siguiente manera: La sección 9.1 se centrará en el estudio de la reacción $H^+ + D_2(v=0, j=0)$, pasando después al estudio de las CRP para esta reacción (apartado 9.2) . El apartado 9.3

se centrará en la reacción exoérgica $D^+ + H_2(v=0, j=0)$ para posteriormente comparar los resultados teóricos obtenidos para ambas reacciones con resultados experimentales (apartado 9.4). Por último, en el apartado 9.5, se estudiarán las correlaciones vectoriales para la reacción exoérgica.

9.1. Reacción $H^+ + D_2 (v=0, j=0)$

La primera reacción que se va a estudiar es la reacción $H^+ + D_2(v=0, j=0) \rightarrow D^+ + HD$, endoérgica al ser la ZPE de los productos mayor que la de los reactivos. Dicho estudio se realizó sobre la PES KBNN[151] y fue publicado en [218].

9.1.1. Función de excitación

El primer observable dinámico que se va a mostrar es la función de excitación, la sección eficaz en función de la energía. Ésta, calculada usando los métodos QCT (tanto HB como GB) y SQCT, se muestra en la figura 9.3. La energía umbral que se obtiene (por debajo de la cual la sección eficaz es nula o prácticamente nula) usando los métodos QCT-GB y SQCT es aproximadamente 40 meV, coincidiendo con la diferencia de energías entre las ZPE de reactivos y productos. Tras este umbral, la función de excitación crece rápidamente, alcanzando su valor máximo a unos 200 meV, tras lo cual empieza a decaer monotonamente y de manera mucho más acusada en el método QCT. Los métodos SQCT y QCT-GB difieren entre sí en la mayor reactividad predicha por el primero en todo el intervalo de energías, especialmente a partir de 400 meV. Así, mientras que a 250 meV la diferencia entre ambos es de un 36 %, a 1.2 eV el método SQCT predice una reactividad 4 veces mayor a la cuasi-clásica.

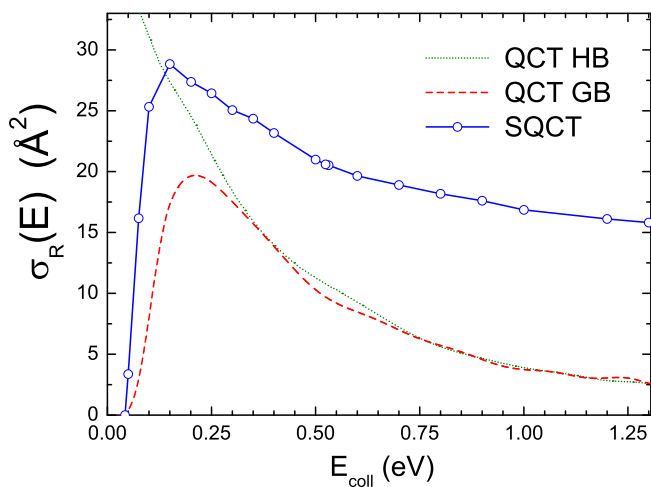


Figura 9.3.: Función de excitación para la reacción $H^+ + D_2(v=0, j=0)$ incluyendo todos los momentos angulares hasta convergencia. SQCT: Línea continua azul con puntos azules abiertos. QCT-HB: Línea verde oliva punteada. QCT-GB: Línea roja a trazos.

Aunque los resultados que se obtienen con los métodos QCT-HB y QCT-GB son prácticamente iguales para energías superiores a 300 meV, a energías inferiores la diferencia es cada vez más importante y, de hecho, el comportamiento es cualitativamente diferente. Así, mientras que el método QCT-GB presenta una energía umbral, el método QCT-HB no y crece asintóticamente al disminuir la energía. La razón última de que la función de excitación HB carezca de umbral es la no conservación de la ZPE de los productos, en un caso en que en ausencia de esta restricción, la distribución vibracional será estadística. Además, dentro del método QCT-HB la reacción es exoérgica.

La figura 9.4, muestra además los resultados mecanocuánticos obtenidos

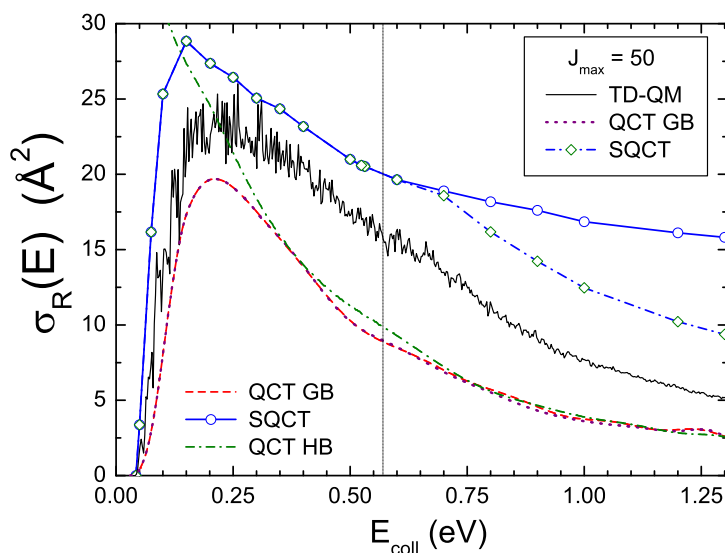


Figura 9.4.: Como la figura 9.3 pero añadiendo además, resultados QCT-GB (línea violeta punteada), SQCT (línea azul a trazos con rombos abiertos) y QM (línea continua negra) para $J \leq 50$. Una línea vertical divide la zona en la que los resultados están totalmente convergidos hasta $J=50$ y la zona de mayores energías donde sería necesario usar hasta $J=64$.

(en su formulación dependiente del tiempo, TD-QM) limitados por un valor máximo de $J=50$ por lo que para $E_{\text{coll}} > 600$ meV los cálculos no estarán convergidos. El hecho más destacable de esta figura es que la función de excitación QCT está totalmente convergida con $J=50$, mientras que la obtenida usando el método SQCT no, disminuyendo mucho su reactividad para las mayores energías si se trunca J . Por otro lado, los resultados obtenidos usando el método TD-QM se encuentran entre los resultados SQCT y los QCT-GB y muestran multitud de resonancias (máximos y mínimos abruptos en la función de excitación) que sobreviven

al promediado en J . Sin embargo, estas resonancias no se espera puedan ser detectadas experimentalmente; el promediado energético del experimento las eliminaría. En el párrafo anterior se habló de la energía umbral; como puede apreciarse, la energía umbral obtenida mecanocuánticamente es idéntica a la obtenida usando tanto el modelo SQCT como el método QCT-GB.

Para determinar el origen de las diferencias entre los tres métodos y, además el por qué de la convergencia para $J=50$ en el método QCT se van a estudiar a continuación las $P^J(E)$ es decir, las probabilidades de reacción en función de la energía para un valor fijo del momento angular total.

9.1.2. Probabilidades de reacción

En la figura 9.5 se muestra la $P^J(E)$ para $J=0$ obtenida usando los tres métodos descritos anteriormente, siendo E la energía total ($E_{\text{tot}} = E_{\text{coll}} + ZPE$ [192 meV para esta reacción]). Excepto los cálculos realizados usando el método QCT-HB (por las razones expuestas anteriormente) todos los métodos obtienen el mismo umbral, coincidente con la ZPE para la molécula de HD. Inmediatamente tras el umbral la probabilidad de reacción alcanza un valor de aproximadamente 0.6, valor que se mantendrá más o menos constante en todo el intervalo de energías considerado.

Como se prevé de la discusión del capítulo 4, una PES con un pozo tan profundo como este debe presentar un ingente número de resonancias. Así ocurre, y la $P^{J=0}(E)$ TD-QM presenta frecuentes y marcadas resonancias. Estas oscilaciones disminuyen ligeramente con la energía, aunque persisten en todo el intervalo energético. La $P^{J=0}(E)$ QCT-GB muestra algunas pequeñas oscilaciones que parecen seguir el comportamiento promediado de los resultados mecanocuánticos. Los resultados SQCT, por su parte,

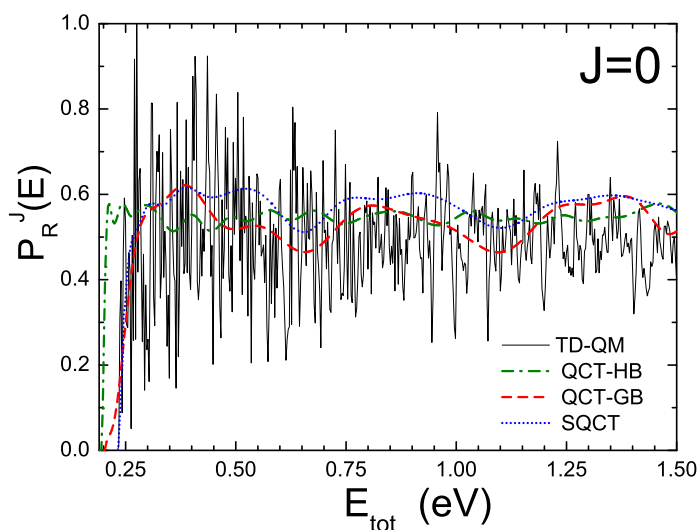


Figura 9.5.: $P^J(E)$ para la reacción $H^+ + D_2(v=0, j=0)$ para $J=0$. SQCT: Línea punteada azul. QCT-HB: Línea verde oliva con trazado punteado y rayado. QCT-GB: Línea roja con trazo a rayas. TD-QM: Línea negra continua.

sobreestiman ligeramente los resultados QCT aunque, para este valor de J , el efecto no es tan acentuado como en el estudio de las funciones de excitación.

El comportamiento de las probabilidades de reacción para $J \neq 0$ se muestra en la figura 9.6. Al aumentar el momento angular, el umbral se desplaza a valores mayores de la energía debido a la aparición de la barrera centrífuga, manteniéndose la coincidencia entre el valor mecanocuántico y el obtenido usando los métodos SQCT y QCT-GB, lo que descarta que el efecto túnel a través de la barrera centrífuga sea importante para $J \leq 40$ [45]. Para $J=10$, el acuerdo entre los resultados TD-QM y QCT-GB sigue siendo excelente (salvo por las resonancias); a partir de $J=20$, se

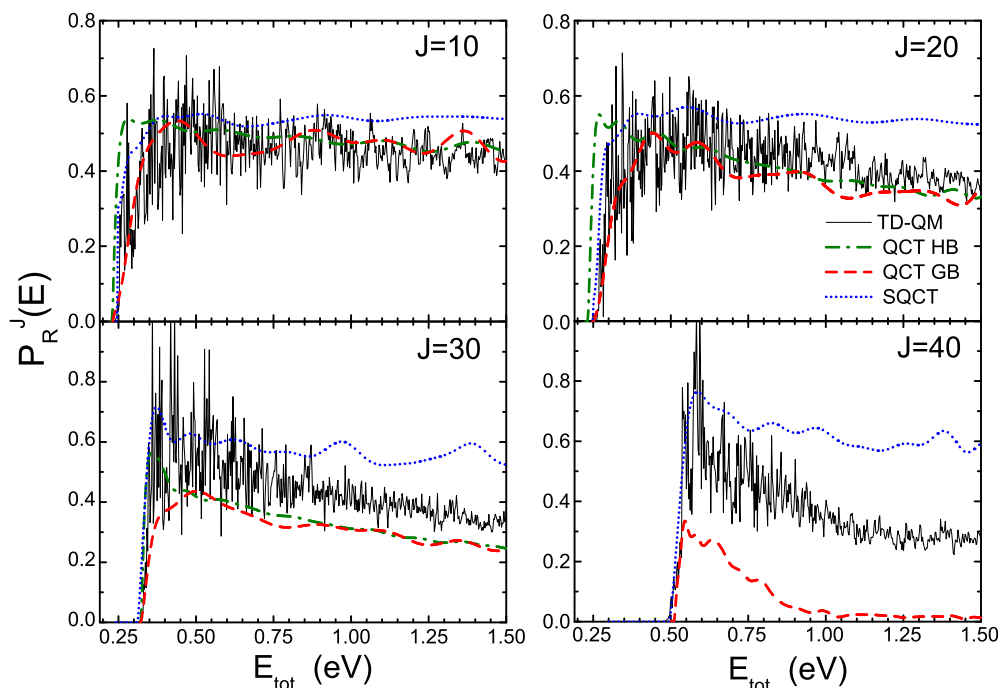


Figura 9.6.: Como la figura 9.5 pero para $J=10, 20, 30$ y 40 .

produce una ligera disminución del valor de la $P^J(E)$ QM con la energía, efecto magnificado por el método QCT, especialmente para $J=40$, donde la probabilidad de reacción se hace despreciable para energías mayores a 1.0 eV, mientras que cuánticamente alcanza valores ligeramente superiores a 0.3.

Los resultados SQCT reproducen bien los resultados mecanocuánticos para energías totales menores de 0.6 eV. Sin embargo para energías mayores, en lugar de decrecer paulatinamente, toman un valor constante para todos los valores de J . Así, para $J=30$ y 40 , las diferencias entre los resultados TD-QM y SQCT son ya notables. Estos resultados son similares a los obtenidos en las referencias[211] y [212], si bien estos se limitaban

a valores bastante menores de la energía total (0.8 eV) no apreciando las enormes diferencias que, entre las tres metodologías, aparecen a altas energías. Por otro lado, las diferencias entre los resultados QCT-HB y QCT-GB disminuyen paulatinamente al aumentar J . Para $J \geq 30$, el efecto de la ZPE es despreciable y el umbral de reacción está totalmente dominado por la barrera centrífuga; así, a partir de $J=40$ ambos resultados son idénticos y, por tanto, se han omitido los resultados QCT-HB en la figura.

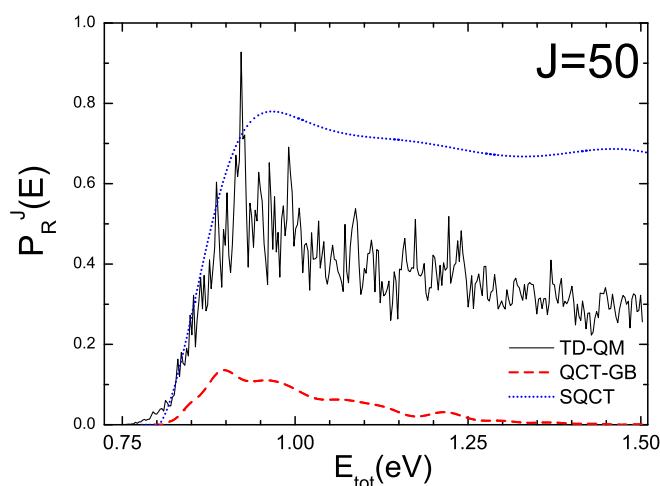


Figura 9.7.: Como la figura 9.5 pero para $J=50$.

Finalmente, en la figura 9.7 aparecen las probabilidades de reacción para $J=50$. A este valor de J , las diferencias entre los tres métodos siguen aumentando y la $P^J(E)$ QCT nunca llega a ser comparable a la TD-QM, haciéndose cero para energías mayores de 1.4 eV. Esta pérdida de reactividad es de naturaleza puramente dinámica, se origina “dentro del pozo” ya que, sin tener en cuenta la dinámica dentro de este (modelo SQCT), la probabilidad alcanza valores próximos a 0.8, muy superiores a

los obtenidos por el método mecanocuántico.

Por otro lado, la energía umbral TD-QM es ligeramente menor a la predicha tanto por el método QCT como por el método SQCT, lo que indica que a valores tan elevados de J el efecto túnel deja de ser totalmente despreciable. Esta asignación viene reforzada porque la $P^J(E)$ TD-QM crece moderadamente antes del umbral clásico y bruscamente cuando éste se alcanza.

De estos cálculos en función de la energía se extraen varias conclusiones:

- No es raro que, al aumentar la energía, los efectos dinámicos cobren más importancia que los estadísticos y que la reacción se aleje de un comportamiento puramente estadístico. En cambio, si es extraño que, para una PES tan sencilla, el método QCT falle y sea incapaz de describir la reactividad en la zona de altas energías.
- La $P^J(E)$ QCT para valores altos de J se hace próxima a cero al aumentar la energía. Este efecto es sumamente peculiar, lo normal es que se abran nuevos J con la energía, no que desaparezcan. Este efecto no aparece ni mecanocuántica ni estadísticamente
- La reactividad mecanocuántica se encuentra, en todo caso, entre el comportamiento cuasiclásico y estadísticocuasiclásico aunque, de la figura 9.7 se infiere que, si se introdujeran más valores de J en la figura 9.4 los resultados TD-QM se acercarían más a los estadísticos a altas energías.

Analizadas las probabilidades de reacción y las funciones de excitación, se van a estudiar en detalles los observables dinámicos a energía fija.

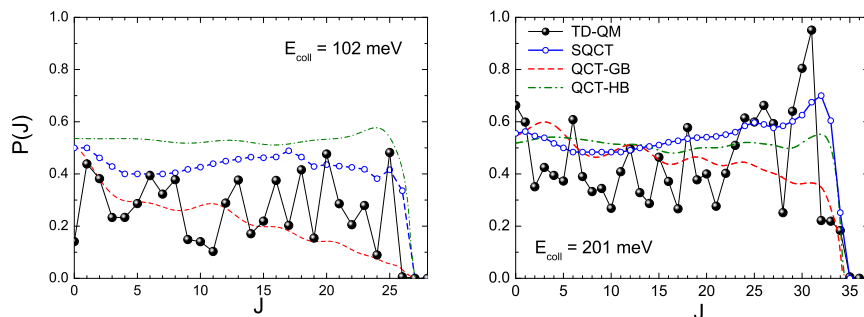


Figura 9.8.: Funciones de Opacidad para dos energías discretas, 102 meV (izquierda) y 201 meV (derecha). SQCT: Línea continua azul con círculos abiertos (valores de J discretos). QCT-HB: Línea verde de trazos y puntos. QCT-GB: Línea roja con trazo a trazos. TD-QM: Línea negra continua con puntos círculos cerrados.

9.1.3. Funciones opacidad

Se han escogido tres energías de colisión que cubren todo el intervalo en el que los cálculos TD-QM están totalmente convergidos: 102 meV, 201 meV y 524.6 meV, además de una energía alta (1.2 eV) y en ellas se analizaron los principales observables dinámicos, empezando con la función opacidad (probabilidad de reacción en función de J para una energía fija).

En la figura 9.8 aparecen las funciones de opacidad para las dos energías más pequeñas, 102 y 201 meV calculadas para los tres métodos utilizados. Como se preveía (y como aparece en [50, 211]) las resonancias en las probabilidades de reacción se manifiestan aquí en forma de oscilaciones abruptas que hacen variar la probabilidad de reacción hasta en un factor de 2. Para 102 meV, el promedio de las oscilaciones hasta $J=15$ se parece

bastante al resultado QCT-GB mientras que para J mayores, la $P(J)$ TD-QM se encuentra entre los resultados QCT-GB y los SQCT. La función de opacidad QCT-GB decrece de forma más o menos constante desde $J=0$ hasta $J=27$ (valor máximo de J para los tres métodos), en cambio, la $P(J)$ SQCT se mantiene más o menos constante hasta que J alcanza su valor máximo, donde rápidamente se hace cero.

A 201 meV (energía cercana al máximo de la función de excitación) la forma de la función de opacidad SQCT es similar a la calculada para 102 meV, diferenciándose en el valor de J_{\max} y en que, a esta energía, antes de decaer ($J=35$) la probabilidad alcanza un ligero máximo en $J=32$. La $P(J)$ QCT-GB decrece lentamente hasta $J=31$, valor al que empieza a caer rápidamente.

También se han mostrado, por completitud, los resultados QCT-HB. A 102 meV su función de opacidad es claramente superior a la obtenida mediante cualquiera de los otros métodos (a esa energía, un gran porcentaje de la reactividad viene de trayectorias por debajo de la ZPE) mientras que a 201 meV es ligeramente superior a la obtenida usando el *Gaussian Binning*, especialmente a los J más elevados. A simple vista parece una mejor aproximación a los resultados mecanocuánticos, pero esta reactividad extra procede de estados rotacionales energéticamente no accesibles, como se verá más adelante.

La función de opacidad para la tercera energía de colisión 524.6 meV, próxima a la más alta convergida, se muestra en la figura 9.9. A esta energía ya se aprecian grandes diferencias entre los tres métodos: QCT (HB y GB son prácticamente equivalentes), SQCT y TD-QM. La función de opacidad SQCT sigue la misma tendencia observada a las energías menores, con la salvedad del aumento en J_{\max} . Además, el máximo que aparecía para valores de J próximos a J_{rmax} , es ahora mucho más importante.

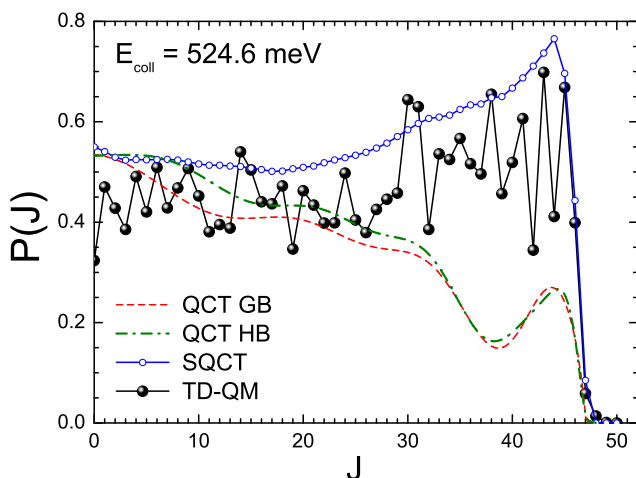


Figura 9.9.: Como la figura 9.8 pero para $E_{\text{coll}} = 524.6$ meV.

Las oscilaciones presentes en la función de opacidad TD-QM (especialmente para $J \leq 30$) son algo menos importantes que para 102 y 201 meV. Obviando estas oscilaciones, se observa como la $P(J)$ TD-QM parece seguir el mismo patrón que la SQCT, si bien con probabilidades algo inferiores. La situación cambia al analizar las funciones de opacidad QCT. Para valores pequeños de J , esta reproduce muy bien los resultados mecanocuánticos aunque para $J > 30$ decrece rápidamente, alejándose del comportamiento mecanocuántico. A $J=39$, la función de opacidad alcanza un mínimo, tras el cual crece llegando a un valor máximo a la vez que el método SQCT (pero mucho menos intenso) cayendo rápidamente después de él. Esta “colina” en la función opacidad aparece en un gran intervalo de energías de colisión y su origen está relacionado con el súbito descenso de la $P^J(E)$ QCT para J altos.

Por último, en la figura 9.10 se muestra la función opacidad para una

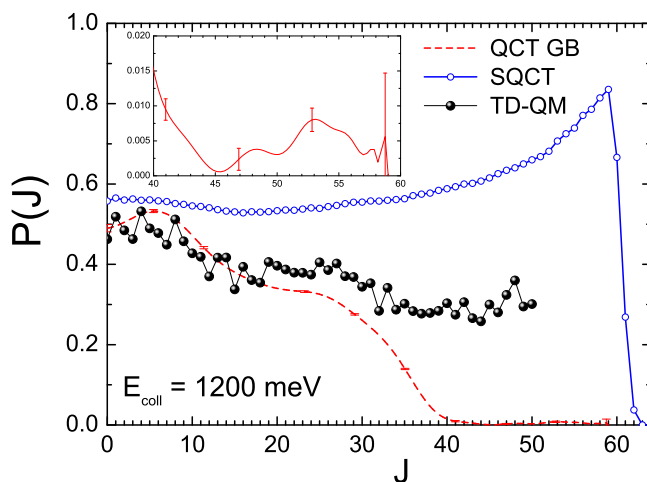


Figura 9.10.: Como la figura 9.8 pero para $E_{\text{coll}} = 1.2$ eV. Se han obviado los resultados QCT-HB por ser indistinguibles de los analizados usando el ajuste GB. Se muestra una ampliación de la zona de mayores J que permite ver como la probabilidad cuasiclásica no es exactamente igual a cero.

energía de colisión e 1.2 eV; aunque para esta energía los cálculos mecano-cuánticos no están totalmente convergidos (en J), su análisis proporciona una gran información acerca del comportamiento esperado de la $P(J)$ para altas energías. La forma de la función de opacidad SQCT es similar a la obtenida para 524.6 meV con la única diferencia del valor de J_{max} . Además, en todo el intervalo predice una reactividad mayor que la obtenida mediante el método TD-QM. Esta toma un valor de 0.5 para $J=0$, disminuyendo lentamente hasta $J=15$ donde alcanza un valor más o menos constante hasta $J=50$, donde no se tienen más resultados. Finalmente, la función de opacidad QCT-GB (idéntica a la HB) es similar a la QM hasta $J=15$; a J mayores decae mucho más rápidamente hacién-

dose cero para $J=40$. Una ampliación de la zona de J elevados permite ver como la función de opacidad no se hace exactamente cero, sino que crece levemente para $J > 45$ haciéndose cero finalmente cerca de $J=60$. Esta diminuta reactividad para $J > 40$ parece ser los restos de la “colina” descrita para 524 meV.

Presumiblemente, por analogía con lo que ocurría para 524.6 meV, los resultados QM para $J > 50$ mostrarán un pequeño máximo antes de hacerse cero rápidamente para $J > 62$. Así, a estas energías el método QCT falla estrepitosamente (al menos a J elevados) al igual que el método SQCT, que sobreestima cada vez más la reactividad.

Merece la pena hacer un comentario adicional referente a la forma de la función de opacidad SQCT. ¿Por qué toma un valor máximo para rápidamente hacerse cero?. Para esta reacción, J_{\max} viene limitado la captura en el canal $H^+ + D_2$. Así, para J próximos a J_{\max} , el número de estados vibrorrotacionales desde los que se alcanza el pozo disminuye hasta que finalmente tampoco desde el estado fundamental se llega a éste. Cuando esto ocurre, la probabilidad de captura de los reactivos disminuye, llevándose consigo la función de opacidad. La siguiente ecuación ilustra este razonamiento:

$$P_{\alpha'v'j' \leftarrow \alpha v j}^J = \underbrace{p_{vj}^{\alpha, J}}_{(1)} \times \frac{p_{v'j'}^{\alpha', J}}{\underbrace{\sum_{\alpha''} \sum_{vj, v'j'} p_{v''j''}^{\alpha'', J}}_{(2)}} \quad (9.4)$$

- Para J próximos y menores a J_{\max} , la contribución del canal de reactivos al denominador de **(2)** disminuye, aumentando por tanto la probabilidad
- Para J una o dos unidades por debajo de J_{\max} , empieza a disminuir (rápidamente) **(1)**, lo que se refleja en J . Cuando **(1)** se hace cero, también lo hace la función opacidad

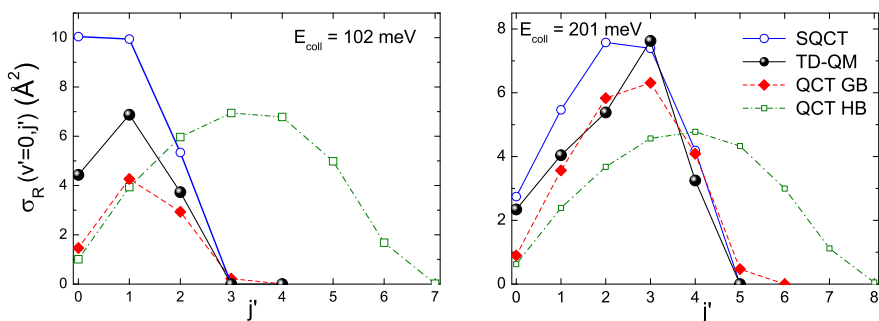


Figura 9.11.: Distribuciones rotacionales (secciones eficaces resueltas en productos) a 102 meV (izquierda) y 201 meV (derecha). TD-QM: Línea negra con círculos cerrados. SQCT: Línea azul con círculos abiertos. QCT-GB: Línea roja con trazo a rayas y rombos rojos. QCT-HB: Línea verde con trazo punteado y rayado y cuadrados abiertos

9.1.4. Secciones eficaces estado a estado

A diferencia de las funciones de opacidad, las secciones eficaces estado a estado (o distribuciones rotacionales) pueden determinarse experimentalmente. Éstas fueron el siguiente observable analizado y se muestran a continuación.

En la figura 9.11 aparecen las distribuciones rotacionales para 102 y 201 meV (donde sólo $v'=0$ está poblado). Para 102 meV, el modelo estadístico sobreestima la reactividad sobre todo para $j'=0$, mientras que los resultados QCT-GB y TD-QM son cualitativamente iguales (ambos tienen un máximo en $j'=1$ y alcanzan $j'=3$) aunque los resultados TD-QM predicen una mayor reactividad para todos los estados finales. Por el contrario, los resultados QCT-HB son totalmente diferentes y muestran

un comportamiento totalmente absurdo, llegando a alcanzarse valores de $j'=6$, energéticamente accesible a partir de $E_{\text{coll}} = 270 \text{ meV}$. Esto quiere decir que las trayectorias con energía vibracional por debajo de la ZPE salen muy excitadas rotacionalmente y, por tanto, son eliminadas al usar la clasificación gaussiana (GB).

Para $E_{\text{coll}} = 201 \text{ meV}$ se mantiene la misma tendencia, aunque las diferencias ya no son tan notables. La distribución rotacional mecanocuántica alcanza su máximo para $j' = 3$, al igual que la obtenida usando el método QCT-GB, apareciendo el máximo SQCT para $j' = 2$. La distribución rotacional QCT-HB sigue sobreestimando el número de estados rotacionales abiertos y, mientras que los otros métodos predicen un $j'_{\text{max}} = 4$, esta alcanza $j' = 7$. Para ambas energías se aprecia como el *Gaussian Binning* no elimina del todo la reactividad proveniente de estados rotacionalmente cerrados y cómo algo de reactividad aparece todavía para el primer estado rotacionalmente cerrado; este efecto proviene de considerar gaussianas de anchura finita a la hora de realizar el pesado.

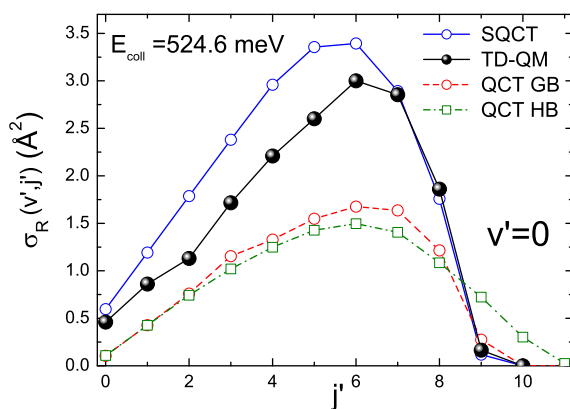


Figura 9.12.: Como la figura 9.11, pero para una energía de colisión de 524.6 meV

Cuando se estudia la distribución rotacional para 524.6 meV las cosas son ligeramente diferentes. A esta energía tanto $v'=0$ como $v'=1$ son energéticamente accesibles aunque la casi totalidad de la reactividad se concentra en el estado vibracional fundamental. Para $v'=0$ (figura 9.12) las distribuciones rotacionales SQCT y TD-QM son bastantes parecidas, idénticas para $j' > 6$, siendo la reactividad para valores menores la causante del exceso de reactividad SQCT. El método QCT predice una reactividad menor en todo el intervalo de energías; además, los resultados HB y GB son muy parecidos a esta energía, aunque el primero continúa permitiendo reactividad para valores “cerrados” de j' . La distribución rotacional para $v'=1$ (no se muestra) es cualitativamente similar a la obtenida para 102 meV.

9.1.5. Sección eficaz diferencial

El siguiente observable a determinar es la sección eficaz diferencial o DCS. Como se ha expuesto a lo largo de esta tesis doctoral (ver capítulo 3.3.1) cuando el tiempo de vida dentro del pozo es elevado, se suele obtener una DCS simétrica respecto a 90° , con sendos máximos a 0° y 180° . La aparición de una asimetría en las DCS se ha venido asociando, desde los primeros estudios, a una ruptura del complejo antes de que se produjera una rotación completa; sin embargo, esta afirmación no es del todo cierta. En la figura 9.13 se muestran secciones eficaces diferenciales mecanocuánticas obtenidas para tres energías que discrepan unas de otras en un 10% (aproximadamente) y que se encuentran lejos del umbral entorno al máximo en la función de excitación (figura 9.4). Así, y dejando de lado las numerosas oscilaciones (debido a las resonancias) que también se manifiestan en la DCS, se observa como la menor de las energías mostradas presenta un pico *forward* tres veces superior a su pico *backward*, corrigiéndose esa asimetría para la segunda de las energías, mientras que para

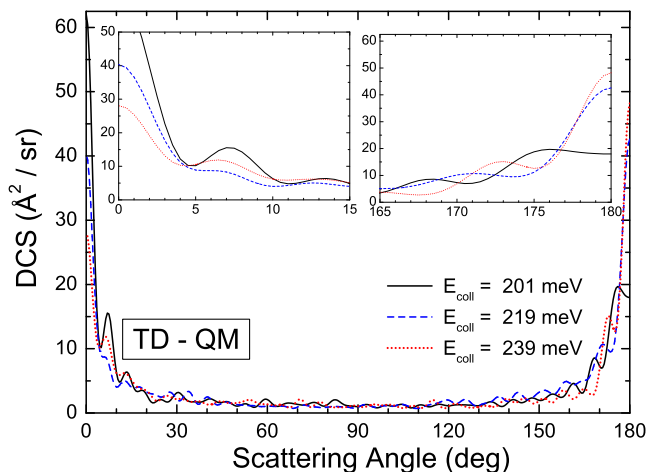


Figura 9.13.: Sección eficaz diferencial (DCS) obtenida mediante el método TD-QM para tres energías próximas entre sí: 201 meV (línea negra continua), 219 meV (línea azul a trazos) y 239 meV (línea roja punteada). Se muestran en dos añadidos una ampliación de las zonas *forward* y *backward*

la mayor de las tres el pico *backward* es mayor. No son esperables (ni creíbles) dos cambios en el mecanismo de reacción en 50 meV (para energías en torno a 200 meV) luego esta figura indica que hay que tomarse la asignación simetría–mecanismo con precaución; la interferencia entre los distintos valores de J , y las resonancias, producen DCS que no serán exactamente simétricas.

Teniendo esto en cuenta, en la figura 9.14 se muestran las secciones diferenciales para energías de colisión de 102 y 201 meV². Estas tienen la

²Las diferencias entre las dos formas de clasificación QCT-HB y QCT-GB apenas distorsionan la forma de la DCS modificando solo su valor absoluto. Por ello, los resultados QCT-HB no se muestran en estas gráficas.

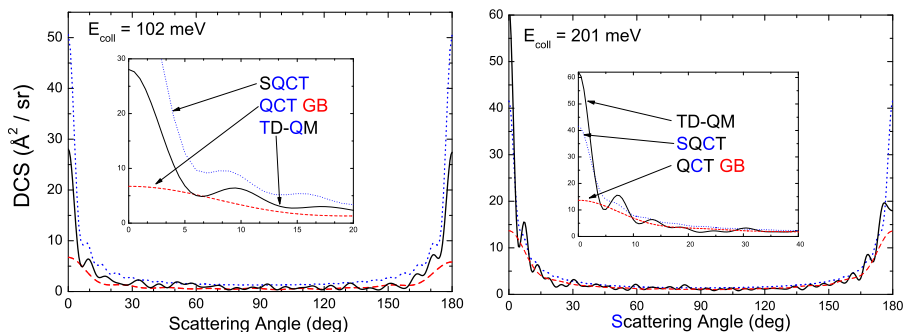


Figura 9.14.: Secciones eficaces diferenciales para 102 meV (izquierda) y 201 meV (derecha). TD-QM: Línea negra . SQCT: Línea azul punteada. QCT-GB: Línea roja con trazo a rayas.

forma esperada para reacciones que tienen lugar a través de complejos de larga vida con dos picos agudos a 0 y 180° y una gran simetría respecto a 90°. Para $E_{\text{coll}} = 102$ meV, la DCS TD-QM es prácticamente simétrica (pese a las oscilaciones que aparecen en todo el intervalo de energías). Por su parte, la DCS QCT-GB, también simétrica, presenta unos picos menos intensos, probablemente debidos a la no conservación de la paridad del triátomo[44, 45, 219]. La simetría respecto a 90° en el método SQCT está forzada por la aproximación de fase aleatoria. Además de unos picos mayores, la reactividad en *sideways* (ángulos en torno a 90°) es también mayor.

Para 201 meV, la DCS mecanocuántica no es simétrica y el pico a 0° es tres veces mayor que el que aparece a 180° aunque esto (como se explicó anteriormente) no informa acerca de ningún cambio en el mecanismo de reacción. El modelo SQCT (cuya DCS es necesariamente simétrica) muestra dos picos iguales de altura intermedia entre los dos mecanocuánticos. La DCS cuasiclásica difiere de estas solamente para las zonas *forward* y *backward*, posiblemente debido a la no conservación de la paridad del triátomo.

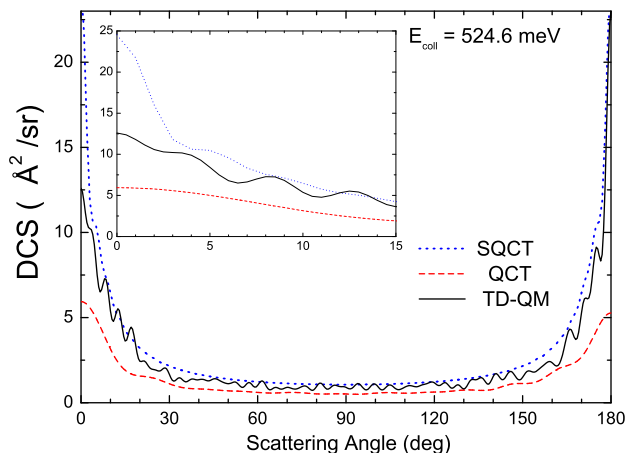


Figura 9.15.: Como la figura 9.14, pero para una energía de colisión de 524.6 meV

La DCS TD-QM para 524.6 meV, que se muestra en la figura 9.15 muestra una preferencia por el *scattering backward* cuyo pico es igual de intenso que el que aparece en el modelo estadístico. En general, la DCS SQCT es mayor en todo el intervalo de ángulos de scattering, al contrario que ocurre con el resultado QCT.

La forma de las secciones eficaces diferenciales se ha justificado suponiendo la formación de complejos de larga vida; sin embargo, para corroborar esta hipótesis es necesario calcular los tiempos de captura, definidos como el tiempo el sistema reside en el pozo. Éstos, normalizados para asignarle al máximo un valor de 1.0, se muestran en la figura 9.16 para $E_{\text{coll}} = 524.6$ meV. La primera conclusión a raíz de esta figura, es la ausencia de trayectorias que no pueblan el pozo ($\tau=0$ fs) lo que, a la vista de la PES, era fácil de deducir. El máximo de la distribución aparece entre 70 fs y 400 fs, lo que de por sí indica que la reactividad tiene lugar a través de complejos de larga vida. Además, la “cola” de la distribución alcanza tiempos de

captura superiores a los 4 ps. Así que si se puede hablar, con todo rigor, de una reacción estadística cuya distribución de tiempos de captura es aproximadamente exponencial.

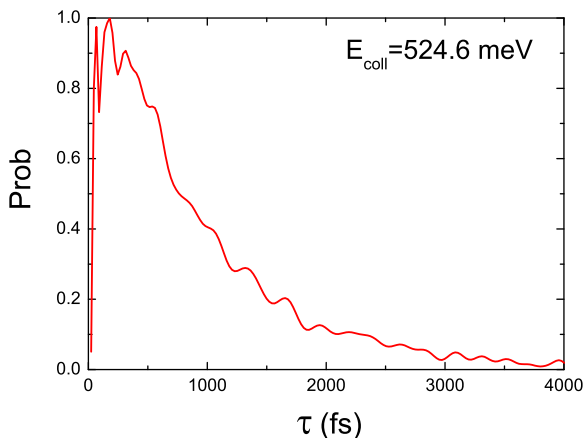


Figura 9.16.: Distribución de tiempos de captura (τ) QCT para una energía de colisión de 524.6 meV

El efecto más sorprendente que se ha descrito para esta reacción es la importante caída de reactividad predicha por el método QCT para $J > 40$. Para elucidar el por qué de esta anomalía, en la figura 9.17 se muestra un corte de la PES ARTSP (en coordenadas R_x , R_y , para un r fijo igual a la distancia de equilibrio de la diatómica) donde al potencial se le ha sumado el término centrífugo para distintos momentos angulares orbitales. Ahí se observa como el principal efecto de la barrera centrífuga no es tanto impedir la captura (aumenta suavemente a distancias átomo-diátomo grandes) sino “eliminar” el pozo. Así, para $J=40$, este es puramente residual, su profundidad no llega a los 400 meV. Esto explica como, pese a experimentar potenciales muy negativos, muchas trayectorias no llegan a formar complejos de larga vida para valores de J elevados, el

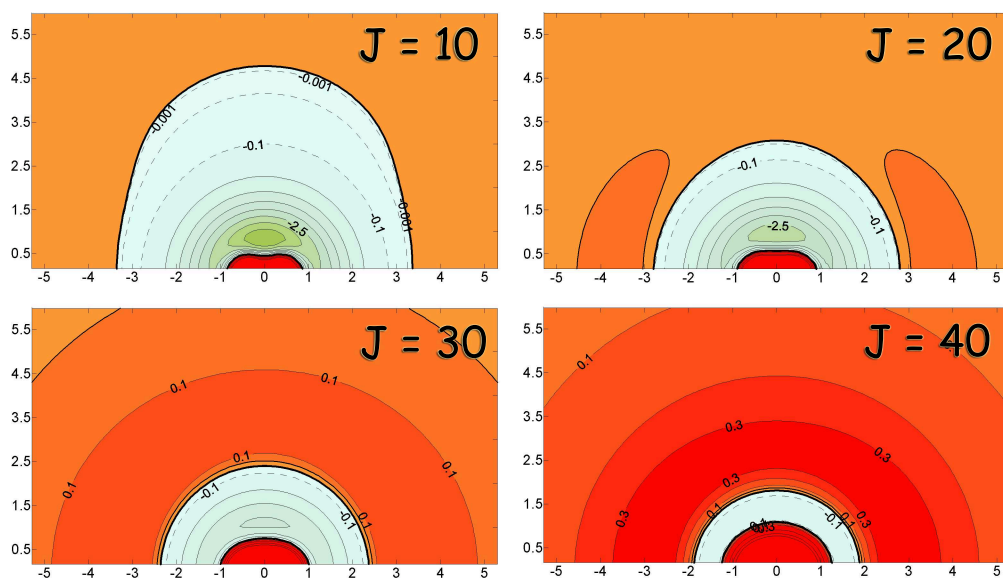


Figura 9.17.: Como la figura 9.1 pero añadiendo el término centrífugo del potencial para distintos valores de J . $J=50$ no se muestra en la figura al haber desaparecido el pozo totalmente. Energías en eV (la línea negra continua marca el cero de energías) y distancias en Å. Se ha supuesto $j=0$ y, por tanto $J=L$.

potencial efectivo no llega a ser suficientemente negativo.

El siguiente paso fue analizar qué ocurría con las trayectorias capturadas a energías y momentos angulares elevados, observándose dos comportamientos:

- Para la mayoría de las trayectorias capturadas, el sistema entraba en la zona de potenciales negativos donde era expulsado por la barrera centrífuga, impidiéndose la reacción.
- En otras trayectorias el sistema chocaba con la barrera centrífuga pero, en lugar de ser expulsadas rápidamente, se producía un inter-

cambio de energía entre los distintos grados de libertad de forma que el sistema se queda prácticamente sin energía cinética, lo que provoca que el triátomo se mantenga unido, orbitando el átomo alrededor del diátomo. Cuando esto ocurre, puede producirse una segunda colisión que sí puede dar lugar a reacción. Este tipo de eventos está favorecido en colisiones de refileón, es decir, a los mayores parámetros de impacto y por ello aparece ese segundo máximo (la “colina”) en la $P(J)$ a altas energías. Al aumentar la energía este efecto disminuye como consecuencia de que el intercambio de energía tiene que ser mayor (tiene que cederse prácticamente toda la energía cinética).

9.2. Probabilidades de reacción acumuladas para la reacción $H^+ + D_2$

Hasta ahora se ha estudiado la reacción $H^+ + D_2$ partiendo de su estado fundamental ($v=0, j=0$) pero si se quiere obtener observables macroscópicos (como por ejemplo coeficientes de velocidad térmicos) o comparar con determinados experimentos, es necesario obtener información sobre la reactividad desde otros estados iniciales también accesibles. Por ello en este apartado se estudiarán las probabilidades de reacción acumuladas (CRP) para esta reacción integrando también resultados para otras variables isotópicas. Estos resultados pueden encontrarse además en [131].

9.2.1. CRP para $J=0$

En la figura 9.18 aparece, para la reacción $H^+ + D_2$, la CRP para $J=0$ tanto sumada sobre todos los estados iniciales como resuelta en los estados vibracionales de los reactivos. No se muestran resultados QCT-GB; esta

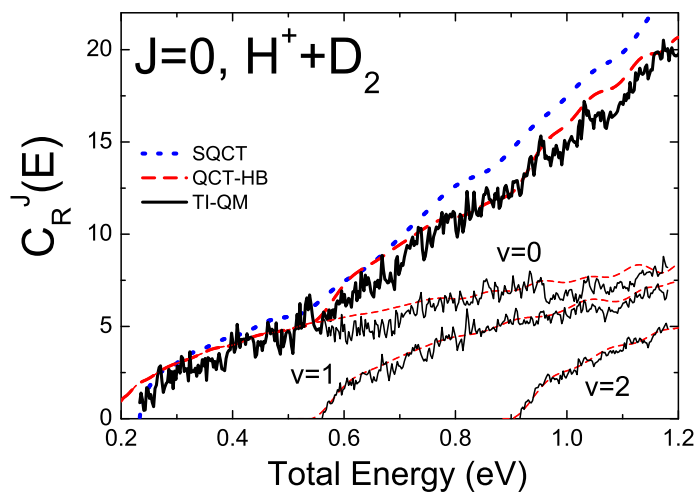


Figura 9.18.: Probabilidad de Reacción Acumulada o CRP para la reacción $H^+ + D_2$ y $J=0$. TI-QM: Línea negra continua. SQCT: Línea azul punteada. QCT-HB: Línea roja de trazos y puntos. Se muestran también los resultados TI-QM y QCT-HB resueltos en v .

carencia (que se repetirá para todas las CRP a J fijo) viene motivada porque:

- El efecto del GB en el umbral es de sobra conocido (se estudió en el capítulo anterior). Y ya se vio como su efecto disminuye rápidamente con la energía.
- Se comprobó que la introducción del GB añadía ruido y distorsionaba la aparición de los escalones (que se discutirán más adelante). Para suavizar estos resultados se requiere de un número ingente de trayectorias.

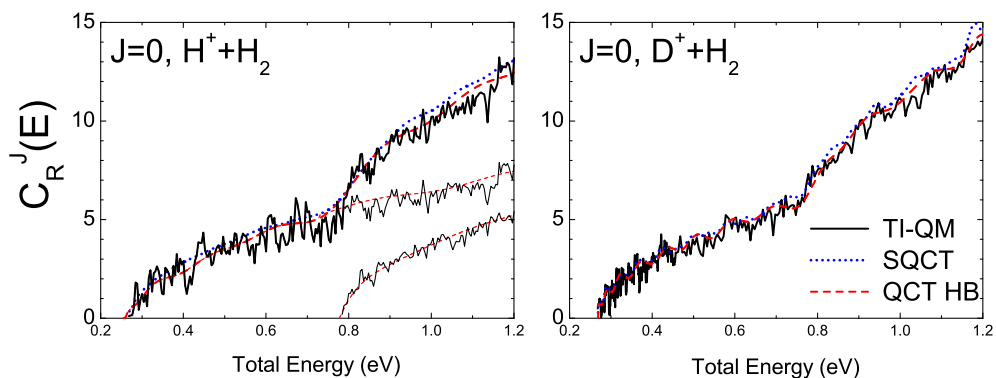


Figura 9.19.: Como la figura 9.18 pero para las variables isotópicas $H^+ + H_2$ y $D^+ + H_2$. Solo aparecen resueltos en v los resultados para la primera de ellas

En la figura 9.18, se muestra la suma de las contribuciones para p - D_2 y o - D_2 , sin tener en cuenta el diferente peso de spin. En cualquier caso, ambas solo se diferencian en la posición de las resonancias. Éstas están presentes en todo el intervalo de energías, impidiendo ver los posibles escalones debidos a la apertura de distintos estados iniciales. El valor de la CRP aumenta con la energía, notándose dos cambios de pendiente originados por la apertura de $v=1$ y $v=2$.

En cualquier caso, el acuerdo entre los tres métodos es notable con dos excepciones: 1) El método QCT falla a energías bajas, de hecho, describe mal la energía umbral (debido a la aparición de trayectorias reactivas con \tilde{v} inferiores al ZPE). 2) al aumentar la energía, el modelo SQCT empieza a sobreestimar la CRP mecanocuántica. La diferencia entre ambos métodos aumenta con la energía.

La variación de la $CRP(J=0)$ con la variable isotópica considerada aparece en la figura 9.19. Allí se muestran resultados para las variables isotópicas $H^+ + H_2$ (termoneutra) y $D^+ + H_2$ (exoérgica). Lo primero

que se observa es como (para la misma energía total) la CRP para la reacción endoérgica es mayor, algo lógico teniendo en cuenta que la densidad de niveles para la molécula de D_2 es mayor que para el H_2 . Por otro lado, la CRP para la reacción $H^+ + H_2$ es ligeramente menor que para la reacción $D^+ + H_2$. Usando argumentos puramente estadísticos, al presentar la diatómica producto HD una densidad de niveles mayor que la molécula de H_2 , las probabilidades de reacción para la reacción $D^+ + H_2$ serán ligeramente mayores, lo que justifica dicho comportamiento.

En cuanto a la forma de las CRP, las TI-QM siguen dominadas por las resonancias y los cambios de pendiente al acceder a estados vibracionales superiores se notan más que para la reacción $H^+ + D_2$ al estar sus niveles rotacionales más espaciados. Además, al no tratar con reacciones endoérgicas, el método QCT consigue describir el umbral de manera adecuada sin necesidad de recurrir al GB. Por último, las diferencias entre los resultados cuánticos con los provenientes del modelo estadístico se hacen diminutas incluso a las mayores energías, especialmente para la variante $D^+ + H_2$. Este comportamiento ya fue encontrado por Takayanagi *et al.*[196] para la reacción $D^+ + H_2$ (solo calculó a $J=0$) usando una superficie DIM y un modelo estadístico sencillo.

9.2.2. CRP para $J > 0$

La desviación QM-SQCT aumenta cuando se comparan resultados para $J=1$ (figura 9.20). No solo en valor absoluto (sería obvio puesto que la CRP es prácticamente el triple que para $J=0$) sino también su diferencia relativa. Además, para $J=1$ empieza a distinguirse la estructura en escalones de la CRP para la reacción $H^+ + H_2$. Estos escalones aparecen al abrirse un nuevo estado de reactivos y deberían haberse visto también para $J=0$, pero las resonancias lo impedían. Al aumentar J no solo disminuye

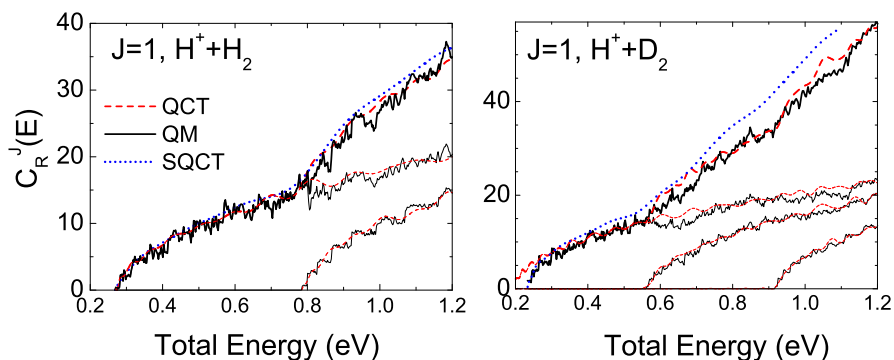


Figura 9.20.: Como la figura 9.18 pero para las variables isotópicas $H^+ + H_2$ y $H^+ + D_2$ y $J=1$.

la amplitud de las resonancias³ sino que aumenta, además, la altura de los escalones (más Ω son accesibles al abrirse un nuevo estado) facilitando la detección y caracterización de estos.

Para ver mejor la aparición de esta estructura escalonada, se representaron las CRP para $J=4$ pero esta vez para las variantes p - H_2 y o - D_2 , ambas asociadas a j pares (figura 9.21). Al separar según su spin nuclear los escalones aparecen más espaciados apreciándose mejor.

Para la reacción $H^+ + o$ - D_2 y $J=4$, la influencia de las resonancias en la CRP mecanocuántica es meramente residual. Así, se aprecia claramente una estructura en dobles escalones; un escalón más alto que aparece al abrirse un estado rotacional en reactivos y otro menor que aparece a la energía a la que se abre uno en productos. El modelo estadístico reproduce a bajas energías los resultados mecanocuánticos si bien, al aumentar la energía, empieza progresivamente a divergir siendo capaz, en todo caso, de reproducir cualitativamente la existencia de los dobles escalones en todo

³Éstas no aparecen a la misma energía para todas las proyecciones y, por tanto, su intensidad disminuye al sumar sobre un número cada vez mayor de helicidades(Ω).

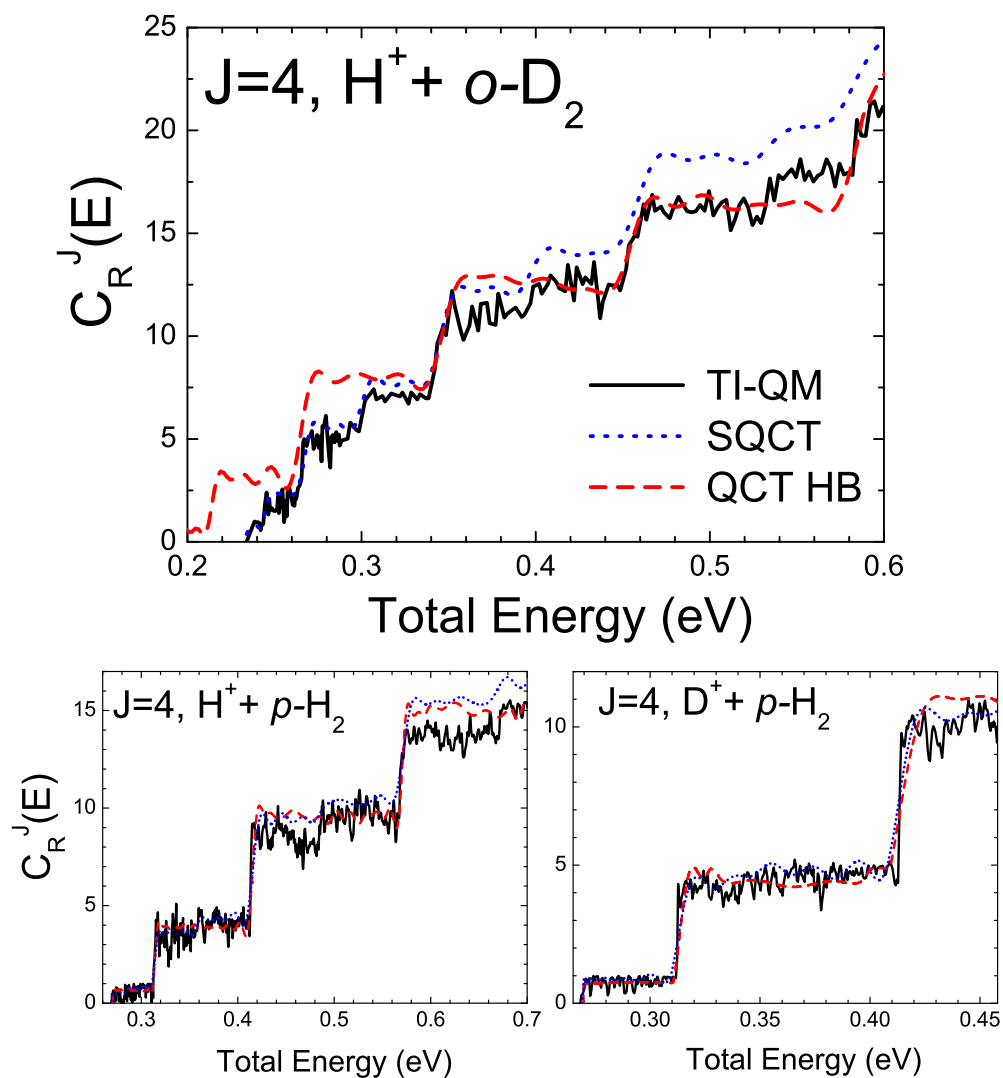


Figura 9.21.: Como la figura 9.18 pero para $J=4$ y las variables isotópicas $H^+ + o\text{-}D_2$ (panel superior), $H^+ + p\text{-}H_2$ (panel de la izquierda) y $D^+ + p\text{-}H_2$ (a la derecha). Por motivos que se aclararán en el próximo capítulo para esta última reacción solo hay cálculos hasta $E_{\text{tot}} = 0.45$ eV

el intervalo de energías. La situación cambia al analizar los resultados QCT; además de fallar en la zona próxima al umbral (debido al método de clasificación introducido) el método QCT no es capaz de reproducir esta estructura en dobles escalones, caracterizando solamente el primero (y mayor) de cada pareja. En cualquier caso, al aumentar la energía el acuerdo cuantitativo es excelente.

La incapacidad del método QCT para describir los escalones relacionados con la apertura de estados de productos se debe a que, clásicamente, los estados finales no están cuantizados. Incluso con una asignación tipo GB en tanto en cuanto no se aplicase también a la asignación de estados rotacionales. Para intentar reproducir este escalón debería hacerse un pesaje doble en \tilde{v} y \tilde{j} , pero el excesivo ruido que este introduciría desaconseja su utilización.

Los mismos argumentos sirven para explicar la aparición de esta estructura en doble escalón para la reacción $H^+ + p\text{-H}_2$, aunque algo menos clara debido a la estructura resonante más intensa y a argumentos puramente estadísticos. No se ha tenido en cuenta, a la hora de realizar estos cálculos, que la conservación del spin nuclear y de la paridad implican una muy baja probabilidad de tránsitos $p\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$ [123, 124, 220]. El estudio de la reacción $D^+ + p\text{-H}_2$ está restringido a una energía aun menor, lo que impide ver las diferencias entre los cálculos cuánticos y estadísticos; con todo, puede apreciarse como la estructura de doble escalón ha desaparecido y solo aparecen los escalones debidos a la apertura de estados en reactivos (véase como los resultados QCT describen perfectamente estos escalones). La desaparición del escalón relacionado con la apertura de estados rotacionales en productos viene motivada por dos razones: En primer lugar la reacción es exoérgica y el primer nivel energético de productos que aparece, después de la apertura del estado fundamental en reactivos, es $j'=3$ y la presencia de un número mayor de estados en productos apantalla

el efecto que supone la apertura de un nuevo estado. Además, los estados rotacionales de productos se abren a energías próximas a la apertura de estados en reactivos, lo que también atenúa dicho efecto.

El análisis de la estructura de las CRPs es importante porque sus escalones son indicadores, usando el lenguaje de la teoría del estado de transición, de un estado de transición en el canal de entrada, antes del pozo, de forma que la apertura de un nuevo estado en reactivos implica un nuevo estado en el estado de transición. Un segundo estado de transición de las mismas características aparecería en el canal de productos (todos los canales son topológicamente iguales). Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis de la TST unificada de Miller[34] reflejando que, en ausencia de barreras a la entrada y a la salida, los cuellos de botella dinámicos (estados de transición) se encuentran en las asíntotas de reactivos y productos.

Estos resultados pueden compararse con los obtenidos en [126–128] para las reacciones $H + H_2$ y $F + H_2$, ambas directas. Para la reacción $H + H_2$ no se encuentran escalones tan marcados debido a que la CRP refleja, además de la apertura de estados, la fuerte dependencia de la barrera con el ángulo de ataque (que depende de la energía de colisión para cada estado inicial). Para la reacción $F + H_2$ la barrera es bastante pequeña y el estado de transición se encuentra en el canal de entrada, de tal forma que solamente aparecen escalones debidos a la apertura de estados en reactivos.

Los resultados de la figura 9.21 estaban restringidos a energías de colisión pequeñas y no permitían comparar las tres metodologías en todo el intervalo energético estudiado. Para solucionar esto, en la figura 9.22 aparecen los mismos resultados para la reacción $H^+ + D_2$ hasta una energía total de 1.0 eV separando en *o*- y *p*- deuterio. Así puede apreciarse como la CRP obtenida por el método SQCT es mucho mayor que la obtenida

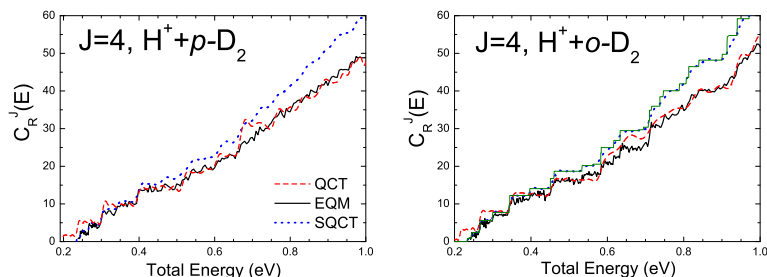


Figura 9.22.: Como la figura 9.18 pero para $J=4$, la variable isotópica $H^+ + D_2$ (*para* en el panel superior y *orto* en el panel inferior). En el panel inferior se añaden, además, los resultados estadísticos que se obtendrían simplemente “contando” los estados de reactivos y productos (en verde).

mediante los otros dos métodos, ambos en buen acuerdo salvo a energías próximas al umbral. La diferencia SQCT-QM evidencia que, al aumentar la energía, la reacción se vuelve menos estadística, hay más trayectorias que pese a entrar en el pozo no forman complejos de larga vida. También se muestra para la reacción con *o*- D_2 el resultado de un modelo estadístico simple, contando solo los niveles energéticos a entrada y salida. Para J tan pequeños y una PES tan isotrópica, el acuerdo con el método SQCT es excelente.

Debido al coste excesivo de los cálculos mecanocuánticos (aumenta casi exponencialmente con Ω_{\max}) éstos no se calcularon para J mayores. Sin embargo, valores altos de J son necesarios para el cálculo de observables dinámicos como los coeficientes de velocidad y de hecho, su contribución a la sección eficaz viene multiplicada por $(2J+1)$. Por ello, en la figura 18.7 se muestran las CRP para la reacción $H^+ + D_2$ (sumando sobre *orto* y *para* D_2) para $J=20$ y 40. Para valores tan elevados de J el aumento de la barrera centrífuga evita que al abrirse un estado vibrorrotacional, este pueda

dar lugar a reacción y como consecuencia de esto, los escalones han desaparecido. También es notable que no aparecen diferencias en las energías umbral QCT y SQCT muestra de que, para estos valores de J , el estado de transición ya no se encuentra en la asíntota de productos o reactivos sino en el máximo de la (ancha) barrera centrífuga. Así, estas CRP son semejantes a las obtenidas para la reacción $H + D_2$ (reacción directa)[126, 127]. Notese además como para $J=20$ (y muy especialmente para $J=40$) aparecen diferencias entre el modelo SQCT y un modelo estadístico sencillo que solo cuenta el número de estados en reactivos y productos y que, por tanto, ignora la barrera centrífuga. Por otro lado, las discrepancias QCT–SQCT continúan aumentando con J , efecto magnificado para $J=40$ debido a la brusca caída de la reactividad QCT para valores tan altos de J y que se discutió ampliamente en el apartado anterior.

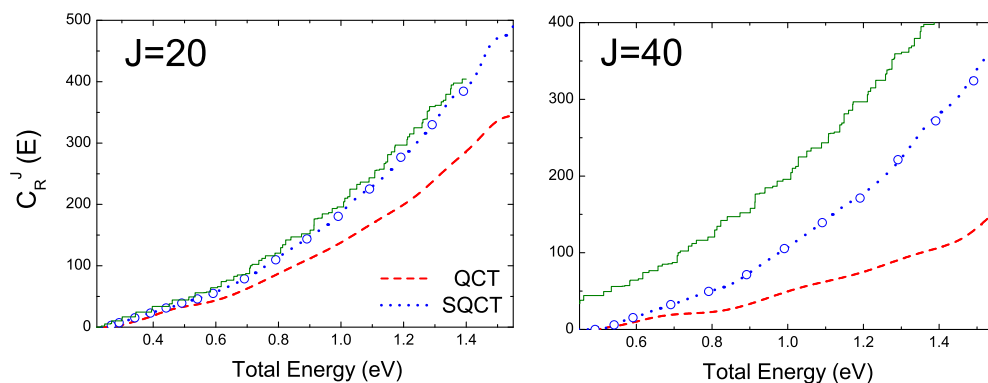


Figura 9.23.: Como la figura 9.18 pero para la variable isotópica $H^+ + D_2$ y $J=20$ (izquierda) y 40 (derecha). Los círculos abiertos sobreimpresos a la curva SQCT muestran el valor de la CRP SQCT a varias energías a las que se calculó lanzando trayectorias a energía fija, el acuerdo es perfecto. En verde se muestran los resultados estadísticos calculados usando un método que simplemente “cuenta estados”

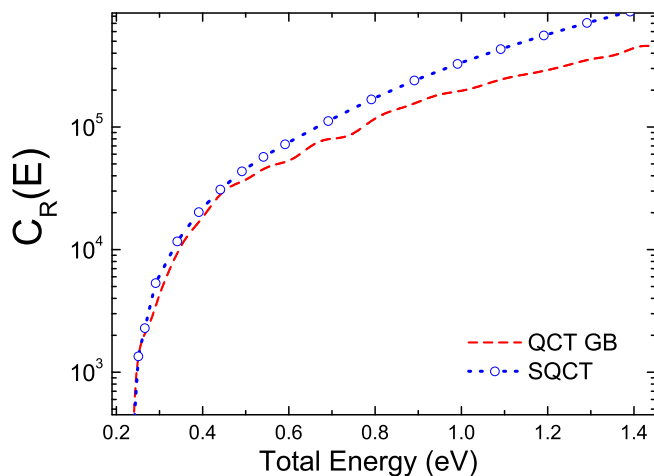


Figura 9.24.: Probabilidad de reacción acumulada total para la reacción $H^+ + D_2$ en escala logarítmica usando los métodos QCT GB (línea roja rayada) y SQCT (línea azul de puntos y con círculos abiertos).

9.2.3. CRP total

Finalmente, en la figura 9.24 aparece representada la probabilidad de reacción acumulada total, definida como

$$C_R(E) = (2J + 1) \sum_J C_R^J(E) \quad (9.5)$$

a partir de la cual se puede obtener directamente el coeficiente de velocidad. Como la CRP total crece muy rápidamente con la energía, se ha optado por representarla en escala logarítmica.

En la figura 9.24 se muestran resultados QCT-GB en lugar de los QCT-HB usados con anterioridad. El GB corrige las diferencias de umbral que

de otra forma aparecerían y por ello las diferencias SQCT-QCT en la zona del umbral son ahora realmente pequeñas. Las mayores diferencias entre ambos métodos aparecen, como era de esperar, en la zona de altas energías.

Dos conclusiones pueden sacarse de los resultados expuestos en esta sección. La primera es que para este tipo de reacciones, la CRP (para J bajos) muestra una estructura en dobles escalones que, en términos de la teoría del estado de transición unificada de Miller, se interpreta como la aparición de dos estados de transición asintóticamente en reactivos y productos. Al aumentar el momento angular, la barrera centrífuga empieza a ser importante generando un máximo en el potencial efectivo. Este máximo constituirá la nueva barrera y sustituirá a los dos estados de transición asintóticos por lo que se suavizan los escalones (la reactividad para un estado recién abierto no sube abruptamente, la barrera centrífuga lo impide).

La segunda conclusión es que la desviación con respecto a un comportamiento estadístico aumenta con J y la energía. Este efecto, ya observado en el apartado anterior, se explica teniendo en cuenta que al aumentar la energía el pozo es relativamente menos importante y que aparecen más trayectorias que aunque experimentan potenciales negativos, no llegan a formar complejos de larga vida, y salen rápidamente del pozo sin dar lugar a reacción. Además, para $J > 40$, la barrera centrífuga “elimina” el pozo, encontrándose que la reactividad QCT es mucho menor.

9.3. Reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$)

Una vez estudiada en cierto detalle la dinámica de la reacción endoérgica $H^+ + D_2$, es momento de estudiar la dinámica de la reacción exoérgica $D^+ + H_2$ y compararla con la anterior. Será de especial interés la comparación de las funciones de excitación (cuya forma estaba determinada por el carácter endoérgico de la reacción) y la función de opacidad, para ver si ese efecto no estadístico a altos momentos angulares continúa apareciendo. Es importante hacer hincapié en que el cambio de variable isotópica cambia el carácter (endo-exoérgico) de la reacción lo que es especialmente relevante para PES que carecen de barrera. Estos resultados se recogen en la publicación [221].

9.3.1. Función de excitación

En primer lugar, en la figura 9.25 se muestra la función de excitación, $\sigma(E)$, para la reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$) calculada con los tres métodos utilizados: QCT, SQCT y TI-QM. Cualitativamente todos ellos siguen la misma pauta: $\sigma(E)$ monótonamente decrecientes con la energía de colisión y que se estabilizan para valores suficientemente altos de la misma. Este es el mismo comportamiento observado para la función de excitación QCT-HB para la reacción $H^+ + D_2$ ($v=0, j=0$), el esperado para una reacción exoérgica y sin barrera. En todo el intervalo de energías considerado, la mayor $\sigma(E)$ corresponde al método SQCT y la menor al QCT-GB. Al contrario de lo que se podría esperar para una reacción exoérgica, a energías bajas la diferencia entre las clasificaciones HB y GB es muy importante y, para energías menores a 300 meV el método QCT-HB proporciona secciones eficaces en muy buen acuerdo con las del modelo SQCT. Este acuerdo debe ser, sin duda, casual ya que el modelo SQCT da cuenta

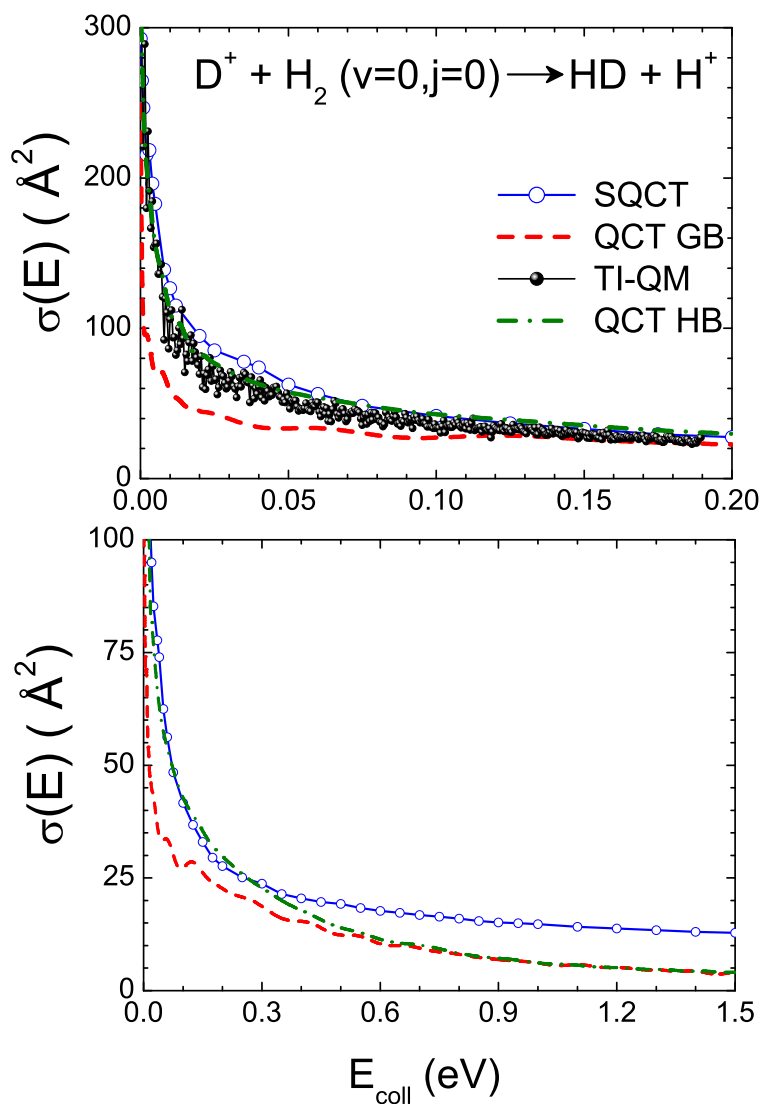


Figura 9.25.: Función de excitación, $\sigma(E)$, para la reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$). En el panel superior se muestra en el intervalo de energías 5-190 meV, intervalo donde aparecen resultados mecanocuánticos. En el panel inferior se muestra todo el intervalo de energías calculado (hasta 1.5 eV); aquí se han omitido los resultados TI-QM. SQCT: Círculos abiertos y línea punteada azul. TI-QM: línea negra continua y puntos negros cerrados. QCT-HB: Línea verde de trazos y puntos. QCT-GB: Línea rayada roja

perfectamente de la ZPE.

Para energías bajas, el método QCT–GB predice una reactividad mucho menor que los otros métodos. A partir de $E_{\text{coll}} = 300$ meV, este empieza a converger con los resultados QCT–HB, haciéndose indistinguibles para energías mayores a 600 meV. Por otro lado, la diferencia entre los métodos QCT–SQCT a altas energías aumenta, probablemente debido a que se mantiene el defecto en el J_{max} QCT a altas energías.

Los resultados TI-QM están en buena concordancia con los obtenidos mediante los métodos QCT–HB y SQCT, especialmente a bajas energías. Al aumentar la energía, disminuye la intensidad de las resonancias (aumenta el número de ondas parciales) y, la sección eficaz mecanocuántica se mantiene entre la QCT–GB y la estadística.

La característica, en principio, más sorprendente de la figura 9.25 es la diferencia entre las funciones de excitación HB y GB, siendo que se está estudiando una reacción exoérgica y sin barrera. Para aclarar el origen de esta diferencia, en la figura 9.26 se muestran las distintas distribuciones de energía vibracional en productos para las reacciones $H^+ + D_2$ ($v=0, j=0$) y $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$) para la misma energía total, es decir, misma energía disponible en productos (la especie formada en ambos casos, HD, es la misma).

Como puede verse en la figura, las dos distribuciones vibracionales son similares y responden a un comportamiento estadístico para el que no hay limitaciones en el valor de la acción vibracional, con un máximo en $\tilde{v}' = -0.5$ (el mínimo de la curva de potencial de la diatómica) tras el cual decrece rápidamente de tal forma que un porcentaje pequeño de trayectorias presentan un \tilde{v}' próximo al único valor posible cuánticamente ($v'=0$). También aparecen en la figura los dos procedimientos de asignación de estados finales. En la clasificación HB, la función de peso es una función

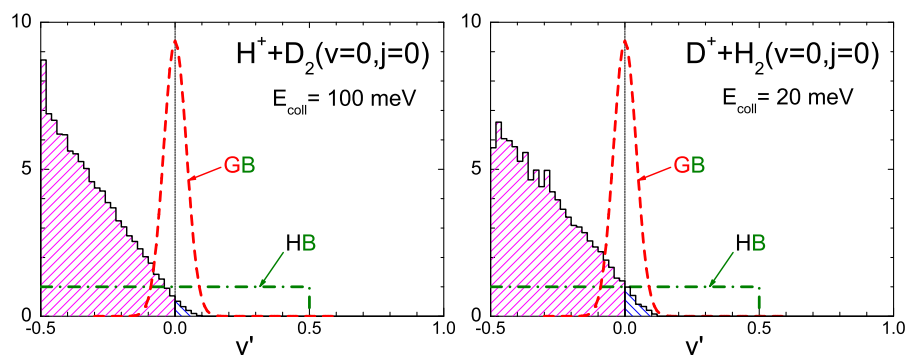


Figura 9.26.: Distribuciones vibracionales clásicas para la molécula de HD formada a partir de las reacciones $H^+ + D_2$ ($v=0, j=0$) (panel izd.) y $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$) (panel dcha.). La parte de la distribución vibracional con \tilde{v}' por debajo del ZPE aparece en rosa y la que contiene una energía superior en azul. También se muestran las funciones de peso para el método HB (en verde) y para el método GB (en rojo) ilustrando así las diferencias entre ambos métodos. El eje de ordenadas es proporcional al número de trayectorias reactivas totales.

escalera (con valor 1 en el intervalo $-0.5 \leq \tilde{v}' \leq 0.5$). En la clasificación GB, las trayectorias se pesan de acuerdo al valor de la función peso (en rojo) y en el caso considerado la función gaussiana tiene una anchura de 0.1 (más información en la sección 4.4.1). Las distribuciones vibracionales para ambas reacciones son similares, lo que no es tan extraño si se piensa que a energías tan bajas, el tiempo de vida en el pozo es suficiente como para que la energía se distribuya aleatoriamente entre todos los modos posibles; en ausencia de restricciones debidas a la ZPE, la mayor parte de estas se concentrarán en el fondo de la curva de potencial de la diatómica. Esta distribución implica que el mejor o peor acuerdo entre ambos métodos depende de la energía disponible en productos, no del carácter exo o

endoérgico de la reacción.

9.3.2. Funciones de opacidad

De la comparación de función de excitación QCT–SQCT a energías altas podría inferirse que el defecto QCT a J elevados, encontrado para la reacción endoérgica, se va a mantener para la reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$). Para confirmar esta hipótesis, así como para describir otros efectos que pudieran ser interesantes, en la figura 18.3 se muestran las funciones de opacidad para las cuatro energías discretas estudiadas usando las tres metodologías.

A 100 meV, la función de opacidad QM presenta una serie de oscilaciones muy marcadas hasta $J_{\max}=30$. Tanto el modelo SQCT como el método QCT–GB proporcionan el mismo valor de J_{\max} mientras que el método QCT–HB encuentra un valor de J_{\max} una unidad superior. Salvo por esa diferencia en el valor de J_{\max} , los resultados SQCT y QCT–HB están en muy buen acuerdo en todo el intervalo de J manteniéndose entre 0.7 y 0.8, hasta su descenso abrupto ($J=29$). Los resultados QM se encuentran, en promedio, ligeramente por debajo de los estadísticos. Por otro lado, la función de opacidad QCT–GB muestra un suave descenso al aumentar el momento angular que empieza con $J=5$ y que se vuelve más pronunciado para $J > 15$. Para J menores, el acuerdo entre los resultados QM y los QCT–GB es francamente bueno (mejor que con los otros dos métodos); sin embargo, los resultados TI-QM no sufren el descenso pronunciado a partir de $J=15$, mostrando una reactividad mayor.

Para 190 meV, aparte del aumento en el valor de J_{\max} , la $P(J)$ tiene la misma forma que para la energía anterior. Los métodos QCT (HB y GB) y SQCT toman, para J bajos, un valor constante de aproximadamente 0.7 con la función de opacidad mecanocuántica oscilando en torno a dicho

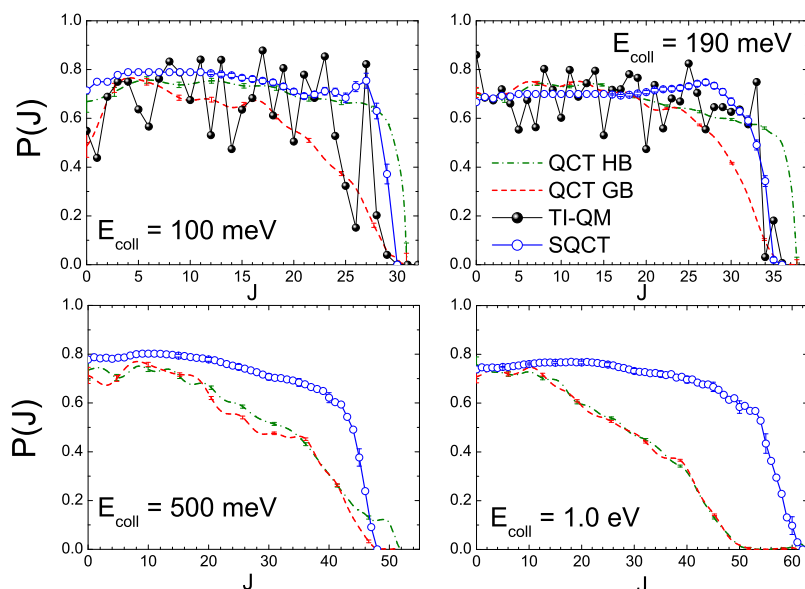


Figura 9.27.: Función de opacidad para la reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=0$) a 4 diferentes energías de colisión: 100 meV, 190 meV, 500 meV y 1.0 eV. SQCT: Línea azul con círculos abiertos. TI-QM: Línea negra con círculos cerrados. QCT-HB: Línea verde de trazos y puntos. QCT-GB: Línea roja a trazos.

valor. A partir de $J=20$, los resultados empiezan a divergir. Al igual que ocurría para 100 meV, el método QCT-HB encuentra un valor de J_{max} mayor al que se observa para los otros dos métodos (37 frente a 35). Las funciones de opacidad cuasiclásicas empiezan a $J=20$ un suave declive que se hace abrupto cerca de sus respectivos J_{max} (diferente para cada uno) lo que causa su separación a partir de $J=27$. Por el contrario, el modelo SQCT sólo decrece y súbitamente cerca de J_{max} . El acuerdo entre los resultados TI-QM y el modelo estadístico es, en cualquier caso, excelente.

Para las dos energías superiores se carece de resultados mecanocuánti-

cos, si bien estos se pueden inferir aproximadamente por comparación con la reacción $H^+ + D_2$. Para 500 meV, la función de opacidad SQCT toma un valor prácticamente constante hasta que alcanza valores próximos a su J_{\max} donde cae abruptamente. Por el contrario, la función de opacidad QCT solo mantiene un valor constante (ligeramente inferior al estadístico) hasta $J=20$, a partir de donde empieza un lento decline, alcanzando la función de opacidad QCT-GB el mismo J_{\max} que la estadística. Las funciones de excitación HB y GB solo se diferencian a partir de $J=42$, a partir de ahí la función de excitación HB cae más lentamente, alcanzando un J_{\max} ligeramente mayor. Se espera que los resultados mecanocuánticos se encuentren entre los resultados cuasiclásicos y los estadísticos. Si ese es el caso, el acuerdo con ambos será bastante bueno.

Para 1.0 eV, la función de opacidad SQCT es similar a la encontrada para valores inferiores de la energía y no merece más comentarios pero, sin embargo, existen cambios en la función de opacidad QCT. En primer lugar, las funciones de opacidad HB y GB son iguales y alcanzan el mismo valor de J_{\max} el cual, es bastante inferior al encontrado por el modelo SQCT tal y como ocurría para la reacción $H^+ + D_2$ a altas energías. Se espera, por tanto, que la función de opacidad mecanocuántica se encuentre más próxima, para J pequeños a la cuasiclásica y que la vaya sobreestimando, según aumenta J , alcanzando el mismo valor de J_{\max} predicho por el modelo SQCT.

Estudiadas las funciones de opacidad pueden extraerse varias conclusiones:

- El acuerdo entre los métodos dinámicos (QCT, TI-QM) y estadísticos es mucho mejor para la reacción $D^+ + H_2$ que para la reacción $H^+ + D_2$. Este resultado, que parcialmente se observaba en las CRP, es consecuencia de la mayor efectividad de la combinación de masas

a la hora de formar el complejo[188]. En general se puede decir que cuanto mayor sea la masa del átomo (proyectil) respecto a la masa de la diatómica (diana), más efectiva va a ser la transferencia de momento y por tanto más fácilmente se transformará la energía cinética en energía vibracional del complejo, lo que es necesario para la formación de complejos de larga vida.

- El valor del momento angular total al que se produce el descenso abrupto de la reactividad QCT es ligeramente mayor al observado para la reacción $H^+ + D_2$. Esto está originado por la diferencia de las masas reducidas átomo–diátomo y su influencia sobre el término centrífugo. Para la reacción $D^+ + H_2$, un cuanto de momento angular implica menos energía centrífuga.
- La forma de las funciones de opacidad estadísticas son ligeramente diferentes. Para la reacción $H^+ + D_2$, ésta caía de una manera mucho más abrupta y precedida por un máximo. Para la reacción $D^+ + H_2$, en cambio, no existía ese máximo anterior y la caída, aunque abrupta, lo era mucho menos. Esto es así porque mientras que para la primera el valor de J_{\max} viene limitado por el canal $H^+ + D_2$ (de reactivos), para la reacción $D^+ + H_2$, J_{\max} viene limitado por la barrera centrífuga a la salida del pozo. Así, al irse cerrando estados de productos, la función de opacidad disminuirá más lentamente. Especialmente para las mayores energías, al aumentar el número de estados de productos.

Para estudiar el por qué del diferente valor de J_{\max} HB y GB se muestran en la figura 9.28 las funciones de opacidad estado a estado para la reacción $D^+ + H_2(v=0, j=0)$ y los estados de productos mecanocuánticamente accesibles (el método QCT-HB predice reactividad hasta para $j'=8$).

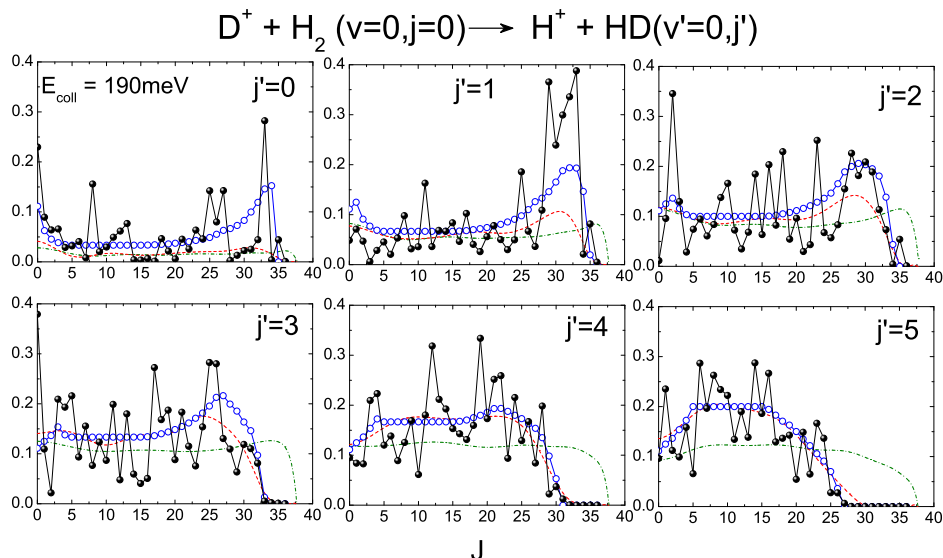


Figura 9.28.: Función de opacidad estado a estado para la reacción $D^+ + H_2 (v=0, j=0)$ para una E_{coll} de 190 meV. SQCT: Línea azul con círculos abiertos. TI-QM: Línea negra con círculos cerrados. QCT-HB: Línea verde de trazos y puntos. QCT-GB: Línea roja a trazos.

La primera conclusión es que, en efecto, el mejor acuerdo entre las funciones de opacidad HB y TI-QM viene motivado por la reactividad para estados rotacionales energéticamente no accesibles. Es decir, el método QCT-GB, que predice una menor reactividad, es mucho más sensato. Por otra parte, la figura 9.28 muestra que el método SQCT reproduce mejor las $P(J)$ QM que los métodos QCT. El método QCT-GB muestra una reactividad menor para valores pequeños de j' y, según este aumenta, empieza a mostrar un acuerdo excelente con el modelo estadístico. Todos los métodos que respetan la ZPE en productos dan lugar a un J_{max} que disminuye con j' (recuérdese que está limitado por el canal de productos). Sin embargo, al no tener que cumplir con la ZPE, el método QCT-HB

admite reactividad para combinaciones de $J-j'$ cuánticamente prohibidas. Este efecto se manifiesta en un mayor J_{\max} y una mayor reactividad para J elevados en la $P(J)$ total. Utilizando el lenguaje de la TST, la energía vibracional es muy poco efectiva a la hora de sobrepasar la barrera que permite abandonar el pozo; así, trayectorias con energía vibracional por debajo de la ZPE pueden dar reactividad a J más elevados.

A energías mucho mayores, para J elevados no se llega a formar complejo, así, los valores de J_{\max} (y la propia función de opacidad) HB y GB se hacen iguales.

Para la reacción $H^+ + D_2$ esto no ocurre porque J_{\max} viene limitada por la entrada en el pozo, es decir, el TS que limita J_{\max} es el de reactivos y allí, todos los métodos usados incorporan la ZPE. En cambio, si se podría argumentar que para trayectorias que, una vez se ha formado el complejo vuelvan por reactivos, un método que respetara el ZPE durante toda la trayectoria no permitiría a trayectorias con energías inferiores a la ZPE abandonar el pozo. Esto explicaría en parte la menor reactividad QCT con respecto a los resultados mecanocuánticos (una especie de efecto anti-túnel). De hecho, añadiendo al GB una corrección adiabática[222], los resultados GB para $E_{\text{coll}}=524$ meV son similares a los QM.

Resulta también interesante el análisis de la distribución de energía disponible en los distintos grados de libertad de los productos de la reacción, magnitud que depende solo de la salida del pozo, no de la probabilidad con la que se produce la captura. Ésta, para la reacción $D^+ + H_2$, se muestra en la figura 9.29. Para energías bajas la mayor parte de la energía se concentra en la vibración (como consecuencia de la conservación de la ZPE⁴). Esta decrece con la energía lo que ocasiona un aumento en la fracción de rotación y traslación. Así, para $E_{\text{coll}} > 0.3$ la fracción en

⁴Hasta que se abre $v'=1$, las $\langle f_v \rangle$ (fracciones de energía en vibración) SQCT y TI-QM deben ser exactamente iguales

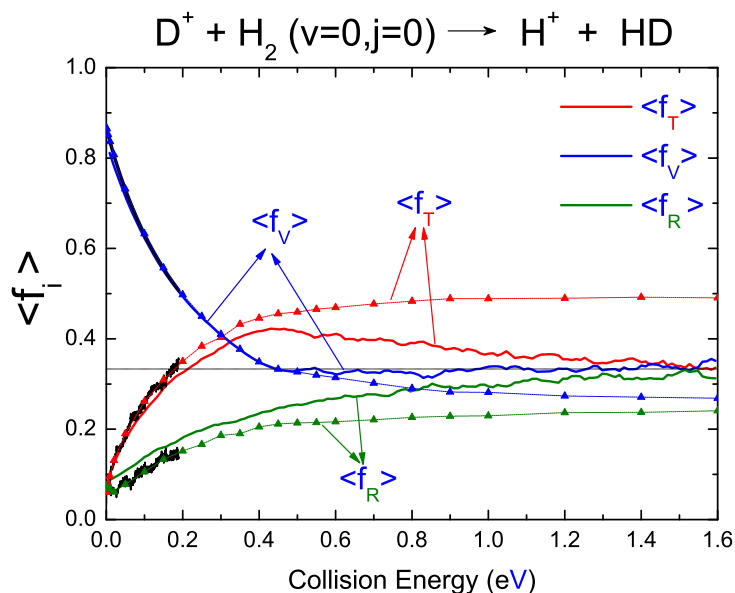


Figura 9.29.: Distribución de energía disponible en modos normales tras la colisión para la reacción $D^+ + H_2$. SQCT: líneas continuas con triángulos; QCT-GB: líneas continuas (TI-QM también, pero en negro y solamente para las menores energías de colisión). En rojo aparece la fracción en traslación, en verde la fracción en rotación y en azul en traslación.

traslación SQCT se convierte en la más importante. Para energías ligeramente mayores, ésta toma un valor constante de 0.5, con la fracción en vibración y rotación convergiendo al mismo valor (0.25). En el intervalo de energías estudiado, los resultados QM están en un acuerdo casi perfecto con los SQCT, de lo que se infiere que la salida del pozo tiene un comportamiento puramente estadístico. Las diferencias entre los resultados cuánticos y estadísticos proceden de colisiones en las que se ha superado la barrera centrífuga pero que no forman complejos de larga vida. Por otro lado, los resultados QCT-GB siguen la tendencia de los resultados

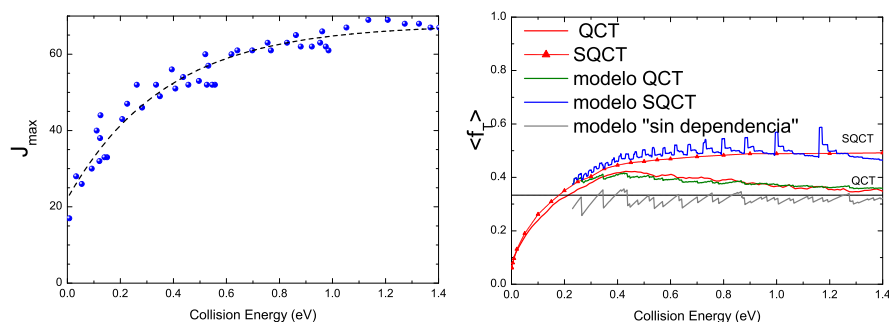


Figura 9.30.: Panel izquierdo: Momento angular total máximo en función de la energía de colisión para el canal de productos. Panel de la derecha: Distribución de energía de traslación en modos normales tras la colisión para la reacción $D^+ + H_2$. Además de los resultados QCT y SQCT que aparecían en la figura 9.29, se muestran los resultados "modelados".

SQCT hasta 0.4 eV, donde la fracción en traslación empieza a disminuir, convergiendo con la fracción en vibración y rotación a energías altas (33 % de energía por modo).

Para explicar el diferente comportamiento de las fracciones en traslación QCT y SQCT, ambas se ajustaron a un modelo sencillo. Puesto que el J_{\max} viene limitado por la barrera centrífuga en productos dependerá del estado final. Así se ajustó $J_{\max}(E, j')$ a una función⁵ y se supuso captura total. Para ello, a la mayor energía estudiada, se representaron las energías de colisión en productos frente al parámetro de impacto máximo para el que se producía la captura (panel izquierdo de la figura 9.30) Además, como en el método QCT prácticamente no hay captura para $J > 50$, se añadió que, en el ajuste a los puntos QCT, el valor de J_{\max} está limitado también por una

⁵Una buena candidata es una función en la que $J_{\max}(E, j')$ sea proporcional a la raíz de la energía cinética en productos (misma dependencia que muestra la barrera centrífuga).

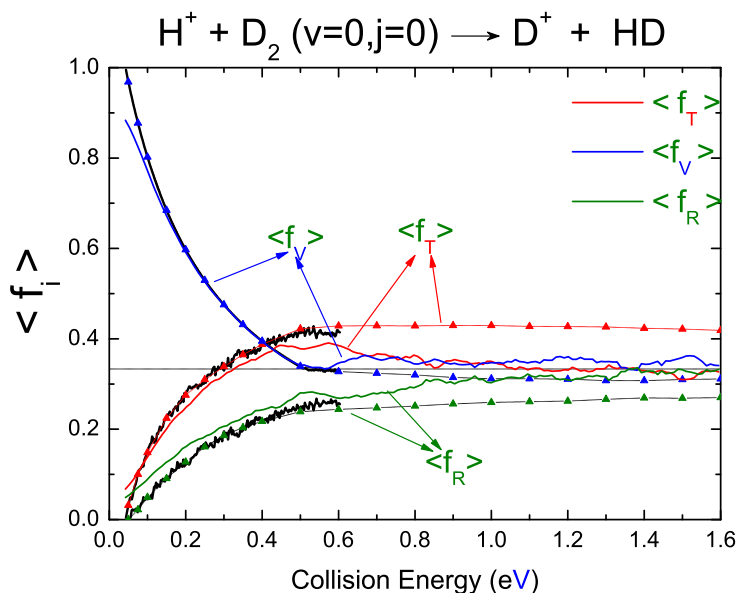


Figura 9.31.: Como la figura 9.29 pero para la reacción $H^+ + D_2$.

barrera a la entrada de forma que siempre $J_{\max}(E, j') \leq 50$. Los resultados obtenidos se muestran en el panel derecho de la figura 9.30 donde se aprecia una convergencia casi perfecta entre los resultados “reales” y los de este modelo simplificado. También se muestran los resultados en los que se ha supuesto que el valor de $J_{\max}(E, j')$ no depende de j' ; en este caso la energía distribuida en los modos es la misma, y como se puede intuir, los resultados QCT convergen a este modelo cuando para la gran mayoría de los estados vibrorrotacionales, $J_{\max}(E, j')$ viene limitado por el canal de entrada.

En la figura 9.31 se muestran los resultados análogos para la reacción $H^+ + D_2$. Estos son similares a los de la variable isotópica anterior cuando se desplaza la energía de colisión 80 meV (es decir, considerando la misma energía total en productos). Los resultados mecanocuánticos se mues-

tran hasta 600 meV (convergencia) y siguen la tendencia de los resultados estadísticos en todo el intervalo. Para el modelo SQCT, la fracción de traslación a energías altas solo alcanza el 40 % de la energía disponible, repartiéndose el resto de manera casi equitativa entre la rotación y la traslación. Un modelo similar al utilizado para la reacción anterior proporciona muy buenos resultados imponiendo que J_{\max} nunca puede ser mayor al marcado por el canal de entrada (el limitante para esta reacción).

Con esto se acaba este apartado donde se ha estudiado el efecto sobre el mecanismo (más o menos estadístico) al variar la variable isotópica, efectos estadísticos a la salida del pozo y el efecto del GB para reacciones exotérmicas. De este estudio se puede concluir que:

- Es importante introducir la clasificación Gaussiana independientemente del carácter endo-exoérgico de la reacción. Lo que importa es la energía disponible en los productos.
- La reacción es básicamente estadística a energías bajas e, incluso para energías elevadas, la distribución de energía de los productos sigue una distribución estadística.
- Para esta reacción la barrera centrífuga a la salida del pozo limita J_{\max} lo que provoca que dicho J dependa de si se ha tenido en cuenta o no la ZPE en los cálculos (la vibración es poco efectiva para abandonar el pozo).

En la próxima sección se estudiarán ambas reacciones para distintos estados iniciales con el fin de compararlos con resultados experimentales.

9.4. Comparación con resultados experimentales

Hasta ahora solo se han mostrado resultados puramente teóricos. Sin embargo, para el sistema H_3^+ (y todas sus variables isotópicas) existe toda una serie de resultados experimentales con los que validar nuestros cálculos. Este apartado se va a dedicar a detallar esta comparación. En primer lugar se compararán los coeficientes de velocidad efectivos a energía fija para posteriormente estudiar los coeficientes de velocidad térmicos. Este es, quizás, el observable dinámico más importante y de su determinación se encargan los cinético-químicos. Finalmente se compararán nuestros resultados teóricos con espectros de energía cinética experimentales (KES) para ángulos de *scattering* fijos en el sistema de laboratorio.

9.4.1. Constantes de velocidad efectivas

Las constantes de velocidad efectivas, $k(E; T)$ se obtienen, a partir de las secciones eficaces integrales, a partir de la siguiente expresión:

$$k(E_{\text{coll}}; T) = \sum_{v,j} \frac{Z_{BC}^{(v,j)}(T)}{Z_{BC}(T)} \sigma_R^{(v,j)}(E_{\text{coll}}) v_r \quad (9.6)$$

donde $Z_{BC}(T)$ es la función de partición vibrorrotacional (ecuación 7.19) y $Z_{BC}^{(v,j)}(T)$ el término de esta para el estado (v, j) a una temperatura dada y donde también se han introducido los pesos de spin (para una molécula homonuclear). En la ecuación (9.6), v_r es la velocidad relativa. Se hace notar que el producto $\sigma_R^{(v,j)}(E_{\text{coll}}) \cdot v_r$ genera la constante de velocidad específica.

Conviene, como paso intermedio y para lograr un mejor entendimiento de las $k(E_{\text{coll}}; T)$, mostrar en primer lugar las constantes de velocidad

específicas, $k(E_{\text{coll}}; v, j)$, que para la reacción $\text{H}^+ + \text{D}_2$ se muestran en la figura 9.32 donde los resultados QCT y SQCT se han calculado en la superficie ARTSP[159] y los QM (para $j=0$) son los mismos utilizados en la sección 9.1 (en la superficie KBNN[151]).

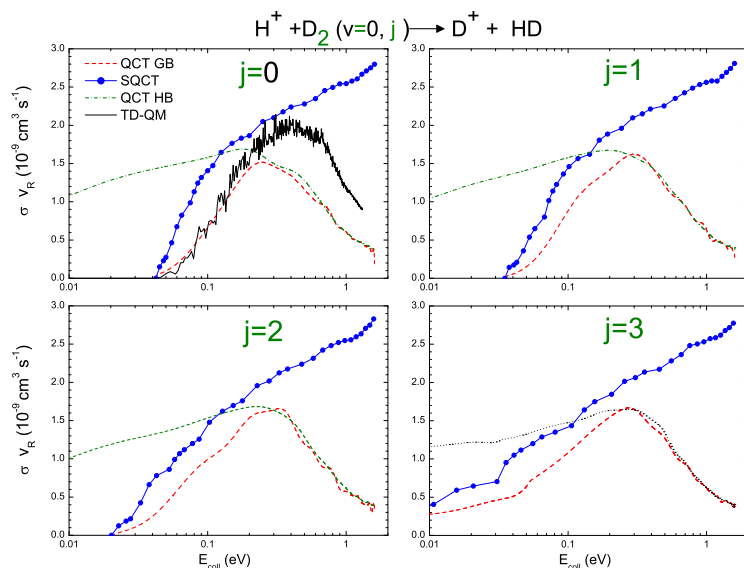


Figura 9.32.: Constantes de velocidad específicas para la reacción $\text{H}^+ + \text{D}_2(v=0, j)$ y varios estados iniciales ($j=0, 1, 2$ y 3). En línea azul con círculos azules se muestran resultados SQCT. Línea roja a trazos: resultados QCT–GB. Línea verde de trazos y puntos: QCT–HB y línea negra: resultados TD-QM (sólo para $j=0$).

Para $j=0$ se observa como la energía umbral es de unos 40 meV (la diferencia de energías del punto cero entre reactivos y productos) excepto para los resultados QCT–HB que no tiene umbral al no tener en cuenta la ZPE de productos. Para energía superiores al umbral los resultados SQCT son monótonamente crecientes, al contrario de lo que ocurre con los métodos “dinámicos” (QCT y QM) que muestran un máximo para

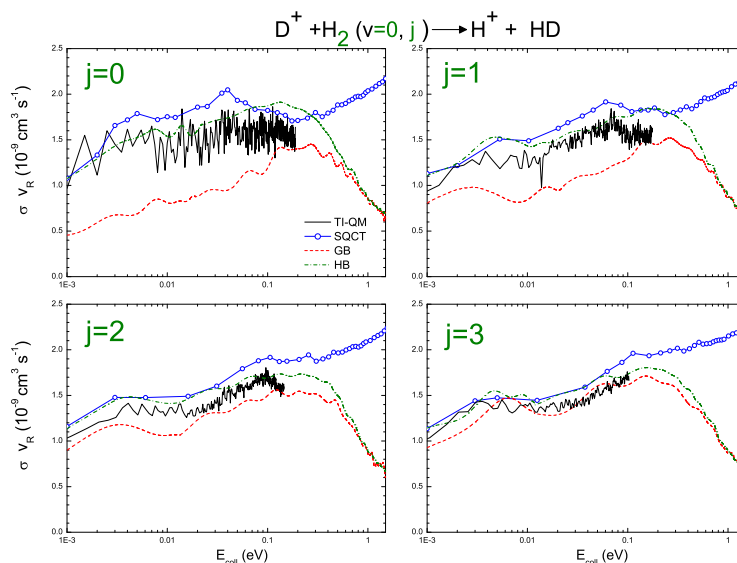


Figura 9.33.: Como la figura 9.32 pero para la reacción $D^+ + H_2(v=0, j)$. En este caso los resultados mecanocuánticos se calcularon en su formulación independiente del tiempo y, por tanto, se muestran para todos los estados iniciales.

$E_{\text{coll}} = 300$ meV tras el cual decrecen rápidamente. En cualquier caso, la $k(E_{\text{coll};v,j})$ QM es (en este intervalo de energía) un 25 % mayor que la QCT. El cambio del estado rotacional apenas produce cambios salvo en la zona del umbral donde, al disminuir la endoenergía, también lo hace la energía umbral. Para $j=3$ ésta ha desaparecido aunque no por ello lo han hecho las diferencias entre las dos clasificaciones (HB y GB). Este efecto no es sorprendente y ya se discutió anteriormente (véase la discusión que acompaña a la figura 9.26).

En la figura 9.33 se muestran $k(E_{\text{coll};v,j})$ pero, en este caso, para la reacción exoérgica $D^+ + H_2$. Por debajo de 300 meV, los coeficientes de velocidad obtenidos son similares, con la excepción de los resultados QCT-GB para $j=0$ (y en menor medida para $j=1$) que predicen una

menor reactividad. En ese intervalo de energías todos ellos predicen un pequeño incremento de la constante de velocidad microcanónica al aumentar la energía. Para energías mayores, los resultados son similares a los mostrados para la reacción $H^+ + D_2$; y mientras que los resultados QCT decrecen con la energía, los resultados SQCT muestran un incremento paulatino de la $k(E_{\text{coll};v,j})$.

A partir de los resultados expuestos, pueden calcularse las constantes de velocidad efectivas $k(E_{\text{coll}}; T)$ de acuerdo con la ecuación (9.6) pudiendo entonces compararse con resultados experimentales. Antes de hacerlo, no obstante, se van a describir brevemente los diferentes experimentos.

Técnicas experimentales

Experimentos MB

Los experimentos Merged Beam (*haces paralelos o solapados*) son aquellos en los que dos haces de partículas se hacen interaccionar a lo largo de un eje con una distancia finita del orden de varios decímetros[223]. La ventaja de estos experimentos reside en que pueden obtenerse energías de colisión muy pequeñas (del orden de los meV[156, 224]) al colocar los dos haces casi en paralelo y con la misma energía (en efecto, si los haces fueran perfectamente colineales y colocados exactamente en paralelo, la energía de colisión sería cero⁶). Más detalles acerca de este método pueden encontrarse en la referencia [156].

⁶Experimentalmente, la divergencia finita de los haces implica que nunca están perfectamente en paralelo. Además, la distribución de velocidades implica que no se pueden alcanzar velocidades frías y/o ultrafrías.

Experimentos GIB

Los experimentos de haces de iones guiados[156, 158] permiten obtener de manera precisa secciones eficaces integrales para energías de colisión superiores a unos pocos meV.

En estos experimentos se parte de unos iones que se almacenan en una trampa de 10 o 12 polos (producidos generalmente por impacto electrónico) a los que se les hará reaccionar con un gas termalizado. Durante el almacenamiento de los iones pueden darse colisiones de todo tipo, por lo que al reaccionar con el gas presentarían distribuciones de energías de una anchura considerable (y/o en varios estados vibrorrotacionales, electrónicos...). Este fenómeno se puede evitar haciendo pasar a los iones por una serie de campos electromagnéticos que permiten su filtrado de acuerdo a su masa y velocidad. Para guiar a los iones y hacerlos reaccionar con el gas termalizado se usa un octopolo que se usará también para guiar a los iones producto hacia el detector.

En este esquema experimental si se selecciona una dirección dada con respecto al haz incidente utilizando, por ejemplo, un colimador, se pueden obtener resultados para ángulos de *scattering* determinados (en el sistema de referencia del laboratorio, Θ). Si, además, se añade un análisis por tiempo de vuelo, se pueden distinguir los productos de acuerdo con su velocidad final. Así, pueden medirse espectros de energía cinética[153, 156] de los productos para Θ fijos. Por conservación de la energía, esta distribución de energías traslacionales se corresponde a una distribución de energías internas de la molécula formada.

Experimentos de SIFT y DRIFT

En los experimentos SIFT (*selected-ion flow tube*)[156, 225, 226] se hacen colisionar cationes creados en una fuente de descarga de iones (que se filtrarán de acuerdo a su masa y velocidad) con un gas neutro. Los iones

se inyectan (a baja energía para evitar su fragmentación) en una corriente de un gas neutro termalizado (y a bajas presiones) de forma que cuando se produce la colisión, los iones están también termalizados (a la temperatura del gas portador). Los experimentos de DRIFT[227] (de deriva de iones) son esencialmente iguales con la diferencia de que los iones generados se hacen pasar por un tubo de deriva (con un campo eléctrico uniforme) para después reaccionar con la molécula. En dicho tubo de deriva el gas portador está también termalizado.

Comparación teoría–experimento

Una vez se describieron los distintos métodos experimentales con los que se obtuvieron los resultados, en la figura 9.34 se muestra una comparación de los resultados teóricos y experimentales. Como los experimentos se realizaron con el gas neutro (D_2) a temperatura ambiente, se tomó 300 K como temperatura a la hora de promediar los coeficientes cinéticos específicos para los diferentes estados. Se hace notar como, al ser el spin nuclear del deuterio igual a uno, el 66% de la población se encontrará en niveles con j par. Para la molécula de H_2 , el 75% de la población se encuentra en niveles con j impar.

En la figura 9.34 se representan los resultados correspondientes a la reacción $H^+ + D_2$. Aunque existe una notable dispersión entre los diferentes experimentos, cualitativamente todas las $k(E_{\text{coll}}; T)$ crecen para valores pequeños de la energía, alcanzando un máximo en torno a $E_{\text{coll}} = 250$ meV para después caer lentamente. Con la excepción del método SQCT que crece monótonamente, y que pese a todo está en un muy buen acuerdo con los experimentos de MB[156] para energías inferiores al máximo, los resultados teóricos reproducen esa tendencia. El mejor acuerdo de los resultados QCT-GB tiene lugar con los resultados de MB[156] obteniendo

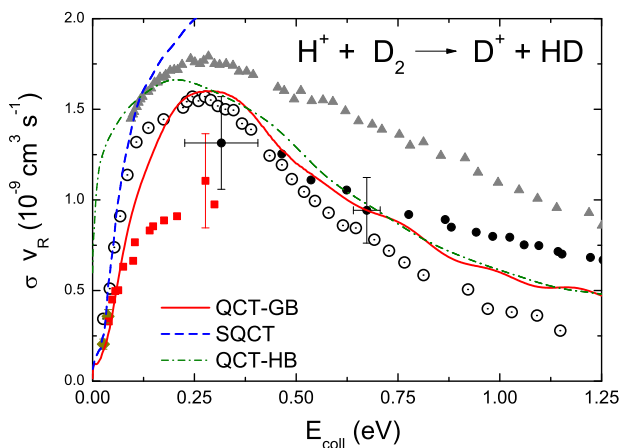


Figura 9.34.: Constantes de velocidad efectivas para la reacción $H^+ + D_2$. Los resultados teóricos han sido promediados sobre la distribución térmica rotacional de la molécula de D_2 (incluyendo los pesos debidos al espín nuclear) SQCT: Línea azul. QCT-GB: Línea roja a trazos. QCT-HB: línea verde de trazos y puntos. Se muestran en la figura distintos resultados experimentales: \odot resultados Merged Beam[156]; cuadrados rojos: resultados DRIFT[186]; círculos negros: medidas GIB[183]; triángulos grises: medidas GIB [228]; rombos amarillos: medidas SIFT [185]

resultados casi coincidentes en la zona del máximo. Para energías mayores, los valores de las $k(E_{\text{coll}}; T)$ cuasiclásicas se encuentran entre los resultados de MB[156] y las medidas GIB[183] (en buen acuerdo teniendo en cuenta el error experimental).

No se muestran resultados QM al no estar disponibles para $j \neq 0$. Estos, para $j=0$ predecían una reactividad mayor que los resultados QCT y no se espera que esta tendencia cambiara para $j=1$ [50], lo que implicaría una $k(E_{\text{coll}}; T)$ sensiblemente mayor. Hay que destacar como la energía

umbral depende fuertemente de la temperatura (tal y como se apreciaba en la figura 9.32).

En la figura 9.35 se muestran los resultados análogos para la reacción $D^+ + H_2$. En este caso si se presentan resultados mecanocuánticos aunque en un intervalo limitado de energías. Los resultados experimentales para esta variable isotópica muestran una notable dispersión, existiendo un importante acuerdo a altas energías entre los resultados cuasiclásicos y los experimentos de MB[156]. Ambos predicen una $k(E_{\text{coll}}; T)$ que, a altas energías, disminuye con la energía (esa tendencia también es precisa por los experimentos GIB[183] y DRIFT[186] aunque para intervalos de energía y valores de la constante de velocidad específica completamente diferentes). Al contrario, los experimentos GIB[228] predicen una $k(E_{\text{coll}}; T)$ prácticamente constante en ese intervalo de energías. A bajas energías, los resultados TI-QM se encuentran en muy buen acuerdo con los resultados GIB[228] y MB[156], ambos casi coincidentes.

9.4.2. Coeficientes térmicos de velocidad

Una vez comparadas las constantes de velocidad específicas teóricas y experimentales es momento de calcular los coeficientes de velocidad. Existen resultados en la bibliografía no solo para la reacción $H^+ + D_2$ y $D^+ + H_2$ sino también para la reacción $H^+ + HD$. Para esta última se pueden obtener resultados SQCT y TI-QM a partir de los resultados obtenidos para la reacción $D^+ + H_2$ haciendo uso del principio de reversibilidad microscópica. El método QCT no cumple dicho principio lo que incitó el cálculo de probabilidades de reacción acumuladas cuasiclásicas para la reacción $H^+ + HD$.

A partir de los resultados teóricos, los coeficientes de velocidad térmicos se calcularon de la siguiente manera:

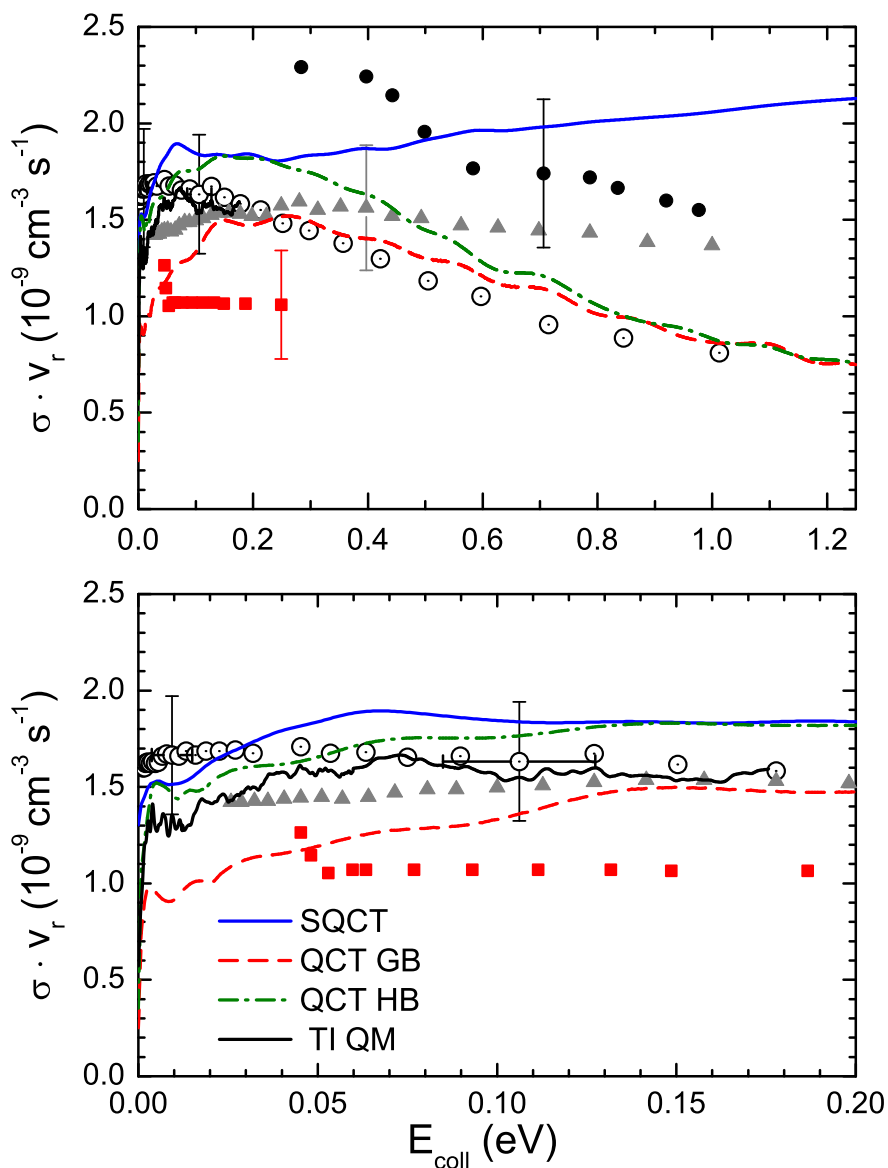


Figura 9.35.: Como la figura 9.34 pero para la reacción $D^+ + H_2$. En el panel inferior se incluye una ampliación para energías de colisión menores de 200 meV. Los resultados teóricos se muestran para $T = 300$ K y es importante destacar que no varían con la temperatura (debido a la ausencia de un umbral de energías).

- Para las reacciones $\text{H}^+ + \text{D}_2$ y $\text{H}^+ + \text{HD}$, los coeficientes de velocidad se obtuvieron a partir de las CRP siguiendo la formulación mostrada en el capítulo 7.
- Para la reacción $\text{D}^+ + \text{H}_2$ se partió de las $k(E_{\text{coll}}; T)$ pesando cada energía de acuerdo a una distribución de Boltzmann a la temperatura deseada e integrando sobre todas las energías.

$$k(T) = \int_0^\infty \frac{2}{\sqrt{\pi}(KT)^{3/2}} k(E_{\text{coll}}; T) \sqrt{E_{\text{coll}}} e^{-E/kT} \quad (9.7)$$

(Los dos procedimientos son totalmente equivalentes).

Los datos experimentales consisten en $k(T)$ obtenidas mediante experimentos SIFT[185] (por Henchman *et al.*) y, además, para la reacción $\text{H}^+ + \text{D}_2$ medidas *afterglow*[184] (por Fehsenfeld *et al.*) que, en todo caso, están en muy buena concordancia con los resultados SIFT. En estos experimentos en lugar de trabajar con iones de una energía específica, se trabaja con iones y moléculas neutras termalizados.

Para la reacción $\text{D}^+ + \text{H}_2$ (panel superior de la figura 9.36) los coeficientes de velocidad teóricos apenas varían con la energía, tal y como se esperaría para una reacción exoérgica y sin barreras en el potencial. Los limitados resultados experimentales parecen indicar que el coeficiente de velocidad disminuye con la energía. Este comportamiento es inusual y junto con la falta de acuerdo con los resultados teóricos hace pensar que puede haber algún problema experimental con el punto a 200 K. Para 300 K, el acuerdo experimento–teoría es mucho mejor, prediciendo una $k(T)$ igual a la predicha por el modelo SQCT y superior a la que se obtiene mecanocuánticamente. Las constricciones en el cero punto de energía provocan la gran diferencia entre los resultados QCT–GB y el resto de resultados.

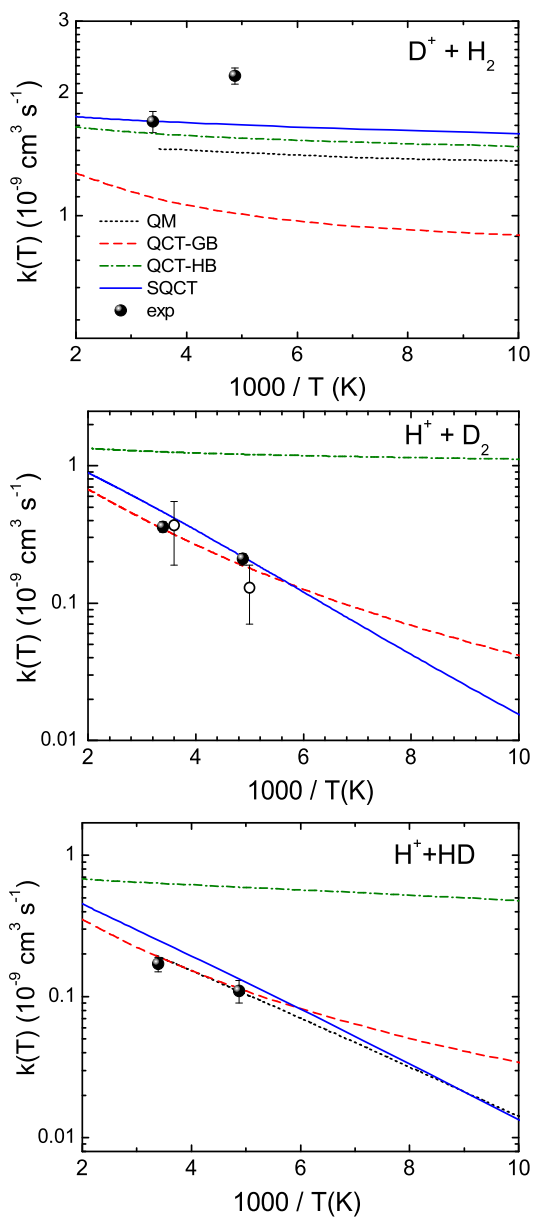


Figura 9.36.: Constantes de velocidad canónicas teóricas y experimentales para las reacciones $D^+ + H_2$ (panel superior), $H^+ + D_2$ (panel central) y $H^+ + HD$ (panel inferior) .

Para la reacción $\text{H}^+ + \text{D}_2$ (panel central de la figura 9.36), la endoenergía de la reacción (debida a las diferencias entre las ZPE de reactivos y productos) hace que el coeficiente de velocidad aumente con la temperatura. Sin embargo los resultados QCT-HB, al ignorar la energía del punto cero en productos, mantienen el perfil esperado para una reacción exoérgica sin barrera y su $k(T)$ apenas varía con la temperatura. Los métodos QCT-GB y SQCT reproducen muy bien los resultados experimentales. Es importante destacar cómo para temperaturas muy pequeñas, el método QCT-GB predice una mayor constante de velocidad que el método estadístico. Este efecto es provocado por las pequeñas diferencias en la energía umbral predicha por ambos métodos; mientras que en el método SQCT la ZPE en productos es exacta, la anchura finita de la distribución gaussiana utilizada en el método QCT-GB hace que la reactividad no sea exactamente cero a energías ligeramente inferiores al umbral.

Por último, en el panel inferior se muestran los resultados para la variante endoérgica $\text{H}^+ + \text{HD} \rightarrow \text{D}^+ + \text{H}_2$. La tendencia observada en las constantes de velocidad para esta reacción es similar a la que aparecía para la reacción $\text{H}^+ + \text{D}_2$ y los resultados experimentales están en un acuerdo perfecto con los resultados TI-QM así como con los resultados QCT-GB. El método SQCT sobreestima ligeramente los resultados TI-QM y, por ende, los experimentales. No deja de ser sorprendente que el acuerdo QM-experimento sea notable para esta reacción y francamente malo para su reversa.

9.4.3. Espectros de energía cinética

Las medidas con haces de iones guiados (GIB) permiten obtener los espectros de energía cinética (KES) cuando se detectan iones producto en una dirección dada y se añade detección por tiempo de vuelo. La simu-

lación de estos experimentos es más complicada al tener que considerar los siguientes aspectos:

1. Los productos se detectan para un ángulo (o intervalo de ángulos) de *scattering* fijos en el eje de laboratorio (Θ). La transformación al ángulo de scattering en el sistema de centro de masas dependerá del estado final considerado, de la energía...
2. La distribución de velocidades del ión y del gas tienen una determinada anchura (los haces no son monoenergéticos). Si se quiere resolver en estados finales, las distribuciones de velocidades deben ser lo más estrechas posible, para lo cual se introduce el gas a bajas temperaturas (80 K). Incluso en este caso, la distribución de energías no es lo suficientemente estrecha como para apreciar, en general, una perfecta resolución en estados finales.

Cambio de sistema de ejes: Triángulo de Newton

El cambio del sistema de ejes fijo en el cuerpo al sistema de ejes del laboratorio se puede visualizar mediante un triángulo de Newton[24]. Un ejemplo de este tipo de diagramas en el que ambos haces son coplanares y perpendiculares, se muestra en la figura 9.37. La velocidad de dichos haces en el sistema de laboratorio se muestra en forma de flechas negras en la figura y se denota como \mathbf{v}_1 (para el haz 1) y \mathbf{v}_2 (para el haz 2). A partir de las velocidades de ambos haces se puede calcular su velocidad relativa ($\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$, en línea roja discontinua en figura) y la velocidad del centro de masas (\mathbf{v}_{cm} , línea gris en la figura) a partir de la conocida expresión:

$$\mathbf{v}_{\text{cm}} = \frac{\mathbf{v}_1 m_1 + \mathbf{v}_2 m_2}{m_1 + m_2} \quad (9.8)$$

donde m_1 y m_2 corresponden a las masas de los fragmentos 1 y 2. Las velocidades en el sistema de centro de masas se denotan como \mathbf{w}_1 y \mathbf{w}_2 y se

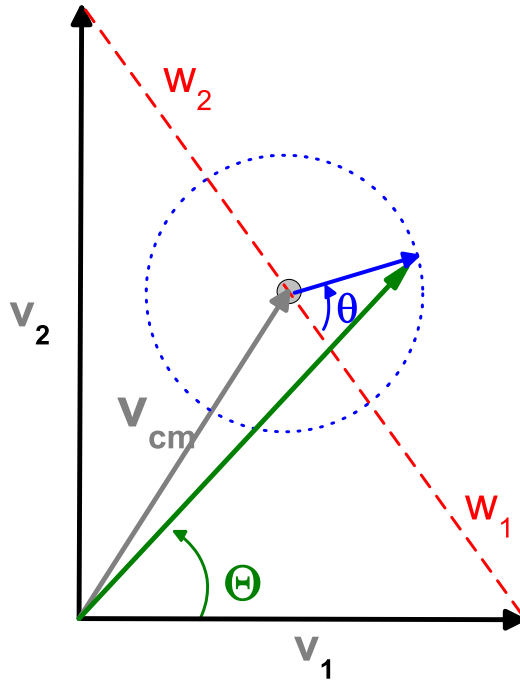


Figura 9.37.: Ejemplo de triángulo de Newton para \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 en el plano y con un ángulo de cruce de 90° (más información en el texto).

obtienen sustrayendo de la velocidad del haz en el sistema de laboratorio la velocidad del centro de masas. Además, como en el sistema de centro de masas el momento lineal es cero, ambas se relacionan a partir de la siguiente expresión:

$$\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{w}_1 = -\frac{m_1}{m_2}\mathbf{w}_2 \quad (9.9)$$

Como resultado de la colisión se originan distintos productos con distinta energía interna y por tanto velocidad (en el sistema de centro de masas) uno de los cuales se muestra en la figura. Esta velocidad puede

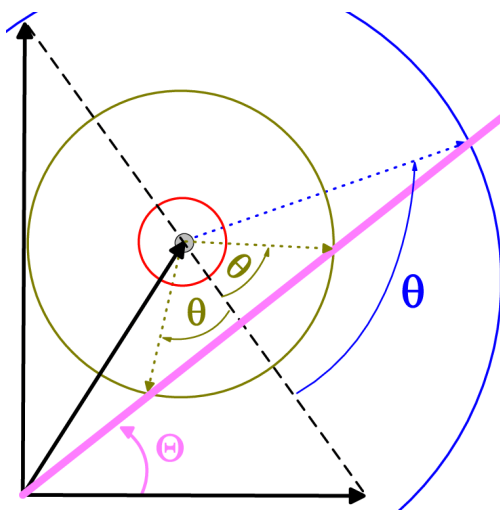


Figura 9.38.: Detección a un Θ fijo para tres estados con diferentes energías de traslación).

calcularse, en el sistema del centro de masas, de acuerdo con la expresión:

$$\mathbf{w}_3 = \sqrt{2T \frac{m_{\text{tot}} - m_3}{m_{\text{tot}} m_3}} \quad (9.10)$$

donde T denota la energía cinética y m_{tot} la masa total del sistema. En la figura solo se muestra la velocidad de uno de los productos (en azul), aquel que se detecta en el experimento. El vector velocidad para esta otra molécula se puede obtener a partir de \mathbf{w}_3 por conservación del momento lineal.

El hecho de que la dispersión de dicha molécula pueda darse en todo el intervalo de θ (ángulo de scattering en el sistema de centro de masas) hace que en lugar de tener una única velocidad se tenga una esfera de velocidades en el laboratorio (circunferencia azul discontinua en la figura); generalmente, para cada valor θ (flecha azul en la figura) le corresponderá un valor de Θ (ángulo de scattering en el sistema de ejes del laboratorio).

En la práctica, la situación es ligeramente diferente y, en lugar de querer relacionar el ángulo de scattering en el sistema de centro de masas con el ángulo de scattering en el sistema del laboratorio, lo que se quiere simular es el flujo que se detecta a un Θ dado (figura 9.38). En esta figura se muestra un triángulo de Newton en el que se ha señalado el detector (línea rosa continua) y tres circunferencias correspondientes a tres estados con \mathbf{w}_3 diferentes. El estado con menor velocidad, en rojo en la figura, no puede ser detectado al no cortarse la esfera de velocidades con el detector. El estado cuya \mathbf{w}_3 se muestra en amarillo oscuro puede detectarse, y se detectará, apreciándose contribuciones de dos θ diferentes, correspondientes a los dos puntos de corte del detector con \mathbf{w}_3 . Por último, para el estado con más velocidad (menor energía interna), solo se detectará el flujo dispersado a un θ determinado. Así y siendo Θ el ángulo de scattering en el sistema del laboratorio en el que se produce la detección y $\theta_{v',j'}^{(i)}$ los ángulos de scattering correspondientes en el sistema fijo en el cuerpo para un estado vibrorrotacional dado⁷, la expresión que relaciona el flujo detectado ($I(\Theta)$) con la sección eficaz diferencial es la siguiente:

$$I(\Theta) \propto \sum_{v',j'} \frac{d\sigma_{v,j}}{d\Omega}(\Theta) = \sum_{v',j'} \sum_i \frac{v_3^2}{w_3^2 \cos \zeta} \frac{d\sigma_{v,j} \theta_{v',j'}^{(i)}}{d\omega} \quad (9.11)$$

donde se ha utilizado que el Jacobiano de la transformación es $v_3^2/(w_3^2 \cos \zeta)$ [229, 230] donde $\zeta = \mathbf{v}_3 \mathbf{w}_3 / (v_3 w_3)$.

Para finalizar este apartado, se va a señalar cual es la expresión que se obtiene para $\theta_{v',j'}^{(i)}$ y un triángulo de Newton cualquiera con un ángulo de cruce y una elevación (Φ) dadas:

$$\theta_{v',j'}^{(i)} = \frac{w_1^2 + w_3^2 - (v_3^2 + v_1^2) + 2v_3v_1 \cos \Theta \cos \Phi}{2w_3w_1} \quad (9.12)$$

donde para simplificar no se ha introducido explícitamente que, en el caso de detectarse dos ángulos de *scattering*, se debería tratar con diferentes

⁷Y donde el superíndice i indica que puede darse la detección para hasta dos ángulos de scattering distintos

\mathbf{v}_3 ni tampoco la dependencia de v_3 y w_3 con el estado final. El ángulo de cruce no aparece explícitamente en la ecuación (9.12) pero implícitamente se usa para calcular la velocidad del centro de masas (ecuación (9.8)) ya que las velocidades se suman vectorialmente.

Distribución de energías

Hasta aquí se ha tratado con un caso ideal en el que se tiene un único triángulo de Newton de componentes conocidas. En general, los haces no son monoenergéticos y en el caso que nos ocupa el D_2 es esencialmente un gas estático a 80 K (su distribución de velocidades es una Maxwell-Boltzmann a dicha temperatura). Por otra parte, la distribución de velocidades del ión es aproximadamente gaussiana.

Una vez conocidas las distribuciones de velocidades para ambas especies reactivas ya se pueden simular los resultados experimentales. Para ello, se utilizará un método de monte-carlo en el que se determinan aleatoriamente el ángulo de cruce, su elevación, el ángulo de detección (dentro de su incertidumbre experimental) y las velocidades de ión y molécula (de acuerdo a sus distribuciones). Con estos datos se construirá un triángulo de Newton como el de la figura 9.37 que permitirá calcular el flujo (ecuaciones 9.11-9.12) en esas condiciones. Un promedio sobre todos los flujos obtenidos (a partir de los diferentes triángulos de Newton generados) permitirá obtener los KES teóricos con los que comparar los resultados experimentales.

Resultados

Una vez descrito el método utilizado para las simulaciones, se va a proceder a la descripción de los resultados obtenidos, todos ellos para la reacción $H^+ + D_2$. En la figura 9.39 se muestran los espectros de ener-

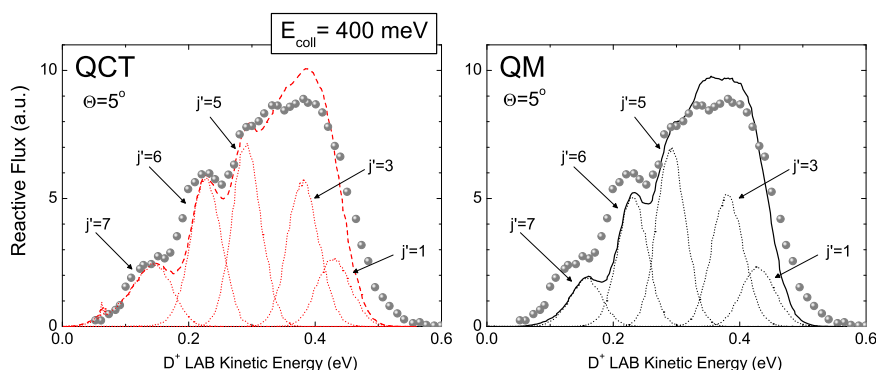


Figura 9.39.: KES teórico y experimental para $E_{\text{coll}} = 400 \text{ meV}$ y $\Theta = 5^\circ$. En el panel izquierdo se muestra una comparación QCT–experimento mostrando la contribución de algunos estados finales ($j' = 1, 3, 5, 6$ y 7). En el panel derecho se muestra lo propio pero para resultados TD-QM.

gía cinética (KES) experimentales[153] junto con resultados QCT (siempre GB) y TD-QM a 400 meV donde, además del KES ,se muestra la contribución de cada estado final a éste. Todo ello para un ángulo de scattering en el laboratorio $\Theta = 5^\circ$ (*backward* en el sistema del centro de masas). En el eje de ordenadas se muestra el flujo relativo en unidades arbitrarias y en el eje de abcisas la energía cinética del D^+ detectado. Para comparar con los resultados experimentales, los teóricos fueron escalados de forma que el acuerdo método–experimento fuera el mejor posible para cada uno. Esto quiere decir que lo que se está comparando es realmente la sección eficaz relativa que, como se comentó en la sección 9.3.2, para esta reacción depende de la forma de la función de opacidad, así:

- Para valores pequeños de J , los productos podrán obtenerse en todos los estados finales
- Valores elevados de J solo correlacionan con productos “fríos” (poca

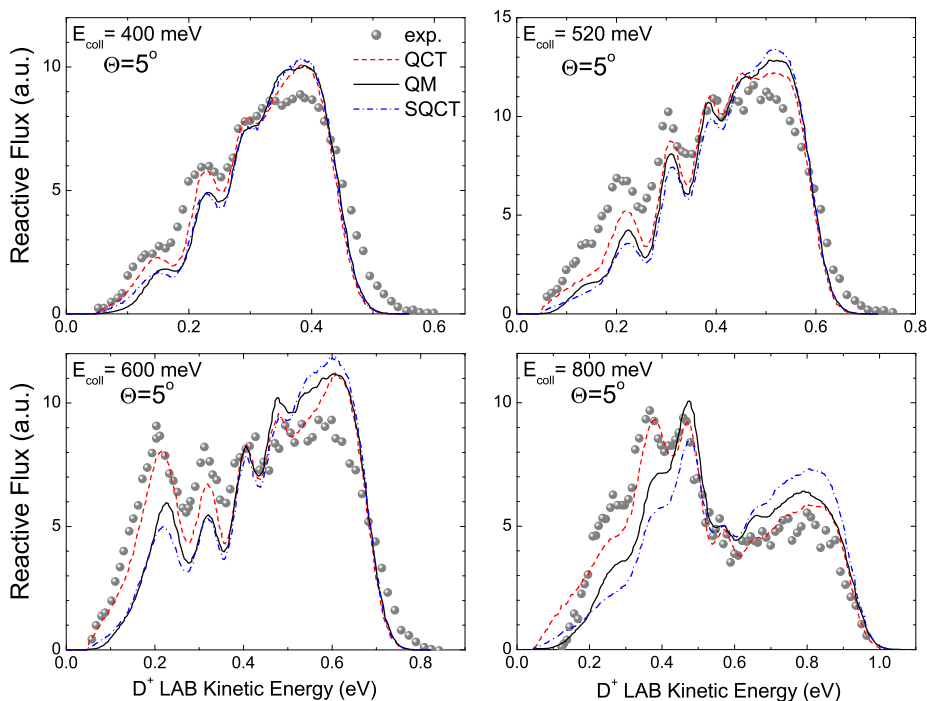


Figura 9.40.: KES teórico y experimental para $\Theta = 10^\circ$ a $E_{\text{coll}} = 400$ meV, 520 meV, 600 meV y 800 meV. Experimento: Puntos grises. Resultados QCT: Línea a rayas rojas. Resultados SQCT: línea azul discontinua. Resultados TD-QM: Línea negra continua (resultados para 800 meV solo hasta $J_{\text{max}} = 50$).

energía interna) al ser necesaria una gran cantidad de energía cinética para que el sistema supere la barrera centrífuga a la salida del pozo.

La figura 9.40 muestra los KES teóricos y experimentales para $\Theta = 5^\circ$ y 4 energías de colisión: 400 meV, 520 meV, 600 meV y 800 meV. Para $E_{\text{coll}} = 400$ meV, los tres métodos teóricos concuerdan casi perfectamente y son capaces de reproducir el KES experimental, especialmente el método QCT. Al aumentar la energía, las diferencias entre los tres métodos teóri-

cos aumentan progresivamente y los resultados QCT siguen reproduciendo los KES experimentales mejor que cualquier otro método. Tomando el método QCT como referencia, el modelo SQCT predice más reactividad para estados internos “frios” a coste de reactividad para estados vibracionales “calientes” (lógico teniendo en cuenta que la $P(J)$ SQCT es mucho mayor que la QCT a J elevados). Las secciones eficaces relativas TD-QM muestran un comportamiento intermedio entre los métodos QCT y SQCT.

A $E_{\text{coll}} = 600$ meV (límite de la convergencia de los resultados mecano-cuánticos) es especialmente notable como los resultados QM y SQCT se siguen alejando del experimento.

Para $E_{\text{coll}} = 800$ meV las diferencias QCT–SQCT son aún mayores, a la vez que continúa el buen acuerdo QCT–experimento. Que los resultados QCT sean capaces de reproducir el KES experimental a E_{coll} elevadas sorprende debido a la relación del KES con la $P(J)$ y a que el método

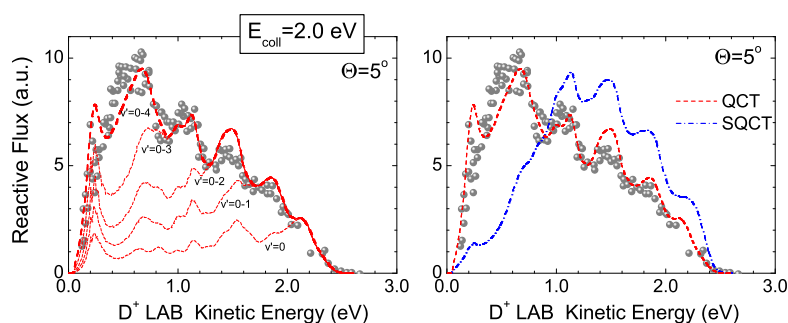


Figura 9.41.: KES teórico y experimental para $E_{\text{coll}} = 2$ eV y $\Theta = 5^\circ$. En el panel izquierdo se muestran los resultados experimentales junto con los resultados QCT–GB variando el v' máximo. En el panel de la derecha se comparan resultados experimentales con cálculos QCT y SQCT. Símbolos como en la figura 9.40

QCT subestima enormemente la reactividad para J elevados. Es más, a la vista de las $P^{J=50}(E)$ (sección 9.1.2) uno esperaría que el KES TD-QM fuera bastante más parecido al SQCT que al QCT. Es más, si se intenta simular el KES experimental con los resultados TD-QM hasta $J=50$, se encuentra que sigue existiendo un defecto de reactividad para productos “calientes”, el cual se acentuará previsiblemente al converger totalmente los cálculos (J elevados correlacionan solo con estados “fríos”).

Para $E_{\text{coll}} = 2$ eV (la mayor energía para la que hay experimentos) la diferencia entre las funciones de opacidad QCT y SQCT ha seguido aumentando, algo predecible debido a sus tan diferentes $P(J)$ y J_{max} . El número de estados es tan elevado que los picos no corresponden ahora a un estado rotacional dado sino a diferentes estados vibracionales, tal y como se pone de manifiesto en la figura 9.41.

Por último y para comprobar que no se está realizando una comparación sesgada a un único Θ , se reprodujeron los KES experimentales a 800 meV pero para $\Theta = 10^\circ$ y 15° . Como se pone de manifiesto en la figura 9.42 los resultados y específicamente la mejor o peor comparación teoría-experimento no varía con Θ .

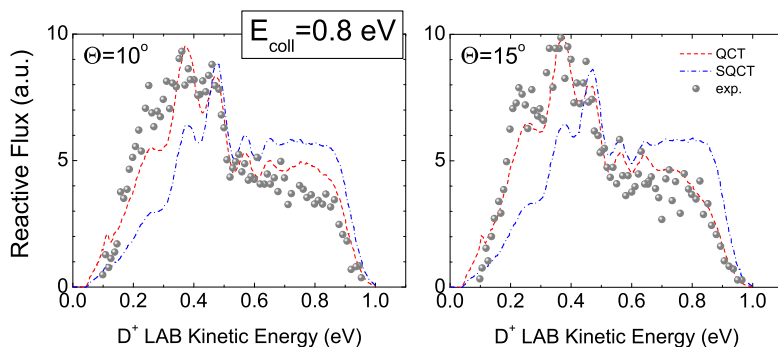


Figura 9.42.: KES teórico y experimental para $E_{\text{coll}} = 800$ meV y $\Theta = 10^\circ$ y 15° . Símbolos como en la figura 9.40

9.5. Estereodinámica

Las correlaciones vectoriales forman parte importante del estudio de la dinámica de cualquier sistema. Tradicionalmente, éstas no han sido profusamente estudiadas para sistemas sin barreras y con pozos profundos porque se espera sean poco importantes, debido al largo tiempo que se queda el sistema en el pozo. En este apartado, éstas se van a estudiar para la reacción $D^+ + H_2$ usando las tres metodologías usadas a lo largo de esta tesis para una energía total de 420 meV ($E_{\text{coll}} = 150$ meV partiendo de $v=0, j=0$). Es importante recordar, además, que de acuerdo con la aproximación de fase aleatoria, solo los PDDCS con k y q par pueden ser diferentes de cero y que, siempre que q no sea cero, éstas serán, en todo caso, pequeñas. Todas las correlaciones vectoriales que se muestran en este apartado se refieren a polarización de reactivos, $\mathbf{k} - \mathbf{j} - \mathbf{j}'$.

9.5.1. PDDCS sumados sobre los estados finales

En la figura 9.43 se muestran los parámetros de polarización renormalizados (de reactivos) distintos de cero hasta $k=2$ para la reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=1$) calculados mecanocuánticamente y sumados en estados finales. Como puede apreciarse, los 4 parámetros de polarización muestran un gran número de oscilaciones que dominan la estereodinámica (en parte, consecuencia de las resonancias observadas en las funciones de opacidad y que perduraban en la función de excitación). Estas oscilaciones no son tan importantes como en las $P(J)$ (como consecuencia de la suma en estados finales) y, en todo caso, no se espera que pudieran ser detectadas experimentalmente como consecuencia de la anchura (energética) del experimento. Dejando de lado estas oscilaciones, las PDDCS se encuentran muy próximas a cero y no se puede hablar de una preferencia clara por

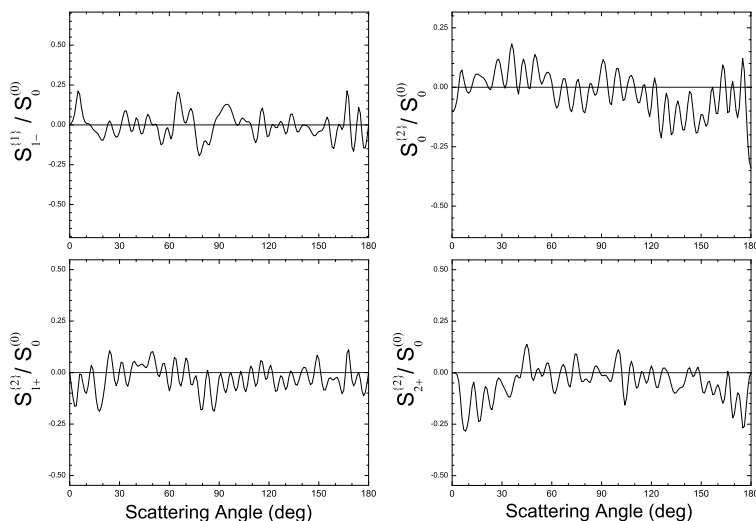


Figura 9.43.: Momentos de polarización renormalizados de reactivos para la reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=1$) hasta $k=2$ (en este caso, todos). $S_{1-}^{\{1\}}$: Panel superior izquierdo; $S_0^{\{2\}}$: Panel superior derecho; $S_{1+}^{\{2\}}$: Panel inferior izquierdo; $S_{2+}^{\{2\}}$: Panel inferior derecho.

una u otra polarización. El mismo comportamiento se observa para $j=2$ (figura no mostrada) con la única diferencia de que, al aparecer más estados ($\Omega_{\max}=2$) el número de oscilaciones disminuye ligeramente.

A la vista de estos resultados, la conclusión es clara: el control químico para esta reacción (prototípica de las reacciones estadísticas) es prácticamente nulo. El siguiente paso es ver si las otras metodologías estudiadas (SQCT y QCT) son capaces o no de reproducir estos resultados, lo que proporcionará pistas sobre el origen de este comportamiento. Así, para $j=1$ (figura 9.44) se puede observar como los resultados cuasiclásicos predicen una ausencia total de polarización. Los resultados SQCT predicen también la ausencia de polarización (para los momentos en los que puede existir polarización tras invocar la aproximación de fase aleatoria) apare-

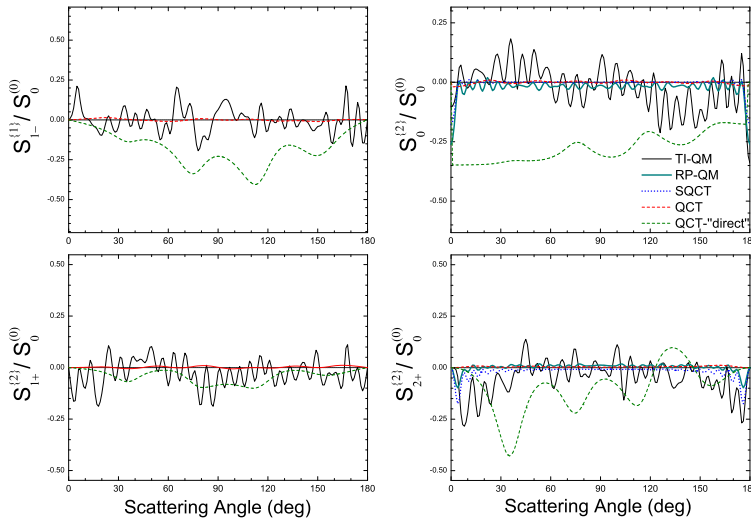


Figura 9.44.: Como la figura 9.43 pero añadiendo resultados de diferentes metodologías. Línea negra continua: TI-QM; Línea roja a trazos: QCT; Línea azul punteada: SQCT. Además se añaden resultados RP-QM (QM usando la aproximación de fase aleatoria) en cian y quasiclásicos para trayectorias que apenas viven en el pozo (línea verde a trazos). Se hace notar que los resultados RP-QM y SQCT solo aparecen para los momentos $S_0^{\{2\}}$ y $S_{2+}^{\{2\}}$ siendo igual a cero para el resto.

ciendo también pequeñas oscilaciones (que provienen de los elementos de la matriz de rotación).

Se ha optado por representar también en la figura resultados RP-QM (*Random Phase-Quantum Mechanics*) resultantes de la aplicación de la aproximación de fase aleatoria a los resultados QM exactos. Este método, intermedio entre el estadístico y el mecanocuántico, permite ver hasta que punto las diferencias SQCT-QM en las PDDCS provienen de un alejamiento del comportamiento estadístico o bien, son consecuencia de la

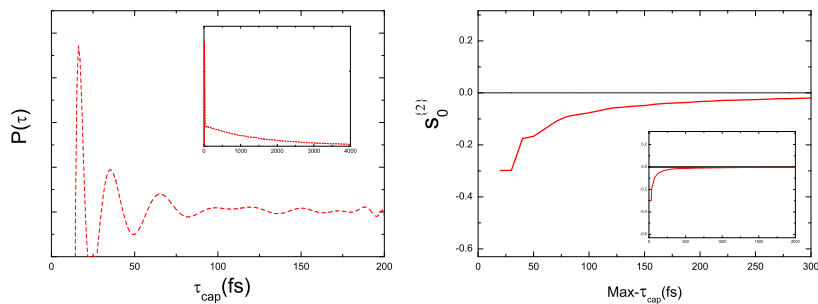


Figura 9.45.: Panel de la izquierda: Tiempo de vida "dentro del pozo" para la reacción $D^+ + H_2$ ($v=0, j=1$) a $E_{\text{tot}}=420$ meV. Aunque aparecen trayectorias con tiempos de vida del orden de los ps (eje de la figura) aparecen destacadas trayectorias con tiempos de vida inferiores a los 300 fs. El primer pico para tiempos inferiores a 30 fs es el compuesto por las trayectorias "directas" de la figura 9.44. Panel de la derecha: Evolución del $s_0^{\{2\}}$ frente al tiempo máximo de vida en el pozo.

aproximación de fase aleatoria. La primera característica de los resultados RP-QM es la presencia de oscilaciones de amplitud intermedia entre las presentes en el modelo SQCT y en los resultados mecanocuánticos; como puede extraerse de la comparación entre ambos métodos QM, las fuertes oscilaciones desaparecen al usar la aproximación de fase aleatoria.

También se optó por calcular la estereodinámica QCT de las trayectorias que apenas viven en el pozo, aquellas que forman el primer pico del panel izquierdo de la figura 9.45. Estas aparecen en la figura 9.44 como una línea verde a trazos y presentan una polarización neta distinta de cero. En términos generales, las trayectorias que viven poco tiempo en el pozo provienen de reactivos alineados a lo largo del eje y ($S_{2+}^{\{2\}}$ negativo) y preferentemente orientados antiparalelamente a dicho eje ($S_{1-}^{\{1\}}$ negativo).

Su característica más importante es no obstante, su alineamiento perpendicular a k , la dirección de aproximación, es decir que estas son colisiones “head-on” (frontales). De una manera más general, el comportamiento del $s_0^{\{2\}}$ (PDDCS integrado sobre el ángulo de scattering) en función del tiempo aparece en el panel derecho de la figura 9.45. Ahí puede verse como, al aumentar el tiempo de vida en el pozo disminuye la preferencia por las colisiones frontales. Esto quiere decir que la ausencia de una polarización preferente no solo es consecuencia de la isotropía de la superficie, sino también (y sobre todo) de los largos periodos de vida dentro de este. Si no se tuvieran en cuenta las trayectorias del primer pico, el perfil de la curva sería similar, lo que prueba que este efecto no aparece como consecuencia de que exista un mecanismo diferente para dicho pico.

Para $j=2$ el comportamiento es similar, con la única diferencia de que las diferencias entre el método RP-QM y el SQCT son siempre despreciables.

9.5.2. $S_{2+}^{\{2\}}$ estado a estado

El siguiente paso será ver que ocurre con la polarización estado a estado. Por ello, en la figura 9.46 se representa el $S_{2+}^{\{2\}}$ para $j=1$ y los distintos métodos estudiados. Para $j'=0$, los resultados TI-QM muestran un claro alineamiento a lo largo del eje y ($S_{2+}^{\{2\}} < 0$), bien reproducido por los métodos SQCT y RP-QM, indistinguibles entre sí. Por otro lado, el método QCT no predice alineamiento ninguno. Además, gran parte de las oscilaciones que aparecen en el $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ mecanocuántico son descritas usando el método SQCT, es decir, provienen de los elementos de la matriz de rotación reducida y no del efecto de las resonancias.

Este alineamiento neto tiende a desaparecer al aumentar j' . Así, para $j'=1$, el alineamiento a lo largo de y , aunque existe, es menor y esta vez no es reproducido por el modelo SQCT (pero si, en promedio, por el modelo

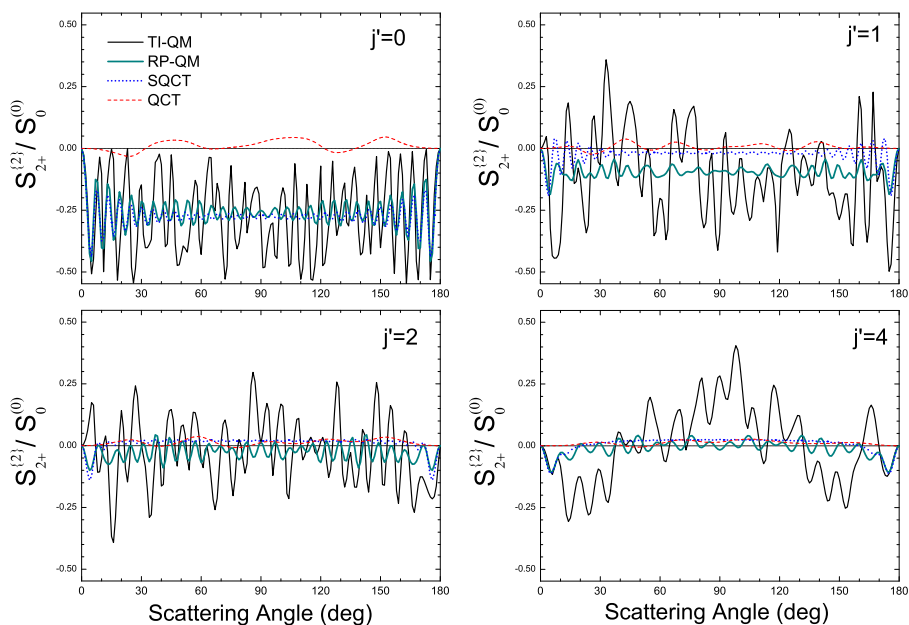


Figura 9.46.: Evolución del $S_{2+}^{\{2\}}$ resuelto en estados finales partiendo de $j=1$.

RP-QM). Las oscilaciones que aparecen para los resultados TI-QM no aparecen ni en el método RP-QM, la aproximación de fase aleatoria las elimina. Para $j'=2$ los resultados SQCT y RP-QM muestran un muy buen acuerdo entre sí y con los métodos QCT y TI-QM al predecir la ausencia de una polarización preferente.

Para $j'=4$ los resultados mecanocuánticos muestran un alineamiento a lo largo de y para las zonas forward y backward y un alineamiento a lo largo de x para la zona sideways. En cambio, el resto de los modelos muestran un alineamiento próximo a cero y prácticamente independiente del ángulo de scattering (como ocurría para los valores bajos de j'). Un zoom a los resultados SQCT (y a los RP-QM) permiten apreciar como el $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ también es positivo en la zona *sideways* y negativo en *forward*

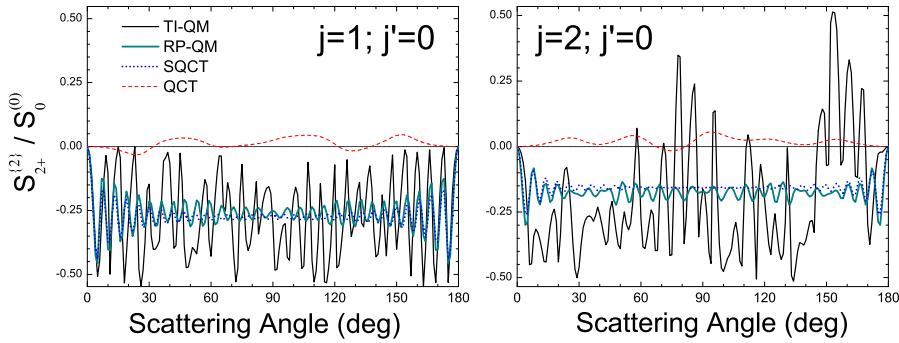


Figura 9.47.: Comparación de los $S_{2+}^{\{2\}}$ para $j' = 0$ en función del estado inicial. Panel izquierdo: $j=1$; Panel derecho: $j=2$.

y *backward*.

Resultados similares aparecen para $j=2$, y solo resulta interesante mostrar lo que ocurre para $j'=0$. En la figura 9.47 aparecen los $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ para $j=1$ y $j=2$ y un estado final $j'=0$. Los resultados para $j=1$ se discutieron anteriormente y solo se muestran aquí a modo de comparación. Aunque en promedio su comportamiento es parecido, mecanocuánticamente aparecen varias diferencias. En primer lugar, el $S_{2+}^{\{2\}}$ para $j=1$ nunca era superior a 0, mientras que para $j=2$ lo es en *backward* (incluso en promedio) y para ángulos de *scattering* menores algún pico llega a valores positivos. Además, el valor promedio (independiente de θ) para $j=1$ es el mismo que aparece para $j=2$ hasta que se alcanza $\theta=150^\circ$ donde se produce una variación con el ángulo de *scattering*.

Por otro lado, el acuerdo entre RP-QM y SQCT sigue siendo casi perfecto y ambos predicen un alineamiento negativo (aunque menor que el mecanocuántico), independiente del ángulo de *scattering* y, al igual que ocurría para $j=1$, nunca se alcanzan valores positivos en el $S_{2+}^{\{2\}}$. A continuación se va a explicar el por qué de este alineamiento neto distinto de cero para $j'=0$ y por qué el método QCT es incapaz de llegar a dicho

resultado.

De acuerdo con la aproximación de fase aleatoria, la expresión para el $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ es la siguiente (proviene de sustituir en la ecuación 8.50):

$$\begin{aligned} \frac{S_{2+}^{\{2\}}}{S_0^{\{0\}}}(\theta) &= \frac{\sqrt{2}}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\max}} \sum_J (2J+1)^2 (-1)^{\Omega'} \left[d_{\Omega'1}^J(\tilde{\theta}) d_{\Omega'1}^J(\pi - \tilde{\theta}) \right] \times \\ &\times \left(\left| S_{\Omega'1}^{J,+1} \right|^2 - \left| S_{\Omega'1}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j-1, 22 | j, 1 \rangle \end{aligned} \quad (9.13)$$

y si se considera que $j'=0$ y que por tanto $\Omega'=0$ solo aparece la paridad $(-1)^J$ a la vez que desaparece el sumatorio sobre Ω' , pudiéndose simplificar la expresión anterior generando:

$$\begin{aligned} \frac{S_{2+}^{\{2\}}}{S_0^{\{0\}}}(\theta) &= \frac{\sqrt{2}}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_J (2J+1)^2 \left[d_{01}^J(\tilde{\theta}) d_{01}^J(\pi - \tilde{\theta}) \right] \times \\ &\times (-1)^J \left| S_{\Omega'1}^{J,(-1)^J} \right|^2 \langle j-1, 22 | j, 1 \rangle \end{aligned} \quad (9.14)$$

En esta expresión, el coeficiente de Clebsch-Gordan es siempre mayor que cero, en tanto que el término $(-1)^J \left[d_{01}^J(\tilde{\theta}) d_{01}^J(\pi - \tilde{\theta}) \right]$ es, además de simétrico respecto a $\theta=90^\circ$, siempre menor que cero, limitando el $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ que solo puede ser negativo, independientemente de j . En tanto en cuanto la aproximación de fase aleatoria sea válida, los resultados mecanocuánticos deberán seguir este modelo.

Al aumentar j , en la expresión QM del $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ aparecen más parejas de amplitudes de *scattering* (cuyo producto es cero de acuerdo con la aproximación de fase aleatoria), no solo la pareja $f_{\Omega',-q/2} f_{\Omega',q/2}^*$. Al usar la aproximación de fase aleatoria, todas ellas contribuirán a la DCS pero no al $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ SQCT, explicando que para $j=2$, el $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ SQCT sea aproximadamente la mitad de negativo que el QM (se desprecia la pareja $f_{\Omega',-2} f_{\Omega',0}^*$, una de las dos parejas posibles).

Para $j=1$ y $j'=1$, el $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ SQCT es muy próximo a cero y se aleja del comportamiento descrito por los resultados cuánticos (tanto los exactos como los RP-QM). La razón puede extraerse nuevamente de la ecuación (9.13). Para la mayoría de J , las probabilidades de captura $j = 1 \rightarrow j' = 1$ son 1.0, es decir, la captura es total. Teniendo en cuenta todo esto y que, por tanto, las probabilidades de reacción solo dependen de la paridad (siendo mayores⁸ para $I = (-1)^{J+1}$) se obtiene una resultante de los elementos de la matriz de rotación con gran cantidad de nodos y que, al sumar en J , produce un parámetro de polarización muy próximo a cero.

Por otro lado, las probabilidades de reacción mecanocuánticas (usadas en los métodos TI-QM y RP-QM) dependen enormemente de las resonancias y las probabilidades de reacción no son iguales para todos los Ω' para una misma paridad. Así, su $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ no está forzado a estar en torno a cero. Según aumenta j' el efecto de las resonancias se va promediando obteniéndose $S_{2+}^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ en buen acuerdo con las predichas por el modelo SQCT.

Como puede verse, todo este razonamiento se ha basado en las diferentes paridades (ausencia de una para $j'=0$ y relación entre las probabilidades de reacción para ellas para $j' > 0$). El método QCT es incapaz de preservar la paridad, de ahí que no pueda predecir el alineamiento a lo largo del eje y obteniendo, independientemente del estado final, alineamientos netos muy próximos a cero.

9.5.3. $S_0^{\{2\}}$ estado a estado

El siguiente (y último paso) será analizar el alineamiento a lo largo del eje k , el $S_0^{\{2\}}$. Los resultados, para $j=1$, aparecen en la figura 9.48.

⁸del orden de 1.4 veces

Para $j'=0$, el $S_0^{\{2\}}$ es en promedio negativo, mostrando en todo caso un gran número de oscilaciones que cubren prácticamente todo el intervalo. El comportamiento promedio es bien descrito por los métodos que usan la aproximación de fase aleatoria (SQCT y RP-QM) para los que el $S_0^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ toma un valor intermedio entre los valores máximos y mínimos permitidos. Este comportamiento se describe suponiendo que todos los cuadrados de los elementos de la matriz de scattering son similares, lo que ocurre en PES casi isotrópicas y que se manifiesta en el modelo SQCT como probabilidades de captura independientes de Ω (excepto para los mayores J). Como recordatorio se repite aquí la ecuación que describe, usando la aproximación de fase aleatoria, el $S_0^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$:

$$\frac{S_0^{\{2\}}(\theta)}{S_0^{\{0\}}} = \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\Omega=0}^{\Omega_{\max}} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\max}} \sum_J (2J+1)^2 \times \quad (9.15)$$

$$\times \left[d_{\Omega'\Omega}^J(\tilde{\theta})^2 + d_{\Omega'\Omega}^J(\pi - \tilde{\theta})^2 \right] \times \left(\left| S_{\Omega'\Omega}^{J+1} \right|^2 + \left| S_{\Omega'\Omega}^{J-1} \right|^2 \right) \langle j\Omega, 20 | j\Omega \rangle$$

donde, como puede verse, el signo del $S_0^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ viene dado por el coeficiente de Clebsh-Gordan. Para $j=1$, el valor de los coeficientes de Clebsh-Gordan son los siguientes:

- $\langle j1, 20 | j1 \rangle = 0.316228$
- $\langle j0, 20 | j0 \rangle = -0.632456$

por lo que para $j'=0$, si la captura es independiente de Ω (como es el caso), el $S_0^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ será fuertemente negativo (nótese como solo aparece una paridad en la ecuación (9.15)). Para $j' \neq 0$, las dos paridades aparecen en la ecuación (9.15) si y solo si, $\Omega \neq 0$, lo que traerá consigo $S_0^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ muy próximos a cero.

Para $j'=4$ la polarización es ligeramente positiva, algo que también describen los métodos SQCT y RP-QM. Los resultados cuasiclásicos no

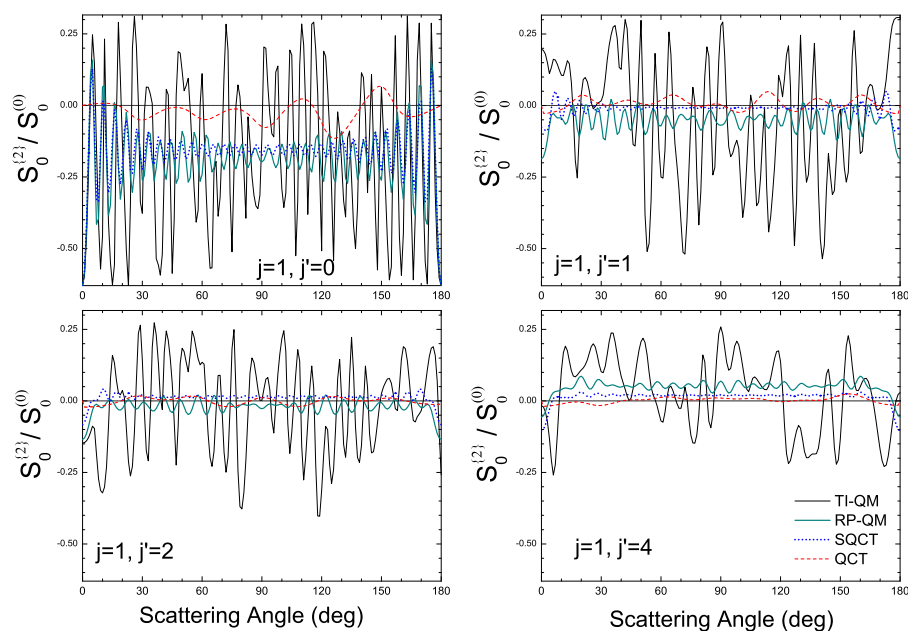


Figura 9.48.: Evolución del $S_0^{\{2\}}$ resuelto en estados finales partiendo de $j=1$.

muestran ninguna preferencia por ninguna polarización específica para ningún valor de j' , nuevamente debido a que no son capaces de dar cuenta de la conservación de la paridad.

De los resultados expuestos en este apartado se puede concluir que, como se podía esperar, la reacción $D^+ + H_2$ no muestra prácticamente preferencia por un tipo u otro de polarización como consecuencia del largo tiempo de vida en el pozo y de la isotropicidad de la superficie de energía potencial a la hora de acceder a él. Además, como consecuencia de las numerosas resonancias que debidas al pozo aparecen en las funciones de opacidad, los resultados muestran una gran cantidad de oscilaciones.

La aplicación de la aproximación de fase aleatoria (inevitable en los métodos estadísticos) lleva a unos resultados en relativamente buen acuerdo con los resultados mecanocuánticos exactos obteniendo, generalmente, una mejor concordancia que con el método QCT en parte motivado porque, la polarización que aparece, está motivada casi exclusivamente por efectos relacionados con la conservación de la paridad, algo especialmente importante en el análisis del $S_0^{\{2\}}/S_0^{\{0\}}$ para $j=1$ y $j'=0$.

Además, aunque en este apartado solo aparecen resultados debidos a la polarización de reactivos, los mismos argumentos son válidos para el estudio de la polarización de productos, obteniéndose resultados similares.

CAPÍTULO 10

Reacción $O(^1D) + HF$

”Después de escalar una montaña muy alta,
descubrimos que hay muchas otras montañas por escalar.”

(Nelson Mandela)

Gran parte del trabajo realizado durante el transcurso de esta tesis doctoral se encaminó al estudio del sistema prototipo para reacciones sin barrera, el sistema H_3^+ con todas sus variantes isotópicas. Sin embargo, a fin de obtener más información sobre efectos estadísticos (y no estadísticos) se estudiaron también otro tipo de sistemas. La reacción $O(^1D) + HF \rightarrow OH + F$ fue, a este fin, ampliamente investigada. Comparándola con el sistema H_3^+ pueden apreciarse notables diferencias:

Menor Simetría: El sistema H_3^+ es un sistema en el que los 3 canales son equivalentes. En cambio, para el sistema OHF los tres son diferentes (uno de ellos cerrado en el intervalo de energías estudiado).

Posición del pozo: El pozo no se encuentra en zona central del camino de mínima energía (MEP) sino que se localiza muy próximo a la

asíntota del canal $OH + F$.

Cinemática: La reacción $O(^1D) + HF \rightarrow OH + F$ es una reacción con una combinación de masas pesado + ligero-pesado (HLH por *heavy-light-heavy*) en la que se intercambia el átomo ligero.

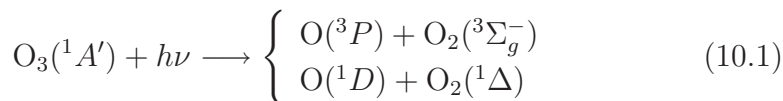
Estos resultados fueron ya expuestos en el trabajo de defensa del Grado de Salamanca y aquí se muestran solo los aspectos más relevantes. El estudio realizado es puramente cuasiclásico y no se introduce ningún término que tenga en cuenta los momentos angulares adicionales (electrónicos) que presenta un sistema con capa abierta

10.1. Introducción

En la atmósfera terrestre existen una gran cantidad de moléculas que contienen oxígeno. En la troposfera (la primera capa atmosférica que rodea a la Tierra, con unos 10 km de espesor) el oxígeno atómico se encuentra mayoritariamente en su estado fundamental (3P). La estratosfera, entre los quince y cincuenta kilómetros de altura, se sitúa a continuación siendo importantes en ella las reacciones en las que intervienen especies electrónicamente excitadas. Es en esta región donde las moléculas, y entre ellas el ozono, se disocian con una mayor facilidad bajo la acción de la radiación ultravioleta solar. Las especies metaestables generadas en estos procesos fotolíticos son especialmente activas, y entre ellas el $O(^1D)$ debido a su largo tiempo de vida media (del orden de los 150 segundos[231]) tiene una alta probabilidad de usar ese exceso de energía para intervenir en una gran variedad de procesos químicos.

El $O(^1D)$ se produce a partir del ozono en la estratosfera mediante la

siguiente reacción fotoquímica:



Entre las reacciones atmosféricas con participación de $\text{O}(^1D)$, son especialmente adecuadas a la investigación teórica rigurosa las reacciones con haluros de hidrógeno. Entre ellas, el sistema $\text{O}(^1D) + \text{HF}$ ha sido escasamente estudiado teóricamente, siendo una gran parte de lo publicado, lo derivado de la tesis doctoral de Gómez-Carrasco[231]. En este trabajo, se va a ahondar en el estudio de este sistema, concretamente se complementará la información dinámica existente[232, 233] y se tratará de elucidar el (los) mecanismo(s) de la reacción:



Debido a la quintuple degeneración del $\text{O}(^1D)$ son cinco las posibles superficies potenciales adiabáticas, todas ellas singlete, que correlacionan con el canal $\text{O}(^1D) + \text{HF}(^1\Sigma^+)$, que en simetría colineal ($C_{\infty v}$) pertenecen a los términos $^1\Pi$, $^1\Delta$ y $^1\Sigma^+$, los dos primeros doblemente degenerados. En la simetría C_s correlacionan con tres estados $^1A'$ y con dos estados $^1A''$ ($1^1A'$, $1^1A''$, $2^1A'$, $2^1A''$ y $3^1A'$); todos ellos, además, correlacionan con el canal $\text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2P)$.

En este trabajo se realiza un estudio de la dinámica dentro de la aproximación de Born–Oppenheimer sobre la superficie $1^1A'$, la fundamental para esta reacción sobre la PES publicada por Gómez-Carrasco *et al*[231, 232]. Esta aproximación podría no ser estrictamente válida ya que podrían darse cruces entre las PES. Además, experimentos de tipo cinético realizados por Soronkin *et al*. [234] concluyen que se produce un cruce entre sistemas a las PES triplete determinando un quenching electrónico al canal inelástico $\text{O}(^3P) + \text{HF}$. (figura 10.1 obtenida de [232]). En cambio,

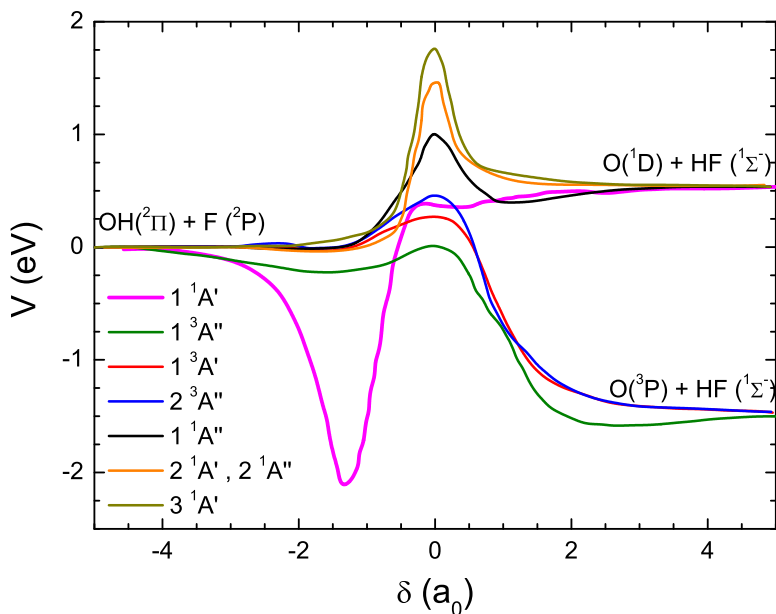
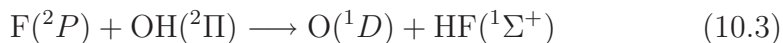


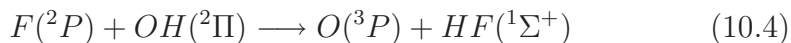
Figura 10.1.: Camino de mínima energía (MEP) para las distintas PES singlete y triplete del sistema $O + HF$.

los cruces entre diferentes superficie singletes se espera sean poco probables en el intervalo de energías en estudio, debido a las altas barreras de potencial que tienen que sobrepasar los reactivos en las superficies singlete excitado (figura 10.1).

Por otra parte, la reacción reversa



no es probable que pueda tener lugar, puesto que cabe esperar que ésta ocurra preferentemente a través de las superficies tripletes que correlacionan con el $O(^3P)$, hecho favorecido por la fuerte exotermicidad de la reacción



Sin embargo, a la hora de aplicar el modelo SQCT a la reacción 10.2 se obtienen irremediablemente resultados para la la reacción 10.3 y por tanto, y solo para comparar dicho modelo, se lanzaron trayectorias para dicha reacción sobre la PES $1^1A'$.

10.2. Características relevantes de la PES

La PES fue ampliamente descrita en la referencia [232] de tal forma que aquí sólo se mostrarán aquellas propiedades más relevantes para este trabajo. Su característica más notable es la presencia de un pozo de potencial, cuya profundidad (medida bajo la asíntota de reactivos) es de -2.7 eV y que corresponde a la triatómica HOF en la configuración F–O–H, próximo por tanto al canal de productos. Este pozo está presente en todos los sistemas OHX (donde X es un halógeno) con la diferencia de que para los halógenos más pesados aparece un doble pozo[235], al ser estables los isómeros O–X–H y H–O–X. Para el sistema que estamos estudiando, aunque aparece también un mínimo local correspondiente al isómero H–O–F, su energía es superior al de la asíntota de productos.

Debido a la diferencia de masas entre el átomo de hidrógeno y los átomos de oxígeno y fluor, la mayor parte del movimiento (en el sistema de centro de masas) consiste en el átomo de hidrógeno moviéndose frente a los átomos de oxígeno y fluor prácticamente estáticos. Así, la forma más adecuada de representar la PES es en coordenadas polares de Jacobi del canal $H + OF$ ($L + HH$). Este tipo de representación es el que se muestra en la figura 10.2 para la distancia r_{O-F} correspondiente al mínimo de la PES. En el eje de las X se muestra $R_x = R \cos \gamma$ y en el eje de ordenadas $R_y = R \sin \gamma$. Se hace notar que, para distancias H–OF elevadas la energía es de 1.9 eV (asíntota del canal OF) respecto al canal de reactivos. De acuerdo con esto, la figura 10.2 se divide en 4 regiones según el valor de

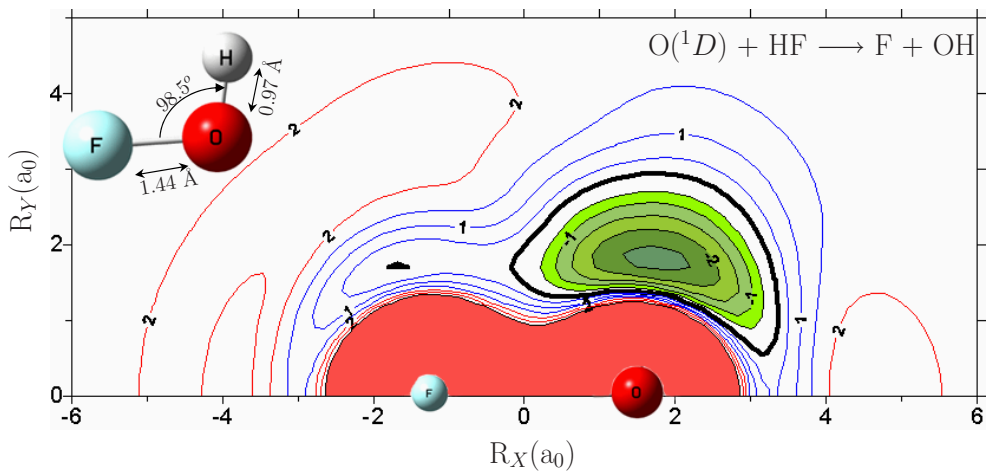


Figura 10.2.: Corte de la superficie de energía potencial en función de las distancias OH y HF manteniendo la distancia O–F fija en el valor del mínimo en la PES, 1.44 Å (notese que la geometría del mínimo aparece en la esquina superior izquierda). Los contornos de energías se muestran en eV y en abscisas y ordenadas aparecen respectivamente la proyección de R (en el esquema H + OF) sobre cada una de las coordenadas cartesianas, manteniendo el enlace OF en el eje $y=0$. Las líneas de isopotencial están separadas 0.5 eV y están referidas a la asíntota de reactivos (más información en el texto).

su energía potencial:

- Para energías superiores a 3 eV no se muestran las líneas de isopotencial y toda la zona aparece en color rojo.
- Entre 1.9 eV y 3 eV las líneas de isopotencial aparecen en color rojo. Esta zona es repulsiva.
- Las líneas de isopotencial correspondientes a la parte repulsiva del

potencial pero de energía menor a la asíntota OF aparecen en azul.

- El color verde se reserva para los potenciales menores a -0.5 eV (el pozo). La línea negra gruesa marca el cero de energías.

Como puede verse, el pozo de potencial corresponde a una configuración en la que el átomo de hidrógeno se encuentra en las cercanías del átomo de oxígeno, a distancias OH similares a las que aparecen en la diatómica producto (OH). Además, se observan importantes barreras colineales desde ambos extremos de la molécula, siendo más importante la barrera que impide de la aproximación del H desde el lado del fluor. El mínimo local correspondiente al isómero HFO aparece como una pequeña línea a distancias HF similares a las de la diatómica reactiva.

Más información acerca de la dinámica es proporcionada por los cortes de la figura 10.3, semejantes a los de la figura 10.2 pero para distintas distancias O–F fijas. Allí se muestran distintos fotogramas del potencial al aproximarse (a lo largo del eje X) el átomo de O a la molécula de HF. Para esta figura se ha considerado una energía de colisión de 200 meV apareciendo en color rojo las energías superiores (en negro aparecen los contornos de los átomos pesados). El pozo se muestra en verde (para energías inferiores a -0.5 eV) y aquella zona energéticamente accesible pero que no pertenece al pozo se muestra en fondo blanco. El panel (a) de la figura 10.3 muestra la situación asíntótica, donde la distancia O–F es suficientemente grande como para que el potencial apenas se perturbe. Aquí se aprecian dos zonas accesibles de potencial. Una próxima al átomo de F (a la izquierda del panel, R_x negativos) correspondiente al canal de reactivos y una próxima al O (canal de productos) a la derecha, donde puede observarse en color verde claro un contorno menor a -0.5 eV debido no al pozo, sino a la exoergicidad de la reacción (-0.56 eV).

Cuando la distancia O–F se hace algo más pequeña, panel (b), ambas

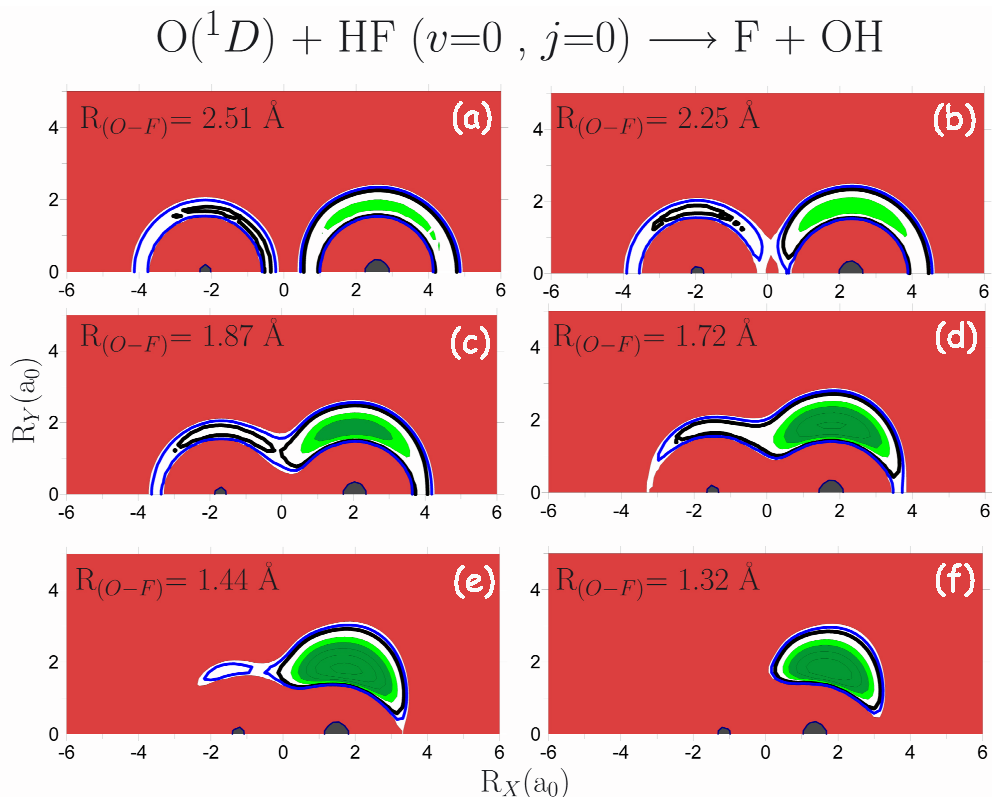


Figura 10.3.: Como la figura 10.2 pero para distintas distancias OF fijas. En esta figura el pozo aparece en verde y la parte accesible del potencial (para una $E_{\text{coll}} = 200$ meV y HF ($v=0, j=0$)) aparece en blanco. El resto de la superficie, no accesible, está sombreado en rojo. En la esquina superior izquierda aparece la distancia O-F para cada panel. La línea azul corresponde a la energía del punto cero para reactivos y la línea negra gruesa marca el cero de energías (tomado en la asíntota de reactivos).

zonas accesibles conectan aunque solo con la energía interna (ZPE) no es posible que el átomo de hidrógeno pase de una zona a la otra. Al disminuir

la distancia aún más, panel (c), las dos zonas accesibles se funden, de forma que el átomo de hidrógeno puede libremente abandonar una zona de potencial “y cambiar de pareja”. A esta distancia el pozo es accesible aunque en un estado incipiente. El panel (d) corresponde a unas distancias ligeramente menores en las que la zona accesible próxima al átomo de F empieza a desaparecer. Este efecto viene acompañado del despliegue total del pozo.

El panel (e) corresponde a la misma distancia OF que se mostraba en la figura 10.2. A esta energía prácticamente toda la zona próxima al átomo de F se encuentra inaccesible pudiendo apreciarse, de todas formas, el mínimo local correspondiente al isómero HFO. Además, en la zona próxima al átomo de oxígeno, la disposición colineal empieza a desaparecer. Por último a distancias aún más pequeñas, panel (f), la zona accesible del potencial se hace ligeramente más pequeña y la parte energéticamente accesible corresponde únicamente al pozo. Distancias O–F menores dan lugar a potenciales puramente repulsivos dondequiera que esté el átomo de hidrógeno.

Sobre la figura 10.3 debe hacerse alguna consideración adicional:

- La figura es válida tanto para la aproximación como para el alejamiento de los dos átomos pesados, así como es válida tanto para colisiones reactivas como para inelásticas.
- Cuando las dos zonas de potencial se funden, panel (c), el pozo ya ha aparecido. De esta forma, el evento reactivo solo podrá tener lugar a través de trayectorias que visitan el pozo.
- En rigor no se puede hablar de un mecanismo de inserción. En una reacción de inserción, el oxígeno debería empezar por introducirse en medio del enlace O–F lo que, de acuerdo a los cortes de la superficie,

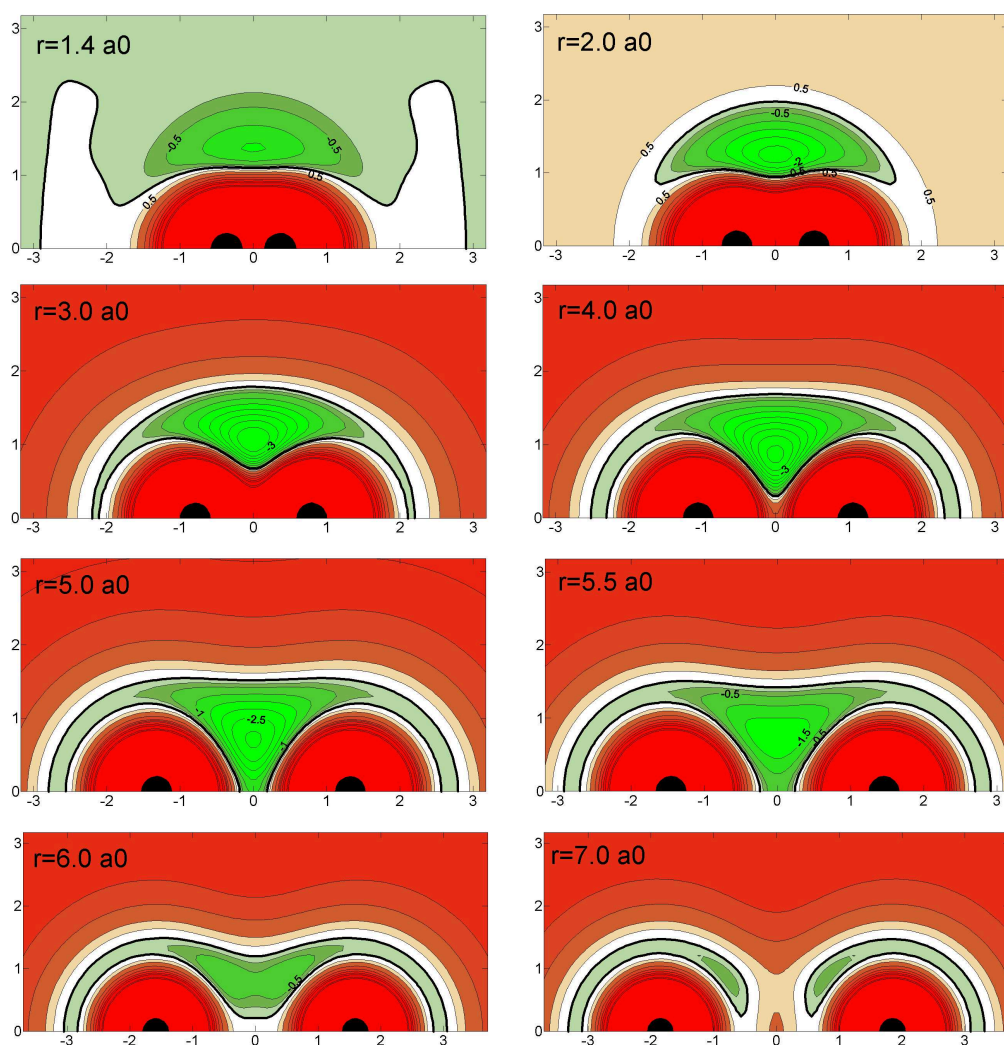


Figura 10.4.: Como la figura 10.3 pero para una reacción de inserción, la reacción $S + H_2 \rightarrow H + SH$. Las distancias vienen en \AA y las superficies de isopotencial en eV (aparecen separadas 0.5 eV). Nótese como al cambiar la distancia H–H cambia el potencial asintótico. La PES mostrada es la RKHS[236].

es energéticamente imposible. De hecho, hay configuraciones en las que es el hidrógeno el que está “casi” entre los dos átomos pesados. Este mecanismo es general en reacciones sin barrera en las que el complejo está formado por dos átomos pesados y uno ligero.

Como contraposición a la figura 10.3, se muestra en la figura 10.4 un corte similar para una reacción de inserción, la reacción $S + H_2 \rightarrow H + SH$. En este caso la distancia congelada en cada panel es la distancia H–H cuya apertura da lugar al pozo. Así, la reacción tiene lugar cuando el azufre se introduce (literalmente) en medio del enlace H–H. Finalmente, para eventos reactivos (paneles inferiores) la distancia H–H aumenta aún más y desaparece el pozo dando lugar a los productos de la reacción.

Los cortes de la PES aunque ayudan no permiten predecir el mecanismo de reacción, para lo que es imprescindible realizar cálculos dinámicos. Por el momento y hasta elucidar el/los mecanismo(s) de reacción se van a omitir los resultados SQCT y se mostrarán únicamente resultados QCT. Debido a la relativamente gran exoenergía no habrá apenas diferencias con el método de pesaje utilizado, de forma que solo se mostrarán los resultados que hacen uso del pesaje aristocrático (GB) con una gaussiana de anchura 0.1.

10.3. Función de excitación

Los primeros observables dinámicos que se muestran corresponden a la función de excitación, $\sigma(E)$, la dependencia de la sección eficaz con la energía de colisión. Los resultados para varios estados iniciales aparecen en la figura 10.5 y muestran una $\sigma(E)$ monótonamente decreciente para todos ellos y que se estabiliza para energías próximas a los 400 meV. La función de excitación carece de umbral y recuerda a las obtenidas para la reacción

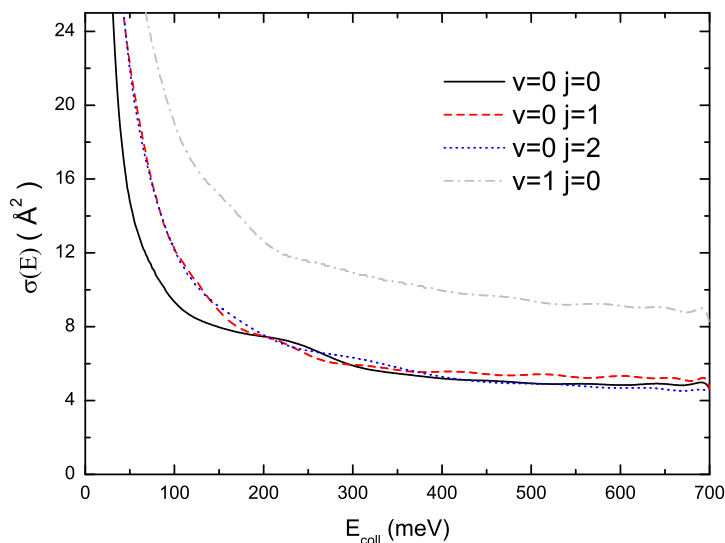


Figura 10.5.: Comparación de las funciones de excitación obtenidas usando el método QCT para la reacción $O(^1D) + HF (v, j) \rightarrow F + OH$ para diferentes estados iniciales. Línea negra continua: $v=0, j=0$. Línea roja a trazos: $v=0, j=1$. Línea azul punteada: $v=0, j=2$. Línea gris de trazos y puntos : $v=1, j=0$

$D^+ + H_2$ también exoérgica y sin barrera. La excitación rotacional apenas cambia el valor de la función de excitación, salvo para energías menores a 100 meV en las que la excitación rotacional (independientemente de que se excite uno o dos cuantos) incrementa ligeramente la reactividad. La excitación vibracional, sin embargo, la aumenta considerablemente (prácticamente la dobla) en todo el intervalo de energías considerado. Este efecto es incompatible con una situación en la que el sistema distribuye de manera aleatoria su energía debido al tiempo de vida en el pozo por lo que, o la excitación vibracional favorece la captura o el sistema no pasa tiempo suficiente en el pozo. Para distinguir en qué escenario estamos

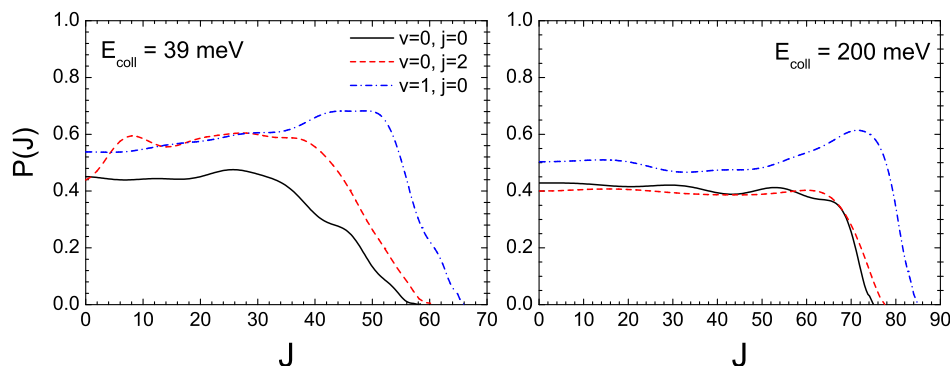


Figura 10.6.: Funciones de opacidad para la reacción $O(^1D) + HF(v, j) \rightarrow F + OH$ para diferentes valores de v y j para 39 y 200 meV. Línea negra continua: $v=0, j=0$. Línea roja a rayas: $v=0, j=2$. Línea azul de trazos y puntos: $v=1, j=0$.

se procedió a analizar las funciones de opacidad y las secciones eficaces diferenciales para dos energías de colisión discretas, 39 meV (energía más probable a 298 K) y 200 meV.

10.4. Funciones de opacidad y secciones eficaces diferenciales

En la figura 10.6 se muestran las funciones de opacidad para las dos energías señaladas y tres estados iniciales del HF, el estado fundamental, un estado con excitación rotacional ($j=2$) y un estado vibracionalmente excitado ($v=1$).

Para la energía menor (39 meV, panel de la izquierda) la función de opacidad para la reacción $O(^1D) + HF(v=0, j=0)$ es prácticamente constante, con un valor de 0.45, hasta $J=30$. Para valores mayores de J , la

función de opacidad decrece monótonamente haciéndose cero para $J=58$. La $P(J)$ para la reacción con el HF excitado rotacionalmente tiene la misma forma que la anterior pero da una reactividad ligeramente mayor para todos los valores de J y alcanza un valor de J_{\max} ligeramente más alto. Este resultado es consistente con el hecho de que la sección eficaz a bajas energías es sensible a la excitación rotacional (ver figura 10.5).

Para la reacción con $HF(v=1,j=0)$ la función opacidad es, para $J \leq 30$, similar a la obtenida para $HF(v=0,j=2)$ pero para J mayores, en lugar de decrecer, se mantiene prácticamente constante hasta $J=50$, tras lo cual se hace cero rápidamente a un J_{\max} 10 unidades mayor que para la reacción con $HF(v=0,j=0)$. El aumento de J_{\max} se debe al aumento de la energía total del sistema.

Al aumentar la energía de 39 a 200 meV (panel derecho de la figura 10.6) la $P(J)$ para la reacción $O(^1D) + HF(v=0,j=0)$ no cambia de forma y solo varía J_{\max} (como consecuencia del aumento de la energía total) a la vez que la caída para J próximos a éste es más abrupta. La excitación rotacional del HF apenas provoca variaciones en $P(J)$ (únicamente en J_{\max} que crece una unidad). Esta ausencia de cambios concuerda con la independencia de la función de excitación con la excitación rotacional a energías relativamente elevadas. La excitación vibracional del HF, en cambio, continúa provocando una reactividad mayor en todo el intervalo de valores de J , a la vez que muestra un pequeño máximo para los valores mayores de J . J_{\max} aumenta también, al hacerlo la energía total.

Más llamativo es el efecto de la excitación de la diatómica en la DCS. En la figura 10.7 se muestran estos resultados en los que se observan DCS con reactividad en todo el intervalo de ángulos de scattering y picos tanto a 0° como a 180° . Para la reacción $O(^1D) + HF(v=0,j=0)$ se observa cierta simetría *forward-backward* aunque, en este caso, el pico *forward* es aproximadamente dos veces el pico *backward*. Esta diferencia entre los

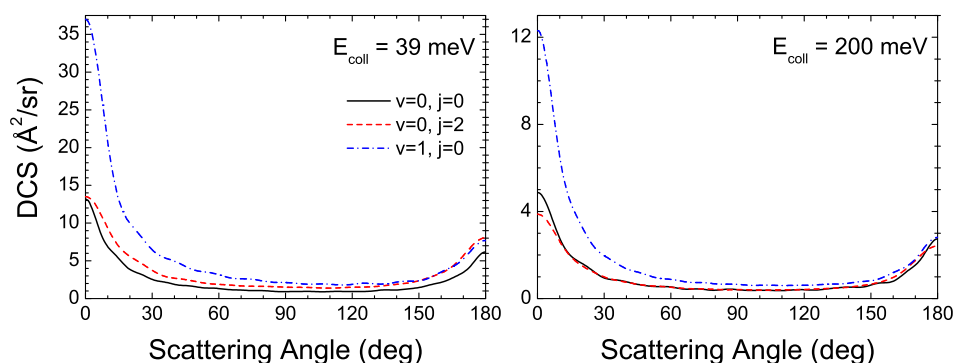


Figura 10.7.: Secciones eficaces diferenciales para la reacción $O(^1D) + HF(v, j) \rightarrow F + OH$ para diferentes valores de v y j y energía de colisión de 39 y 200 meV. Línea negra continua: $v=0, j=0$. Línea roja a rayas: $v=0, j=2$. Línea azul de trazos y puntos: $v=1, j=0$.

dos picos no aparecía en las DCS cuasiclásicas¹ obtenidas para la reacción $H^+ + D_2$ (capítulo 9.1.5) lo que pone en duda la existencia de un único mecanismo que implique formación de complejos de larga vida para dicha reacción. A 39 meV, la excitación rotacional provoca un ligero incremento del pico *backward* que, pese a todo, sigue siendo mucho más pequeño que el pico *forward*. Para la reacción $O(^1D) + HF(v=1, j=0)$ la asimetría es mucho mayor y prácticamente todo el incremento de la reactividad que se observaba en la función opacidad aparece para $\theta \leq 60^\circ$. El pico *forward* es, en este caso, 5 veces el pico *backward*. Cualitativamente, las DCS apenas cambian al elevar la energía a 200 meV (panel derecho de la figura 10.7).

El estudio de las DCS permite obtener información acerca del meca-

¹Sí en las DCS mecanocuánticas pero en ese caso debido a las numerosas resonancias, efecto puramente cuántico y que por tanto no está relacionado con el origen de la asimetría para esta reacción.

nismo, directo o no, pero no ha llegado a resolver todos nuestros interrogantes acerca del mismo. Por un lado la relativa simetría *forward-backward* parece indicativa de un mecanismo indirecto mientras que la preminencia por dispersión *forward*, especialmente para $v=1$, parece hablar de una componente directa en el mecanismo. A fin de obtener más información acerca del mecanismo, se calculó la distribución de tiempos de residencia en el pozo, de tiempos de captura.

10.5. Tiempo de captura

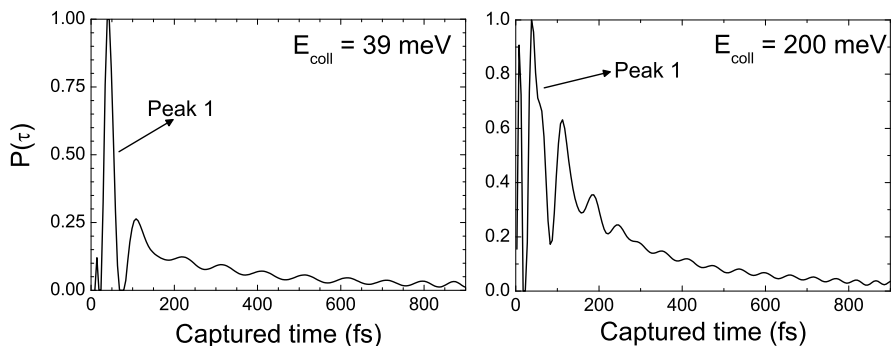


Figura 10.8.: Distribución de tiempos de captura para la reacción $O(^1D) + HF(v=0, j=0)$ y $E_{\text{coll}} = 39$ y 200 meV. Las distribuciones aparecen renormalizadas para que el máximo corresponda a $P(\tau_{\text{capt}}) = 1$.

Las diferencias en la sección eficaz diferencial entre los resultados con $HF(v=0, j=0)$ y $HF(v=0, j=2)$ son prácticamente inexistentes, por lo que se optó por analizar sólo los tiempos de captura para la reacción en el estado fundamental y con excitación vibracional. Para la reacción $O(^1D) + HF(v=0, j=0)$ los resultados se muestran en la figura 10.8 tanto para 39

meV (panel izquierdo) como para 200 meV (panel derecho) de E_{coll} .

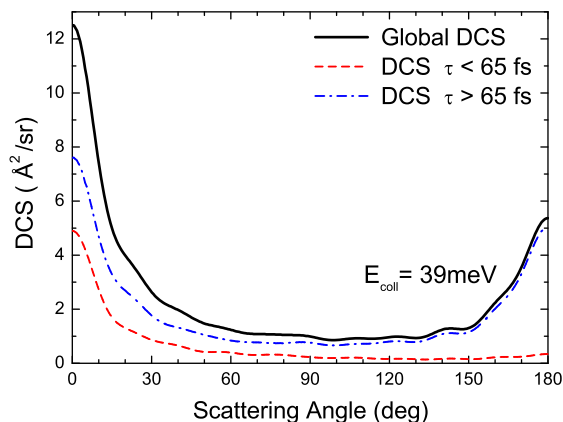


Figura 10.9.: DCS para la reacción $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HF} (v = 0, j = 0)$ a 39 meV distinguiendo entre las trayectorias con tiempos menores a 65 fs (pico 1, línea roja a rayas) y las que poseen tiempo mayores y que pertenecen a la cola de la distribución ($\tau_{\text{capt}} \geq 65 \text{ fs}$). La DCS total aparece en negro.

Para ambas energías se observa como no aparece ninguna trayectoria que no pasa por el pozo (cuyo τ_{capt} sería 0) en una distribución que se extiende hasta tiempos superiores al picosegundo. También resalta en la figura un pico agudo (a partir de ahora pico 1) que aparece entre 30 y 65 fs y que es responsable del 25% de la reactividad. Para 39 meV entre este pico y el resto de la distribución (dominada por picos cada vez menos intensos) aparece un nodo en la distribución de probabilidad, el cual desaparece para 200 meV. Un análisis detallado de las trayectorias confirma que lo que marca el tiempo de captura es el número de mínimos en la distancia O–F que aparecen. Para las trayectorias del pico 1, solo aparece un mínimo, dos mínimos aparecen para el segundo máximo... Sin embargo, una inspección detallada de las trayectorias que dan origen tanto

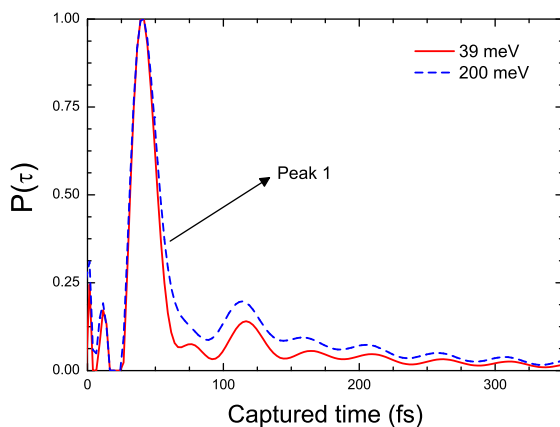


Figura 10.10.: Como la figura 10.8 pero para HF excitado vibracionalmente (nivel $v=1, j=0$)

al pico 1 como a la cola de la distribución indica que la forma en la que estas trayectorias entra en el pozo es idéntico, es decir, que siguen el mismo mecanismo. El análisis de la sección eficaz diferencial dependiente del tiempo de captura (figura 10.9) permite apreciar como las trayectorias que pertenecen al pico 1 son las responsables de la práctica totalidad de la asimetría *forward-backward* observada en la DCS total. Al aumentar la energía, lo hace también la distribución de tiempos de vibración del complejo provocando que el nodo entre el pico 1 y la cola de la distribución empiece a desaparecer.

La situación cambia (figura 10.10) cuando se analiza la distribución de tiempos para la reacción $O(^1D) + HF(v=1, j=0)$. En primer lugar, la cola de la distribución alcanza tiempos de captura mucho menores (la probabilidad para $\tau_{capt} \geq 500$ fs es despreciable) a la vez que aparecen trayectorias reactivas que no llegan a visitar el pozo. Resulta notable como, además, el pico 1 alcanza a aproximadamente el 50% de las trayectorias reactivas.

La simple inspección de los contornos de potencial de la figura 10.4 no permite comprender de donde proceden las trayectorias directas, para lo cual se repitió dicha figura pero para el estado $v=1, j=0$ a 200 meV, es decir, aumentando tanto la energía total disponible como la energía interna de la molécula de HF. Los resultados (figura 10.11) muestran cómo el aumento de la energía vibracional permite al átomo de hidrógeno pasar de una a otra zona accesible del potencial a distancias a las que el pozo aún no se ha formado (panel superior derecho). Si los átomos de fluor y oxígeno no se acercan más, el pozo no llegará a formarse y se producirá dispersión en la zona *forward* de la DCS. Este mecanismo directo no aparecía para $v=0$ (la ZPE no es suficiente para permitir estos tránsitos) y es responsable del incremento de la reactividad observado para $v=1$. Sin embargo, gran parte de este incremento aparece registrado en forma de trayectorias que pertenecen al pico 1. Esto es así, porque puede ser que la reacción se de mediante el mecanismo directo (a distancias grandes) y que después los átomos de O y F se acerquen lo suficiente como para que se forme el pozo, de forma que su tiempo de captura será distinto de cero.

Resumiendo, la información que se ha obtenido de los mecanismos de esta reacción es la siguiente:

- Para la reacción con HF no excitado vibracionalmente solo aparece un mecanismo, indirecto, en el que el sistema es capturado por el pozo. Debido a un número elevado de trayectorias que abandonan el pozo tras una sola vibración del complejo, los picos *forward* y *backward* no son completamente simétricos.
- Para la reacción con HF excitado vibracionalmente, coexiste con este mecanismo un mecanismo directo (de *stripping*) que tiene lugar a distancias O–F elevadas y que produce dispersión casi exclusivamente en *forward*.

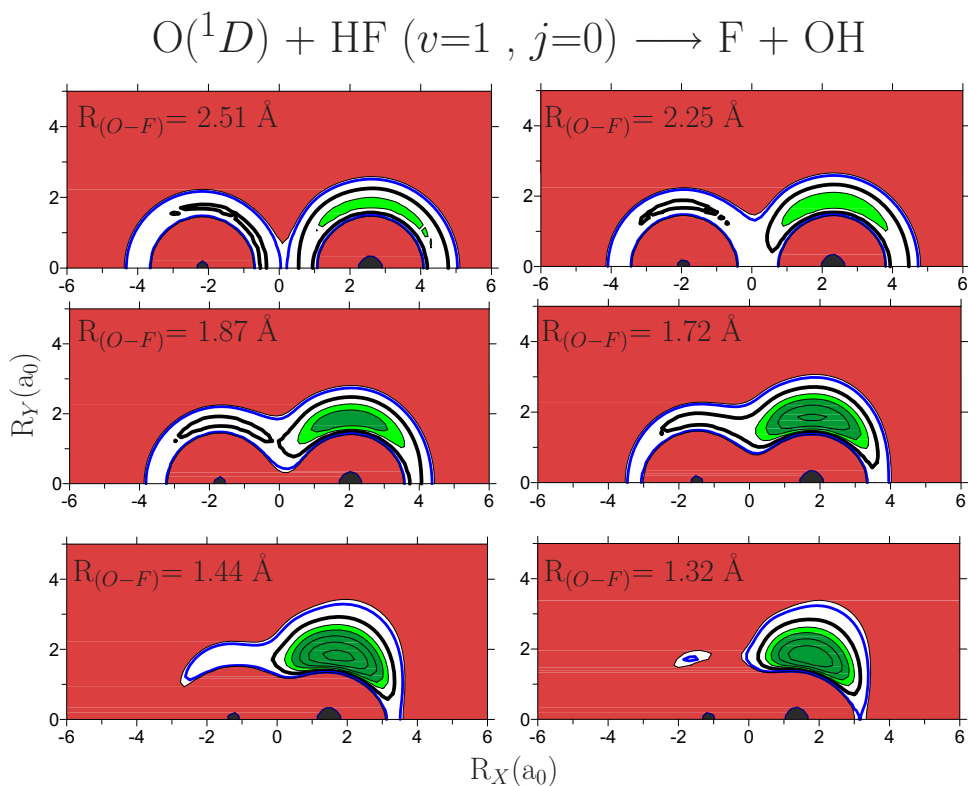


Figura 10.11.: Como la figura 10.3 pero para HF en el estado $(v=1, j=0)$. La línea azul ahora corresponde a la energía de vibración para el HF en su estado $v=1$.

Solo queda explicar, por tanto, qué es lo que hace que una trayectoria abandone el pozo tras un número mayor o menor de periodos de vibración. Para explicarlo de manera sencilla, se va a suponer que un análisis por modos normales del complejo es aproximadamente válido. De hecho, al animar las trayectorias[237, 238] el movimiento del sistema dentro del pozo recuerda a los modos normales de vibración de la molécula de F–O–H.

Cuando el complejo se forma pueden darse dos situaciones: o uno de los modos normales está suficientemente excitado como para permitir el

sistema abandonar el pozo tras un solo periodo vibracional (pico 1) o se mantiene en el pozo hasta que un modo se sobreexcita lo suficiente mediante un mecanismo de IVR (redistribución interna de energía vibracional) pudiendo, entonces, abandonarlo. Para este sistema, el *bending* (flexión) del FHO es el modo normal que permite el movimiento del átomo de hidrógeno desde las proximidades de un átomo pesado al otro; por otro lado es el *stretching* (estiramiento) del enlace OF el responsable de la disociación del complejo.

Hasta el momento solo se han mostrado resultados cuasiclásicos, pero ¿cómo predice el modelo estadístico las propiedades de este sistema?.

10.6. Modelo SQCT

Una vez se ha comprobado que esta reacción, para $v=0$, sigue un mecanismo indirecto, se va a estudiar en qué medida el modelo SQCT es capaz de predecir los resultados cuasiclásicos. La comparación QCT–SQCT no varía entre las dos energías estudiadas, por lo que se ha optado por mostrar solamente resultados a 39 meV. Así, las DCS y las funciones de opacidad calculadas para ambos métodos se muestran en la figura 10.12. La comparación de las funciones de opacidad muestra como el método SQCT sobreestima ligeramente la reactividad para todos los valores de J hasta que ésta empieza a declinar. Esta situación es contraria a la observada para el sistema H_3^+ , para el que las diferencias QCT–SQCT aumentaban con J . El análisis de las secciones eficaces diferenciales permite ver como ese incremento de la reactividad es justo el necesario para hacer simétrica la DCS dejando la parte forward casi invariante.

Las pequeñas diferencias entre los métodos QCT y SQCT permiten concluir que la reacción sigue un comportamiento prácticamente estadístico

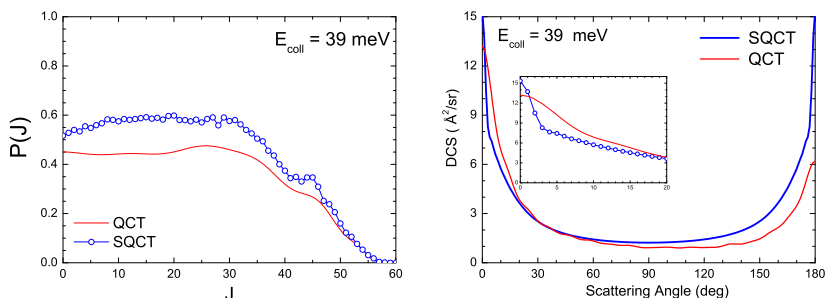


Figura 10.12.: Comparación de resultados QCT (línea roja) y SQCT (línea azul con círculos abiertos) para la reacción $O(^1D) + HF$ ($v = 0, j = 0$) a 39 meV. En el panel de la izquierda se comparan funciones de opacidad y en el de la derecha secciones eficaces diferenciales.

o lo que es lo mismo, que un método estadístico es capaz de predecir de manera bastante aceptable la dinámica de esta reacción.

10.7. Reacción reversa

Se podría pensar que en la medida en que una reacción es estadística, su inversa debería serlo también. Es decir, que si una transición $A \rightarrow B$ transcurre a través de un mecanismo indirecto que implica complejos de larga vida, su inversa $B \rightarrow A$ debería tener un mecanismo similar, al menos si la diferencia de exoenergía entre ambas no es del orden de la profundidad del pozo. Aunque, para este sistema, la reacción inversa no es probable transcurra por esta PES, resulta interesante ver si dicha “simetría” se cumple. Para esta comparación se optó por comparar las funciones de excitación QCT y SQCT para ambas reacciones. Mientras que para la reacción directa la concordancia QCT–SQCT es relativamente

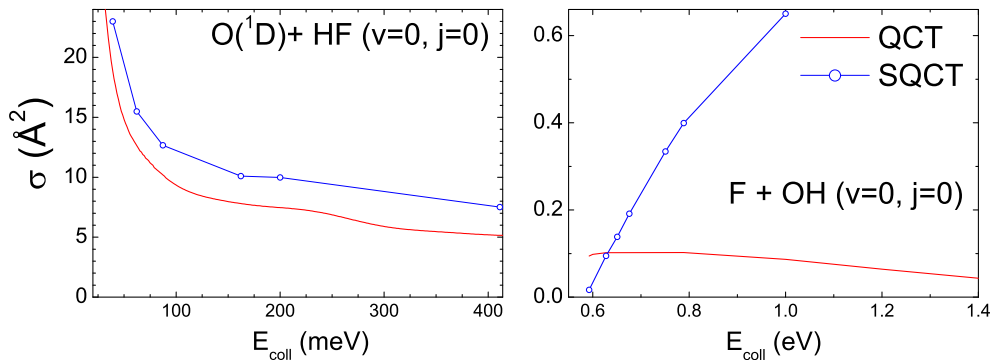


Figura 10.13.: Funciones de excitación para la reacción $\text{O}(^1D) + \text{HF}$ (izquierda) y $\text{F} + \text{OH}$ (derecha).

buena y las $\sigma(E)$ tienen la misma forma, para la reacción reversa los resultados de la figura 10.13 muestran una clara discordancia entre ambos métodos. No solo en su valor, sino también en la forma de la distribución. Así, mientras la función de excitación estadística es monótona y rápidamente creciente, la QCT alcanza un valor máximo a 630 meV tras el cual decrece lentamente (nótese que la endoenergía de la reacción es de 565 meV).

La falta total de acuerdo QCT-SQCT (y el análisis detallado de las trayectorias) hablan de un mecanismo directo en el que, sin embargo, las trayectorias sí llegan a alcanzar el pozo (recuérdese que la figura 10.3 es válida también para esta reacción) aunque no se forman complejos de larga vida. El por qué de esta diferencia de mecanismos se encuentra en la forma de la PES. El pozo se encuentra en el canal $\text{F} + \text{OH}$ y por tanto, cuando la reacción tiene lugar en el sentido “directo” $\text{O}(^1D) + \text{HF}$, el alcanzar el pozo implica que el átomo de hidrógeno ha cambiado de zona de la superficie, indica cierto grado de avance en la reacción. Al analizar la reacción en sentido “inverso” $\text{F} + \text{OH}$, el pozo se alcanza igualmente con

el hidrógeno en la zona de la PES accesible en las cercanías del O, lo que no implica, en ningún caso, que se haya producido grado alguno de avance en la reacción. Es decir, no es el movimiento del hidrógeno el que permite al sistema llegar al pozo, sino el acercamiento de los átomos pesados. Se podría decir que en este caso es el pozo el que encuentra al sistema.

El modelo SQCT no tiene en cuenta estos detalles y detiene la trayectoria cuando esta alcanza el pozo, lo que hace que se sobreestime la reactividad para la reacción reversa. Este es un efecto no estadístico realmente importante, que deberá tenerse muy en cuenta si se desea implementar el modelo SQCT para una reacción más compleja en la que la comparación con métodos “dinámicos” no sea viable.

CAPÍTULO 11

Reacción $O(^1D) + HCl$

“Te regalaría las estrellas,
pero te has empeñado en un par de zapatos.”

(Roberto Fontanarrosa)

Del sistema $O(^1D) + HCl$ se puede obtener información relevante para esta tesis, específicamente acerca de la variación del comportamiento de un sistema sobre dos superficies de energía potencial válidas pero que presentan importantes diferencias. Este capítulo se va a encargar de describir únicamente dicho efecto; para un conocimiento detallado de la dinámica de este sistema se recomienda ver las referencias [235, 239–241], especialmente la última, así como los trabajos que en ellas se citan.

11.1. Introducción

Cabe suponer que una PES realista para la reacción $O(^1D) + HCl$ debe tener cierta semejanza con la superficie del sistema $O(^1D) + HF$, con la

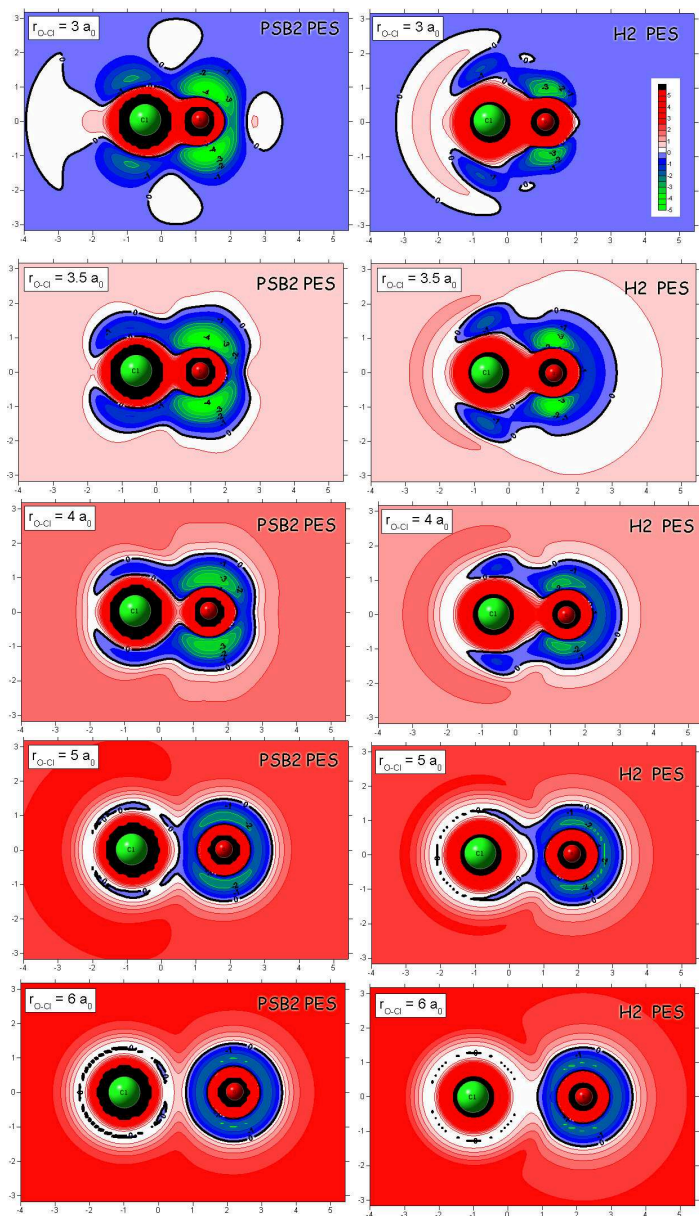
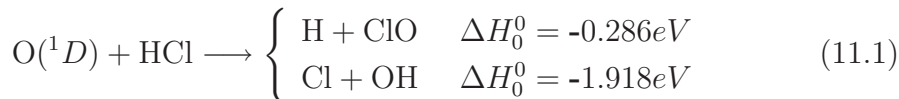


Figura 11.1.: Figura análoga a la 10.2 o 10.3 pero cambiando el F por Cl y comparando además las PES PSB2[242, 243] (izquierda) y H2[244] (derecha).

diferencia de que al ser ambos isómeros ClOH y HOCl estables, la PES presentará dos mínimos o sea, un doble pozo. También hay que destacar que todos los canales químicos son energéticamente accesibles por lo que pueden darse las siguientes reacciones exoérgicas:



Las dos PES estudiadas, la H2[244, 245] y la PSB2[242, 243] (estado fundamental $^1A'$) presentan dos puntos estacionarios por debajo de la asíntota de reactivos: un primero correspondiente al isómero ClOH (≈ -4.4 eV) y un segundo para el isómero HClO (≈ -2 eV). Además, ninguna PES presenta barrera electrónica. Aun así, las superficies difieren tanto en la forma y extensión del pozo, como en su comportamiento a largo alcance. Para mostrar dichas diferencias, en la figura 18.11 se presentan cortes de energía potencial semejantes a los usados en el estudio de la reacción $\text{O}(^1D) + \text{HF}$ (figuras 10.2 y 10.3) en los que se representan las PES en coordenadas polares de Jacobi del canal $\text{H} + \text{OCl}$ con el Cl-O yaciendo sobre el eje x . Esta figura muestra un esquema de colores tal que los potenciales muy repulsivos (más de 3 eV) se muestran en rojo; para valores inferiores del potencial, ese color se va atenuando volviéndose azul para potenciales por debajo de la asíntota de reactivos pero por encima de la asíntota del canal $\text{Cl} + \text{OH}$. Potenciales por debajo de dicha asíntota (el pozo propiamente dicho) aparecen en colores verdáceos.

Para $r_{\text{O-Cl}} = 6 a_0$, la superficie H2 es menos repulsiva que la PSB2 y prácticamente permite que el átomo de hidrógeno pase de las cercanías de un átomo a las del otro. Este fenómeno también se manifiesta a $5 a_0$, donde se ven una especie de “tentáculos” en la superficie H2 que facilitan el intercambio; a esta distancia la superficie PSB2 continúa siendo ligeramente más repulsiva aunque puede observarse como el pozo empieza a desarrollarse en las cercanías del átomo de oxígeno.

A $r_{O-Cl} = 4 a_0$ las dos zonas del potencial están plenamente solapadas en ambas PES, pero la morfología del pozo es claramente diferente. Para la superficie PSB2, el pozo presenta un único mínimo próximo al O y se encuentra expandido también a las proximidades del Cl. En la superficie H2 se diferencian claramente dos mínimos, uno en las proximidades del Cl y otro más profundo en la zona del O. Este último es aproximadamente 1 eV menos profundo que en la PES PSB2.

Para $r_{O-Cl} = 3.5 a_0$, se empieza a adivinar un segundo mínimo en el pozo para la superficie PSB2, a la vez que para la superficie H2 éste continúa su desarrollo estando, no obstante, mucho más constreñido. Esta constricción se manifiesta más intensamente en el corte a $3 a_0$, en el que ya se observa esa estructura en doble mínimo para la superficie PSB2. Para este último corte, los potenciales para valores elevados de R_y y R_x se mantienen por debajo de la asíntota de reactivos, lo que permite el escape del hidrógeno originándose la molécula de OCl.

11.2. Diferencias en la dinámica

No obstante, lo importante no es si existen o no diferencias entre ambas superficies, sino si estas se manifiestan en la dinámica, y más específicamente si la diferente forma del pozo va a tener un efecto importante en aquella. La comparación de los resultados QCT-SQCT para ambas superficies permite responder a esta pregunta. Si existen diferencias entre los resultados QCT (que usan “toda la superficie”) calculados para ambas PES y éstas se repitieran al aplicar el modelo SQCT (que no “visita” el pozo) se podría deducir que la diferente morfología de la PES dentro del pozo no tiene ninguna influencia. Sin embargo, si los resultados SQCT fueran iguales entre sí, se concluiría que todos los cambios se deben a la parte interna del pozo.

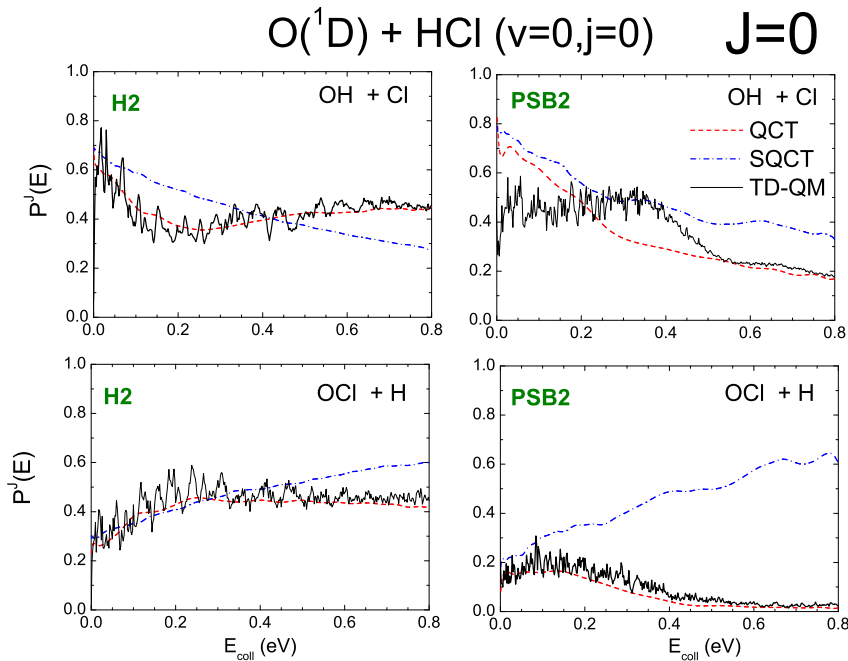


Figura 11.2.: $P^{J=0}(E)$ para los dos canales reactivos de la reacción $O(^1D) + HCl(v=0, j=0)$. TD-QM: línea negra continua; QCT: línea roja a trazos. SQCT: línea azul de trazos y puntos. Panel superior: $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ (H₂ PES a la izquierda y PSB2 PES a la derecha). Panel inferior $O(^1D) + HCl \rightarrow H + OCl$ (H₂ PES a la izquierda y PSB2 PES a la derecha).

Para buscar estas posibles diferencias, se optó por el análisis de las probabilidades de reacción en función de la energía para distintos valores discretos de J . Los resultados para $J=0$ aparecen en la figura 11.2 e incluyen no solo resultados QCT y SQCT sino también resultados mecanocuánticos en su versión dependiente del tiempo (TD-QM)¹. La exoergicidad de la reacción y la ausencia de una barrera dinámica en las superficies hace que no se pueda hablar, para ningún caso, de energía umbral. Los resul-

¹Realizados por M. Hankel en el marco de la referencia [240].

tados QM muestran un gran número de resonancias que deben aparecer como consecuencia del pozo presente en ambas PES y, en cualquier caso, concuerdan con los resultados QCT, excepto para la reacción $O(^1D) + HCl(v=0, j=0) \rightarrow Cl + OH$ en la superficie PSB2 a energías menores a 500 meV.

Los resultados QCT para la reacción $O(^1D) + HCl(v=0, j=0) \rightarrow Cl + OH$ en la superficie H2 (panel superior izquierdo de la figura 11.2) muestran una $P^{J=0}(E)$ decreciente hasta aproximadamente $E_{\text{coll}}=200$ meV, en los que toma un valor mínimo de aproximadamente 0.35, tras el cual la reactividad aumenta ligeramente alcanzando 0.45 para $E_{\text{coll}}=800$ meV. La $P^{J=0}(E)$ SQCT, sin embargo, es monótonamente decreciente y sobreestima la probabilidad de reacción QCT hasta 400 meV momento en el cual empieza a predecir reactividades menores que las QCT y QM. Los resultados SQCT varían ligeramente cuando se cambia la PES, mucho menos que lo que lo hacen los resultados QCT, que varían no solo cualitativa sino también cuantitativamente. Así, para la superficie PSB2, la $P^{J=0}(E)$ QCT es monótonamente decreciente y su valor se encuentra siempre por debajo del predicho por el modelo SQCT.

Para la reacción $O(^1D) + HCl(v=0, j=0) \rightarrow H + OCl$, las diferencias en las $P^{J=0}(E)$ QM y QCT al cambiar de superficie son enormes. Los resultados QCT sobre la superficie H2, muestran una probabilidad de reacción creciente hasta energías próximas a 200 meV, a partir de la cual aquella se vuelve prácticamente constante tomando un valor próximo a 0.4. Los resultados SQCT coinciden con los cuasiclásicos hasta la estabilización de estos; sin embargo la $P^{J=0}(E)$ SQCT no cambia de comportamiento, sobreestimando progresivamente la reactividad al aumentar la energía. La $P^{J=0}(E)$ estadística apenas varía al cambiar la superficie, pero la $P^{J=0}(E)$ QCT (y QM) en la PES PSB2 es mucho menor, con un máximo de 0.2 y alcanzando para $E_{\text{coll}} > 400$ meV un valor constante próximo a 0.02, 20

veces inferior al encontrado en la H2 PES.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el hecho de que los resultados SQCT sean prácticamente independientes de la PES quiere decir que las diferencias en la parte repulsiva del potencial apenas tienen importancia en la dinámica (al menos para $J=0$). En cambio, la topología más constreñida del pozo en la superficie H2 tiene importantes efectos en la reactividad QCT y QM, sobre todo para el canal OCl + H.

Por último, se va a interpretar la forma de las $P^{J=0}(E)$ SQCT en función únicamente del número de niveles en los 3 canales. Recuérdese que la ecuación que permite obtener la $P^{J=0}(E)$ SQCT en función de las probabilidades de captura (ecuación 6.15) es:

$$P_{v'j' \leftarrow 00}^J(E) = \frac{P_{000}^J \mathbf{n} Q_{v'j'}^{J,(-1)^J}}{D^{J,(-1)^J}} \quad (11.2)$$

que para esta reacción se reformularía de la siguiente forma; para el canal OH + Cl:

$$P_{v'j' \leftarrow 00}^J(E) = \frac{P_{000}^J Q_{v'j'(OH+Cl)}^{J,(-1)^J}}{Q_{v'j'(O+HCl)}^{J,(-1)^J} + Q_{v'j'(H+ClO)}^{J,(-1)^J} + Q_{v'j'(OH+Cl)}^{J,(-1)^J}} \quad (11.3)$$

y para el canal OCl + H:

$$P_{v'j' \leftarrow 00}^J(E) = \frac{P_{000}^J Q_{v'j'(H+OCl)}^{J,(-1)^J}}{Q_{v'j'(O+HCl)}^{J,(-1)^J} + Q_{v'j'(H+ClO)}^{J,(-1)^J} + Q_{v'j'(OH+Cl)}^{J,(-1)^J}} \quad (11.4)$$

A energías bajas el número de estados energéticamente accesibles para el canal OH + Cl es muy elevado, debido a que la energía disponible en productos también lo es. En cambio, no hay prácticamente estados accesibles para los otros dos canales. Como los cuantos vibracional y rotacional del ClO son mucho más pequeños que los de OH y HCl, el

número de niveles vibrorrotacionales del ClO crecerá con la energía mucho más rápido que el del resto. Así, al aumentar la energía también lo hará la probabilidad de reacción del canal OCl y, al aparecer estos niveles en el denominador de la ecuación 11.3, disminuirá la probabilidad de reacción para el canal OH + Cl.

Finalmente, es importante añadir que la visión de la dinámica expuesta en este capítulo no varía al aumentar J , razón por la cual se ha optado por no representar las $P^J(E)$ para $J \neq 0$.

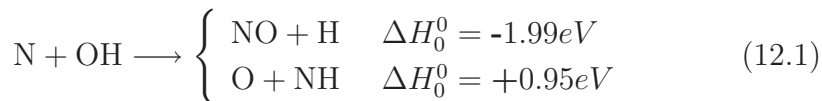
CAPÍTULO 12

Reacción N + OH

“A veces es mejor encender un lanzallamas
que maldecir a la oscuridad.”

(Terry Pratchett)

Otra reacción de la que se puede extraer información importante acerca de la validez del modelo estadístico, es la reacción $N + OH \rightarrow NO + H$. Al contrario de lo que ocurría para los sistemas halógeno-O-H, para esta reacción el canal más exotérmico es el canal *Heavy-Heavy* en tanto que el canal de intercambio de hidrógeno es altamente endotérmico e improbable a las energías en estudio, razón por la cual no será estudiado.



De las superficies que se originan en el canal de entrada $N(^4S) + OH(^2\Pi)$, solo las dos superficies triplete correlacionan con el estado fundamental de los productos ($NO + H$). Además, como la superficie $^3A'$ es muy repulsiva, se puede suponer que los efectos no adiabáticos serán pequeños y

que la dinámica de este sistema puede describirse usando únicamente la PES $^3A''$ [246]. Los cálculos se realizarán usando la superficie de energía potencial $^3A''$ publicada por Schatz *et al.*[246, 247]

12.1. Introducción

El estudio de este sistema vino motivado por el trabajo de Jorfi *et al* [248–250], en el que mostraron resultados QCT que pueden (por la topología de la PES) compararse con resultados estadísticos. Además, en dicho trabajo encontraron una distribución inusual de tiempos de vida. Al contrario de lo que se podía esperar, los tiempos de vida promedio aumentaban con la energía total, fenómeno ocasionado por trayectorias con J elevados que viven más tiempo dentro el pozo. Además de profundizar en el origen de esa distribución de tiempos, la inclusión de estos resultados como parte de esta tesis doctoral tiene como objetivo introducir el concepto de las *backdisociations* o disociaciones tempranas hacia reactivos, como factor que introduce importantes diferencias entre los resultados QCT y SQCT.

En cuanto a la PES, esta no presenta barrera alguna pero en cambio si posee un pozo profundo de potencial cuyo mínimo absoluto se encuentra 3 eV por debajo de la asíntota de reactivos (1 eV por debajo del canal exoérgico, el $NO + H$). El pozo presenta dos mínimos correspondientes a los dos isómeros de la molécula triatómica, $H-N-O$ y $N-O-H$, separados por un estado de transición cuyo máximo está, en todo caso, por debajo de la energía del canal de reactivos. La geometría del pozo, por su parte, es similar a la del resto de sistemas $H + LH$ estudiados a lo largo de esta tesis.

E_{coll} (eV)	$\sigma_R(E)$ QCT	$\sigma_R(E)$ SQCT
0.1	9.743 Å ²	28.95 Å ²
0.5	4.182 Å ²	20.86 Å ²
0.9	1.693 Å ²	14.05 Å ²

Tabla 12.1.: Secciones eficaces reactivas QCT y SQCT para la reacción $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{NO}$ a las tres energías estudiadas.

12.2. Funciones de opacidad y secciones eficaces diferenciales

Para comparar los resultados QCT–SQCT y analizar la distribución de tiempos de vida, se optó por realizar cálculos para la reacción a tres energías de colisión: 0.1 eV, 0.5 eV y 0.9 eV. Las secciones eficaces diferenciales y las funciones de opacidad QCT y SQCT a esas energías aparecen en la figura 12.1, donde se aprecia como el método SQCT sobreestima enormemente los resultados QCT.

A las tres energías estudiadas, las secciones eficaces diferenciales QCT muestran una gran simetría *forward-backward* y son mucho más pequeñas que las secciones eficaces diferenciales SQCT (3 veces para 0.1 eV y hasta 8 para 0.9 eV). La evolución de la DCS con la energía es la esperada, observándose una disminución de la reactividad al aumentar la energía tal y como se muestra en la tabla 12.1.

Las funciones de opacidad (paneles inferiores de la figura 12.1) proporcionan información más relevante. En primer lugar, el valor de J_{max}

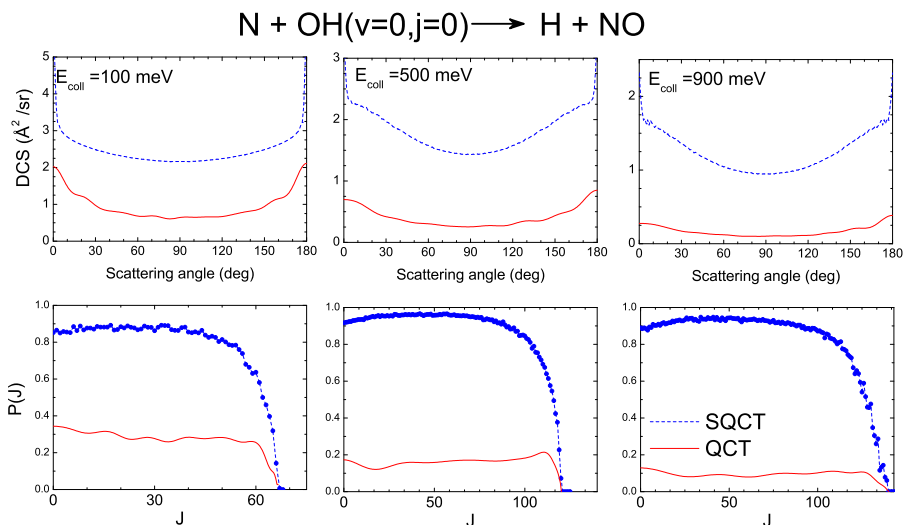


Figura 12.1.: Secciones eficaces diferenciales y funciones de opacidad calculadas a las 3 energías discretas: 0.1 eV, 0.5 eV y 0.9 eV. Resultados QCT: Línea continua roja. Resultados SQCT: línea azul de trazos y líneas (y con círculos cerrados en el caso de las funciones de opacidad).

coincide para ambos métodos, lo que implica que el aumento de las diferencias QCT–SQCT con la energía no tiene el mismo origen que para el sistema H_3^+ (funciones de opacidad QCT diminutas para J elevados y que alcanzan un J_{\max} menor que el SQCT). Tal y como ocurría para la reacción $O(^1D) + HF$, las diferencias QCT – SQCT en la $P(J)$ aparecen para todos los valores de J , aunque en este caso son mucho más importantes, afectando incluso a la forma de la función de opacidad. Para valores alejados de J_{\max} , ambas funciones de opacidad toman un valor independiente de J pero que varía con la energía. En las $P(J)$ cuasi-clásicas, dicho valor disminuye con la energía de colisión, mientras que en las estadísticas aumenta al pasar de 0.1 eV a 0.5 eV, donde toma un valor en torno a 0.95

que no varía al alcanzar 0.9 eV¹. Para valores de J próximos a J_{\max} , se produce una caída abrupta de la probabilidad de reacción, especialmente a energías bajas. Así, para 0.5 eV, la $P(J)$ SQCT cae en 20 valores de J , número que casi se dobla para 0.9 eV. Como se verá a continuación, estas diferencias vienen motivadas por un cambio de régimen en la reacción.

Para una reacción con barrera, y despreciando el efecto túnel, el valor de J_{\max} es tal que, en las cercanías del estado de transición, el potencial efectivo es mayor que la energía total del sistema. Siguiendo la teoría unificada del estado de transición de Miller[34], para una reacción sin barrera hay varios estados de transición próximos a las asíntotas de cada uno de los canales químicos. Así podrían definirse J_{\max} de captura (J_{\max}^c) para cada canal químico, que para esta reacción serían:

$$J_{\max}^{c, \text{N+OH}} = 2\mu_{\text{N+OH}} R_{\text{N+OH}}^2 (E_{\text{tot}} - E_{\text{N+OH}}) \quad (12.2)$$

$$J_{\max}^{c, \text{NO+H}} = 2\mu_{\text{NO+H}} R_{\text{NO+H}}^2 (E_{\text{tot}} - E_{\text{NO+H}}) \quad (12.3)$$

donde $E_{\text{A+BC}}$ es la energía potencial electrónica en el estado de transición y que, para simplificar, se puede suponer es próxima a la energía de la asíntota correspondiente y donde $R_{\text{A+BC}}$ es la coordenada R de Jacobi para el canal correspondiente y $\mu_{\text{A+BC}} = m_A(m_B + m_C)/(m_A + m_B + m_C)$. Teniendo en cuenta la exoergicidad de la reacción y que $\mu_{\text{N+OH}} \approx 8\mu_{\text{NO+H}}$ se concluye que a bajas energías $J_{\max}^{c, \text{NO+H}}$ será mayor que $J_{\max}^{c, \text{N+OH}}$ y menor a altas energías. Como para que la reacción tenga lugar el sistema deberá superar las dos barreras centrífugas, se cumple que J_{\max} será igual al menor de los J_{\max}^c

Así, para energías bajas, el valor de J_{\max} viene delimitado por el canal de reactivos, lo que se traduce en funciones de opacidad que caen abruptamente. En cambio, a energías altas, es el canal de productos el que

¹La razón es el aumento de la probabilidad de captura desde el estado inicial, casi total para las mayores energías.

limita el valor máximo del momento angular, de forma que las funciones de opacidad caerán más lentamente al disminuir paulativamente el número de estados accesibles en productos.

La gran exoenergía del canal $NO + H$, junto con sus pequeñas constantes de rotación y vibración provocan que la $P(J)$ SQCT mimetice la probabilidad de captura desde el estado inicial, luego la sobreestimación de reactividad SQCT se produce por un exceso de captura en el canal de reactivos. Esto indica que, aunque prácticamente todas las trayectorias entran en el pozo, pocas llevan a la formación de complejos de larga vida. Un análisis detallado de estas trayectorias permitió observar como la mayoría de éstas abandonan el pozo tras una única vibración N–O, es decir que aunque entran en el pozo, no forman complejos de larga vida. A este fenómeno se le llama disociación temprana o *backdissociation* y es debida a una transferencia no efectiva de momento lineal.

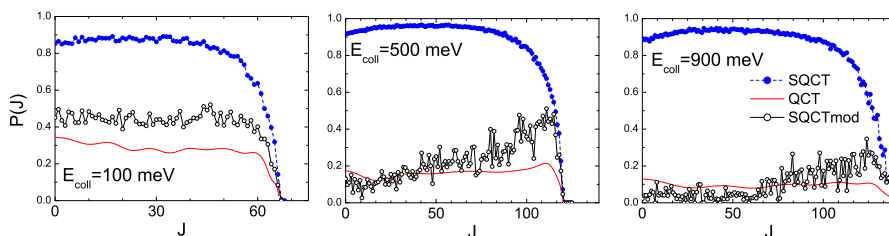


Figura 12.2.: Funciones de opacidad calculadas a las 3 energías discretas: 0.1 eV, 0.5 eV y 0.9 eV y los dos métodos usados: QCT, SQCT y, además, para el método SQCT en el que se ha tenido en cuenta como condición adicional para la captura que la trayectoria pase al menos 40 fs en el pozo. Resultados QCT: Línea continua roja. Resultados SQCT “estándar”: línea azul de trazos y puntos (y con círculos cerrados en el caso de las funciones de opacidad). Resultados SQCT modificados: línea continua negra con círculos abiertos

Para comprobar esta hipótesis, se recalcularon las $P(J)$ SQCT, introduciendo como condición adicional para la captura, que la trayectoria se mantuviera en el pozo 40 fs (por razones que serán aparentes al representar los tiempos de colisión). Estos resultados se muestran en la figura 12.2 donde puede observarse como el acuerdo QCT-SQCT ha mejorado considerablemente tras esta modificación. Para $E_{\text{coll}} = 0.1$ eV, la función de opacidad SQCT apenas sobreestima los resultados cuasiclásicos. Para 0.5 y 0.9 eV el acuerdo sigue siendo aceptable, aunque las funciones de opacidad ya no son “planas” sino que crecen con J hasta caer abruptamente en J_{max} . Para 0.9 eV y J menores de 60, la función de opacidad estadística es inferior a la cuasiclásica debido a que, para esa energía y valores de J , se produce reactividad a través de complejos de corta vida o que, incluso, no llegan a visitar el pozo.

La pregunta inmediata sería, ¿por qué no introducir como condición adicional en el modelo que la trayectoria pase un tiempo en el pozo? La razón para no hacerlo proviene del propio sentido del modelo SQCT. Éste no pretende ser una aproximación al método QCT, sino que busca ser una muy buena aproximación al modelo SQM, estadístico pero a la vez cuántico y en este último esta condición no se puede introducir, al menos en su formulación original.

12.3. Tiempos de Captura

Como se dijo en el inicio de este capítulo, Jorfi *et al.*[248] encontraron una inusual distribución de tiempos de reacción. Analizando trayectorias para energías de colisión de 10 meV, 50 meV, 0.1 eV y 0.5 eV observaron que, contrariamente a lo que se podría esperar², los tiempos de colisión

²Al aumentar la energía de colisión aumentará la energía interna del complejo formado lo que se debería traducir en una más rápida sobreexcitación de algún modo

E_{coll} (eV)	$\langle \tau_{\text{capt}} \rangle$	trayectorias directas	$\tau_{\text{capt}} > 1$ ps
0.1	329 fs	–	2.7 %
0.5	620 fs	0.9 %	17 %
0.9	569 fs	6.0 %	13 %

Tabla 12.2.: Distribución de tiempos de captura para las trayectorias reactivas a las tres energías de colisión estudiadas. En la segunda columna aparece el tiempo promedio. En la tercera columna aparece el porcentaje de trayectorias que o no pueblan el pozo o viven menos de 10 fs dentro de él. Por último, en la cuarta columna aparece el número de trayectorias que viven más de 1 picosegundo en el pozo.

aumentaban con la energía, motivados por un aumento del tiempo de colisión para J elevados. Para confirmar o desmentir esta interpretación, se analizaron los tiempos de captura a 0.1 eV, 0.5 eV y 0.9 eV. Éstos se encuentran en la tabla 12.2 y muestran como, efectivamente, al pasar de 0.1 eV a 0.5 eV el tiempo de captura promedio aumenta (casi se dobla) motivado en parte por un aumento del número de trayectorias que viven más de 1 ps en el pozo (6 veces más). Sin embargo, el tiempo promedio disminuye ligeramente cuando se pasa de 0.5 eV a 0.9 eV, no solo por el aumento de las trayectorias directas o cuasidirectas sino también por una disminución de las trayectorias que viven más de un picosegundo en el pozo. Estos resultados no contradicen los de Jorfi *et al.*[248] que solo calcularon hasta 0.5 eV, pero indican que la explicación debe ser algo más complicada; el aumento de J no es suficiente para justificar dicho comportamiento.

En cualquier caso, los resultados de la tabla 12.2 no estarían completos

vibracional que permitiera abandonar el pozo

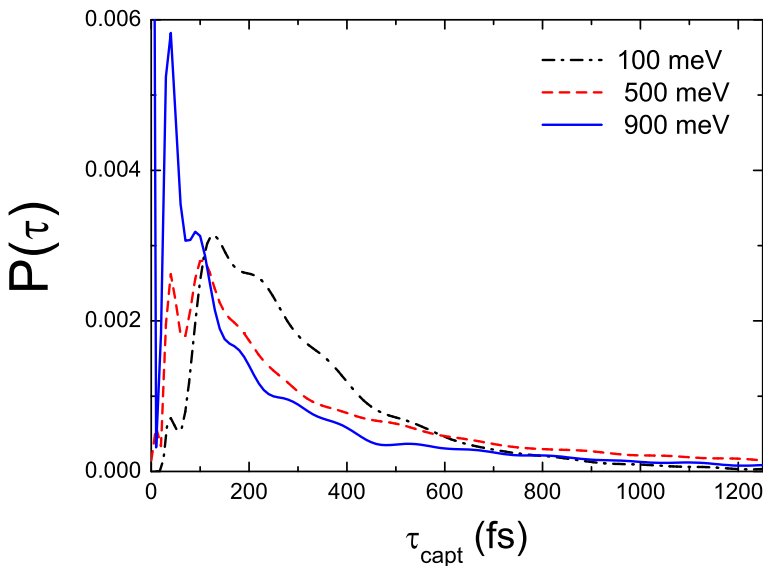


Figura 12.3.: Distribución de tiempos de captura a las energías de colisión estudiadas. Con línea negra de trazos y puntos se muestran los resultados para 0.1 eV, en línea roja a trazos para 0.5 eV y para 0.9 eV en línea continua azul. Las 3 funciones se encuentran normalizadas a área unidad.

si no se estudiara la forma de las distribuciones de tiempos de captura (figura 12.3). En ellas se puede observar como para 0.1 eV hay muy pocas trayectorias que viven “poco en el pozo” (menos de 40 fs³, el primer pico de la $P(\tau)$) y que la distribución toma un valor máximo para $\tau = 120$ fs. A 0.9 eV, además de verse trayectorias directas, se observa como la distribución presenta un máximo para $\tau = 40$ fs y que, para tiempos de captura elevados, la probabilidad es mayor que para 0.1 eV. La función para 0.5 eV se encuentra entre las dos anteriores; aquí la función presenta dos máximos, a 40 y a 120 fs y las trayectorias que viven más en el pozo

³De ahí que se eligiera dicho valor a la hora de modificar el modelo SQCT

abundan más que para las otras dos energías.

Para averiguar el por qué de esa distribución anómala de tiempos, se analizó el tiempo de captura promedio para cada valor de J y para 4 energías de colisión (las 3 estudiadas y adicionalmente, 0.2 eV). Sobre estos resultados, que se muestran en la figura 12.4, es importante destacar que:

Para un valor dado de J el tiempo promedio disminuye con la energía:

Este es el comportamiento esperado. Al tener el sistema más energía abandonará más rápidamente el pozo.

Para la misma energía $\langle \tau_{capt}(J) \rangle$ aumenta con J : Para que una trayectoria abandone el pozo, debe de acumular suficiente energía en un modo de vibración como para superar las barreras que delimitan el pozo. Estas barreras incluyen tanto el potencial electrónico como la barrera centrífuga por lo que, al aumentar J , lo hará también la energía a acumular, lo que conlleva una mayor dificultad a la hora de abandonar el pozo (tiempos de captura mayores). Al aumentar la barrera centrífuga también se dificultará el acceso al pozo, pero esto no afectará a la distribución de tiempos promedio sino que, en todo caso, disminuirá la probabilidad de reacción.

La forma de la distribución de tiempos de captura promedio es igual para las dos energías más altas, pero no para las energías menores: Para 0.5 eV y 0.9 eV, el tiempo de captura crece ligeramente con J para valores pequeños de este y según se acerca a J_{max} , crece más rápidamente, casi exponencialmente para J próximos a su valor máximo. Sin embargo este no es el comportamiento observado para las energías pequeñas, cuya distribución es monótonamente creciente para 0.1 eV y con un incremento mayor para 0.2 eV para valores de J cercanos a J_{max} . Realmente, parece como si todas tuvieran la

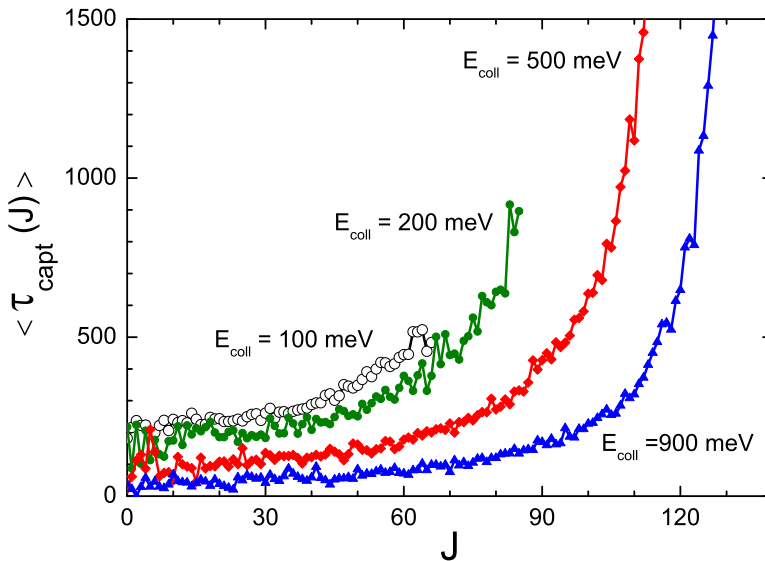


Figura 12.4.: Tiempo de captura promedio para cada valor de J para las siguientes energías de colisión: 0.1 eV (círculos abiertos), 0.2 meV (círculos verdes cerrados), 0.5 eV (rombos rojos) y 0.9 eV (triángulos azules).

misma forma pero que para las energías menores, la distribución se “hubiera cortado”.

De acuerdo con lo anterior los resultados de la figura 12.4 se interpretan de la siguiente manera:

Para 0.1 eV, los resultados muestran que el valor de J_{max} viene impuesto por el canal de reactivos, es decir, que la no reactividad a partir de cierto valor de J viene motivada porque la barrera centrífuga impide la entrada en el pozo. La barrera a la salida del pozo es aún relativamente modesta, de forma que los tiempos de vida en el pozo no serán excesivos ni para los

mayores valores de J . Al aumentar la energía de 0.1 a 0.2 eV, J_{\max} sigue limitado por $J_{\max}^{c,N+OH}$, el cual se aproxima más a $J_{\max}^{c,NO+H}$. Esto provoca que sea necesario acumular más energía para salir del pozo, lo que se traduce un un tiempo de vida mayor para las trayectorias reactivas. A 0.5 eV y sobre todo a 0.9 eV, la situación es la opuesta y J_{\max} está entonces limitado por $J_{\max}^{c,NO+H}$. Así, para abandonar el pozo dando lugar a los productos, casi toda la energía del sistema deberá acumularse en el modo de vibración que lo permita, lo que se traduce en tiempos de residencia muy elevados. Para la mayoría de las reacciones estudiadas, las diferencias entre los términos máxicos de la ecuación (12.2) son mucho menores y J_{\max} vendrá limitado por uno u otro canal, independientemente de la energía y, por tanto, el tiempo de vida disminuirá con la energía. Lo mismo ocurre aquí para energías altas; sin embargo a energías bajas, se está en un régimen intermedio en el que J_{\max} pasa de estar limitado por la captura en reactivos, a estar limitado por la captura en productos, produciéndose un aumento del tiempo de colisión.

12.4. Colisiones Inelásticas

Se ha considerado conveniente estudiar, además, el comportamiento de las trayectorias inelásticas que visitan el pozo, poniendo especial atención en las diferencias entre las trayectorias que sufren disociación temprana (menos de 40 fs en el pozo) y las que viven más tiempo en el pozo.

En la tabla 12.3 se muestra el porcentaje de trayectorias inelásticas que provienen de *back-dissociation*. Mayoritarias a todas las energías, su número aumenta con ésta como consecuencia de una disminución del cociente entre la energía de traslación y la energía del pozo, lo que favorece el rebote[188]. Además, en la tabla 12.3, también se muestran los tiempos de captura promedios y el porcentaje de trayectorias que viven más de 1 ps

E_{coll} (eV)	$\langle \tau_{\text{capt}} \rangle$	$\tau < 40$ fs	$\tau_{\text{capt}} > 1$ ps
0.1	230 fs	69 %	0.3 %
0.5	318 fs	80 %	1.1 %
0.9	736 fs	84 %	2.8 %

Tabla 12.3.: Como la tabla 12.2, pero para colisiones inelásticas. Tanto el tiempo promedio como el porcentaje de trayectorias que viven más de 1 ps vienen referidas al número total de trayectorias que no sufren disociación temprana (más de 40 fs en el pozo).

dentro del pozo, ambos referidos al número de trayectorias inelásticas que no sufren disociación temprana. Tanto el número de trayectorias que viven largo tiempo en el pozo como, sobre todo, el tiempo promedio aumentan con la energía.

La variación del tiempo promedio con J no presenta diferencias cualitativas respecto al caso reactivo y, por tanto, no se muestra. El aumento de $\langle \tau_{\text{capt}} \rangle$ con J a las mayores energías está, en este caso, motivado por la imposibilidad de abandonar el pozo hacia productos. Más interesante resulta el estudio de las funciones de opacidad inelásticas, tanto la correspondiente a trayectorias que visitan el pozo como la de aquellas que, además, no sufren disociación temprana. Solo se mostrarán resultados QCT puesto que, estadísticamente, estos procesos son altamente improbables. En estos (figura 12.5) se aprecia una gran variación no solo cuantitativa sino también cualitativa en la forma de las $P(J)$. A 0.1 eV (panel de la izquierda) ambas funciones de opacidad son bastante planas y alcanzan el mismo J_{max} que se encontraba en la $P(J)$ reactiva. A 0.5 eV, la $P(J)$ inelástica de las trayectorias capturadas toma un valor mayor que para 0.1 eV y su forma es similar. En cambio, la $P(J)$ de aquellas trayectorias que no sufren disociación temprana ha disminuido drásticamente y, en lugar de tener una forma más o menos plana, crece progresivamente con J alcanzando

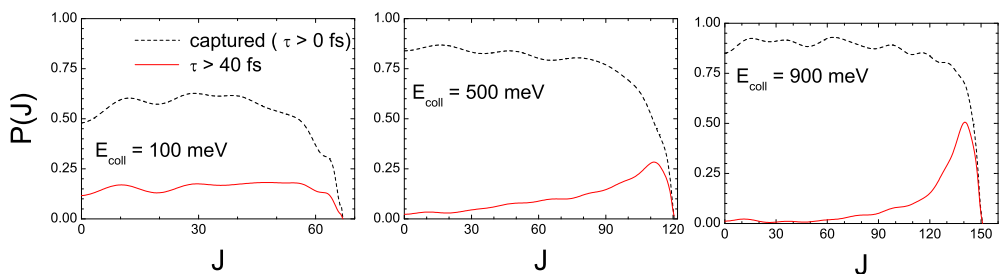


Figura 12.5.: Función de opacidad para las colisiones inelásticas de $N + OH$. En línea negra rayada se muestra la función de opacidad para las trayectorias capturadas y en línea roja continua para aquellas que además viven más de 40 fs en el pozo (no experimentan disociación temprana).

su valor máximo cerca de J_{\max} , tras el cual decae abruptamente. Esta tendencia se acentúa para 0.9 eV, y es que para $J < 60$ prácticamente no hay trayectorias que no experimenten disociación temprana. Esto viene motivado por la gran barrera a la entrada, que dificulta que el sistema abandone el pozo tras una sola vibración N–O. Tras este valor la función de opacidad crece (especialmente a partir de $J=120$) alcanzando su valor máximo a valores de J mayores al J_{\max} reactivo.

La coincidencia del valor de J_{\max} reactivo e inelástico a 0.1 eV es consecuencia de que a estas energías este está limitado por el acceso al pozo. En cambio, a 0.9 eV el valor de J_{\max} viene limitado por la barrera a la salida tal y como se discutió en el apartado anterior.

12.5. Conclusiones

Del estudio de este sistema se han sacado importantes conclusiones (en cierta medida generales). Por un lado se distingue entre reacciones es-

tadísticas condicionadas “a la entrada” y “a la salida”. Para esta reacción, la entrada en el pozo no es estadística debido a la gran cantidad de trayectorias que aunque entran en el pozo no forman complejos. Este fenómeno, llamado disociación temprana, no impide que la distribución vibracional y la forma de la DCS (que depende de la salida del pozo) se asemejen a las estadísticas.

Del estudio de las distribuciones temporales, además, se ha concluido que la evolución de la distribución temporal con J o con la energía está determinada por la importancia relativa de las barreras a la entrada y a la salida del pozo y su comportamiento anómalo es consecuencia de un cambio en la barrera que limita la reactividad.

CAPÍTULO 13

Estereodinámica de las colisiones de Ar con NO($^2\Pi$)

“Si creen que el conocimiento es caro,
prueben con la ignorancia”

(Joan Guinovart)

En el transcurso de esta tesis doctoral se estudió la estereodinámica de las colisiones entre gases nobles (especialmente el Ar) con la molécula de NO en su estado electrónico fundamental. Este sistema es relevante debido a la gran cantidad de experimentos que se han realizado (y se están realizando) en este sistema. Especialmente interesante para nuestros propósitos es el realizado por Lorenz *et al.*[\[251\]](#), en el que se detectó, por primera vez, una preferencia marcada por un determinado sentido de rotación tras una colisión.

El trabajo realizado en esta reacción tiene como fin explicar (o ayudar a explicar) estos resultados experimentales y, además, ampliar la metodología expuesta en el capítulo 8 al caso de un $^2\Pi$, como es el NO en el

estado X (su estado fundamental). Aunque no se indique explícitamente, toda la discusión va a versar sobre el estudio de colisiones de un $^2\Pi$ con una especie sin estructura (un átomo de capa cerrada) y para un estado inicial $j = \frac{1}{2}$.

13.1. Dinámica y Estereodinámica para un $^2\Pi$

13.1.1. Complicaciones adicionales en la dinámica

Al contrario que lo que ocurre para estados electrónicos de capa cerrada, descritos siempre por la función totalmente simétrica de su grupo funcional (en un grupo $C_\infty v$ por una función Σ^+) cuando se trata de describir interacciones entre una especie de capa cerrada con una molécula en un estado electrónico Π , deben utilizarse dos superficies de energía potencial[252–255]. La razón es la doble degeneración de las funciones de onda Π de la molécula. La presencia de gas noble (Rg) rompe esta degeneración y como consecuencia de la pérdida de simetría del sistema (de un grupo $C_\infty v$ a un grupo C_s) las dos funciones de onda electrónicas Π se transforman de distinta manera: con simetría A' cuando el orbital π^* semiocupado se encuentre en el plano N-O-Rg y con simetría A'' cuando se encuentre perpendicular a él[256]; un diagrama esquemático de la forma de estos orbitales semiocupados se encuentra en la figura 13.1.

Para describir la dinámica del sistema, resulta más adecuado no trabajar con las PES de simetría A' ($V_{A'}$) y A'' ($V_{A''}$) sino con combinaciones lineales de estas, generándose las siguientes superficies de energía potencial[254, 256, 257]:

$$V_{\text{sum}}(R, \gamma) = \frac{1}{2} [V_{A''}(R, \gamma) + V_{A'}(R, \gamma)] \quad (13.1)$$

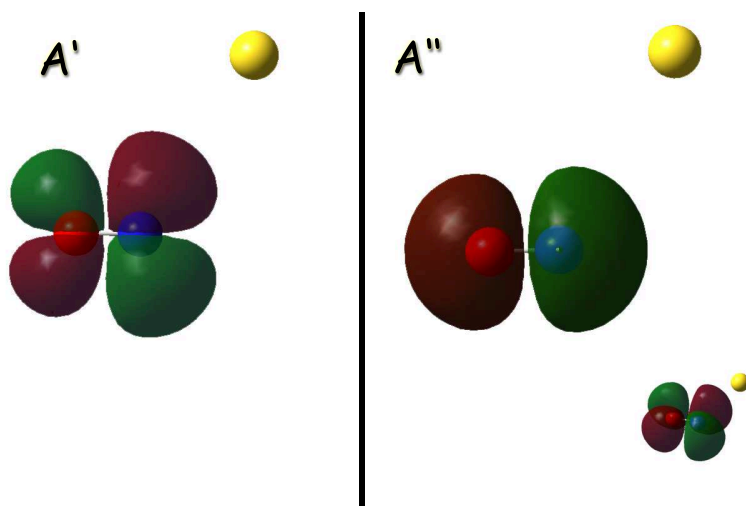


Figura 13.1.: Orbitales π degenerados; en el panel de la izquierda, simetría A' , el electrón desapareado se encuentra en un orbital situado en el plano de los 3 átomos. En el panel de la derecha, de simetría A'' , el electrón desapareado se sitúa perpendicular a dicho plano; además, en la esquina inferior derecha, se muestra dicho orbital desde otro punto de vista dejando claro que la forma de ambos orbitales es la misma.

y

$$V_{\text{diff}}(R, \gamma) = \frac{1}{2} [V_{A''}(R, \gamma) - V_{A'}(R, \gamma)] \quad (13.2)$$

donde explícitamente se muestra la dependencia con R y γ . No aparece la dependencia con r , distancia N–O, al considerarse al NO como un rotor rígido. Esta aproximación es razonable como muestra la (muy) buena comparación teoría–experimento en las secciones eficaces diferenciales estado a estado[258]. La dependencia con γ se desarrolla en elementos de la matriz de rotación reducida[259]:

$$V_{\text{sum}}(R, \gamma) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{\text{max}}} V_{\lambda 0}(R) d_{00}^{\lambda}(\gamma) \quad (13.3)$$

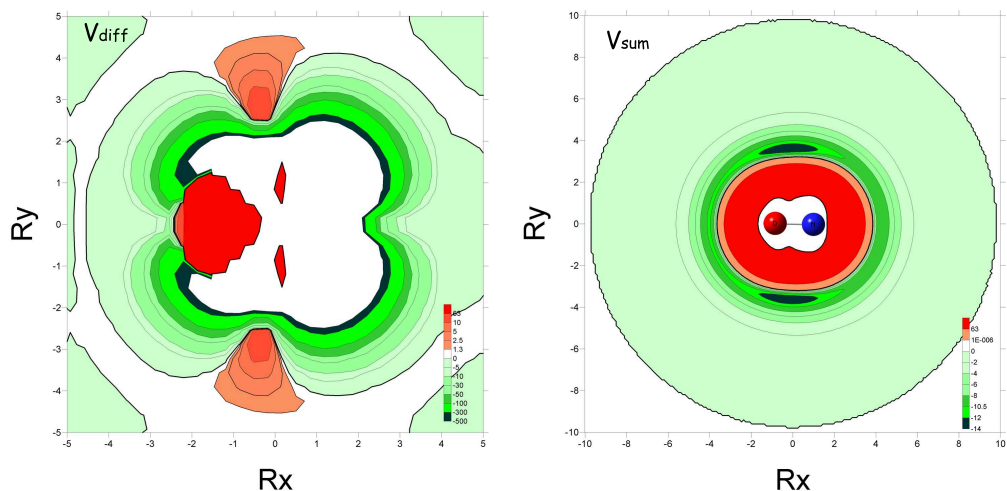


Figura 13.2.: Superficies de energía potencial V_{sum} (panel de la derecha) y V_{diff} (panel de la izquierda) en coordenadas R_x y R_y (en Å). Las energías se muestran en eV siguiendo el esquema de colores que aparece en la esquina inferior derecha de cada superficie.

$$V_{\text{diff}}(R, \gamma) = \sum_{\lambda=2}^{\lambda_{\text{max}}} V_{\lambda 2}(R) d_{20}^{\lambda}(\gamma) \quad (13.4)$$

donde los coeficientes $V_{\lambda 0}$ y $V_{\lambda 2}$ se obtienen de los puntos *ab initio* con los que se obtiene la superficie de energía potencial. Los potenciales V_{sum} y V_{diff} CCSDT[254] para la colisión Ar + NO en coordenadas R_x y R_y (similares a los mostrados en las figuras 10.2, 10.3 y 18.11) se muestran en la figura 13.2; superficies de energía potencial similares han sido obtenidas para el resto de sistemas Rg + NO.

La primera característica que se aprecia es que, debido al carácter *pseudo*-homonuclear de la molécula de N–O, la PES es relativamente simétrica respecto al eje $r_x=0$. Por ello, van a aparecer un gran número de fenómenos de interferencia[256, 260] (va a afectar a los *rainbows*, provo-

cará dobles picos en las secciones eficaces diferenciales...). El potencial V_{sum} está ligeramente achatado para γ (ángulo de Jacobi) próximos a 90° y salvo por esa característica y el pozo poco profundo (del orden de 14 meV) se podría decir que muestra simetría esférica. Por otro lado, el potencial V_{diff} es negativo para la mayoría de las direcciones de aproximación como consecuencia de que, para una diatómica con una configuración π^1 , la configuración más repulsiva es aquella que presenta el electrón desapareado en el plano Rg-N-O[261].

Otra complicación adicional que surge al evaluar la dinámica de sistemas de capa abierta proviene del aumento de números cuánticos necesarios para describir el sistema. Así, mientras que para una especie capa cerrada se podía denotar un estado haciendo uso del *ket* $|vj\varpi\rangle$, donde v denotaba el número cuántico vibracional, j el número cuántico rotacional y ϖ su proyección sobre un eje privilegiado fijo en el cuerpo¹, para un estado ${}^2\Pi$ aparecen momentos angulares electrónicos adicionales debidos al electrón desapareado, uno orbital y otro de spin, siendo necesarios *kets* del tipo:

$$|vjS\Lambda\Omega\varpi\Sigma\rangle = |j\varpi\Omega\rangle |v\Lambda S\Sigma\rangle \quad (13.5)$$

donde S denota el momento angular de spin (con proyección Σ a lo largo del eje molecular) y L el momento angular electrónico orbital (cuya proyección sobre el eje molecular es Λ). Para un estado Π , $L=1$, luego $\Lambda=\pm 1$, mientras que para un doblete $S=\frac{1}{2}$ y por lo tanto solo son posibles las proyecciones $\Sigma=\pm\frac{1}{2}$. Así, para un ${}^2\Pi$ solo son posibles dos estados de Ω , $|\Omega|=\frac{1}{2}$ y $|\Omega|=\frac{3}{2}$ definiendo Ω como

$$\Omega = \Sigma + \Lambda \quad (13.6)$$

Así, los niveles rotacionales se desdoblán en dos grandes conjuntos de acuerdo a su valor de $|\Omega|$, siendo aquellos con $|\Omega| = \frac{1}{2}$ los de menor energía.

¹En otros capítulos de esta tesis se ha denotado como Ω , sin embargo y para evitar confusiones, en este capítulo se le denotará como ϖ .

Cuando $|\Omega|$ se conserva durante la colisión, se hablará de conservación del acoplamiento spin-órbita y de cambio o no conservación cuando no lo haga. También aparecen desdoblados (para un valor de j y Ω determinados) los niveles rotacionales en función de su paridad (respecto al operador de inversión). Para el NO(X), la diferencia de energía entre los niveles con paridad +1 y -1 es del orden de 10^{-2} cm^{-1} , mucho menor que la diferencia entre dos estados rotacionales consecutivos (al menos 5 cm^{-1}) y que la diferencia entre los bloques de Ω diferente (para el sistema Ar + NO del orden de 10^2 cm^{-1}).

La diferencia energética entre estados de mismo j y Ω pero de distinta paridad (denominados dobletes Λ) proviene de la interacción entre el momento angular electrónico y rotacional[262]. Es importante incidir en que, como consecuencia de la adición de los distintos momentos angulares, el número cuántico rotacional j es semientero y que para el conjunto con $|\Omega| = \frac{3}{2}$ el primer estado rotacional es $j = \frac{3}{2}$.

La paridad p se relaciona con el índice espectroscópico ϵ de acuerdo con la siguiente expresión[256]:

$$p = \epsilon(-1)^{j-1/2} \quad (13.7)$$

denominándose cada estado del doblete Λ como f o e en función de su índice espectroscópico, -1 o +1 respectivamente. La paridad p (su conservación o no) va a tener importantes consecuencias en la dinámica. Alexander mostró[254, 262] que no habrá acoplamiento directo entre dos niveles j y j' salvo que:

$$\epsilon\epsilon'(-1)^{\Delta j + \lambda} = 1 \quad (13.8)$$

donde $\Delta j = j' - j$ y donde λ representa el índice del desarrollo de V_{sum} y V_{diff} en elementos de la matriz de rotación (ecuaciones 13.3 y 13.4). Esto equivale a decir que los términos $V_{\lambda 0}$ y $V_{\lambda 2}$ con λ par solo acoplarán dos estados con Δj par si se conserva el índice espectroscópico, acoplando dos

estados con Δj impar cuando este no se conserva. Lo contrario ocurre para los términos con λ impar. El que dos estados estén acoplados directamente es realmente importante en este sistema (especialmente para Δj bajos) porque estas transiciones están bien descritas por un modelo de *scattering* directo[263–265] (de Born) al involucrar valores realmente elevados de J donde la interacción átomo-diátomo es muy débil. En el límite en el que esta interacción no existiera, la reactividad estaría marcada únicamente por estos acoplamientos. Para $j=1/2$ estas reglas son más restrictivas[257, 262] al asegurar que los tránsitos $\Delta j=n$, $\epsilon=\epsilon'$ y $\Delta j=n-1$, $\epsilon \neq \epsilon'$ solo están acoplados por el término V_{n0} (conservación de $|\Omega|$) y V_{n2} (si $|\Omega|$ varía). Así, sería de esperar (y de hecho así ocurre[256, 257]) que las formas de las DCS fueran similares para transiciones que involucran los mismos elementos del potencial (experimentalmente esta similitud fue observada en las secciones eficaces diferenciales a $E_{\text{coll}}=61$ meV por Stolte *et al.*[255, 266, 267] para colisiones Rg + NO).

Además, como consecuencia del carácter casi homonuclear de la molécula de NO, los términos con λ par son generalmente mayores que los términos con λ impar en V_{sum} . Así, las transiciones en las que se conserva la paridad (e/e y f/f para Δj par y e/f y f/e para Δj impar) darán secciones eficaces mayores que aquellas en las que esta no se conserva. Por ello, aparecen fuertes oscilaciones cuando se estudia la dependencia con Δj de la sección eficaz para un estado determinado del doblete Λ .

Por último, solo resta explicar cómo se acoplan los distintos momentos angulares. Existen distintas opciones, llamadas *casos Hund*[105], y para j bajos la molécula de N–O sigue el denominado *caso Hund* “a”; estrictamente hablando sólo para $j=1/2$. Al aumentar j , se debe describir el estado como una mezcla de casos “a” y “b” con una importancia mayor del segundo con j . Alexander demostró[262] que esta mezcla para el NO empieza a ser importante para $j=10.5$. Para discernir si un caso “a” o

“b” describe mejor un determinado sistema, puede seguirse la siguiente regla[261, 262]:

$$Bj \ll |A_{so}| \quad \text{Caso a} \quad (13.9)$$

$$Bj \sim |A_{so}| \quad \text{Caso mezcla} \quad (13.10)$$

$$Bj \gg |A_{so}| \quad \text{Caso b} \quad (13.11)$$

donde B es la constante rotacional (1.672 cm^{-1} para el NO) y A_{so} la diferencia energética entre los conjuntos con distintos valores de Ω (119.8 cm^{-1} para el NO). Fenomenológicamente[261], en un caso “a” (y no cuando se produce la mezcla) existe cierta simetría e/f, de forma que la sección eficaz $|je\rangle \rightarrow |j'f\rangle$ debe ser idéntica a $|jf\rangle \rightarrow |j'e\rangle$ así como deben ser idénticas $|je\rangle \rightarrow |j'e\rangle$ y $|jf\rangle \rightarrow |j'f\rangle$.

Una descripción somera y rigurosa de la dinámica de los sistemas ²Π se escapa del objetivo de esta tesis y si se requiere profundizar en ese estudio se recomienda la lectura de [253, 261, 262, 268]. Por último, y para acabar con la descripción de los cambios que se introducen en la dinámica, se van a describir los casos Hund “a” y “b”.

Caso Hund “a”

El caso Hund “a” para el NO se cumple para valores pequeños de j y, de manera rigurosa, para $j=1/2$, valor en el que estamos realmente interesados. En este caso, los momentos angulares electrónicos (orbital y de spin) se acoplan primero entre sí, para después acoplarse con el momento angular rotacional (el único que aparece en capa cerrada) dando lugar al momento angular total de la diatómica. Un diagrama del caso Hund “a” aparece en la figura 13.3. De acuerdo con la figura, se acoplan en primer lugar L (flecha roja) y S (flecha azul). La proyección de ambas sobre el eje internuclear (Ω) podrá tomar entonces dos valores $1/2$ o $3/2$. En

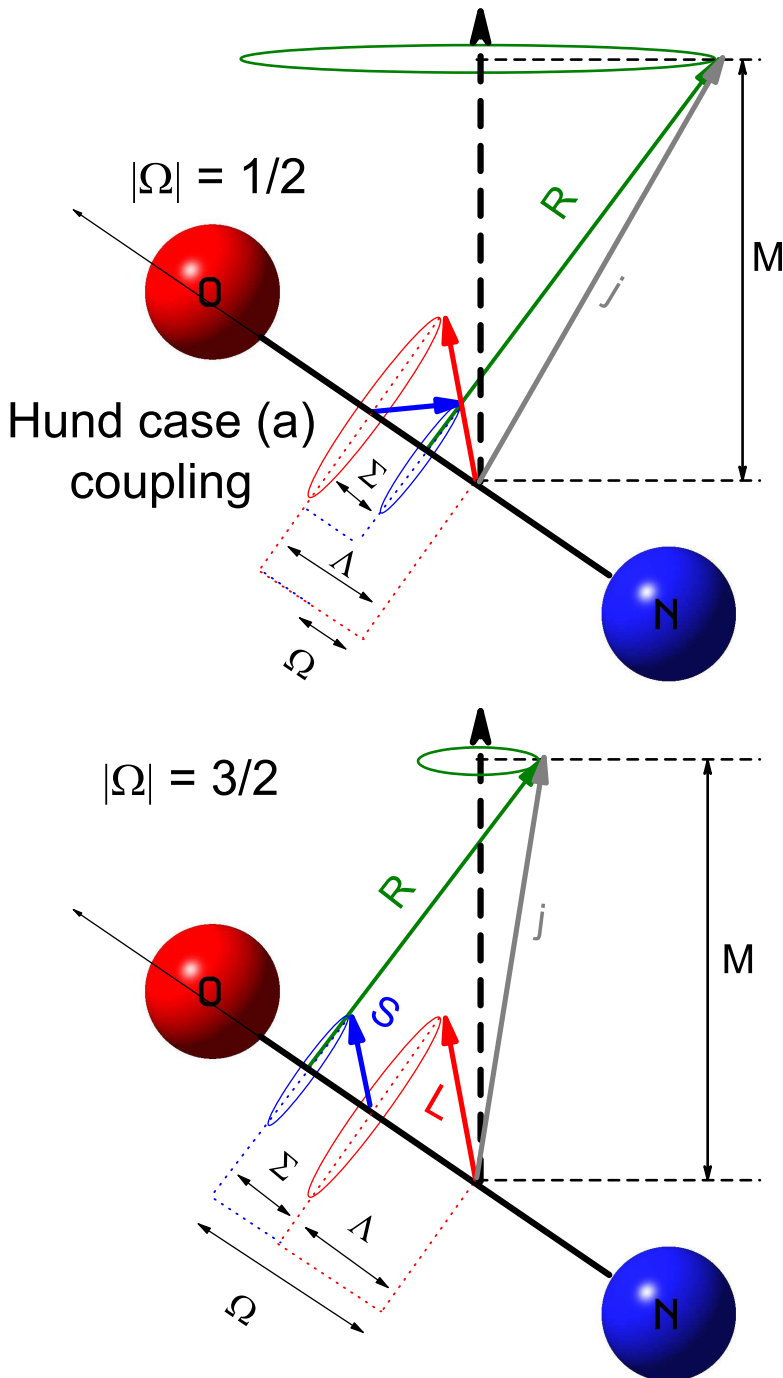


Figura 13.3.: Caso Hund “a” para $\Omega=1/2$ (panel superior) y $\Omega=3/2$ (panel inferior). Más información en el texto.

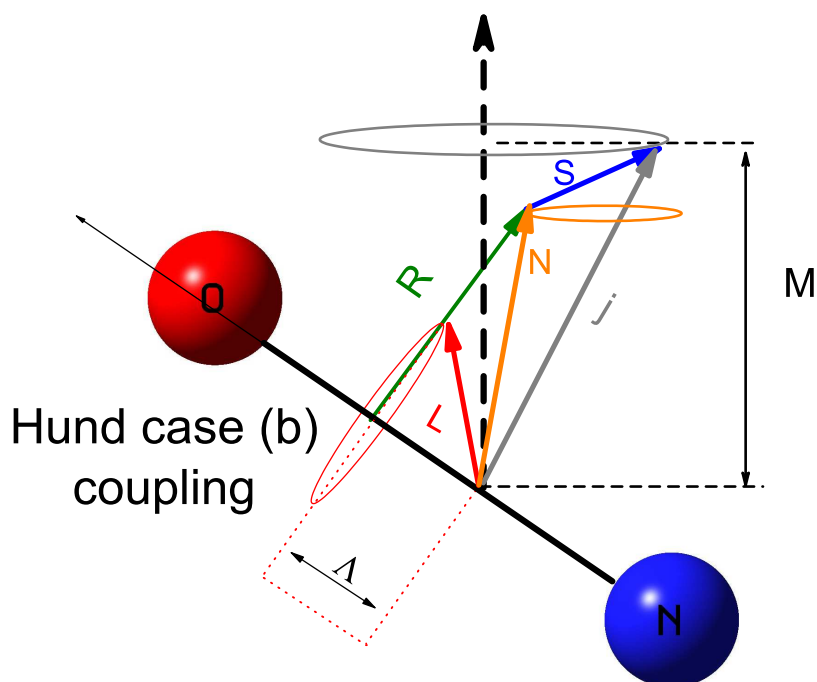


Figura 13.4.: Caso Hund “b” . Más información en el texto.

cualquier caso, R (momento angular orbital rotacional) se acopla con la resultante dando como resultado j . Se muestra también en la figura M , la proyección de R (y j) sobre un eje fijo en el espacio.

Caso Hund “b”

En el caso Hund “b”, Ω no es un buen número cuántico y las funciones de onda de cada estado no son sino una combinación lineal de las obtenidas para los dos valores distintos de Ω [253]. En el caso Hund “b” se produce el acoplamiento del momento angular electrónico orbital con el momento angular orbital rotacional y su resultante (N , flecha naranja) se acopla

con el momento angular de spin (flecha azul). Un diagrama de este caso se muestra en la figura 13.4.

13.1.2. Estereodinámica de un sistema ${}^2\Pi$

El trabajo realizado en este sistema se circunscribió al estudio de las propiedades estereodinámicas, por lo que deben reformularse las ecuaciones del capítulo 8 para el caso de un ${}^2\Pi$. Esencialmente sólo hay que tener en cuenta que lo que se estudia es la polarización del momento angular diatómico total (j) no de su parte electrónica o rotacional. Sí aparecen más índices a la hora de seleccionar los estados iniciales y finales: v, j, ϵ y $|\Omega|$ y los números cuánticos adicionales reciben el mismo trato que recibía v anteriormente, simplemente etiquetan el estado, no son susceptibles de ser polarizados.

Antes de reescribir las ecuaciones hay que tener en cuenta dos aspectos puramente prácticos:

- La no dependencia de la PES con la distancia N–O, es decir, trabajar con distancias N–O congeladas va a impedir tener en cuenta la vibración de la molécula diatómica. Así, aunque v se introducirá en las ecuaciones, en la práctica no aparece.
- Los cálculos fueron realizados usando el programa HIBRIDON[96, 97]. El programa combina ϵ y Ω creando un nuevo “número cuántico” IS definido de la siguiente manera:

$$IS = 2\epsilon|\Omega| \quad (13.12)$$

Así, para un ${}^2\Pi$, IS podrá tomar 4 valores, ± 1 (para $|\Omega|=1/2$) y ± 2 (para $|\Omega|=3/2$), donde los valores negativos de IS corresponden a los estados f del doblete Λ y los positivos a estados e .

Dicho esto, la ecuación que permite calcular las correlaciones $\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}$ renormalizadas (polarización de reactivos) a partir de las amplitudes de *scattering* es la siguiente:

$$\frac{S_q^{(k)}(\theta)}{S_0^{(0)}(\theta)} = \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\varpi} \sum_{\varpi'} f_{\varpi'\varpi}(\theta) f_{\varpi'\varpi+q}^*(\theta) \langle j\varpi, kq | j\varpi + q \rangle \quad (13.13)$$

donde las amplitudes de *scattering* se han calculado a partir de los elementos de la matriz de *scattering* de acuerdo a:

$$f_{\varpi'\varpi}(\theta) = \frac{1}{2i\sqrt{2\mu_{A-BC}E_{\text{coll}}/\hbar}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{\varpi'\varpi}^J(\tilde{\theta}) S_{\varpi',v',j',e',\Omega' \leftarrow \varpi,v,j,\epsilon,\Omega}^J \quad (13.14)$$

donde se hace notar que se ha cambiado la notación respecto al capítulo 8 para respetar Ω como la proyección de los momentos angulares electrónicos sobre el eje internuclear.

Análogamente, la correlación $\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$ se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{P_q^{(k)}(\theta)}{P_0^{(0)}(\theta)} = \frac{1}{(2j+1)d\sigma/d\omega} \sum_{\varpi} \sum_{\varpi'} f_{\varpi'\varpi}(\theta) f_{\varpi'+q\varpi}^*(\theta) \langle j'\varpi', kq | j'\varpi' + q \rangle \quad (13.15)$$

13.2. Estereodinámica de la colisión Ar + NO (experimentos)

Puesto que existen resultados experimentales y estos fueron la motivación del trabajo en este sistema, resulta pertinente una breve descripción de los experimentos referentes a la estereodinámica de las colisiones de Ar con NO(²Π) a la energía estudiada (previamente Meyer estudió el alineamiento a lo largo de \mathbf{k} a 1590 cm⁻¹ [269]).

Chandler, Lorenz *et al.* [251] midieron la orientación preferente para unos ángulos de *scattering* determinados a una energía de colisión de 65 meV (la colisión entre especies quirales no permite obtener un sentido preferente de rotación neto; la sección eficaz integral solo depende de los momentos con $q=0$). Es decir, midieron el sentido de la rotación de los productos para un estado final (discerniendo entre uno u otro estado del doblete Λ) y un ángulo de *scattering* dado. Para ello, su técnica experimental combinó un aparato de haces moleculares cruzados “estándar” (todo lo estándar que puede ser una máquina de haces moleculares...) con fotoionización laser de los productos y detección mediante técnicas de *imaging* en un detector sensible a la posición. Para detectar el sentido de rotación de la molécula de NO en el plano del detector, se compararon los resultados usando radiación circularmente polarizada dextrógira y levógira, que preferentemente ionizan moléculas con un sentido de rotación determinado; levógira para ionizar moléculas rotando en el sentido de las agujas del reloj y dextrógira para las que rotan en sentido contrario. La orientación puede medirse así debido a la simetría respecto a la reflexión sobre \mathbf{k} (dirección de aproximación de los reactivos) en el plano de *scattering*. Más información acerca del montaje experimental puede encontrarse en la propia referencia [251]. Como resultado, los autores proporcionaron los cocientes $Q_{j'}(\theta)$, definidos como[251, 270, 271]:

$$Q_{j'}(\theta) = \frac{6 h_{j'}^{(1)} \frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)}{P_0^{(0)}}}{4 + h_{j'}^{(2)} \left[\frac{P_0^{\{2\}}(\theta)}{P_0^{(0)}} + 3 \frac{P_{2+}^{\{2\}}(\theta)}{P_0^{(0)}} \right]} \quad (13.16)$$

donde las PDDCS están renormalizadas y calculadas en el sistema de ejes de reactivos² (su dependencia con el estado final se omite por simplificar). Los factores $h_{j'}^{(1)}$ y $h_{j'}^{(2)}$ en la ecuación 13.16 se definen para una transición

²Único sistema de ejes que se usará en este capítulo.

de la rama R de la siguiente manera:

$$h_{j'}^{(1)} = -\frac{j' + 1}{\sqrt{j'(j' + 1)}} \quad (13.17)$$

$$h_{j'}^{(2)} = -\frac{j'}{2j' + 3} \quad (13.18)$$

resultando obvio que el signo de $Q_{j'}(\theta)$ depende del $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$. Los momentos de polarización $P_{2+}^{\{2\}}(\theta)$ y $P_{2+}^{\{2\}}(\theta)$ fueron obtenidos experimentalmente por los mismos autores[272], basándose en la distinta intensidad ante la ionización con radiación vertical u horizontalmente polarizada. En ambos experimentos, el NO estaba preparado en un estado $j=1/2$ (más del 99 %). Es importante resaltar que estos fueron los primeros experimentos en los que se vio una preferencia hacia una u otra dirección de rotación como consecuencia de una colisión individual. Experimentos previos realizados sobre este sistema[273, 274] se limitaban a hacer colisionar el Ar con uno u otro extremo de la molécula de NO (el lado del N o el lado del O) calculando el coeficiente de asimetría estérica, la diferencia entre la reactividad por uno u otro extremo de la molécula. En ningún caso podían observar si existía una orientación preferente inherente a la colisión.

Volviendo con el experimento que nos atañe, en la figura 13.5 se muestran los cocientes $Q_{j'}(\theta)$ experimentales extraídos directamente de las referencias [251, 270]. Junto con ellos se muestran los resultados teóricos obtenidos, similares a los obtenidos en la propia referencia [251], aunque allí no tuvieron en cuenta los momentos angulares electrónicos de la molécula de NO, es decir, consideraron al NO como si fuera un $^1\Sigma$. Sobre esta comparación debe precisarse que:

- La energía de colisión en los cálculos teóricos es ligeramente inferior a la experimental (61 frente a 65 meV). La diferencia es pequeña y nada envicia los resultados ni su comparación.

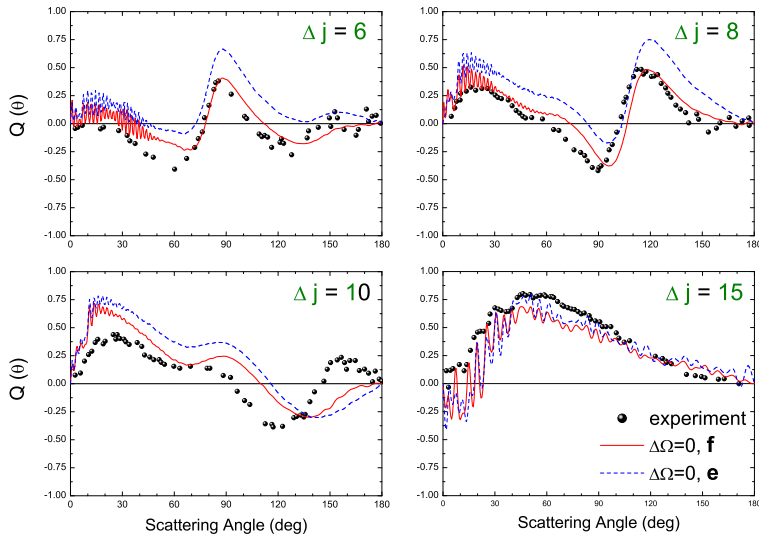


Figura 13.5.: Cocientes $Q_{j'}(\theta)$ para $\Delta j=6, 8, 10$ y 15 obtenidos tanto experimental (puntos) como teóricamente (línea continua roja para un estado final **f** y azul a trazos para un estado final **e**).

- Los resultados experimentales se muestran estado a estado (para $\Delta\Omega=0$), resolviendo tras la colisión incluso en el doblete Λ , detectando estados **f**. Se mostrarán también resultados teóricos para estados finales **e** para, así, ver las diferencias existentes entre ambos.
- La selección del estado rotacional inicial no es suficientemente precisa como para elegir un único estado del doblete Λ , existe una mezcla. Por ello los resultados teóricos fueron también promediados

$$Q_{j'}(\theta) = \frac{Q_{j'}(\theta, \mathbf{f})DCS(\theta, j', \mathbf{f}) + Q_{j'}(\theta, \mathbf{e})DCS(\theta, j', \mathbf{e})}{DCS(\theta, j', \mathbf{f}) + DCS(\theta, j', \mathbf{e})} \quad (13.19)$$

donde $Q_{j'}(\theta, \mathbf{e}/\mathbf{f})$ son los cocientes Q calculados de acuerdo con la ecuación (13.16) para un estado inicial \mathbf{e}/\mathbf{f} y el estado final seleccionado; esta última dependencia no se muestra explícitamente.

- Los resultados experimentales se muestran multiplicados por 2. Esta

diferencia que también aparecía en los resultados teóricos de la referencia [251] y probablemente sea debida a un error en el calibrado del experimento.

Los resultados de la figura 13.5 hablan de un muy buen acuerdo entre la teoría y el experimento, salvo para $\Delta j=10$ en la zona *backward*. La característica más notable de los factores $Q_{j'}(\theta)$ reside en que, para Δj pequeños, se producen varios cambios de signo; es decir, que la orientación preferentemente a lo largo del eje y varía sustancialmente con el ángulo de *scattering*. En cambio, para Δj elevados, existe un sentido de rotación favorecido en todo el intervalo de ángulos de *scattering*. También resulta sorprendente la gran dependencia de los $Q_{j'}(\theta)$ con el estado final.

Lorenz *et al.*[251] atribuyeron la existencia de orientación a la aparición de colisiones secundarias (*chattering*), es decir, trayectorias que tras la colisión generan productos con muy poca energía cinética y, por tanto, susceptibles de volver a chocar antes de alejarse. Este tipo de colisiones serían más frecuentes para Δj altos, por lo que estos estados mostrarían una mayor preferencia por un sentido de rotación determinado. El complicado patrón obtenido para Δj pequeños (no descrito por métodos clásicos) sería consecuencia de fenómenos de interferencia que afectarían a estas colisiones secundarias. Esta interpretación fue desechada por Aoiz *et al.* [270] que, usando el método QCT, confirmaron la existencia de las colisiones secundarias pero probaron que éstas muestran una mayor isotropía. La pregunta sigue, por tanto, en el aire. ¿A qué se debe la aparición de una dirección preferente de rotación para Δj altos? ¿Por qué esta no aparece para Δj pequeños?.

En este capítulo se va intentar ayudar a resolver este enigma utilizando las herramientas descritas en el capítulo 8 de esta tesis. Para ello, en primer lugar, se van a describir las PDDCS de reactivos y productos para

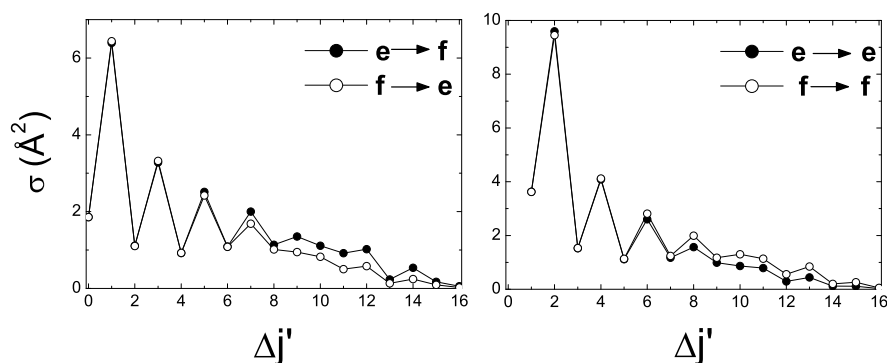


Figura 13.6.: Secciones eficaces integrales frente a Δj partiendo de un estado $j=1/2$, $|\Omega|=1/2$ para los cuatro casos posibles: $e \rightarrow f$ y $f \rightarrow e$ (en el panel de la izquierda) y $e \rightarrow e$ y $f \rightarrow f$ (en el panel de la derecha). Sólo se muestran colisiones inelásticas, por lo que en el panel de la derecha no aparece $\Delta j=0$.

este sistema, hasta donde tengo constancia las primeras PDDCS teóricas resueltas en el doblete Λ .

13.3. Secciones Eficaces y probabilidades de reacción

Las magnitudes escalares, para los sistemas $Rg + NO(^2\Pi)$, han recibido una gran atención en la bibliografía, por lo que aquí solo se van a mostrar los resultados más relevantes y de una manera muy esquematizada. Además, puesto que el fin último es interpretar los experimentos de Chandler *et al.*, el estudio se restringe a $j=1/2$ (ambos estados del doblete Λ).

Lo primero a analizar es la variación de la sección eficaz con la excitación rotacional. En la figura 13.6 se muestran estos resultados, comparando las

transiciones $e \rightarrow f(e)$ con las transiciones $f \rightarrow e(f)$. Tal y como se podía esperar, para pequeñas excitaciones rotacionales (hasta $\Delta j = 6$) existe una simetría perfecta ante el intercambio de ambos niveles del doblete Λ como consecuencia de la validez del esquema de Hund “a”. Para excitaciones mayores empieza a aparecer cierta mezcla y, por tanto, esta simetría deja de cumplirse. Además, la sección eficaz disminuye con Δj mostrando, en todo caso, fuertes oscilaciones (especialmente para Δj pequeños) de forma que aparecen máximos en la sección eficaz para transiciones que conservan la paridad ($\Delta j = \text{par}$, $\epsilon = \epsilon'$ y $\Delta j = \text{impar}$, $\epsilon \neq \epsilon'$) como consecuencia del carácter casi homonuclear de la molécula de NO. Hasta aquí, ninguna novedad, los resultados son exactamente los predichos en la sección de teoría de este capítulo.

Esta simetría se mantiene cuando se estudian las funciones opacidad, apareciendo las mayores diferencias para los menores valores de J (donde el modelo de *scattering* directo no sería estrictamente aplicable). En la figura 13.7 se muestran las funciones de opacidad inelásticas para los menores Δj partiendo de un estado \mathbf{f} y con conservación del acoplamiento spin-órbita. Lo primero que resulta llamativo de la figura es la forma idéntica entre las figuras de la izquierda y las de la derecha, aunque sus valores difieran.

En los paneles de la izquierda se muestran las colisiones inelásticas en los que el cambia el estado del doblete Λ y donde Δj apenas varía, es decir, $\Delta j = 0$ (cuasielástico), 1, 2 y 3. Estas transiciones estarán, de acuerdo con el modelo de *scattering* directo de Born, afectadas sólo por un término del potencial[257] para cada caso, el término V_{10} para $\Delta j = 0$, V_{20} para $\Delta j = 1$ y así sucesivamente... En los paneles de la derecha, se muestran aquellas transiciones que conservan el estado del doblete Λ que resultan afectadas por los mismos elementos del potencial: V_{10} para $\Delta j = 1$, V_{20} para $\Delta j = 2$ etc. Como puede apreciarse (y como se preveía en la sección de

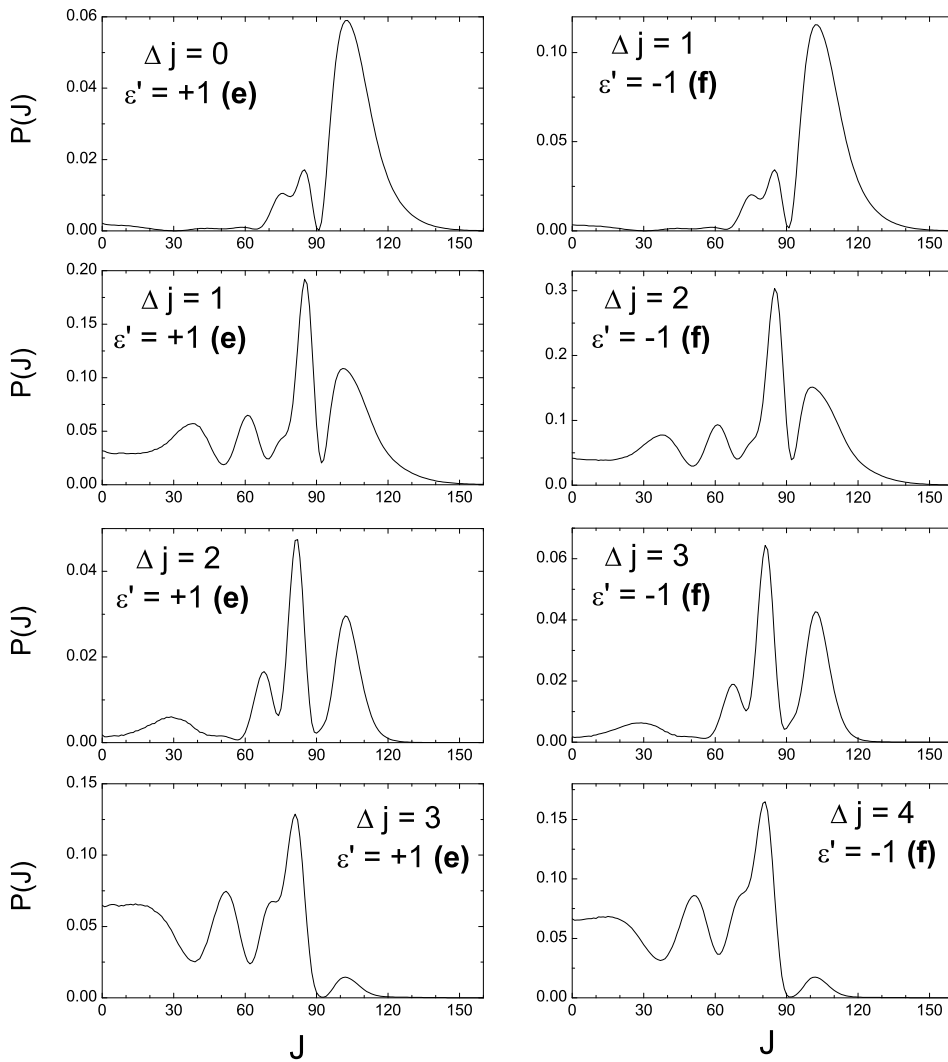


Figura 13.7.: Funciones de opacidad para distintos valores de Δj partiendo de un estado $j=1/2$, $|\Omega|=1/2$, **f**. En los paneles de la izquierda se muestran para estados finales **e** y en los paneles de la derecha para estados finales **f**.

teoría de este capítulo), la forma de las funciones de opacidad (y por tanto de las DCS para *scattering* directo) es idéntica cuando las transiciones están afectadas por los mismos elementos del potencial, aunque sus valores absolutos difieran.

Respecto a la forma de las funciones de opacidad, estas muestran principalmente dos partes: un lóbulo (o lóbulos) para $J < 90$ afectado por la parte repulsiva del potencial y que adquiere más fuerza al aumentar Δj (lógico, las colisiones son más violentas) y un segundo lóbulo para $J > 90$, originado por la parte atractiva del potencial y cuya importancia es mayor para los menores Δj y para transiciones que conserven la paridad (paneles de las filas 2 y 4). En torno a $J=90$ aparece un mínimo para todos los valores de Δj ; allí, las fuerzas atractivas compensan a las repulsivas y prácticamente todo el flujo produce *scattering* elástico. Si la figura 13.7 incluyera valores más elevados de Δj , se observaría como con éste aumentan las diferencias cualitativas entre los paneles de la izquierda y la derecha, aunque la semejanza seguiría siendo muy importante.

Por último destacar que esta simetría entre las funciones de opacidad $f \rightarrow f; \Delta j$ y $f \rightarrow e; \Delta j - 1$ no aparece cuando se observan transiciones que no conservan $|\Omega|$ las cuales son, por otro lado, mucho menos probables e involucran valores menores de J .

Se han realizado estudios[256] en los que se observa la variación de la reactividad cuando se hacen desaparecer distintos términos del potencial para el sistema “hermano” He + NO, estudios que no merece la pena repetir para este sistema. Se aconseja, en todo caso, la lectura de [256].

13.3.1. Secciones eficaces diferenciales

Al ser válido (o casi válido) un modelo de *scattering* directo, la forma de la DCS va a ser fácil de predecir. Para J elevados, casi toda la sección eficaz aparecerá en la zona forward. Al aumentar Δj y con ello disminuir (o desaparecer) el segundo lóbulo de la $P(J)$, la DCS se extenderá en un intervalo cada vez mayor de ángulos de *scattering*. Con todo, y pese a no constituir el centro de este trabajo, la forma y valores de las secciones eficaces diferenciales requieren de una discusión. Al fin y al cabo, las PDDCS que se van a mostrar son renormalizadas y, si se quiere saber la importancia que tienen sobre la reactividad, habría que multiplicarlas por su sección eficaz diferencial. Antes de entrar en disquisiciones sobre su valor y forma se va a comprobar que (como ocurría para el sistema He + NO [256, 257]) existe una similitud total entre la forma de las DCS para un estado $\Delta j \ \epsilon = \epsilon'$ y para un estado $\Delta j - 1 \ \epsilon \neq \epsilon'$. Para comprobarlo, en la figura 13.8 aparecen DCS para $\Delta j=6,7$ y 8 ($\Delta\Omega = 0$) partiendo de un estado inicial $j=1/2$ (**f**). La elección de estos estados (y no otros) es consecuencia de la forma tan diferente que muestran sus secciones eficaces diferenciales.

Las analogías entre los paneles superiores e inferiores de la figura 13.8 son notables, aunque su comportamiento se aleja de la perfecta simetría que se observaba en las $P(J)$ a Δj bajos. La DCS para $\epsilon = \epsilon'$ y $\Delta j=7$ presenta la casi totalidad de la reactividad para $\theta \leq 60$. Antes había mostrado un pico agudo en torno a 10° seguido de un segundo máximo para $\theta=35^\circ$. Para $\epsilon \neq \epsilon'$ y $\Delta j=6$ la DCS es similar, aunque el segundo máximo es mucho menos intenso. Para $\epsilon = \epsilon'$ y $\Delta j=8$, la DCS muestra tres lóbulos conectados entre sí, con máximos a 7° (absoluto), 25° y 76° y mínimos a 50° y 110° . A partir de 150° , la DCS es prácticamente constante. Para la DCS $\epsilon \neq \epsilon'$ y $\Delta j=7$ la estructura es similar, aunque los máximos y mínimos son bastante más suaves.

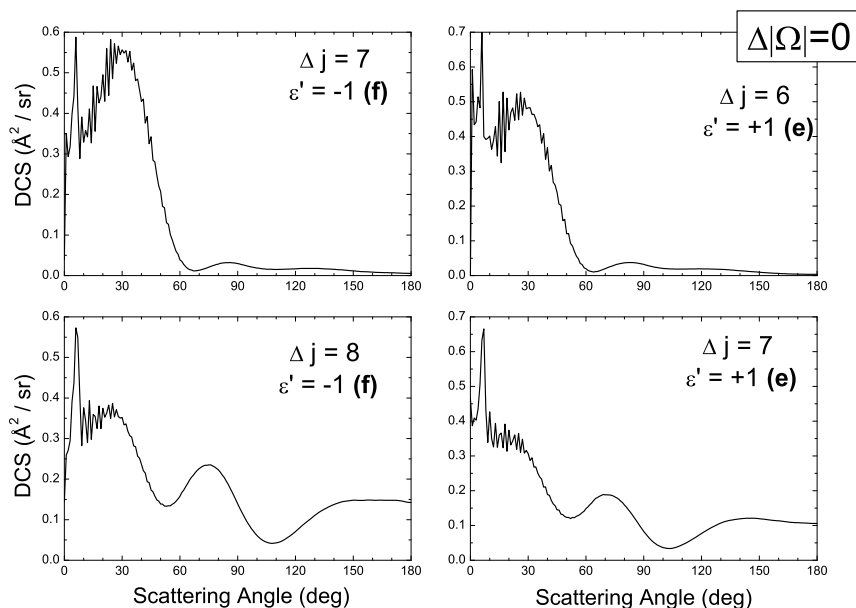


Figura 13.8.: DCS para distintos valores de Δj y $\Delta|\Omega|=0$ partiendo de un estado $j=1/2$, $|\Omega|=1/2$, **f**. En los paneles de la izquierda aparecen para estados finales **f** y **e** en los de la derecha.

Una vez probada la semejanza entre los términos relacionados a partir de los mismos términos del potencial, se estudiará la variación en la forma y valor de la DCS con Δj , para lo cual se seleccionaron 4 valores que cubren todo el intervalo, $\Delta j=1, 4, 7$ y 13 . Esta selección de valores se mantendrá después a la hora de estudiar las PDDCS.

En la figura 13.9 se muestran las DCS para $\Delta|\Omega|=0$ para los Δj seleccionados para transiciones **f** \rightarrow **e** (paneles superiores) y para transiciones **f** \rightarrow **f** (paneles inferiores). En ambos casos se observa como el intervalo de ángulos de *scattering* en los que la DCS no es despreciable aumenta con Δj hasta que alcanza todo el intervalo de ángulos de *scattering*. Además, la fuerza relativa de la reactividad en sideways aumenta progresivamente. Todo de acuerdo a lo esperado para un modelo de *scattering* directo.

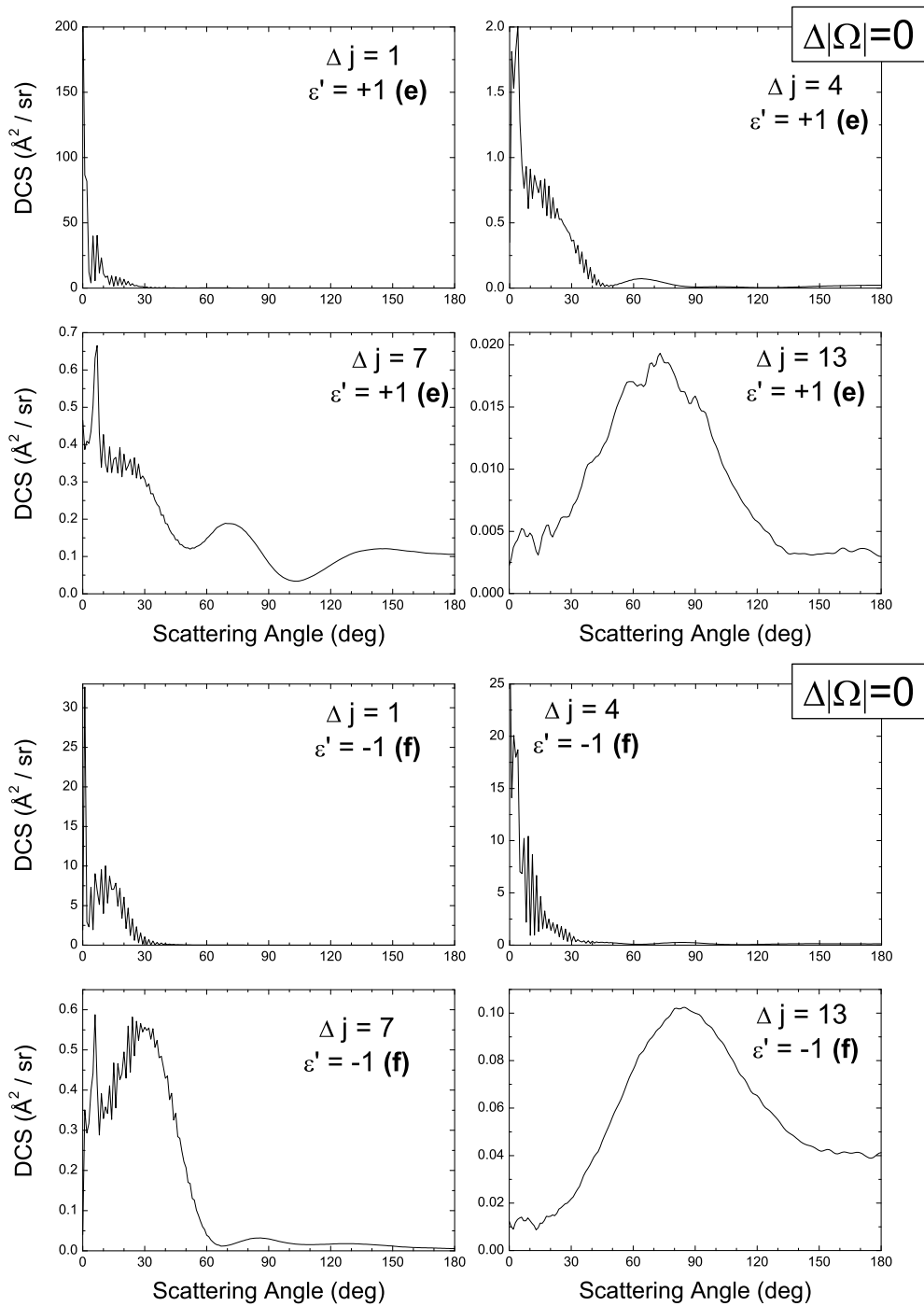


Figura 13.9.: Secciones eficaces diferenciales para Δj : 1, 4, 7 y 13 .

13.4. Correlaciones k-k'-j'

Tras esta introducción, vamos a introducirnos ya en el meollo del asunto, el estudio de las correlaciones vectoriales a 3 vectores $\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$ o polarización de productos. Todas las PDDCS se van a presentar renormalizados (es decir, divididas por el $P_0^{(0)}(\theta)$) y en el sistema de referencia de reactivos, con el eje z paralelo a \mathbf{k} , dirección de aproximación de los reactivos³. Esta sección se va a dividir en tres apartados: El primer apartado hará referencia a los momentos de polarización integrados sobre el ángulo de *scattering* ($p_q^{\{k\}}$), tras lo cual se mostrarán las PDDCS; primero para $k=2$ responsables del alineamiento (junto con todos los otros parámetros con k par) y después $k=1$ responsables de la orientación (k impar).

13.4.1. PPs k-k'-j' ($p_q^{\{k\}}$)

Los resultados experimentales hablan de una gran dependencia de (al menos) la orientación con el ángulo de *scattering*. Esto hace que los resultados de este apartado, integrados sobre θ , no sean muy representativos. Sin embargo, los $p_q^{\{k\}}$ muestran de manera clara y evidente la evolución de la estereodinámica con el aumento de Δj , lo que aconseja su estudio.

En la figura 13.10 se muestran los parámetros de polarización con $k=1$

³Para pasar del sistema de referencia de productos a reactivos, será necesaria una rotación de $-\theta$ que, teniendo en cuenta las simetrías de los elementos de la matriz de rotación reducida, es:

$$A_{Q\pm}^{\{k\}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sum_q A_{q\pm}^{\{k\}} \left(d_{Qq}^{(k)}(\theta) + (-1)^{k+q} d_{-Qq}^{(k)}(\theta) \right) \right] \quad (13.20)$$

donde $A_{Q\pm}^{\{k\}}$ y $A_{q\pm}^{\{k\}}$ representan en la ecuación 13.20 los parámetros de polarización en el sistema de referencia de reactivos y productos respectivamente.

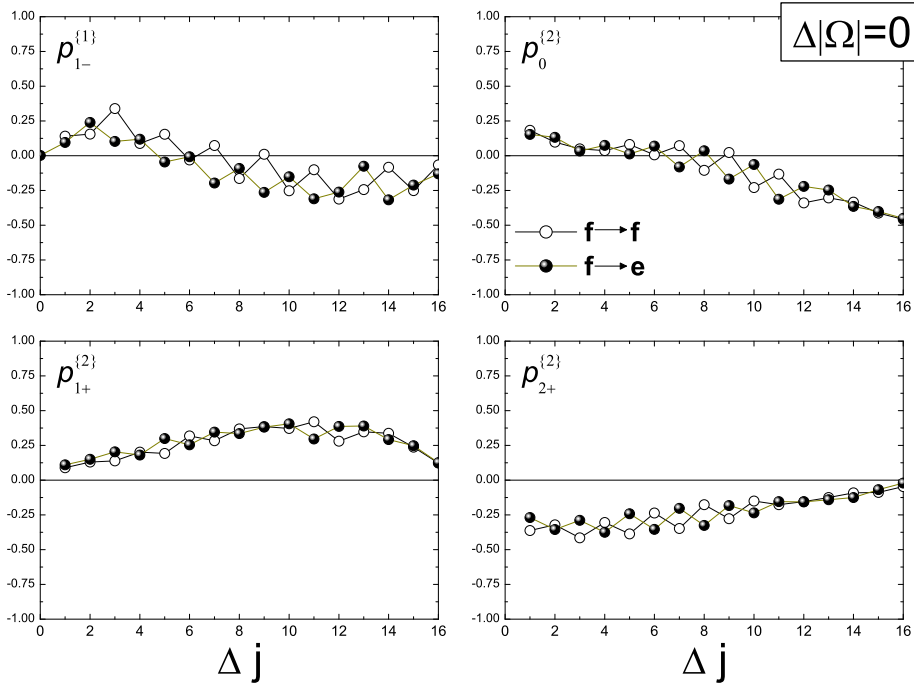


Figura 13.10.: Parámetros de polarización con $k=1$ y $k=2$ para transítos con $\Delta\Omega=0$ partiendo de un estado $j=1/2$ (**f**). Los transítos entre estados del mismo ϵ se muestran con círculos abiertos. Aquellas en las que este cambia con círculos cerrados.

y 2 para transiciones que conservan el acoplamiento spin-órbita ($\Delta|\Omega|=0$) conserven o no el estado del doblete Λ . El $p_{1-}^{\{1\}}$ decrece con Δj ; así, para $\Delta j < 6$ la orientación resulta paralela al eje y y antiparalela para $\Delta j > 8$. Además, ésta depende fuertemente de la conservación de la paridad p obteniéndose una polarización más paralela a lo largo del eje y para estados que no la conservan, lo que lleva a un patrón fuertemente oscilante. Además, los transítos que conservan ϵ producen una orientación más paralela.

El $p_0^{\{2\}}$ se vuelve más negativo con Δj , es decir, más alineado perpen-

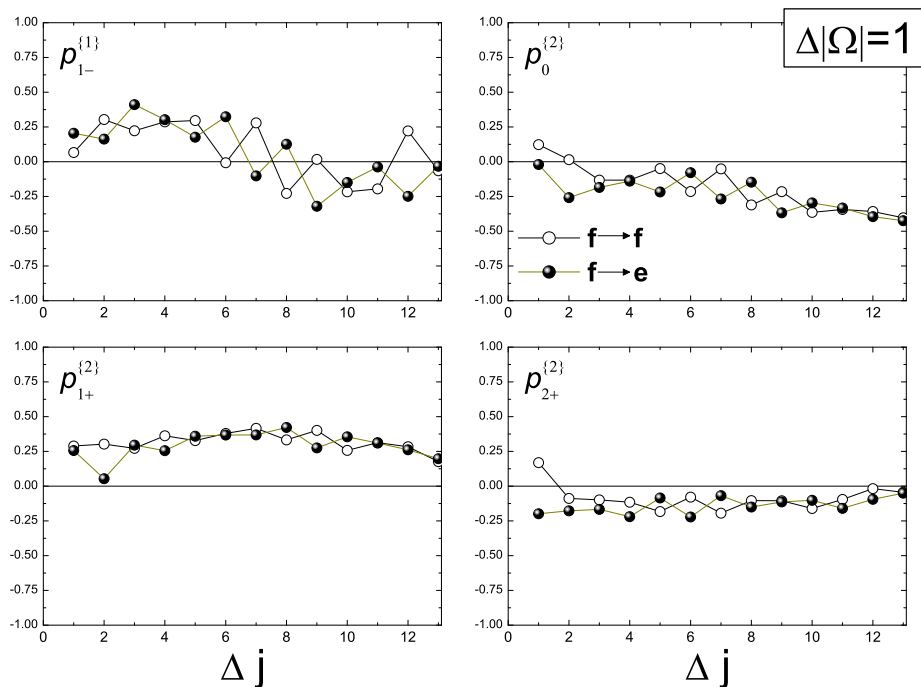


Figura 13.11.: Como la figura 13.10 pero para transiciones con $\Delta\Omega=1$.

dicularmente a z . Además, excepto en el intervalo $6 \leq \Delta j \leq 12$, el $p_0^{\{2\}}$ es independiente de la paridad del estado final. La variación con p prácticamente desaparece para el $p_{1+}^{\{2\}}$, siempre positivo, siempre alineado en el plano de *scattering*, y cuya dependencia con Δj tiene forma de “n”, creciente para Δj pequeños, con un máximo poco marcado para $\Delta j=12$ tras el cual decrece. El $p_{2+}^{\{2\}}$ es siempre negativo (alineamiento neto siempre a lo largo del eje y), si bien con el aumento de j' se hace más próximo a 0. La dependencia con la paridad del estado final aparece para Δj pequeños, de forma que estados finales que conservan la paridad (y que preferiblemente cambian ϵ) muestran una menor polarización (más próxima a 0).

Estos resultados son compatibles con los resultados experimentales y

confirman la dependencia (sobre todo en lo referente a la orientación) de la polarización con j' y que los mayores Δj producen irremediamente orientaciones más antiparalelas al eje y , en línea con lo observado en el experimento de Lorenz[251].

Para transiciones que no conservan el acoplamiento spin-órbita ($\Delta|\Omega|=1$) la situación cambia ligeramente(figura 13.11). Para el $p_{1-}^{\{1\}}$ las oscilaciones (con j' y ϵ') se han hecho más importantes y son capaces de enmascarar una tendencia general que, se intuye, favorece orientaciones antiparalelas al eje y para Δj altos y paralelas para Δj bajos. Más cambios se observan en el $p_0^{\{2\}}$, para el que las oscilaciones se han vuelto más importantes y que es siempre negativo (con la excepción del estado $\Delta j=1$). Por su parte, los momentos $p_{1+}^{\{2\}}$ y $p_{2+}^{\{2\}}$ son prácticamente constantes y muestran pequeñas dependencias con la paridad del estado final. Así el $p_{1+}^{\{2\}}$ es positivo y el $p_{2+}^{\{2\}}$ negativo.

Resulta también procedente analizar si la simetría observada en las secciones eficaces integrales para los menores Δj , predicha para un caso Hund “a”⁴ se mantiene en los PPs que, al igual que las secciones eficaces integrales, están integradas en el ángulo de *scattering*. Los resultados, que se muestran en la figura 13.12, hablan de un acuerdo perfecto o casi perfecto para todos los momentos con $k=2$ mientras que el $p_{1-}^{\{1\}}$ sólo es idéntico para valores muy pequeños de Δj , separándose después hasta $\Delta j=12$, tras el cual vuelven a converger.

Estos resultados indican la especial naturaleza del $p_{1-}^{\{1\}}$, cuyo comportamiento es el propósito de este trabajo. No solo muestra unas variaciones mayores con el estado final y la paridad de este, sino que también “desobedece” las simetrías esperadas en la sección eficaz integral para un caso Hund “a”. Por todo ello, se decidió analizar separadamente las PDDCS

⁴Y según la cual la reactividad debida a un tránsito $j_1\epsilon_1 \rightarrow j_2\epsilon_2$ era igual a la reactividad para la transición $j_1\epsilon_2 \rightarrow j_2\epsilon_1$

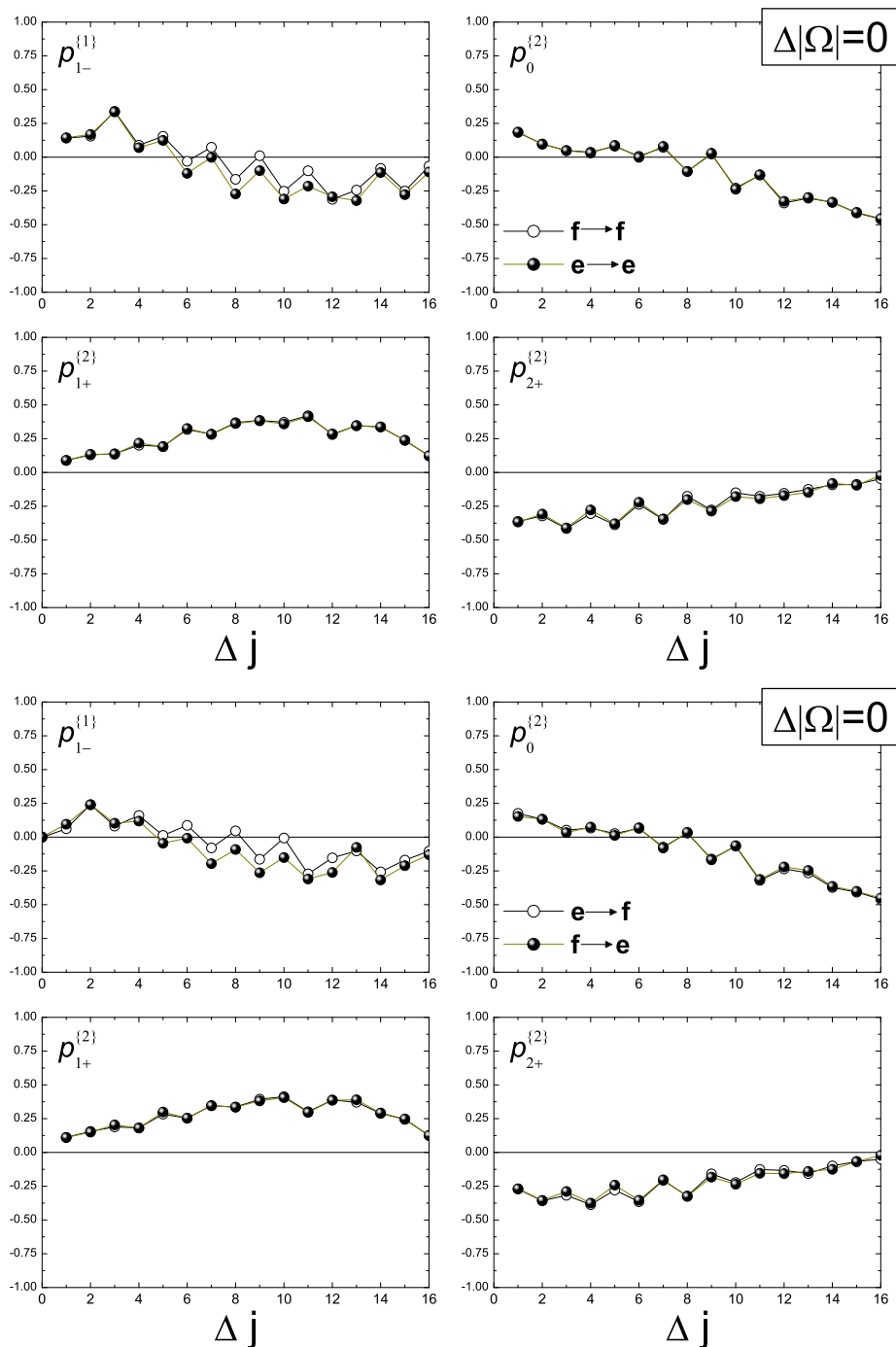


Figura 13.12.: Como la figura 13.10 pero para transiciones con $\Delta\Omega=0$ $e \rightarrow e$ y $f \rightarrow f$ (paneles superiores) y $f \rightarrow e$ y $e \rightarrow f$ (paneles inferiores).

con $k=1$ y $k=2$.

13.4.2. PDDCS $k-k'-j'$ con $k=2$ ($P_q^{\{2\}}$)

Los resultados experimentales muestran una gran dependencia de los cocientes $Q_{j'}(\theta)$ con el ángulo de *scattering*. Para los momentos con $k=2$, la variación con θ es independiente de Δj y de la paridad del estado final, tal y como se verá en este apartado.

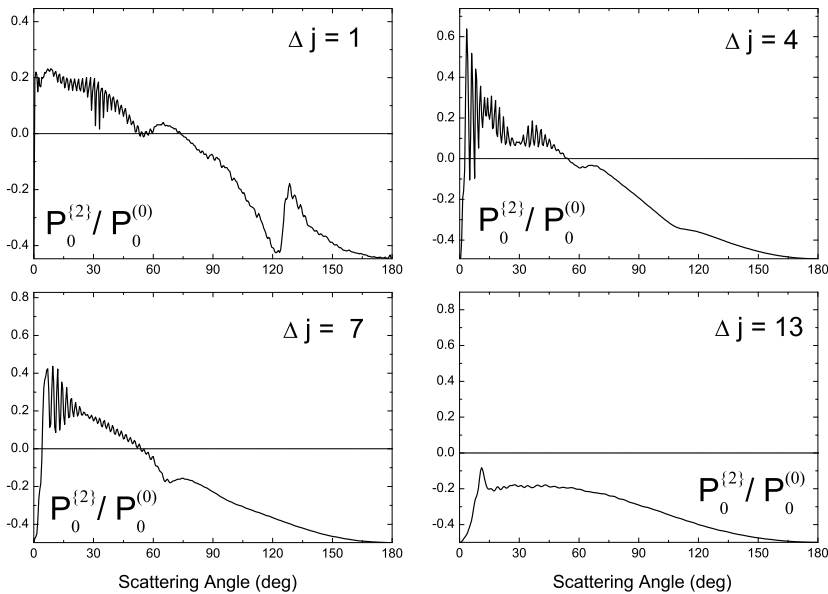


Figura 13.13.: $P_0^{\{2\}}(\theta)$ renormalizado para transiciones con $\Delta\Omega=0 \mathbf{f} \rightarrow \mathbf{f}$ con $\Delta j=1, 4, 7$ y 13 . Los valores máximos y mínimos en el eje de ordenadas se corresponden con el valor máximo y mínimo del $P_0^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ para cada j' .

Para un estado de productos cualquiera, el $P_0^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ parte (impuesto por simetría para $j=1/2$) de su valor mínimo (que depende de

j' [141]) y crece rápidamente, llegando a su valor máximo en la zona *forward*. Tras este máximo decrece lentamente, alcanzando su valor mínimo para 180° (también impuesto por la simetría del problema). La variación con j' (que se observa en los PPs) viene motivada por la naturaleza de ese alineamiento máximo (disminuye con j') y con el aumento relativo de la DCS en *sideways* y *backward*. Al ser este comportamiento tan genérico, por abreviar, en la figura 13.13 solo se muestran tránsitos en los que, partiendo de un estado ($j=1/2$, \mathbf{f}) se conserva ϵ .

El valor del $P_0^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ (al igual que el valor del $P_{2+}^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$) en la zona *forward* ha sido bien descrito por un modelo sencillo que considera sólo fenómenos de difracción (modelo de Fraunhofer). Es interesante como este modelo, pese a fallar en el cálculo de las DCS, es capaz de dar cuenta de las PDDCS renormalizadas tanto para transiciones que conservan ϵ como para aquellas que no lo hacen[275, 276].

El $P_{1+}^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ sigue también un comportamiento genérico independientemente del estado final. El $P_{1+}^{\{2\}}(\theta)$ tiene un valor de 0 tanto para 0° como para 180° (obligado por la simetría del problema) manteniéndose siempre (o casi siempre) por encima de 0, es decir, mostrando un alineamiento a lo largo del plano de *scattering*. Sólo para los mayores Δj se producen cambios en el comportamiento del $P_{1+}^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$, que alcanza antes su valor máximo (figura 13.14).

Por último, el $P_{2+}^{\{2\}}(\theta)$ renormalizado es, en promedio, negativo y, partiendo de 0, alcanza en la zona *forward* su valor mínimo, tras lo cual remonta lentamente de forma que en la zona *backward* (150 - 180°) toma valores muy próximos a 0. Al aumentar j' , el $P_{2+}^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ se vuelve menos negativo (figura 13.14) en la zona *forward*.

De estos resultados se puede concluir que los $P_q^{\{2\}}/P_0^{\{0\}}(\theta)$ tienen un comportamiento sistemático que en nada podría hacer pensar en el gran

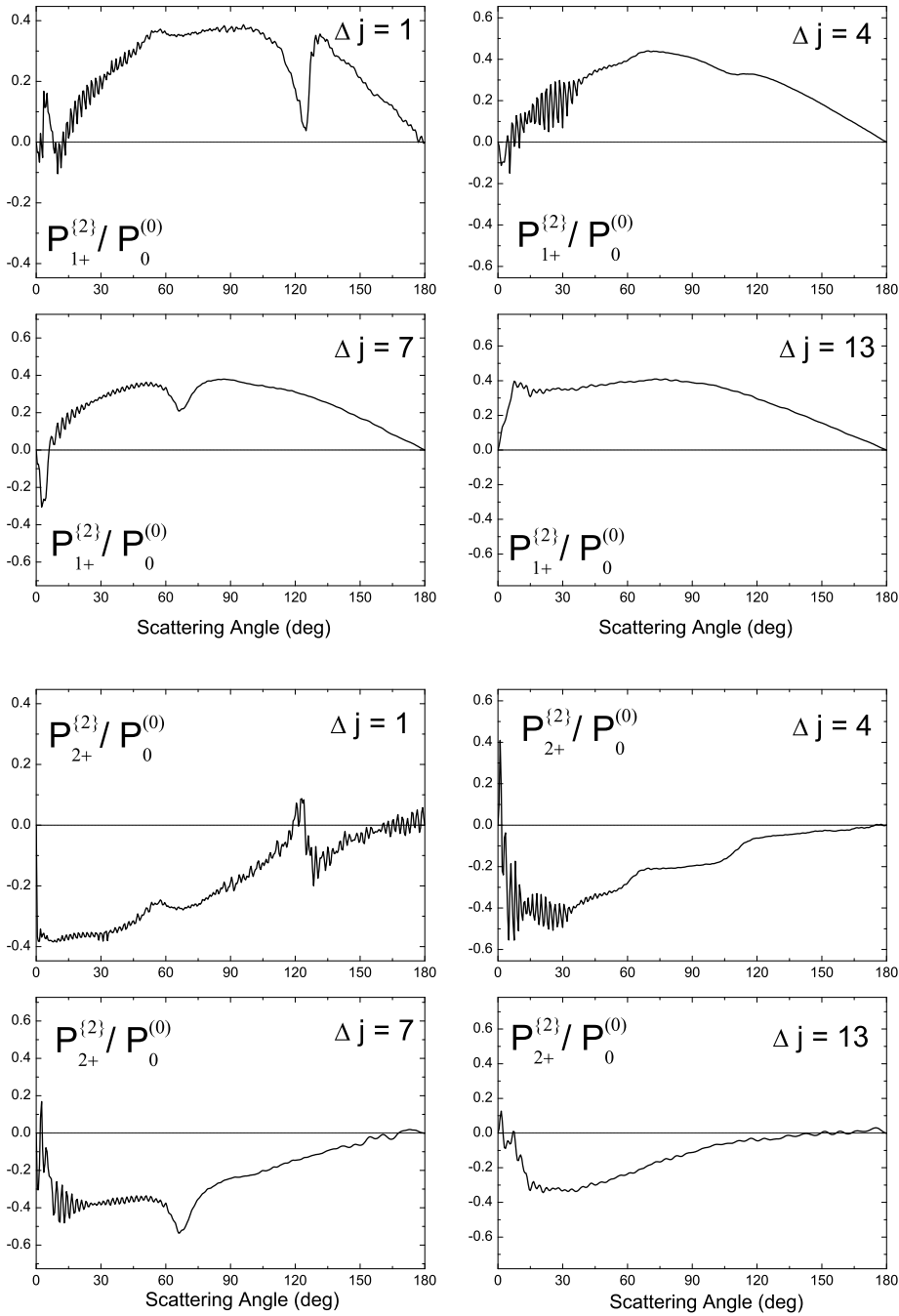


Figura 13.14.: Como la figura 13.13 pero para el $P_{1+}^{(2)}(\theta)$ y el $P_{2+}^{(2)}(\theta)$.

cambio que exhiben los cocientes $Q_{j'}(\theta)$ con θ y el estado final. Esto no se debe a errores en la predicción teórica (los resultados teóricos están en buen acuerdo con los experimentales) sino al altamente variable $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizado que indica la orientación paralela o antiparalela respecto al eje y . Su análisis se realizará a continuación.

13.4.3. PDDCS k-k'-j' con $k=1$ ($P_{1-}^{\{1\}}$)

El comportamiento del $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ con el ángulo de *scattering* y el estado final se muestra en la figura 13.15. Tal y como se observaba en los resultados experimentales, para Δj pequeños la variación con j' y θ es enorme y no se puede hablar de ninguna tendencia clara. Además, en este caso si que existe una enorme dependencia con el estado del doblete Λ considerado y con $\Delta|\Omega|$ (resultados no mostrados). La novedad viene del hecho de que este comportamiento se mantiene para Δj elevados, al contrario de lo que parecería a la vista de los resultados experimentales (con los que el acuerdo es muy bueno). Así, es falso que se pueda hablar de distintos comportamientos según Δj sea mayor o menor.

Es sabido que los momentos con $k=1$ y $k=2$ no describen toda la estereodinámica del problema. Si se quisiera obtener una imagen global de la estereodinámica, debieran de utilizarse los retratos estereodinámicos. Sin embargo, para este caso su uso se desaconseja debido a la gran variación del $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ con el ángulo de *scattering* y con el estado final. Además, las diferencias entre unos retratos “reducidos” (en los que solo se incluye hasta $k=2$) y los retratos “reales” son mínimas como se muestra en la figura 13.16.

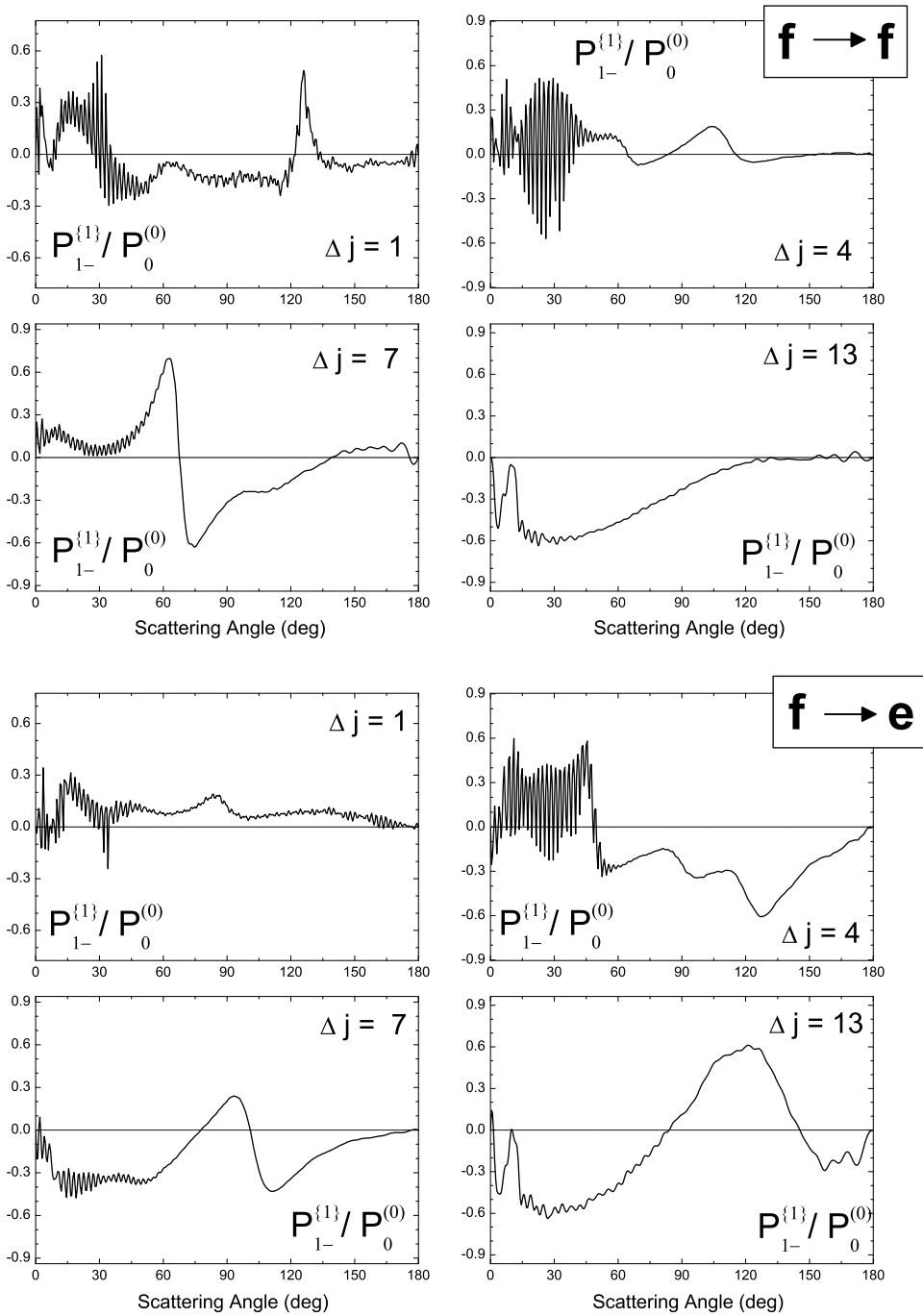


Figura 13.15.: Como la figura 13.13 pero para el momento de polarización $S_{1-}^{(1)}(\theta)$ y mostrándose también (en los paneles inferiores) transiciones $f \rightarrow e$.

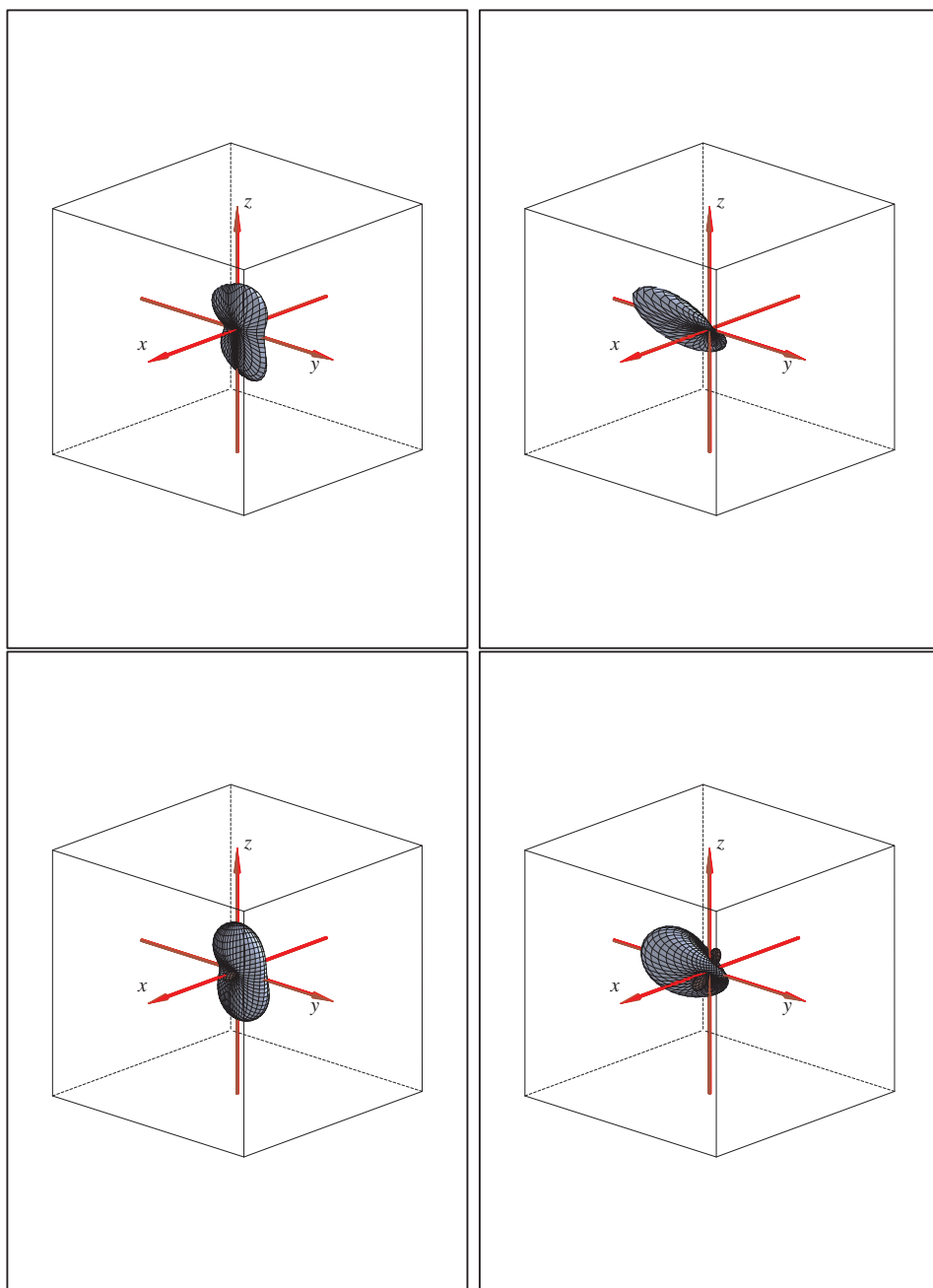


Figura 13.16.: *Portraits* estereodinámicos para la polarización de productos usando sólo momentos con $k \leq 2$ (paneles superiores) y usando todos los momentos posibles, es decir, $k \leq 2j'$ (paneles inferiores). El tránsito elegido para esta comparación fue $(j=1/2, \mathbf{f}) \rightarrow (j=7.5, \mathbf{f})$ para $\theta = 10^\circ$ y 80° (columna izquierda y derecha respectivamente).

13.5. Correlaciones $k-j-k'$

Aunque no existen resultados experimentales referentes a la estereodinámica de los reactivos en estas colisiones, éstas fueron también analizadas para así obtener una visión completa del sistema. La polarización de reactivos ha sido más comunmente estudiada para otros sistemas[139, 140] debido a que la información que produce es más fácilmente interpretable (configuración que favorece la transición). Al analizar las correlaciones $k - k' - j$ para las colisiones $\text{Ar} + \text{NO}(^2\Pi, j=\frac{1}{2})$ deben tenerse en cuenta dos factores:

- Al ser $j=1/2$, solo serán distintos de cero los momentos $S_0^{\{0\}}(\theta)$ (distribución angular) y el $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$. Los reactivos no pueden, de ninguna forma, alinearse.
- Debido al estado electrónico considerado, $^2\Pi$, la forma de interpretar estos resultados es diferente a cómo se hacía para capa cerrada.

Para polarización de reactivos de especies capa cerrada, el razonamiento a partir del que se interpretan los resultados es el siguiente: a partir de los momentos de polarización (generalmente de su retrato estereodinámico) se puede obtener la distribución del eje internuclear (perpendicular al momento angular rotacional) que favorece/dificulta la reactividad. De la orientación que presenta el “retrato” se obtiene información referente al sentido de rotación. En cambio, para un $^2\Pi$ y j pequeños, gran parte del momento angular total del diátomo proviene de los momentos angulares electrónicos y, por tanto, no puede relacionarse de manera tan automática con el eje internuclear.

Por razones que se harán evidentes en el próximo apartado, no se muestran aquí resultados a la polarización en reactivos. Sólo se dirá que de-

penden fuertemente con el ángulo de *scattering* y el estado final y que su comportamiento no obedece a ninguna regla sencilla (al igual que ocurre para el $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$). Sin embargo, sí que recuerdan estos resultados a los obtenidos para polarización de productos, procediéndose entonces a su comparación.

13.6. Comparación del $S_{1-}^{\{1\}}$ con el $P_{1-}^{\{1\}}$

En el panel **1** de la figura 13.17 se muestran el $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ y el $P_{1-}^{\{1\}}$ renormalizados para el transito $j=1/2$, $\mathbf{f} \rightarrow j=7.5$, \mathbf{f} . Aparentemente, aunque se parecen entre si, no existe una relación clara entre ellos. La primera transformación que favorece la comparación, pasa por dividir cada uno por su valor máximo (que dependerá de j' para productos y de j para reactivos[141]). Así los nuevos límites serán -1 y 1 para ambos parámetros. Esto es equivalente a multiplicar los PDDCS de reactivos y productos por el siguiente factor de escala:

$$\frac{1}{\langle j''j'', 10|j''j'' \rangle} = \sqrt{\frac{j'' + 1}{j''}} \quad (13.21)$$

donde j'' denota j para polarización de reactivos y j' para polarización de productos. Para $j=1/2$ equivale a multiplicar los PDDCS por $\sqrt{3}$.

Los resultados ya escalados se muestran en el panel **2** de la figura 13.17 y permiten ver cómo las polarización de reactivos y productos son opuestas. El cambio de signo de una de ellas (panel **3**) permite ver su grado de similitud.

A la vista de estos resultados, uno podría pensar que se trata de alguna simetría oculta. Sin embargo, las pequeñas diferencias que aparecen entre los PDDCS modificados del panel **3** son muy dependientes del ángulo de

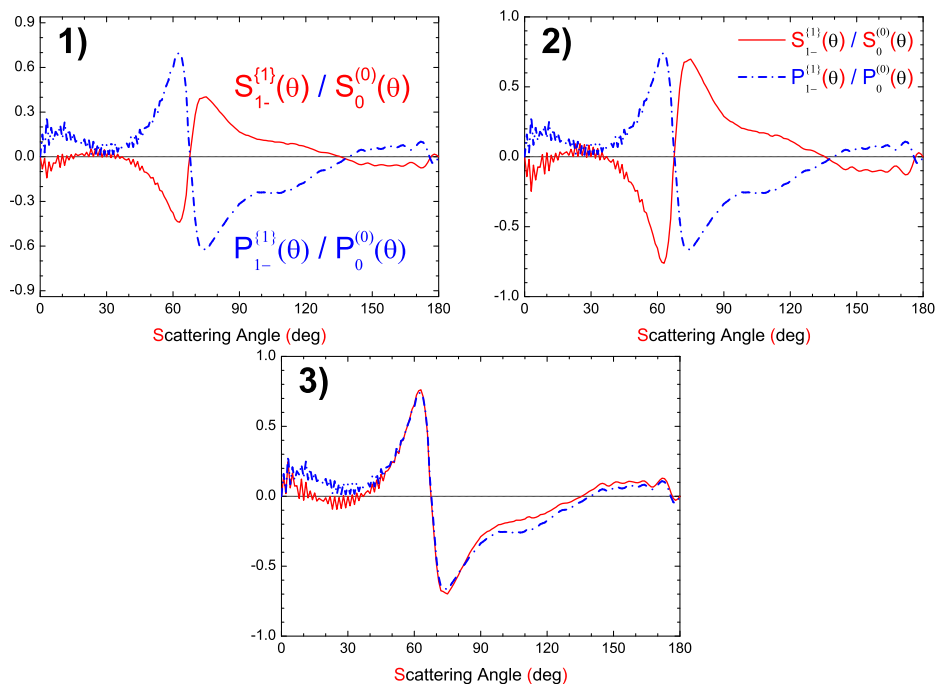


Figura 13.17.: Relación entre el $S_{1-}^{\{1\}}$ (línea continua roja) y $P_{1-}^{\{1\}}$ (línea a trazos azul), ambos renormalizados, para la transición $j=1/2$, $f \rightarrow j=7.5$, f . Más información en el texto.

scattering y no son iguales para los distintos estados analizados. Esta casi perfecta concordancia entre ambos conjuntos de PDDCS (tras sus modificaciones pertinentes) se mantiene para todas las transiciones con $\Delta|\Omega|=0$ (figura 13.18) y, en menor medida para tránsitos con $\Delta|\Omega|=1$ (que debido a su menor probabilidad no se muestran).

Los resultados obtenidos hablan de una fuerte y directa correlación entre la orientación de reactivos y productos. Para ahondar más en el significado de esta relación, se analizó la polarización de estas colisiones haciendo uso de la teoría de los mecanismos canónicos[149].

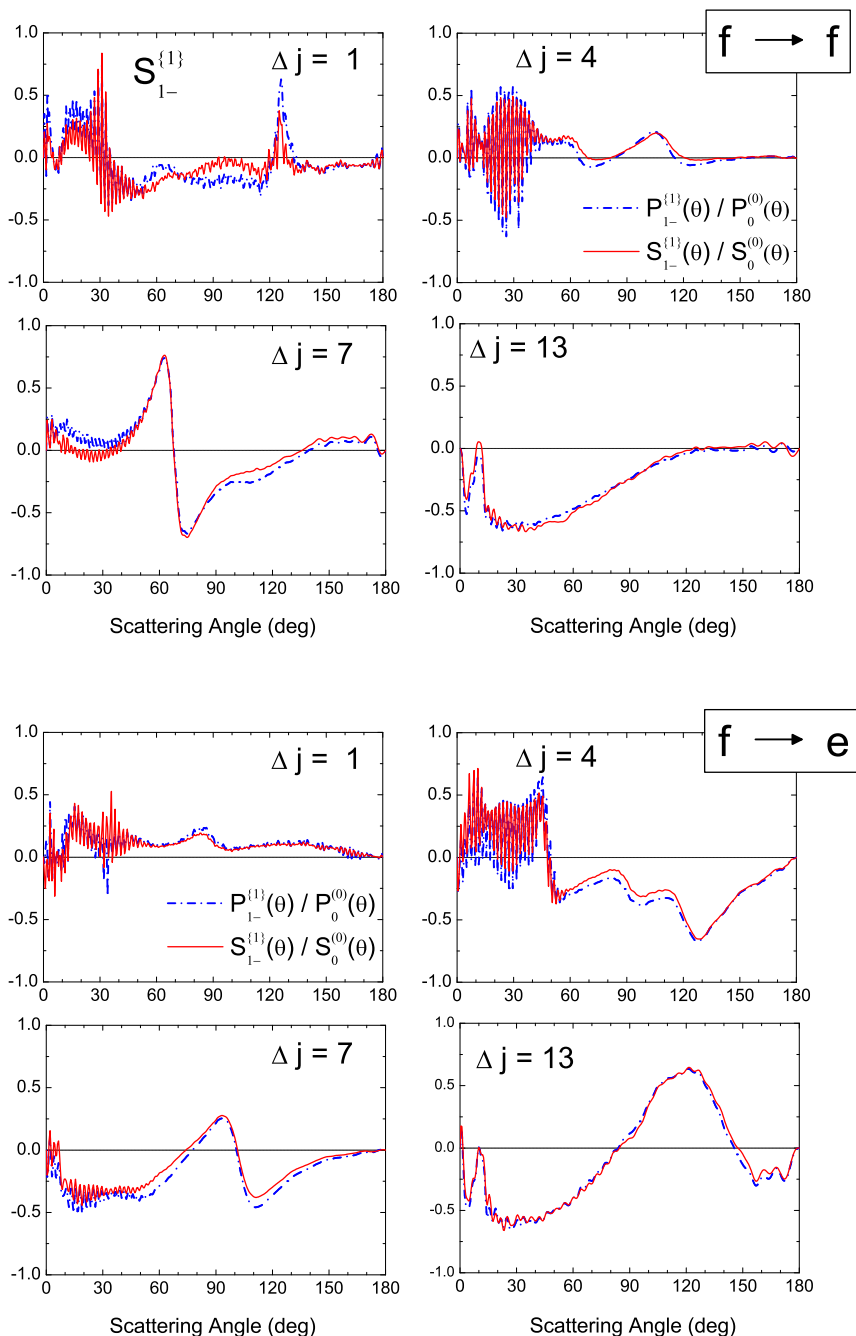


Figura 13.18.: Como el panel 3) de la figura 13.17 pero para varias transiciones partiendo de un estado $j=1/2, f$ para transiciones con $\Delta|\Omega|=0$

13.7. Mecanismos Canónicos

Para colisiones con $j=1/2$, el uso de la metodología de los mecanismos canónicos es especialmente adecuada, al existir solo $2 \min(j, j') + 1 = 2$ mecanismos diferentes, uno de cada paridad (se llamará a partir de ahora *par* al mecanismo con paridad par y viceversa). Este apartado se dividirá en dos partes, un primero encargado de mostrar los resultados de la polarización de los mecanismos canónicos de reactivos y un segundo que hará lo propio para la polarización de productos.

13.7.1. $S_q^{\{k\}}$ canónicas

Una vez se ha escrito la matriz \mathbf{R} en una base adaptada a la simetría de los estados de reactivos (ecuación 13.22), mecanismos de diferente simetría no pueden acoplarse haciendo de \mathbf{R} una matriz diagonal por bloques. Así, para $j=1/2$, el problema consistirá en diagonalizar dos matrices 1x1. Su valor propio será la DCS canónica y su vector propio será 1 (independientemente de la energía, j' y del ángulo de *scattering*).

Estos vectores propios proporcionan información acerca de los estados $|j\varpi\rangle$ que constituyen cada mecanismo y, para este caso, sus coeficientes se pueden obtener directamente usando la ecuación 13.22.

$$\begin{aligned} |j\varpi\rangle_e &= \frac{1}{\sqrt{2 + \delta_{\varpi 0}}} [(-1)^\varpi |j\varpi\rangle + |j - \varpi\rangle] & 0 \leq \varpi \leq j \\ |j\varpi\rangle_o &= \frac{1}{i\sqrt{2}} [(-1)^\varpi |j\varpi\rangle - |j - \varpi\rangle] & 0 < \varpi \leq j \end{aligned} \quad (13.22)$$

Así se obtiene directamente que, para el mecanismo impar, $S_{1-}^{\{1\}}$ renormalizado toma su valor mínimo y el máximo para el mecanismo par, independientemente de θ .

Los valores propios (para cada ángulo de *scattering*) de la diagonalización de **R** generarán las DCS canónicas, obteniéndose la DCS “estándar”(no polarizada) a partir de ellas de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma_e}{d\omega} + \frac{d\sigma_o}{d\omega} \right) \quad (13.23)$$

donde $d\sigma_e/d\omega$ y $d\sigma_o/d\omega$ son las DCS para los mecanismos par e impar respectivamente. Así, se podría hablar de un peso de cada uno de los mecanismos en la reacción, definidos como

$$w_{even} = \frac{d\sigma_e/d\omega}{d\sigma_e/d\omega + d\sigma_o/d\omega} \quad (13.24)$$

para el mecanismo par y

$$w_{odd} = \frac{d\sigma_o/d\omega}{d\sigma_e/d\omega + d\sigma_o/d\omega} = 1 - w_{even} \quad (13.25)$$

para el mecanismo impar. Estos pesos permitirán obtener un parámetro de polarización cualquiera a partir de sus correspondientes PDDCS canónicos. Así, para $j=1/2$, el $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizado para polarización de reactivos (único PDDCS distinto de cero) se calcula de la siguiente manera :

$$\frac{S_{1-}^{\{1\}}(\theta)}{S_0^{\{0\}}(\theta)} = \frac{S_{1-}^{\{1\}}(\theta)_{even}}{S_0^{\{0\}}(\theta)_{even}} w_{even} + \frac{S_{1-}^{\{1\}}(\theta)_{odd}}{S_0^{\{0\}}(\theta)_{odd}} w_{odd} = \frac{1}{\sqrt{3}} (w_{even} - w_{odd}) \quad (13.26)$$

Esto es, el $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizado para $j=1/2$ solo depende del peso relativo de los dos mecanismos canónicos o, lo que es lo mismo, proporciona evidencia del peso de cada mecanismo canónico.

Para este caso, además, debido a la fuerte correlación entre el $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ y el $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizados, puede decirse que el peso relativo de ambos mecanismos condiciona también la orientación de los productos. Para buscar una explicación para esta correlación es necesario analizar los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ canónicos.

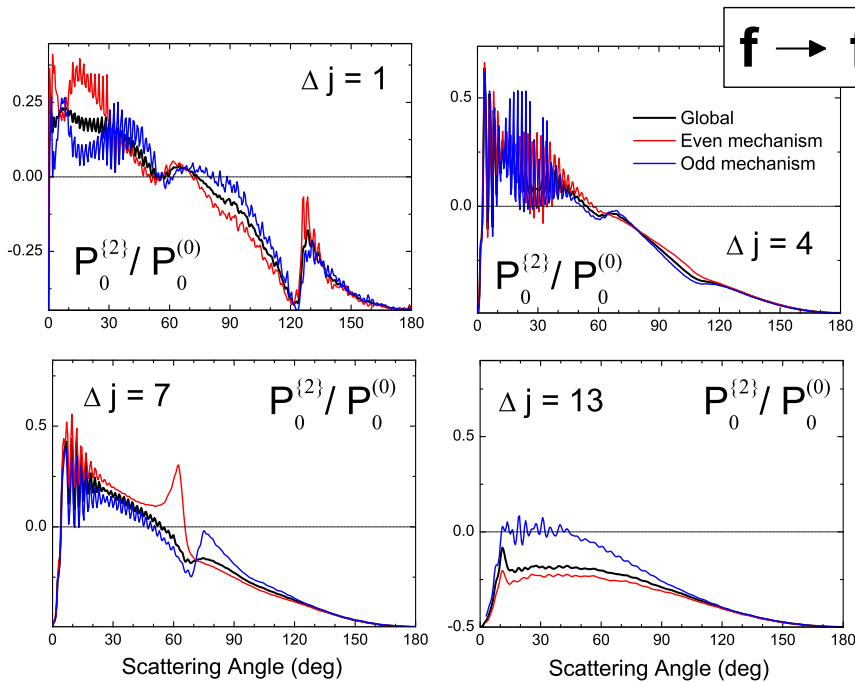


Figura 13.19.: $P_0^{\{2\}}(\theta)$ renormalizados canónicos y globales para polarización de productos en transiciones que parten del estado $j=1/2$, f para tránsitos que conservan el acoplamiento spin-órbita y ϵ .

13.7.2. $P_q^{\{k\}}$ canónicas

Siguiendo el esquema utilizado anteriormente se van a mostrar en primer lugar los resultados obtenidos para momentos con $k=2$ (alineamiento) para posteriormente mostrar los resultados obtenidos para $k=1$, más interesantes.

Los momentos con $k=2$ son, en líneas generales, independientes del mecanismo de reacción considerado y tanto las $P_q^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ del mecanismo *par* como las del *impar* siguen los patrones observados en las

$P_q^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ “promediadas”(globales). Por ello, y para no resultar reiterativo, sólo se muestran (figura 13.19) resultados para los $P_0^{\{2\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ canónicos para transiciones $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{f}$ con $\Delta|\Omega|=0$.

Totalmente diferente es la situación para el $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ canónico. En lugar de mostrar ambos mecanismos canónicos un comportamiento similar, muestran orientaciones claramente diferenciadas. Así, el mecanismo *par* produce $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ negativos y el *impar* positivos, aunque su variación con θ es similar (figura 13.20). Prácticamente, la única excepción a esta norma tiene lugar cuando el $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizado se acerca a sus límites (véase por ejemplo lo que ocurre para $\Delta j=7 \mathbf{f} \rightarrow \mathbf{f}$ en la zona sideways).

Además de la diferencia de comportamiento con los PDDCS canónicos con $k=2$, es importante destacar que los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ de productos no son independientes de θ como ocurría con la orientación de los reactivos. Ahora bien, los $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ y los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizados son opuestos, una vez ambos se han escalado (de acuerdo a la ecuación 13.21) y a uno se le ha cambiado el signo, es decir que:

$$-\frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{3}(w_{even} - w_{odd}) = \sqrt{\frac{j'+1}{j'}} \left(w_{even} \frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_e}{P_0^{\{0\}}(\theta)_e} + w_{odd} \frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_o}{P_0^{\{0\}}(\theta)_o} \right) \quad (13.27)$$

donde el término de la izquierda indica la polarización de reactivos (ecuación (13.26)), w_{even} y w_{odd} los pesos del mecanismo canónico par e impar y $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_{e/o}$ el parámetro de polarización de productos para el mecanismo par e impar. En el límite de j' elevados, $\sqrt{\frac{j'+1}{j'}} \approx 1$ luego la ecuación 13.27 se simplifica a:

$$1 - 2w_{even} = w_{even} \left(\frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_e}{P_0^{\{0\}}(\theta)_e} - \frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_o}{P_0^{\{0\}}(\theta)_o} \right) + \frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_o}{P_0^{\{0\}}(\theta)_o} \quad (13.28)$$

donde se ha utilizado que para dos únicos mecanismos, la suma de los pesos de ambos da 1. Si en esta ecuación se impone que (como parece

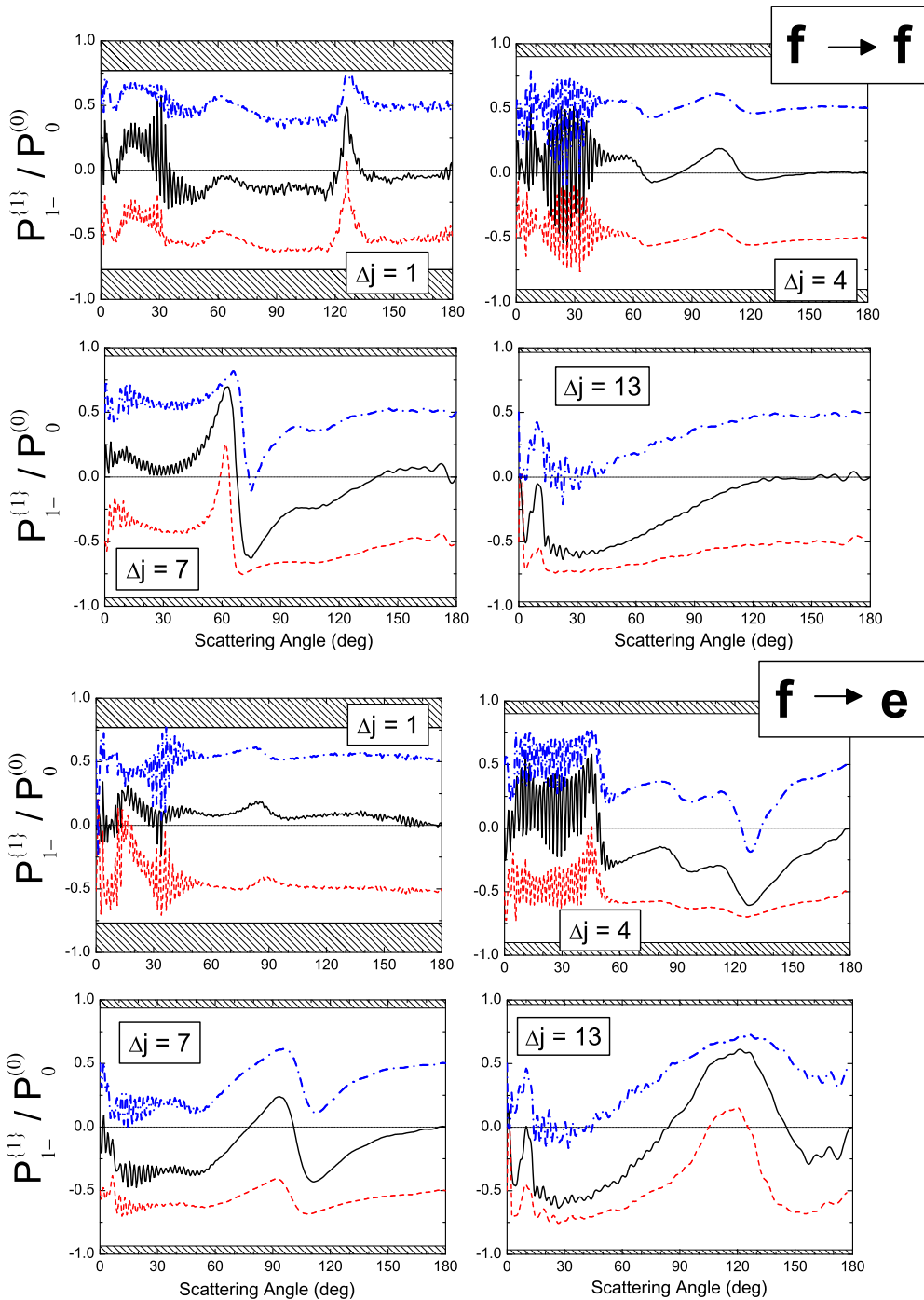


Figura 13.20.: $P_{1-}^{(1)}(\theta)/P_0^{(0)}(\theta)$ canónicos y globales para polarización de productos para transitos que conservan el acoplamiento spin-órbita. Mecanismo par: línea roja a trazos (línea inferior); Mecanismo impar: línea azul de trazos y puntos (línea superior); Resultados globales: línea continua negra (línea central).

observarse) la diferencia entre los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_{e/o}$ canónicos renormalizados es prácticamente constante e igual a -1, se llega a los siguientes valores para $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_{e/o}/P_0^{\{0\}}(\theta)_{e/o}$:

$$\frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_o}{P_0^{\{0\}}(\theta)_o} = w_{odd} \quad (13.29)$$

$$\frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)_e}{P_0^{\{0\}}(\theta)_e} = -w_{even} \quad (13.30)$$

Es decir, que la correspondencia entre los $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ y $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizados encontrada para $j=1/2$ se satisfará siempre que, o bien los parámetros de polarización canónicos sean iguales para polarización de reactivos y productos (que no es el caso), o bien que den polarizaciones muy diferentes y relacionadas con el peso de cada mecanismo.

De estos resultados pueden sacarse interesantes conclusiones, pero antes, se debe comparar con otros sistemas semejantes para ver si estas son o no generales. Para este fin, se analizó (a la misma energía) lo que ocurría para los sistemas He + (²Π)NO($j = \frac{1}{2}$) y Xe + (²Π)NO($j = \frac{1}{2}$).

13.8. Otros sistemas Rg + NO (²Π)

En este apartado se van a analizar los $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ y los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizados, a fin de comprobar si el comportamiento observado para el sistema Ar + NO(²Π) es genérico para este tipo de sistemas. En el caso de que, para otros sistemas, la relación fuera la misma, quedaría probado que este es un fenómeno casi universal para las colisiones de un ²Π con un átomo capa cerrada. En caso contrario, se analizarían los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ canónicos renormalizados de productos para ver si la anomalía proviene de un peso descompensado entre ambos mecanismos o si existe alguna razón dinámica subyacente.

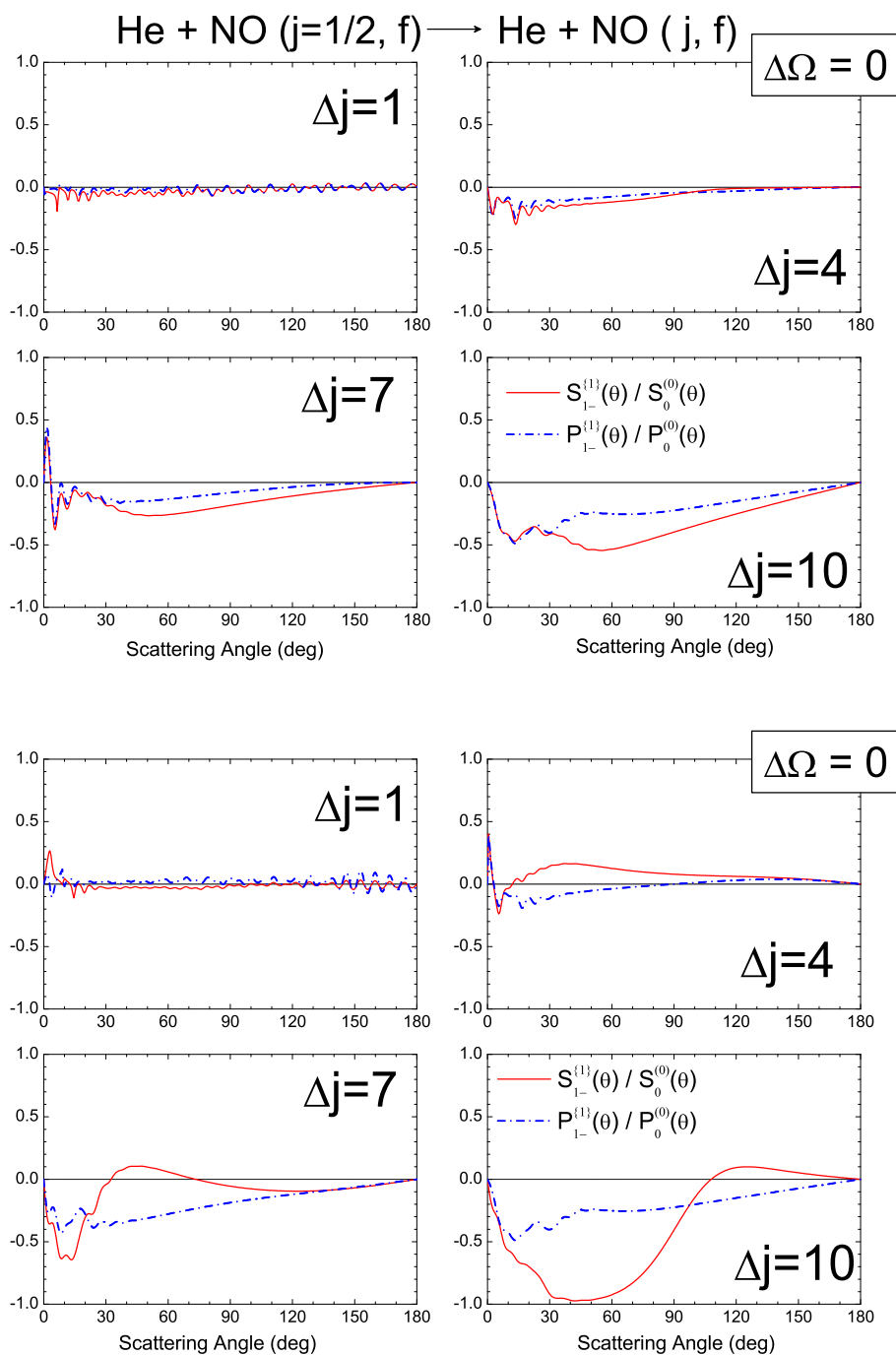


Figura 13.22.: Como el panel 3) de la figura 13.17 pero para el sistema $\text{He} + \text{NO}(^2\Pi)$ con $\Delta|\Omega|=0$

Para el sistema $\text{Xe} + ({}^2\Pi)\text{NO}(j = \frac{1}{2})$ los resultados, que se muestran en la figura 13.21, hablan de una situación totalmente similar a la encontrada para las colisiones con Ar. En cambio, para el sistema $\text{He} + ({}^2\Pi)\text{NO}(j = \frac{1}{2})$ la situación es diferente (figura 13.22). En primer lugar, porque para Δj pequeños no se aprecia ninguna orientación preferente, ni en reactivos ni en productos, lo que habla de un peso similar entre ambos mecanismos. Además, independientemente de Δj , no se encuentran las fuertes oscilaciones con el ángulo de *scattering* que gobernaban los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ para los sistemas anteriormente estudiados. Por último, la semejanza entre la polarización de reactivos y productos desaparece para Δj altos, especialmente para transiciones que no conservan ϵ . Para analizar el por qué de estas diferencias se analizaron los $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ canónicos de productos. Estos resultados (figura 13.23) muestran como cada mecanismo canónico presenta una orientación totalmente diferenciada, pero que mientras que para el mecanismo *par* la orientación apenas varía con el ángulo de *scattering* (y se mantiene en el valor mínimo para $j=1/2$), el mecanismo *impar* está sujeto a mayores diferencias, lo que hace que la diferencia entre ambos mecanismos no sea constante.

Esto ya ocurría para las colisiones con Ar cuando el $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ se acercaba a su valor mínimo, pero para este sistema se manifiesta de manera mucho más significativa debido a que las variaciones en el mecanismo *impar*, de ser seguidas por el mecanismo *par*, implicarían que para este se alcanzarían valores por debajo de su valor mínimo. Además, parece que éste está constreñido por los mismos límites que tendría para $j=1/2$.

13.9. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado ampliamente el efecto de la orientación del NO en su estado ${}^2\Pi$ tras colisionar con gases nobles (en especial con

Ar). El propósito de este estudio era ayudar a la interpretar los resultados de Lorenz *et al.*[251].

Los resultados experimentales de Lorenz *et al.* mostraban dos situaciones claramente diferenciadas en función del estado final de los productos, basándose en que las variaciones con el ángulo de *scattering* no aparecían para el estado con mayor Δj . Los resultados teóricos (en muy buen acuerdo con los experimentales) aquí expuestos hablan de que, incluso para Δj elevados, existen oscilaciones importantes en la preeminencia por uno u otro mecanismo. Estas oscilaciones, de hecho, son diferentes entre estados con mismo j' y distinta paridad.

Además, de nuestros cálculos se deduce que existe cierta concordancia (una vez realizadas una serie de transformaciones sencillas) entre la orientación obtenida de la polarización de reactivos y de productos, lo que nos incitó a estudiar la estereodinámica de esta colisión haciendo uso de la metodología de los mecanismos canónicos.

Para un estado $j=1/2$, los $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizados para ambos mecanismos son opuestos y alcanzan el valor máximo (mínimo) permitido (independientemente del ángulo de *scattering*). Este resultado es obligado por la simetría del problema y recuerda a los dos estados de m_s (número cuántico de spin): $+\frac{1}{2}$ (*spin up*) y $+\frac{1}{2}$ (*spin down*). Así, y como la orientación global (*net*) no es sino el promedio de las orientaciones canónicas pesadas por sus respectivas DCS canónicas, se concluye que la orientación de los reactivos proviene de las oscilaciones entre los pesos de ambos mecanismos.

Ahora bien, ¿qué ocurre con la polarización de los productos?. Los momentos con k par siguen un patrón común. Esto es así porque sus PDDCS canónicas varían de la misma manera. Sin embargo, para el $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$, las orientaciones son claramente dependientes del mecanismo canónico consi-

derado. Hay que tener en cuenta que estos resultados no vienen impuestos por la simetría del problema y que éstos son los que se esperarían si se aceptara como válida una situación en la que la polarización de los momentos angulares electrónicos (orbitales y de spin) variaran de manera diferente e independiente al momento angular orbital rotacional.

Es importante destacar que, si se ignoraran los momentos angulares electrónicos, j sería 0 y, por tanto, solo aparecería un mecanismo canónico. En esta situación, la contribución del momento angular rotacional daría una polarización dada y la introducción del momento angular de spin (independientemente) simplemente desdoblaría los PDDCS de la siguiente forma:

- El momento angular electrónico es $1/2$, luego no afectaría a los momentos de productos con $k \geq 2$, por lo que simplemente se desdoblaría el único mecanismo canónico, sin introducir variaciones. Los PDDCS canónicos serían, por tanto, esencialmente iguales.
- Para los momentos con $k=1$, la contribución electrónica daría lugar a unos $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ canónicos independientes de θ ($j'=1/2$). Para uno, la polarización sería máxima y para el otro mínima. La adicción del $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizado debido al momento angular rotacional introduciría la dependencia con θ , que sería igual para ambos mecanismos, de forma que las diferencias entre los dos $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ renormalizados canónicos no variaría.

Estos cambios son precisamente los que se observan para todas las colisiones de NO(²Π) con Ar y Xe, independientemente de la transición estudiada, pudiéndose aceptar así la hipótesis planteada. Para colisiones con He la situación cambia ligeramente, lo que sería entendible si se supone que la suma entre ambas contribuciones introduce ciertas limitaciones en los

valores mínimos y máximos. Esto explicaría como las variaciones del mecanismo *impar* (que para determinados valores de θ lleva incluso a valores negativos del $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$) no pueden ser seguidas por el mecanismo *par*.

Por último, es importante destacar que la simetría al invertir la paridad de ϵ y ϵ' no se cumple de manera plenamente satisfactoria para el $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$.

Ahora bien ¿qué diferencias se esperarían si se supusiera que el NO es una especie capa cerrada?. En este caso las PDDCS de productos (con $j=0$ no existiría polarización de reactivos) no serían muy diferentes a las mostradas aquí. La razón es que las diferencias que introducen los momentos angulares electrónicos tienden a cancelarse, excepto cuando el peso de un mecanismo fuera muy superior al del otro.

CAPÍTULO 14

Conclusiones

“Podemos perdonar fácilmente a un niño que teme la oscuridad,
la verdadera tragedia es cuando los hombres temen la luz”.

(Platón)

Esta tesis doctoral de título “*Dinámica y Estereodinámica de reacciones sin barrera: Efectos estadísticos y dinámicos*” ha versado sobre el estudio de la dinámica del sistema H_3^+ , prototípico para las reacciones sin barrera, así como de otros sistemas sin barrera y con una cinemática tipo $\text{H} + \text{LH}$, como son los sistemas $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HF}$, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ y $\text{N} + \text{OH}$. La segunda parte de la tesis está enfocada a la estereodinámica de las colisiones de Ar con $\text{NO}(^2\Pi)$.

Las conclusiones de este trabajo se han ido enumerando en los distintos capítulos de esta tesis, sin embargo, las más importantes se repetirán a continuación:

14.1. Sistema H_3^+

La reacción $\text{H}^+ + \text{H}_2$ (y sus variables isotópicas) ha sido estudiado en profundidad a lo largo de esta tesis, pudiéndose concluir lo siguiente:

- Se han llevado a cabo cálculos cuasiclásicos (QCT), estadísticos (SQCT) y mecanocuánticos tanto en su formalismo independiente del tiempo (TI-QM) como en su formalismo dependiente del tiempo (TD-QM) (estos últimos en colaboración con M. Hankel).
- Ni los resultados cuasiclásicos (QCT) ni los resultados estadísticos (SQCT) pueden reproducir correctamente los resultados mecanocuánticos (QM).
 - El modelo SQCT sobreestima la reactividad en todo el intervalo de energías estudiado.
 - Los resultados QCT subestiman claramente la reactividad, especialmente para energías y momentos angulares elevados.
 - Los resultados QCT estándar no son capaces de describir la reactividad a energías próximas al umbral (debido a la ZPE en productos). Para corregir dicho defecto es necesario el uso de la clasificación gaussiana (*Gaussian Binning*). Recuérdese que la zona próxima al umbral es la más importante a la hora de obtener coeficientes de velocidad.
- Las DCS QM no son totalmente *forward-backward* simétricas y, en todo caso, la preponderancia de uno u otro pico cambia al variar ligeramente la energía. Este efecto es consecuencia de las resonancias debidas a la residencia en el pozo, no de un cambio en el mecanismo.
- Se analizaron las probabilidades de reacción acumuladas (CRP) para varios valores de J , momento angular total, resultando:

- Se ha desarrollado el formalismo que permite la obtención de las CRP SQCT.
 - Para J bajos, las CRP QM y SQCT presentan una estructura en “dobles escalones”, el mayor de los cuales corresponde a la apertura de un estado de reactivos y el menor a uno en productos. El modelo QCT es incapaz de describir el escalón menor al no cuantizar en productos. En términos de la teoría del estado de transición, esto implica dos estados de transición, uno en la asíntota de reactivos y otro en la asíntota de productos.
 - A J elevados, la barrera centrífuga actúa como una barrera genuina borrando (o suavizando) los escalones, con lo que la CRP se hace monótonamente creciente, tal y como ocurre en las reacciones con barrera suficientemente grande.
- Se han desarrollado fórmulas para, usando la aproximación de fase aleatoria, obtener las PDDCS (DCS dependientes de la polarización) SQCT. Aplicado al sistema H_3^+ permite concluir:
 - Para valores enteros de j solo las PDDCS con rango k y componente q par pueden ser distintas de cero.
 - Generalmente los PDDCS son próximos a cero como era de esperar para reacciones sin barrera.
 - Para algunas combinaciones de estados (sobre todo $j=1 \rightarrow j'=0$ y viceversa) la conservación de la paridad del triátomo implica una polarización determinada del $S_{2+}^{\{2\}}(\theta)$. En estas condiciones, el acuerdo SQCT–SQM es muy bueno y ambos se alejan del comportamiento QCT, en el que la conservación de la paridad no puede imponerse.
 - Se han comparado coeficientes de velocidad canónicos y efectivos con resultados experimentales. Los resultados QCT y QM están, en

general, en buen acuerdo con estos, mientras que el modelo SQCT sobreestima enormemente la reactividad.

- Los resultados QCT describen muy bien los espectros de energía cinética experimentales, incluso a altas energías donde las diferencias QM-QCT son mayores. Por otra parte, los resultados QM y sobretodo los SQCT concuerdan peor con el experimento.

14.2. Otros sistemas sin barrera

Se estudiaron a lo largo de la tesis otros sistemas sin barrera, concluyéndose lo siguiente:

- Para la reacción $O(^1D) + HF$ se comprobó como que una reacción siga un mecanismo “estadístico” no implica que la reacción reversa tenga que seguirlo también.
- Se ha elucidado el mecanismo de reacción para la reacción $O(^1D) + HCl$ (que presenta dos canales de productos) y determinado la influencia del doble pozo en ésta.
- Usando dos PES, construidas a partir de datos *ab initio* realistas, para el sistema $O(^1D) + HCl$ se vio como la diferente topología del pozo tiene una influencia decisiva en la dinámica. Así, mientras que los resultados SQCT no varían apenas con la PES (no integran la trayectoria dentro del pozo), los métodos dinámicos predicen reactividades claramente diferenciadas.
- Del estudio de la reacción $N + OH$ se concluyó que la distribución de tiempos de vida en el pozo depende enormemente del canal químico

que limita el J_{\max} . También se vio como un gran número de trayectorias sufrían disociación temprana a reactivos y, pese a entrar en el pozo, no formaban complejos de larga vida. Debido a este último efecto, el modelo SQCT sobreestima enormemente la reactividad QCT.

14.3. Estereodinámica Ar + NO($^2\Pi$)

En esta tesis se amplió el formalismo matemático que permite obtener correlaciones vectoriales a 3 vectores para dar cuenta de especies con capa abierta. Esta metodología se aplicó a las colisiones Ar + NO($^2\Pi$), pudiéndose concluir lo siguiente

- Se han reproducido satisfactoriamente los resultados experimentales de Lorenz *et al.*
- La preferencia por uno u otro alineamiento apenas dependía del estado final (Δj y su paridad) y, en todo caso, su comportamiento obedecía a unas reglas sencillas. Aplicando la teoría de los mecanismos canónicos se concluyó que esto era debido a que el alineamiento no variaba entre los dos mecanismos en los que se puede descomponer la colisión.
- En cuanto a la orientación, el sentido de rotación preferente varía sustancialmente con el estado final y el ángulo de *scattering*. Sin embargo, existía una fuerte correlación entre la orientación de los productos y de los reactivos. Los dos mecanismos canónicos producen orientaciones muy diferenciadas, por lo que la variación de la orientación con el ángulo de scattering o el estado final, lo que

muestra es el mayor o menor peso de uno u otro mecanismo para esas condiciones.

- Estos resultados son consecuentes con una situación en la que los momentos angulares electrónico y rotacional actúan de manera independiente y pueden considerarse separables.

CAPÍTULO 15

Agradecimientos

“Al fin y al cabo, somos lo que hacemos
para cambiar lo que somos”

(Eduardo Galeano)

Quisiera agradecer en primer lugar a mi familia (a los que están y a los que han estado) el haber estado siempre ahí, en los momentos buenos y en los no tan buenos, aunque no lo merezca... En especial a mi tía Fous (por tantas razones que no caben en una tesis), a mis abuelas, a Dani (que es genial), a mi sobrino Leo (que cuida mi ordenador y ¡por qué no decirlo! es el que más ha estado conmigo mientras escribía) y a mi mamá y a mi papá. Sobre todo a ellos, porque me dieron la vida e hicieron que cada femtosegundo de ella haya merecido la pena. Porque aunque vanidoso no soy del todo gilipollas y se perfectamente todo lo que les debo, todo lo que han hecho. Y además, me han dado el mejor de los regalos, el ejemplo de su propia vida.

Y a Ana, claro, que se sigue ganando el cielo a diario (el masoquismo es lo que tiene) y me hace sentir como si cada día estuviera en él. Sabes

que te quiero con locura, como no puede ser de otra forma. Tantos años calculando y calculando y sigo sin saber contar cuanto te quiero.

A mis amigos, a mis compañeros de piso, a Julio (aunque sea algo más), a los compañeros de tantos viajes, por suerte o por desgracia, inolvidables: Edimburgo (x2), Gijón, Italia (en general), Milán (en particular), Ondoarroa, Santander, Galicia, Saloumanca... A mis amigos de los cursos de doctorado, sin ellos no habría sido lo mismo. A mis compañeros de congresos. A los del Extremeño (por 5 buenas razones que podría enumerar). A PhDcomics. A yonkis. A la gente de Leeds. A mis allys de SCII. A kukuxumuxu por facilitarme tanto los regalos de cumpleaños Y por supuesto, a los que me van a perdonar por haberlos olvidado, ¡¡que conste que están incluidos implícitamente!! Ah! Y a los que dejaron que el cuarto de baño se quedara con ganas ;-)

Quería agradecer también a mis profesores y maestros todo su esfuerzo, en especial a mis padres porque además de lo importante, también me enseñaron matemáticas, física y química. A la gente del departamento. A mis directores, que se han portado genial conmigo profesional y personalmente. Tienen un índice h de humano muy grande, y eso se agradece. Y ahí te he incluido Jesús, porque sin ti hijo que yo no estaría aquí, quizás me habría preparado las opos... ahora no estoy seguro de si debería agradecer algo jajaja. Y a Lola, Susana, Mari Luz, Jorge, Manuel, Diego, Marta, Ricardo... Y por supuesto a Quique, sin él seguiríamos calculando con un ábaco. Y a Vicente. Y a Victor. Y a Ernesto y la gente de Santiago por tratarme tan bien cuando estuve de visita.

También quería agradecer a los átomos de hidrógeno, fluor, oxígeno, deuterio, nitrógeno, cloro y argón (y todos sus electrones) su total disponibilidad durante este trabajo. ¡¡Sois geniales chicos!!.

Por último, aunque no por ello menos importante, quería agradecer a

mi familia el haber estado ahí, en los momentos buenos y en los no tan buenos. En especial a mis abuelas y a Fous, y a Dani (y Leo) y a mi papa y a igüi. Si alguna vez tengo hijos me gustaría ser la décima parte de buen padre que lo que habéis sido vosotros. Os quiero.

Muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias, muchas gracias.



Pablo

PARTE III.

English Summary

CAPÍTULO 16

Foreground

In order to fulfil the requirements for the obtention of the European PhD, a summary of the present Thesis entitled *Dynamics and Stereodynamics of Barrierless Reactions: Statistical and Dynamical effects* has to be written in English for the review of external referees. Accordingly, this brief summary is intended to highlight the most interesting and original results of this Thesis.

This work focuses on the dynamics of the H_3^+ system, specially the $\text{H}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{D}^+ + \text{HD}$ reaction, prototype of barrierless reactions with deep potential wells. Other Heavy + Light-Heavy barrierless reactions as $\text{O}(^1D) + \text{HF}$, $\text{O}(^1D) + \text{HCl}$ and $\text{N} + \text{OH}$ have been examined during the completion of this PhD. In addition, an important part of the Thesis was devoted to the study of the stereodynamics of the $\text{Ar} + \text{NO}(^2\Pi)$ inelastic collisions taking into account the electronic angular momentum of the NO molecule.

CAPÍTULO 17

Barrierless Reactions

“Geralt was debating what mistake he had made during the fight.

In the end he decided he hadn’t made any.

The only mistake he made was before the fight.

Should have run before the fight started.”

(Andrej Sapkowski)

It is common practise in undergraduate text books to state that reactions take place on Potential Energy Surfaces (PESs) and that, in order to go from reagents to products, the system has generally to surmount an “energy hill” whose maximum is identified as the so-called transition state (see Figure 17.1 for an illustration in the case of a triatomic system). Working on these ideas, chemists usually employ concepts such as “energy barrier” (the energy of the PES in the saddle point) and “tunneling probability” (related to the height and width of the barrier) when discussing experimental and/or theoretical results pertaining a certain reaction. Such way of thinking also prompted the development of the Transition State Theory (TST), where the properties of the chemical reactions are justified

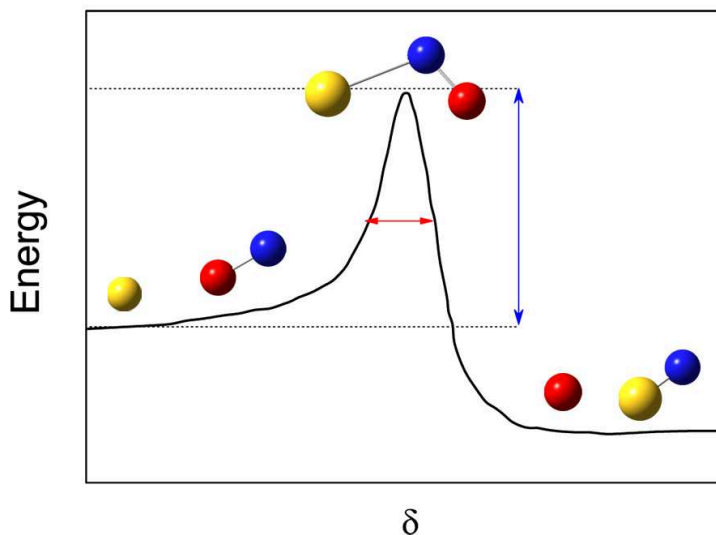


Figura 17.1.: Energy *vs.* reaction coordinate for a reaction with a barrier. It is also shown the geometry of all the singular points (reagents, products and the saddle point). The width of the barrier is also indicated.

in terms of the properties of the barrier.

However, there are many reactions whose dynamics does not stick to the general rules commonly found. In this thesis, mainly devoted to the dynamical study of reactions whose PES is characterized by the absence of barriers and by the existence of a deep well, we have considered one of the examples of such non-standard behaviour. Figure. 17.2 exemplifies the prototypical energy profile that defines this kind of processes. Departing from the norm, however, does not involve that barrierless reactions are a chemical oddity. Quite the contrary, their presence is almost ubiquitous in the Universe as the majority of the ion–molecule reactions that take place in the interstellar media and in the upper layers of the atmosphere proceed without barrier. On a more practical level, many SN_2 nucleophilic

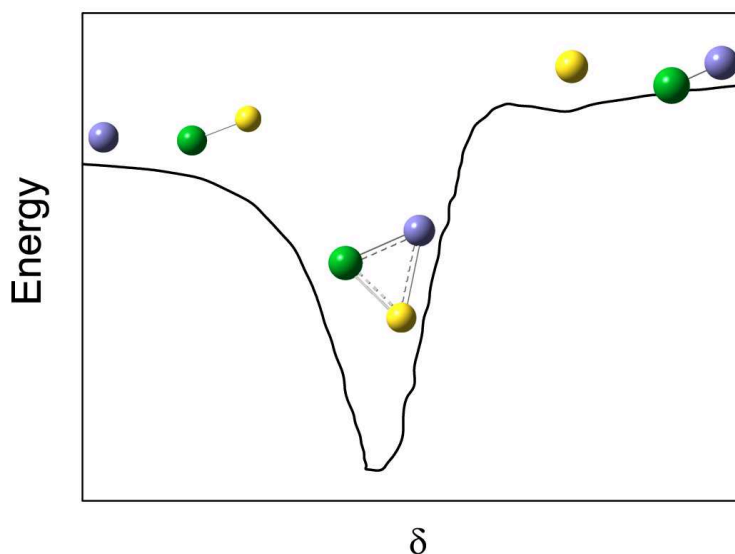


Figura 17.2.: Energy *vs.* reaction coordinate for a reaction without a barrier and a well within the PES representing an otherwise stable triatomic molecule. It is also shown the geometry of all the singular points (reagents, products and the triatomic stable molecule).

substitution reactions also fit into this group.

The potential well that characterizes the PESs for barrierless reactions (i) occurs for geometries where the three internuclear distances are relatively small and (ii) supports bound levels that correspond to stationary states of the triatomic molecule composed of the atoms involved in the collision. Notwithstanding this, in the absence of a third body (other molecule of reagent, product, solvent...) the system does not stabilize as a triatomic molecule because the internal energy of the transient triatomic molecule is larger than its dissociation limit and the system breaks apart, and evolves into forming products or products. Therefore, whilst in 'direct' reactions with a barrier, mostly of abstraction type, one bond

is broken and another formed in a concerted, simultaneous way, in these barrierless reactions, most (but not all!) of insertion type, two bonds are formed, and only after a shorter or longer lapsus of time one of them is broken. These isolated conditions are characteristic of low pressure gas phase conditions and of crossed molecular beam experiments. These reactions are, therefore, pertinent to Atmospheric Chemistry and Astrochemistry, under conditions wherein the molecular encounters are very scarce. Alternatively, at higher pressures (or condensed phases) the system can become stable by exchanging energy with other molecules. Even when the triatomic molecule breaks apart, the influence of the well on the dynamical features of this type of reactions is paramount and determines the specific theoretical approach to their study. Collision times, vaguely defined as the time which the three atoms spend close together without possible assignment to any of the three collision channel, are dramatically increased. Whereas for a direct encounter typical interaction times are of the order of tens of femtoseconds, its values soar into the hundreds of femtoseconds and even to several picoseconds when barrierless collisions are considered. These lengthy interaction periods cause the initial state of the reactants to decouple from the reaction outcome and lead to processes that are statistically governed.

With this in mind, different methodologies have been developed to study this group of reactions. Any historical presentation of the different attempts to describe their behaviour must begin with Langevin's model [2, 21–23], the first and simplest approach to the dynamics of barrierless collisions. Langevin's proposal is based on the assumption that whenever the reactants have enough kinetic energy to surmount the centrifugal barrier and to reach the chemical interaction region, the reaction will take place with probability equal to one. Although extremely simple, this idea leads to conclusions which are qualitatively sound and has served as inspiration for more sophisticated theories as the Phase Space Theory

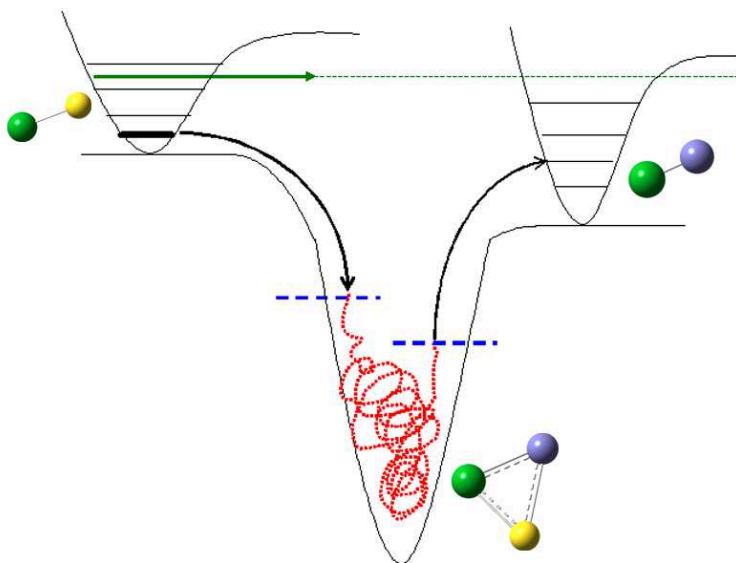


Figura 17.3.: Scheme of SQCT method (see text for details)

(PST)[28–30] which, together with the statistical methods like unified-TST[34] and RRKM[36], were widely used to describe barrierless as well as unimolecular reactions.

Quantitative agreement between theory and experiment was not achieved until recently, and came hand in hand with the development of scattering time independent quantum mechanical (TI-QM) and time dependent-wave packet (TD-QM) codes capable of dealing with many coupled channels efficiently. In addition, new rigorous methods based on the statistical approximation like the so-called Statistical Quantum Method (SQM)[37, 38] and Statistical Quasi-classical Method (SQCT)[44, 45]. These statistical methods bear large similarities with their “dynamical” counterparts TI-QM and the quasiclassical trajectory (QCT) method, as far as the integration and the propagation of the equations of motion are concerned.

However, they differ in a crucial point; SQM and SQCT take advantage of the statistical character of the reaction to skip the propagation on the potential well (dot red line of the figure 17.3). Instead, the integration is separately started in the reactants and products valleys and stopped when entering this region of the PES. The underlying assumption is that once the system has overcome the centrifugal barrier, either from the reactant or product side, a collision complex is formed within the well with a lifetime sufficiently large to ensure that outcome will be governed by purely statistical arguments. Therefore this assumption is equivalent to assume that the motion before and after reaching the well are independent. On this basis, the solutions of the QM or QCT equations of motion on both channels are simply combined to obtain reaction properties like integral cross sections (ICSs), differential cross sections (DCSs) and probabilities. The only “loose thread” involved in these calculations has to do with the assignment of unequivocal borders to the well in order to decide when the system is “inside” or “outside” and the integration must be halted. This is commonly solved by choosing a certain potential energy, well below reagents and products valleys, that represents the edge of the well.

Many of the dynamical features of the system can be traced back to the absence of a barrier:

- For exoergic barrierless reactions, the threshold energy is zero. This causes the Arrhenius activation energy to be zero or negative. If, on the contrary, the reaction is endoergic, the threshold energy coincides with the endoergicity.
- The impact parameter decreases with the collision energy; however, J_{\max} and ℓ_{\max} grow with the collision energy.
- Differential Cross Sections (DCSs) display forward-backward symmetry about 90° . Except for some mass combinations, the DCS

display two peaks at 0° and 180° . Taking into account the solid angle size (multiplying by $\sin \theta$) the reactivity is almost independent of the scattering angle.

In this Thesis Summary, only the most relevant results will be presented and discussed. Methodological details pertaining all the techniques used in the scattering calculations can be found either in the bibliography of the Thesis or in the articles where the results have been published.

This summary is organized in two chapters. The most relevant results related to barrierless reactions are presented in the first one. The second chapter, in turn, will focus on the stereodynamics of inelastic collision, in particular of the $\text{Ar} + \text{NO}(^2\Pi)$ rotational energy transfer.

CAPÍTULO 18

Statistical effects

“The trouble with having an open mind,
of course, is that people will insist on coming along
and trying to put things in it.”

(Terry Prachett)

Different reactions have been studied as a part of this work. However, most of our efforts concentrated on the H_3^+ system and its deuterated variants [30, 43–45, 151, 154, 156, 157, 159, 173–212], the simplest and most widely studied ion–molecule reaction and the prototype of the barrierless–insertion reactions. Understanding their dynamical behaviour is crucial as this reaction and its isotopic variants are paramount in astrochemistry [162–172] and plasma physics[160, 161]. In this work we will concentrate on five different, somewhat specific aspects of the H_3^+ collisions corresponding to original results of this Thesis:

- Symmetry of the DCS as a proof of the statistical behaviour.
- Effect of the ZPE in the excitation functions.

- Limitations on J_{\max} value in the QCT results.
- Determination of the cumulative reaction probabilities.
- Effect of the parity conservation in $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ and $\mathbf{k}-\mathbf{j}-\mathbf{k}'$ vector correlations.

For the other systems under consideration, $O(^1D) + HF$, $O(^1D) + HCl$ and $N + OH$, we will address the following points:

- To what extent can these reactions be characterized by statistical models?
- How does the description of the dynamics change when different realistic PESs are employed?
- Does majority of the captured trajectories form long-lived complex?

18.1. $H^+ + D_2$: Symmetry of the DCS

As it was pointed out before, differential cross sections for reactions that take place through long-lived complexes are symmetric about $\theta=90^\circ$. The classical reasoning is simple: if the system spends enough time within the potential well, the rotation of the three-nuclei complex causes the randomization of the scattering direction of the products.

In the statistical approaches (SQCT or SQM) the random phase approximation (that neglects the interference terms in the scattering amplitude between terms with different values of parity I and/or total angular momentum J) results in the forward-backward symmetry of the DCS. The finding of a symmetric DCS has been generally invoked a proof of the

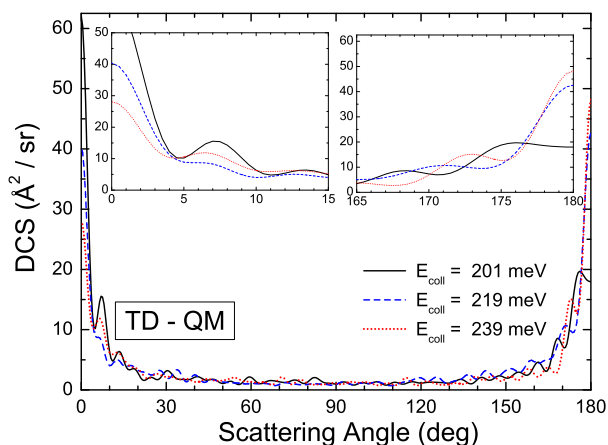


Figure 18.1.: TD-QM DCS at the following collision energies: 201 meV (solid black line), 219 meV (dashed blue line) and 239 meV (dot red line). The insets are enlargements of the forward and backward regions.

compliance of the statistical hypothesis, and therefore of the existence of an indirect mechanism through the formation of a long-lived complex. In turn, the deviation from a symmetric shape has been usually interpreted as a complex lifetime shorter than the rotational period. Actually, in the old literature the analysis of this asymmetry based of the “oscillating complex” model was used to extract the lifetime of the triatomic complex.

Although useful, this interpretation turns out to be somewhat simplistic as it does not take into account the effect of the large number of resonances that show up in the generally deep triatomic well. Figure 18.1 displays the DCSs calculated using fully converged TD-QM for the $H^+ + D_2 (v=0, j=0) \rightarrow D^+ + HD$ reaction at three rather close collision energies,

all of them considerably above the threshold. The shape of the angular distributions changes abruptly over the narrow range of energies: whilst for 201 meV the forward peak is three times larger than the backward peak, the height of the peaks becomes approximately equal for 219 meV, and evolves into a backward dominated distribution at 239 meV. These changes are caused by resonances, and not by fluctuations in the statistical character of the reaction or in the mechanism of the collisions. It is thus clear that the analysis of the DCSs shape is not enough to ascertain the statistical character of a reaction. Such analysis would have to take into account the resonances that could exist in the range of energies under consideration.

However, the lack of symmetry in some QCT DCS as that found in the $O(^1D) + HF(v=0, j=0) \rightarrow OH + F$ reaction, obviously, cannot be attributed to the existence of resonances. For this system, the reaction occurs via the formation of a intermolecular complex, but the calculations of the resulting DCS shows a forward peak significantly larger than the backward one. This effect is caused by trajectories that “live” just one vibrational period into the well as the O and F nuclei recede from each other.

18.2. Effect of the zero point energy on the QCT calculations of the excitation functions

One of the main flaws of the QCT method is their inability to deal properly with the zero point energy (ZPE) of the products. This failure is particularly relevant in barrierless but endoergic reactions, where the absence of a barrier makes possible to have reactivity at very small total energies, below the ground rovibrational state of the products. In order

to solve this problem, a method, so called Gaussian binning (GB) procedure [42, 84–87], has been proposed to assign final vibrational states by weighting the trajectories depending their proximity to the vibrational quantum action [42]. The usual histogram binning (HB) method consists in rounding the classical (real value) vibrational and rotational quantum numbers to their nearest integers. Effectively, the HB procedure assigns the same weight to all reactive trajectories irrespective its classical vibrational “quantum number”. However, this rounding procedure may cause severe distortions of the classical rovibrational distributions, allowing the population of states that are energetically closed. This is especially critical in endoergic reactions due to the non-conservation of the product’s ZPE in QCT calculations. At low collision energies, it may happen, and indeed it occurs, that a considerable number of reactive trajectories lead to products formed with a vibrational action below its ZPE, and according to the HB procedure they are assigned to $v'=0$. Even the total cross section is strongly biased by the HB procedure, giving rise to an excitation function without a reaction threshold, as will be shown later. An alternative assignment is to use the GB method whose implementation has been described in detail in ref. [42]. Briefly, it consists on weighting each trajectory according to Gaussian functions centred on the correct QM vibrational action, in such a way that the closer the vibrational (real value) quantum number of a given trajectory is to the nearest integer, the larger is the weighting coefficient for that trajectory. The net result is that trajectories whose vibrational action is sufficiently far from the quantal one contribute very little to the total cross section. In consequence, the ZPE requirement is effectively enforced at the expense of a possible decrease of the reactivity.

With this in mind, it is clear that a correct handling of the ZPE is crucial for the H_3^+ reaction system. The $\text{H}^+ + \text{D}_2(v=0, j=0) \rightarrow \text{D}^+ + \text{HD}$ reaction is endoergic, $E_0(\text{D}_2) < E_0(\text{HD})$, if we take into account the

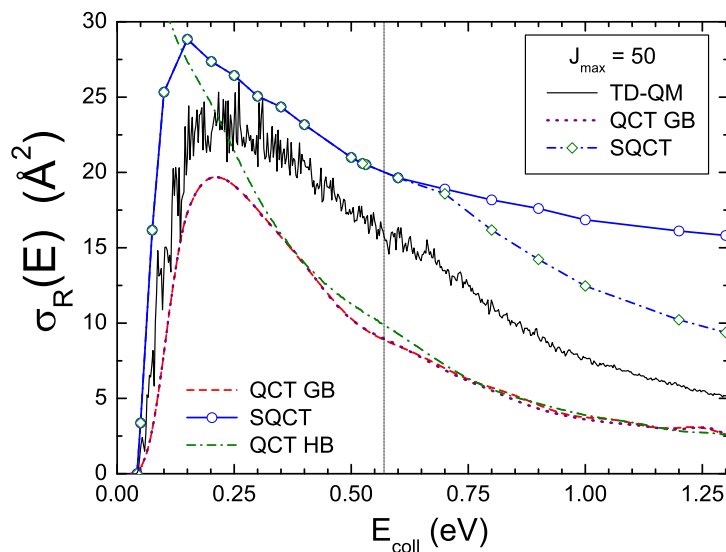


Figure 18.2.: Excitation function for the $\text{H}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{D}^+ + \text{HD}$ reaction calculated with the four theoretical methods employed in this Thesis. As QM results were only carried out to $J=50$, a vertical line divides the graph. Only for energies below that line the QM results are fully converged. We have also plot SQCT and QCT results to $J_{\text{max}}=50$. The negligible difference between the fully converged QCT results and the QCT results converged only to $J=50$ proves that the QCT reaction reactivity is almost negligible for $J > 50$. The excitation function from the QCT-HB calculations is also plotted (green dash-dot curve). As can be seen, the absence of the product ZPE constraint causes an unrealistic monotonically decreasing excitation function without threshold.

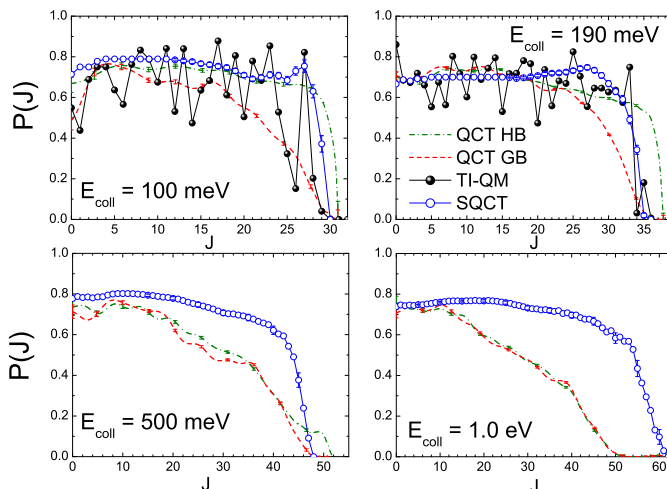


Figure 18.3.: Opacity function for the $D^+ + H_2 (v=0, j=0) \rightarrow H^+ + HD$ reaction at $E_{\text{coll}}=100$ meV, 190 meV, 500 meV and 1.0 eV. SQCT: blue line with open circles. TI-QM: Black line with closed circles. QCT-HB: Dashed-dot red line. QCT-GB: Dashed red line.

ZPE of reactants and products. The excitation function, $\sigma_R(E_{\text{coll}})$; that is, the energy dependence of the reactive cross section, serves to show the importance of the ZPE in the reactivity. The SQCT, TD-QM and QCT results are shown in Fig. 18.2. In particular, the QCT results using the two binning procedures (QCT-HB and QCT-GB) are compared to each other. For all the calculations that include the product's ZPE (TD-QM, SQCT and QCT-GB methods) the $\sigma_R(E_{\text{coll}})$ evidently shows a energy threshold. After the threshold, the $\sigma_R(E_{\text{coll}})$ increases and gives rise a maximum at $E_{\text{coll}} \approx 0.24$ eV. Due to the absence of ZPE constraints in the QCT-HB method, however, the excitation function shows no threshold and decays monotonically as expected for a exoergic barrierless reaction. It is important to notice that low energies (where the HB procedure fails)

are the most important ones in order to calculate thermal rate coefficients at low and mild temperatures.

The TD-QM excitation function, whose oscillations are due to the underlying resonance structure that survives the summation over J , lie between the SQCT, and QCT-GB results. It is not surprising that SQCT method predicts a larger cross section but, for a presumably simple reaction with a rather featureless PES[151], it is remarkable the relatively bad agreement between QM and QCT results. It is also striking that the QCT calculations predict negligible reaction probabilities for J larger than 50 (in the energy range here considered) in contrast to the SQCT TD-QM approaches (see Fig. 18.4). The explanation of this effect (and the prediction of the QM behaviour at larger J) will be the subject of the next section.

Interestingly, for the $D^+ + H_2(v=0, j=0) \rightarrow H^+ + HD$ reaction, the ZPE constraint also has a decisive role in the resulting cross section. Although the reaction is exoergic, the resulting product's internal energy is comparable to the ZPE at small collision energies (see ref. [221]). Figure 18.3 shows that similar effects also take place for the $D^+ + H_2$ reaction (see ref. [221]).

18.3. $H^+ + D_2$: Limitations on J_{\max}

Figure 18.4 shows the reaction probability as a function of the total energy for a total angular momentum quantum number $J=50$ for the $H^+ + D_2(v=0, j=0)$ reaction. The QCT reaction probability is extremely small as compared to those predicted by the SQCT and TD-QM methods. Moreover, at sufficiently high collision energy (above 1.25 eV) the contribution of the $J \geq 50$ is practically nil. Consideration of this results

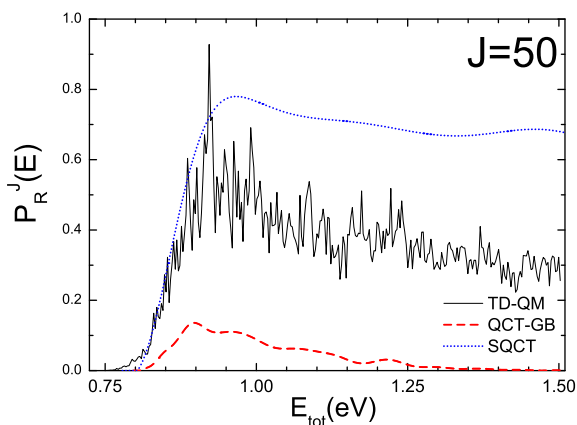


Figura 18.4.: $P^J(E)$ for the $H^+ + D_2(v=0, j=0)$ reaction and $J=50$.

poses the following question: is this an unrealistic statistical effect or is it a consequence of a non-classical behavior inside the well? Given the fact that SQCT and QCT results are clearly different, the drop of the QCT reactivity at large J values has to be caused by some dynamical effect inside the well.

Aiming to understand the nature of this dynamical effect, Fig. 18.5 displays contour plots of the effective potential (electronic potential plus the centrifugal term) as a function of R_x and R_y coordinates (the diatomic axis lie on the x axis, and R is the Jacobi atom-diatom coordinate at fixed $r_{BC} = r_{\text{eq}}$ value). Each plot has been evaluated for different values of J . These results show that for high J values, the centrifugal barrier appears at small R distances the well is constrained to small values of R . In consequence, although the capture is potentially possible because it only takes into account the electronic potential, most of the trajectories are not trapped into the well. This seems to indicate that this reaction becomes more direct at sufficiently high collision energies.

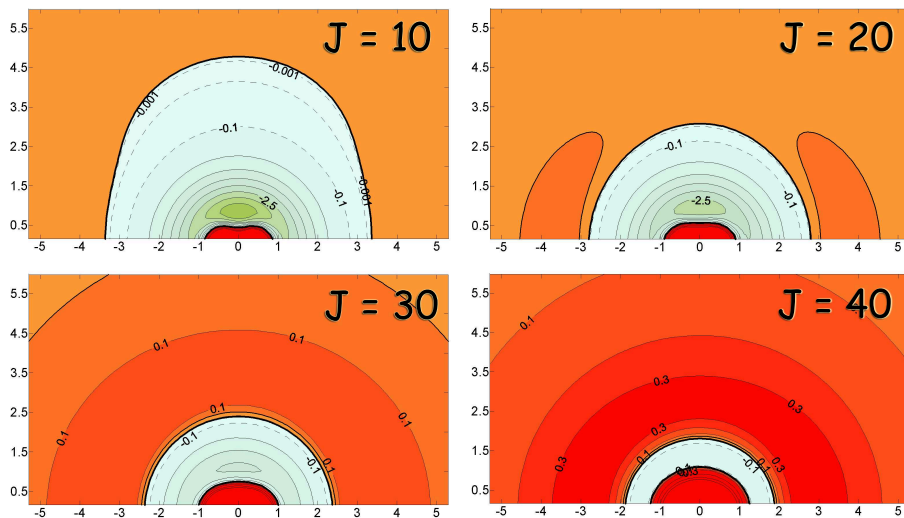


Figure 18.5.: Cuts of the effective potential (including the centrifugal barrier) for some values of J . Energies in eV (black line is the zero of energies, the green zone indicates negative values of the effective potential, and the red zone the repulsive part of the potential). Distances in Å and energies in eV.

18.4. Cumulative reaction probabilities for the $\text{H}^+ + \text{D}_2$ reaction.

So far, we have only shown results for one particular initial state ($v=0, j=0$). However, we can also approach the study of dynamics of the reaction using the frame of the cumulative reaction probabilities (CRP)[125–129, 131]. The cumulative reaction probability, $C_R^J(E)$, is given as a function of the total energy, E , by

$$C_R^J(E) = \sum_{v,j,\Omega} P_{v,j,\Omega}^J(E) = \sum_{v,j} [2 \min(J, j) + 1] P_{v,j}^J(E) \quad (18.1)$$

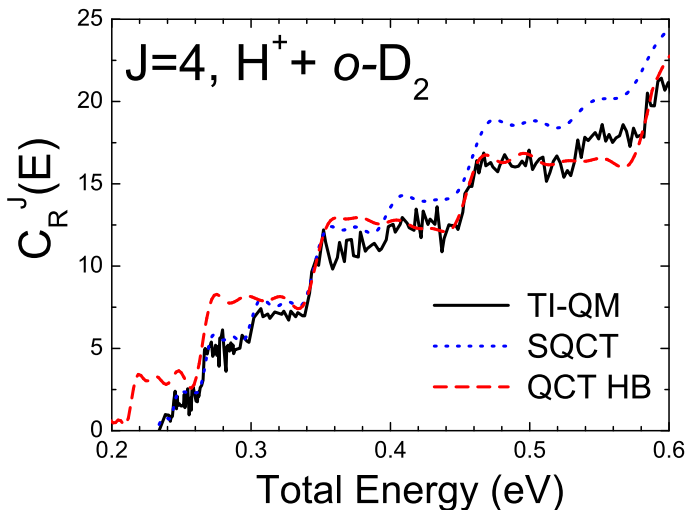


Figure 18.6.: Cumulative reaction probabilities for the title reaction and $J=4$.

The reaction probability summed over the final states is given by

$$P_{v,j}^J(E) = \frac{1}{2 \min(J, j) + 1} \sum_{\Omega} \sum_{v',j',\Omega'} |S_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^J(E)|^2 \quad (18.2)$$

and $S_{v',j',\Omega' \leftarrow v,j,\Omega}^J$ is the S matrix element corresponding to the $(v', j', \Omega') \leftarrow (v, j, \Omega)$ transition. The calculation of the CRP does not necessarily involve any approximation and provides a powerful link between the formalism of the scattering theory (exact) and the more chemical-friendly TST approximation. In addition, CRPs enable us to calculate directly microcanonical and canonical rate coefficients. Transition state theory was unified by Miller in the seventies[34]. Instead of considering that only one transition state¹ exists, complex mechanisms were included by assuming that there are two different transitions states located before and after

¹That is, one dividing surface at an intermediate configuration that is crossed only once and limits the flux from reagents to products.

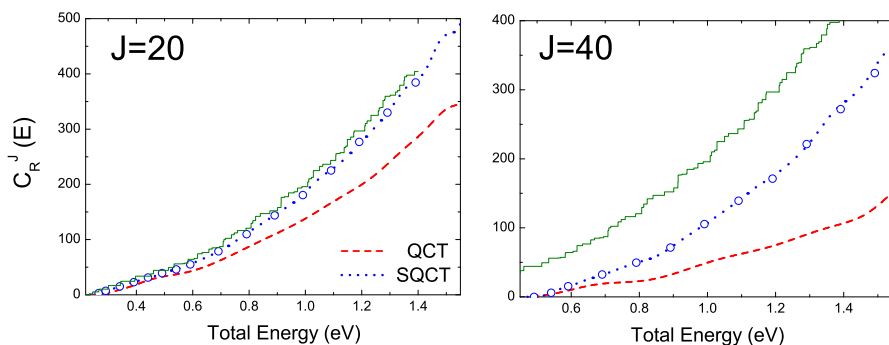


Figure 18.7.: Cumulative reaction probability (CRP) for the $\text{H}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{D}^+ + \text{HD}$ reaction at $J=20$ (left panel) and $J=40$ (right panel). SQCT: blue dashed line with open circles. QCT-HB: dashed red line. In the figure it is also shown the CRP obtained by assuming that all the capture probabilities are one (green line).

the well (one of them in the reagents valley and the other in the products one).

In the context of the TST theory, cumulative reaction probabilities (CRPs) are defined by summing the reaction probability over all quantum states of the activated complex. Maxima (peaks and steps) on the CRP are associated with the opening of new activated complex levels. The CRP for the $\text{H} + \text{D}_2$ reaction is illustrated in Fig. 18.6, where the QCT-HB, SQCT and QM results are shown at $J=4$.

Leaving aside the QCT-QM threshold differences (motivated for the absence of ZPE constrain), QCT and QM results are in a reasonable agreement, whereas SQCT method deviates from these results at larger energies overestimating the reactivity. Nevertheless, SQCT and QM methods show a double step-like structure, in which the largest steps coincide with the opening of a reagent state and the smallest ones with the opening of

a product state. This is indicative of an unconstrained transition state early in the entrance and exit channels. As QCT result can not take into account the opening of products channel, it only shows the reagents' steps. This is the situation predicted by Miller's unified TST model. However, at large J values, the centrifugal barrier is important enough to increase the reaction threshold and to smooth out the steps. As shown in Fig. 18.7 the resulting CRP increases monotonically. Notice that the transition state is not any longer in or near the asymptotes but on the top of the centrifugal barrier.

18.5. $D^+ + H_2$: Parity conservation in vector correlations

An important part of the work presented in this Thesis is referred to vector properties, characterized not only by magnitudes, but also by spatial directions of the relevant vectors participating in the reaction [143]. The simplest vector magnitude is the DCS, a correlation between two vectors: the \mathbf{k} (reagent approach direction) and \mathbf{k}' (product recoil direction). The DCS is a function of only the scattering angle, θ , and it is essential to obtain information about the dynamics. Additionally, three or four vector correlations can also provide suitable and most valuable information about the dynamics. In this section we will study three vector correlations comprising \mathbf{k} , \mathbf{k}' and \mathbf{j} for statistical reactions. When we are dealing with three vector correlations, the probability density function (PDF) depends on three angles: the scattering angle, θ , and the polar and azimuthal angles of \mathbf{j} , θ_j and ϕ_j . It can be expanded in terms on the modified spherical

harmonics [139–143]:

$$P(\theta, \theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} S_q^{(k)}(\theta) \langle jjk0|jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (18.3)$$

where $\langle jjk0|jj \rangle$ is the Clebsch-Gordan coefficient, whose inclusion is justified in [148]. The modified spherical harmonics are

$$C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_{kq}(\theta_j, \phi_j) \quad (18.4)$$

and coefficients of the expansion, $S_q^{(k)}(\theta)$, dependent on the scattering angle, are the so-called Polarization Dependent-DCS (PDDCS). This coefficients can be directly calculated using the following equations:

$$S_q^{(k)}(\theta) = \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega, \Omega'} f_{\Omega', \Omega}(\theta) f_{\Omega', \Omega+q}^*(\theta) \langle j\Omega, kq|j\Omega+q \rangle \quad (18.5)$$

for the $\mathbf{k}-\mathbf{j}-\mathbf{k}'$ correlation (thereinafter reagent's PDDCS) and

$$P_q^{(k)}(\theta) = \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega, \Omega'} f_{\Omega', \Omega}(\theta) f_{\Omega'+q, \Omega}^*(\theta) \langle j'\Omega', kq|j'\Omega'+q \rangle \quad (18.6)$$

for the $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ correlation (product's PDDCS), where Ω and Ω' are the projection of j and j' , respectively, onto the R Jacobi axis and $f_{\Omega', \Omega}(\theta)$ the scattering amplitude for a $(v', j', \Omega') \leftarrow (v, j, \Omega)$ transition given by²

$$f_{\Omega', \Omega}(\theta) = \frac{1}{2i k_{v,j}} \sum_J (2J+1) d_{\Omega', \Omega}^J(\theta) S_{\Omega', \Omega}^J \quad (18.7)$$

where $k_{v,j}$ is the wavenumber associated with the reagent's plane wave, $k_{v,j} = (2\mu E_{\text{coll}})^{1/2}/\hbar$ and the cross section appearing in Eqs. (18.5) and (18.6), σ_{iso} is the $(v', j') \leftarrow (v, j)$ state-to-state integral cross section given by

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{\pi}{k_{v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_J \sum_{\Omega, \Omega'} (2J+1) |S_{\Omega', \Omega}^J|^2 \quad (18.8)$$

²In the above and next expressions the v', j' and v, j have been omitted for clarity.

k	q	Physical Meaning	
		When positive	When negative
1	1-	orientation parallel to y	orientation antiparallel to y
2	0	alignment along z	alignment perpendicular to z
2	1+	alignment along $x + z$	alignment along $x - z$
2	2+	alignment along x	alignment along y

Tabla 18.1.: Physical (directional) meaning of the real polarisation moments for $k=1$ and $k=2$. It is important to notice that k odd moments refers to orientation and even moments to alignment.

In most cases, we are interested on the conditional probability density function for a given scattering angle:

$$P(\theta_j, \phi_j | \theta) = \frac{P(\theta, \theta_j, \phi_j)}{P(\theta)} = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} \frac{S_q^{(k)}(\theta)}{S_0^{(0)}(\theta)} \langle jjk0 | jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (18.9)$$

where the $k=0, q=0$ PDDCS is nothing but the normalised differential cross section.

$$S_0^{(0)}(\theta) = \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{\text{iso}} = \frac{1}{2j+1} \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \sum_{\Omega, \Omega'} |f_{\Omega', \Omega}(\theta)|^2 \quad (18.10)$$

It is expected that collisions governed by indirect mechanisms, via formation of long lived complexes, will display very small polarization moments. The reason behind this is the “the lost of memory” caused by the long residence in the well, that obliterates any preference for a particular polarization. In that case, the polarization moments calculated by the statistical models and by exact QM should be nearly identical except for the rapid oscillations and their values are expected to be small.

In order to obtain vector correlations in the SQCT (or SQM) model, an additional approximation should be invoked, the *random phase approximation*[38]. In exact QM calculations, the sums over the conserved quantum numbers J and the triatomic parity I (if the symmetrized scattering amplitudes are used) are coherent sums that involve reactive scattering matrix elements, $S_{\Omega',\Omega}^J$ rather than transition probabilities (see Eq. (18.7)). However, the statistical model does not contain any information about the phases of these scattering matrix elements. The standard way to go around this difficulty is to invoke a random phase approximation that neglects the interference terms between different values of I , J and Ω . According to this approximation the expressions for the PDDCS with $q=0$ corresponding to Eqs. (18.5) and (18.6) are

$$S_0^{(k)}(\theta) = \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \sum_J \sum_{\Omega=0}^{\Omega_{\text{max}}} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\text{max}}} (2J+1)^2 [d_{\Omega',\Omega}^J(\theta)^2 + d_{\Omega',\Omega}^J(\pi-\theta)^2] \times \\ \times \left(\left| S_{\Omega',\Omega}^{J,+1} \right|^2 + \left| S_{\Omega',\Omega}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j\Omega, k0 | j\Omega \rangle \quad (18.11)$$

for the reagent polarization moments, and

$$P_0^{(k)}(\theta) = \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \sum_J \sum_{\Omega=0}^{\Omega_{\text{max}}} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\text{max}}} (2J+1)^2 [d_{\Omega',\Omega}^J(\theta)^2 + d_{\Omega',\Omega}^J(\pi-\theta)^2] \times \\ \times \left(\left| S_{\Omega',\Omega}^{J,+1} \right|^2 + \left| S_{\Omega',\Omega}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j\Omega', k0 | j\Omega' \rangle \quad (18.12)$$

for the product polarization moments.

In these expressions, the symmetrized scattering matrix elements $S_{\Omega',\Omega}^{J,I}$ have been employed. In the particular case of $j'=0$ for the reagent's polarization moments, or $j=0$ for the product polarization moments, only one parity $I = (-1)^J$ will show up in Eqs. (18.11) and (18.12). The $S_0^{(2)}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$ reagent's moment for several transitions $j = 1 \rightarrow j'$ in the $\text{D}^+ + \text{H}_2$ reaction are shown in Fig. 18.8. Four sets of data are presented:

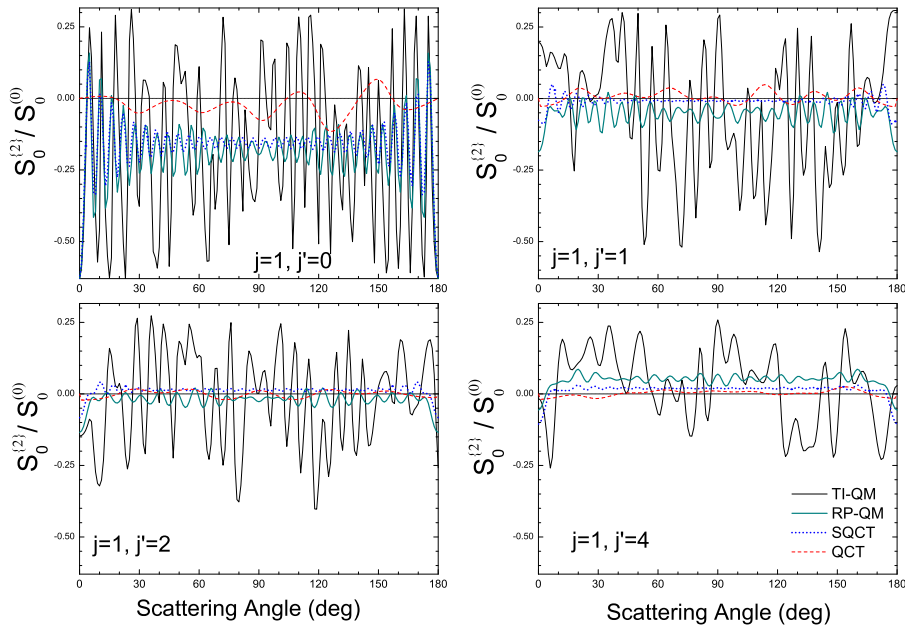


Figure 18.8.: Renormalized $S_0^{\{2\}}(\theta)$ for $D^+ + H_2 (v=0, j=1) \rightarrow H^+ + HD(v=0, j')$ reaction at $E_{\text{coll}}=149$ meV.

exact QM (including the interferences between different J and I values), QM in which the random phase approximation has been imposed (RP-QM), SQCT and QCT data. All these methods accounts for the triatomic parity except for the latter.

As can be seen, except from the pronounced oscillations of the exact QM data, the $S_0^{(2)}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$ moment is on average zero for most scattering angles. Only in the case in which there is only contribution from one parity, $j = 1 \rightarrow j' = 0$, there is a net negative value, especially for sideways scattering.

In principle, all the moments with $q \neq 0$ will be zero under the random phase approximation, since all the crossed products with different

Ω and/or Ω' are neglected. However, there is an interesting exception that takes place for Ω (for the reagents) whose values are $\Omega_1 = -q/2$ and $\Omega_2 = +q/2$. In that case, one can find terms as

$$f_{\Omega', -\frac{q}{2}}(\theta) f_{\Omega', +\frac{q}{2}}^*(\theta)$$

Since both the two intervening scattering amplitudes elements contain the same scattering matrix elements in the symmetrized form, $S_{\Omega', \frac{q}{2}}^{J,I}$, this expression can be evaluated even in the random phase approximation. Taking this into account, the expressions to obtain the SQCT for the polarization moment $S_q^{(k)}$ $q \neq 0$ are:

$$\begin{aligned} S_q^{(k)}(\theta) &= \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \sum_{\Omega'=0}^{\Omega'_{\text{max}}} \sum_J (2J+1)^2 (-1)^{\Omega'} [d_{\Omega', q/2}^J(\theta) d_{\Omega', q/2}^J(\pi - \theta)] \times \\ &\times \left(\left| S_{\Omega', q/2}^{J,+1} \right|^2 - \left| S_{\Omega', q/2}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j - q/2, kq | j - q/2 \rangle \end{aligned} \quad (18.13)$$

and

$$\begin{aligned} P_q^{(k)}(\theta) &= \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \sum_{\Omega=0}^{\Omega_{\text{max}}} \sum_J (2J+1)^2 (-1)^\Omega [d_{q/2, \Omega}^J(\theta) d_{q/2, \Omega}^J(\pi - \theta)] \times \\ &\times \left(\left| S_{q/2, \Omega}^{J,+1} \right|^2 - \left| S_{q/2, \Omega}^{J,-1} \right|^2 \right) \langle j' - q/2, kq | j' - q/2 \rangle \end{aligned} \quad (18.14)$$

The conservation of the triatomic parity has been shown [44, 45, 219] to be the origin of pronounced peaks at 0° and 180° in the DCSs calculated with QM and SQCT methods. These peaks are usually smaller in QCT calculations since this approach does not conserve the triatomic parity. Parity conservation implies that only transition for which $(-1)^{j+l}$ is the same as $(-1)^{j'+l'}$ are allowed. This effect is only important for $j=0$ case and to a less extent for $j=1$ (see [44, 45]).

If the parity conservation is an important issue in certain cases for the DCS, it is worth considering if it may influence other polarization parameters. The clearest example is given by the $S_{2+}^{\{2\}}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$ (whose physical

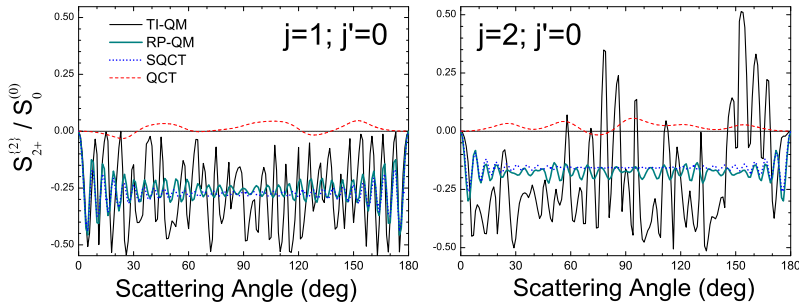


Figure 18.9.: Comparison of the reagents $S_{2+}^{\{2\}}$ PDDCS for the $D^+ + H_2(v=0, j=1,2) \rightarrow H^+ + HD(v'=0, j' = 0)$ reaction as a function of the initial state at $E=420$ meV. Left panel: $j=1$ ($E_{\text{coll}}=149$ meV). Right panel: $j=2$ ($E_{\text{coll}}=146$ meV).

meaning appear in the table 18.1) reactive polarization for $j = 1 \rightarrow j' = 0$. In this case (left panel, figure 18.5), although sharp resonances govern the PDDCS causing strong oscillations, it is clear that the (exact) QM $S_{2+}^{\{2\}}(\theta)$ is never positive, and it is well reproduced by the statistical results (SQCT and RP-QM). In contrast, the QCT calculations predict a $S_{2+}^{\{2\}}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$ close to zero. For $j=2$ (right panel, figure) the QM 22+ moment can be positive in some instance although on average its value is negative. The QCT prediction, however, fails again to account for the results that include the triatomic parity.

The reason for this interesting behaviour can be easily found if the the Eq. (18.13) is simplified for $j'=0$. In that case the SQCT (or any random phase approximation) $S_{2+}^{\{2\}}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$ is given by

$$\begin{aligned}
 S_{2+}^{\{2\}}(\theta) &= \frac{2\pi}{\sigma_{\text{iso}}} \sum_J (2J+1)^2 [d_{01}^J(\theta) d_{01}^J(\pi-\theta)] \times \\
 &\times (-1)^J \left| S_{\Omega_1}^{J,(-1)^J} \right|^2 \langle j-1, 22 | j 1 \rangle
 \end{aligned} \tag{18.15}$$

and its value is always negative (the Clebsh-Gordan coefficient is positive

and the term $(-1)^J [d_{01}^J(\theta)d_{01}^J(\pi - \theta)]$ is negative).

The effect of the triatomic parity in polarization moments as the $S_0^{\{2\}}(\theta)$ or $S_{2+}^{\{2\}}(\theta)$ has a considerable interest, similarly to the sharpness of the forward and backward peaks in statistical, insertion reaction. This effect, however, is only noticeable when only one parity contributes. As j' becomes larger this effect dilutes rapidly similarly to what occurs for the DCS. The fact that the QCT method predicts net polarization practically null seems to indicate that apart from the triatomic parity, the reaction mechanism is such that it blurs any preference for an anisotropic polarization of the rotational angular momentum.

So far, we have only shown results for the H_3^+ reactions. Notwithstanding of this, other barrierless systems were studied in this thesis. In the last part of this section we will summarize the most important results regarding to the $O(^1D) + HF$, $O(^1D) + HCl$ and $N + OH$ reactions.

18.6. $O(^1D) + HF$: direct against reverse reactions

This reaction was the subject of the Master Thesis presented by the candidate to the PhD degree. In that work, the mechanism of the reaction on the singlet ground PES was studied using QCT and SQCT. Here, we shall concentrate is a very specific aspect that illustrate an apparently surprising behaviour: the direct reaction, $O(^1D) + HF \rightarrow OH + F$, can be reasonably described by the statistical model, whereas the reverse reaction $OH + F \rightarrow O(^1D) + HF$, even if one assumes as taking place on the singlet PES, strongly deviates from a statistical behaviour.

It is commonly assumed that whenever a reaction takes place through

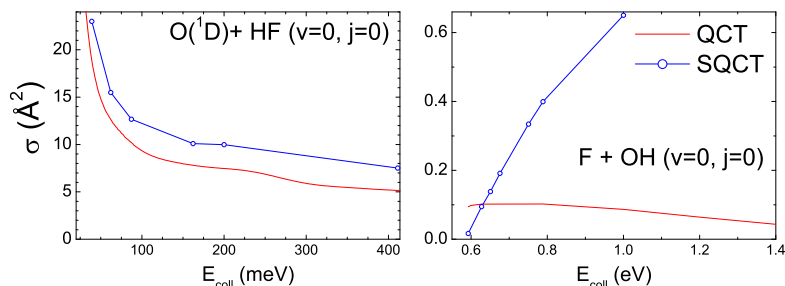


Figure 18.10.: Comparison of the QCT and SQCT excitation function for the direct $O(^1D) + HF \rightarrow OH + F$ and the reverse $OH + F \rightarrow O(^1D) + HF$ reactions.)

an indirect, long time mechanism, the opposite reaction has to proceed through a similar mechanism. That assumption is based on the fact that the PES is obviously the same, barrierless in both cases. However, that assumption could be false for some reactions. In the figure 18.10 we display SQCT and QCT excitation function for the $O(^1D) + HF$ direct reaction and for the inverse process, the $F + OH$ reverse. For the former reaction, QCT and SQCT results are in a reasonable agreement. Their total cross section, $\sigma_R(E_{\text{coll}})$, shows the typical profile for a barrierless exoergic reaction, what in addition to many other pieces of information (amongst other, the collision time distribution) provides an evidence of a complex mechanism. In contrast, for the reverse reaction, the disparity between the two results is conspicuous suggesting a direct mechanism.

In both cases, the reaction consists in the transfer of a hydrogen atom between the two heavy partners mediated by a well is localized in the $OH + F$ valley. For the reverse reaction, $F + OH$ reaction, the well is reached at the beginning of the interaction and does not ensure the exchange of the hydrogen atom. Moreover, if this exchange occurs, the system is then outside the well and the heavy atoms move away. In contrast, for

the $O(^1D) + HF$ reaction, as the well is localized in the O–H valley, it is reached when the hydrogen transfer has already taken place, ensuring that the reaction has occurred. Besides, the energy rearrangement when the hydrogen transfer has happened allows the system to stay within the well for some O–F vibrational periods.

18.7. $O(^1D) + HCl$: Effect of the PES

This reaction has been subject of a collaborative, extensive study (see refs. [239, 240]) in which the candidate took an active part. The two reaction channels were studied on the two above mentioned PESs using the TD-QM, SQM, SQCT and QCT calculation methods. The mechanisms leading to the OH and ClO formation were analysed and, moreover, the existing experimental results were simulated with the theoretical data. The reader is addressed to refs. [239, 240] for a detailed account of this work. In this summary we will only refer to the effect of the well in the reaction probability.

It is common knowledge that the properties of the barriers (height and width) determine the the reactivity and to a large extent the overall reaction dynamics. However, it is not so clear how the different properties of the well affect the dynamics. In fact, if the reaction is strictly statistical the topology of the well should not affect the reactivity at all. $O(^1D) + HCl$ reaction is a very interesting case study to analyze this effect since in the bibliography there are published at least two *ab initio*, in principle reliable PESs, that, however, show important differences between them: the PSB2 PES [242, 243] and the H2 PES [244]. Although both PESs have no barriers and display a deep potential well with two minima, the topology of the well and the long range potential are quite different (see figure 18.11). It is then possible to study whether the different topology

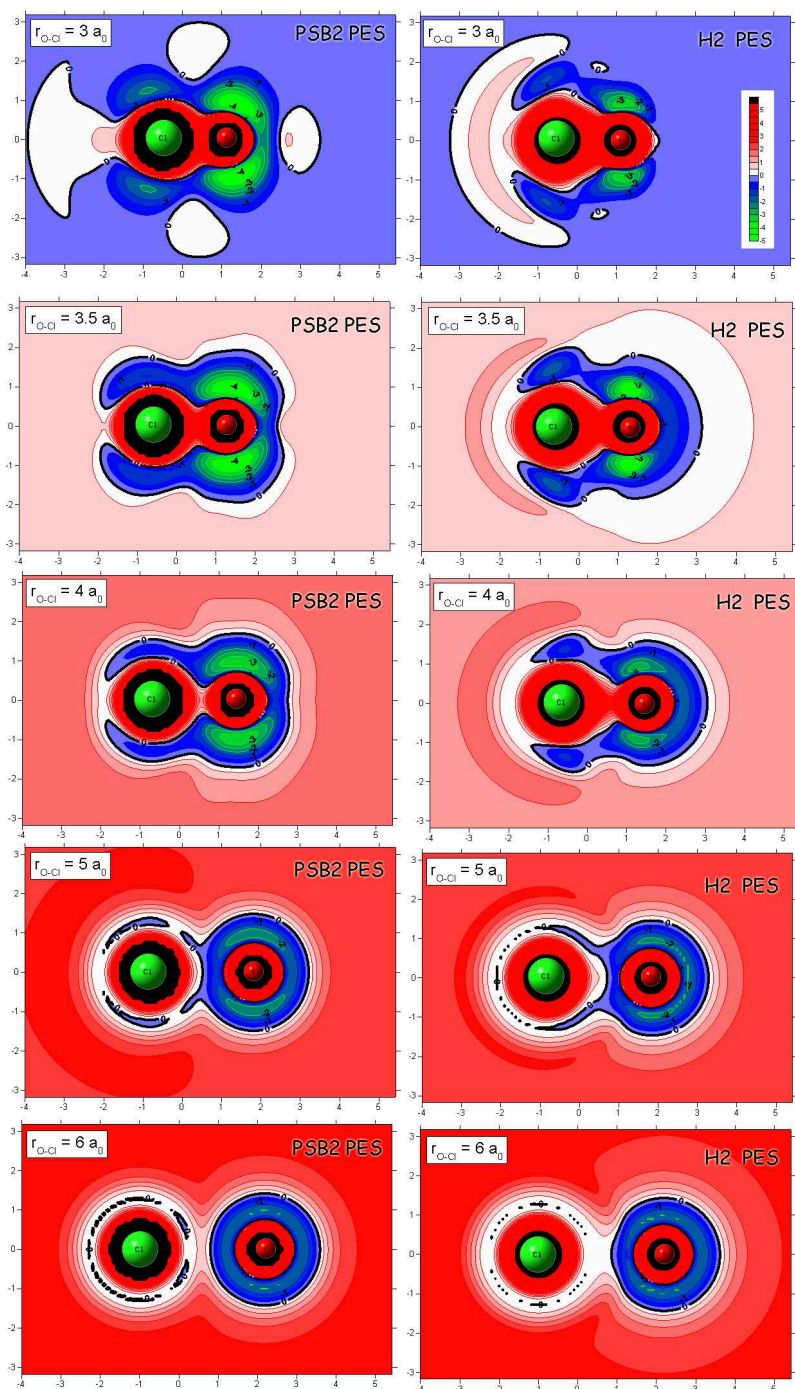


Figure 18.11.: Contour plot of the PSB2 PES [242, 243] (left panels) and H2 PES [244] (right panels) as a function of the polar coordinates of the Jacobi R coordinate for some O-Cl distances. Distances are shown in \AA and energy in eV.

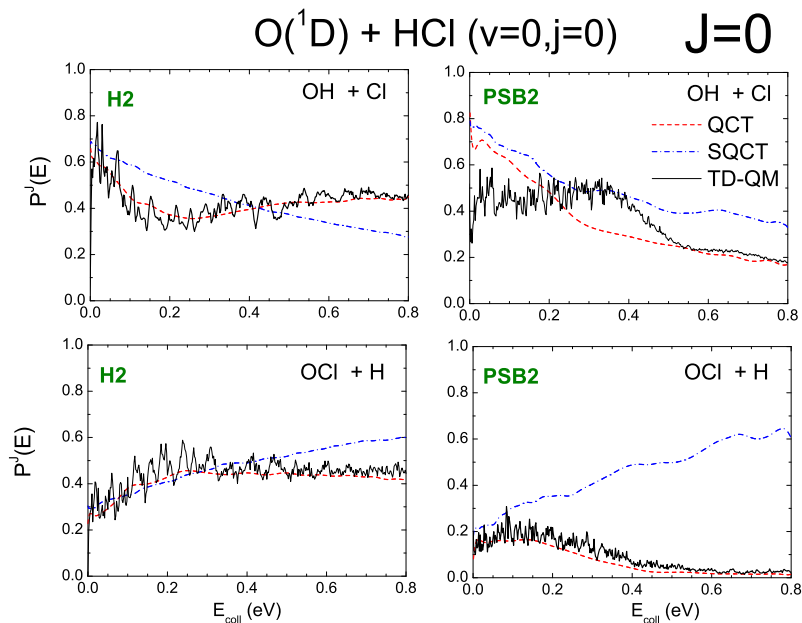


Figure 18.12.: Total reaction probability $P^J(E)$ for $J=0$ for the $O(^1D) + HCl$ reaction leading to $OH+Cl$ (upper panels) and $OCl+H$ (bottom panels). TD-QM results are shown as black lines. QCT results are shown as red lines and SQCT results are in blue.

of the wells affects the dynamics. It is also important to notice that there are two energetically accessible, exoergic, product channels: $OH+Cl$ and $OCl+H$.

In order to appraise the extent of these changes, Fig. 18.12 shows the $P^J(E)$ for $J=0$ calculated using both PESs. Except for the $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ on PSB2 surface at small collision energies, QCT and QM results are, except for the QM resonance structure, in very good agreement to each other. In turn, the SQCT model is not able to follow the QM trend. However, the most important characteristic of the results

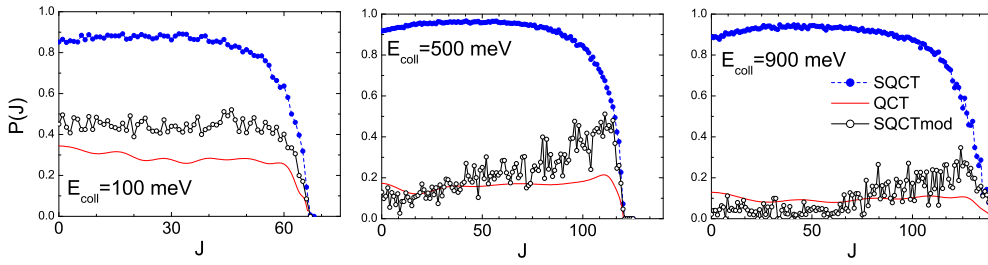


Figure 18.13.: $P(J)$ for the $N + OH \rightarrow NO + H$ reaction at 0.1 eV, 0.5 eV and 0.9 eV collision energy calculated by using QCT and SQCT methods. Additionally, the figure also shows modified-SQCT results in which a minimum time of residence in the well is preset in order to consider that the capture has taken place and thus the collision complex has been formed. QCT results: red solid line. SQCT results: dashed blue line with closed circles. Modified SQCT results: solid black line with open circles.

is not related with the better or worse agreement between the different theoretical methods, but the differences between both PES. For the SQCT model, there are only small differences between both PESs, proving that the differences between both PESs outside the well does not change the dynamics. On the contrary, QCT results are very different, especially for the $ClO + H$ product rearrangement at large energies, where the reactivity on the H2 PES is five times larger than on the PBS2 surface. Those differences, not present in the SQCT, indicate that the topology of the well(s) has a decisive influence in the dynamics.

18.8. N + OH: Backdissociation

SQCT model assumes that once the system has overcome the centrifugal barrier, enters into the well, and the collision complex (superexcited triatomic molecule) is formed. This assumption is not always correct, especially if the transfer of linear momenta between the atom and the diatom (that strongly depends of the mass of both particles[187, 188]) is not sufficiently effective. What occurs is that some trajectories that reach the well, but do not form a complex, returning to the reagent's valley. This effect is known as backdissociation and has an important influence for systems as $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$.

In the figure we display a comparison of QCT and SQCT opacity functions for the $\text{N} + \text{OH} (v=0, j=0) \rightarrow \text{NO} + \text{H}$ reaction at three different collision energies. It is clear how SQCT model largely overestimates QCT reaction probability at all collision energies. Once we impose a new capture criteria; namely, that the system not only has to overcome the barrier but also has to remain there for at least one vibrational period, the results are in a much better agreement. Unfortunately, this criteria cannot be implemented in the SQM method, and the resulting SQCT model is a biased one that deviates from the central statistical hypothesis. The drawback of this biased SQCT method is that the criterion for the complex formation is not exempt from some ambiguity.

CAPÍTULO 19

Stereodynamics of Ar + NO($^2\Pi$) collision

“At last the Muses rose, . . . and scattered, . . . as they flew,
their blooming wreaths from fair Valclusa’s bowers
to Arno’s myrtle border.”

(Mark Akenside)

The stereodynamics of collisions between rare gas atoms (mainly Ar) and NO molecule has been studied in some detail in this thesis. In this section we will summarize the main results obtained for this system.

Chemistry does not exist without collisions. If molecules does not hit each other, they can not break and/or create new bonds and consequently give new species. The **octet rule** summarizes that species with holes in its valence shell (less than 8 electrons) are less stable and “try to fill them”. These molecules are called radicals or open-shell molecules. Their high reactivity makes of them very a very important case for most of the chemically significant processes. Not only reactive collisions are important

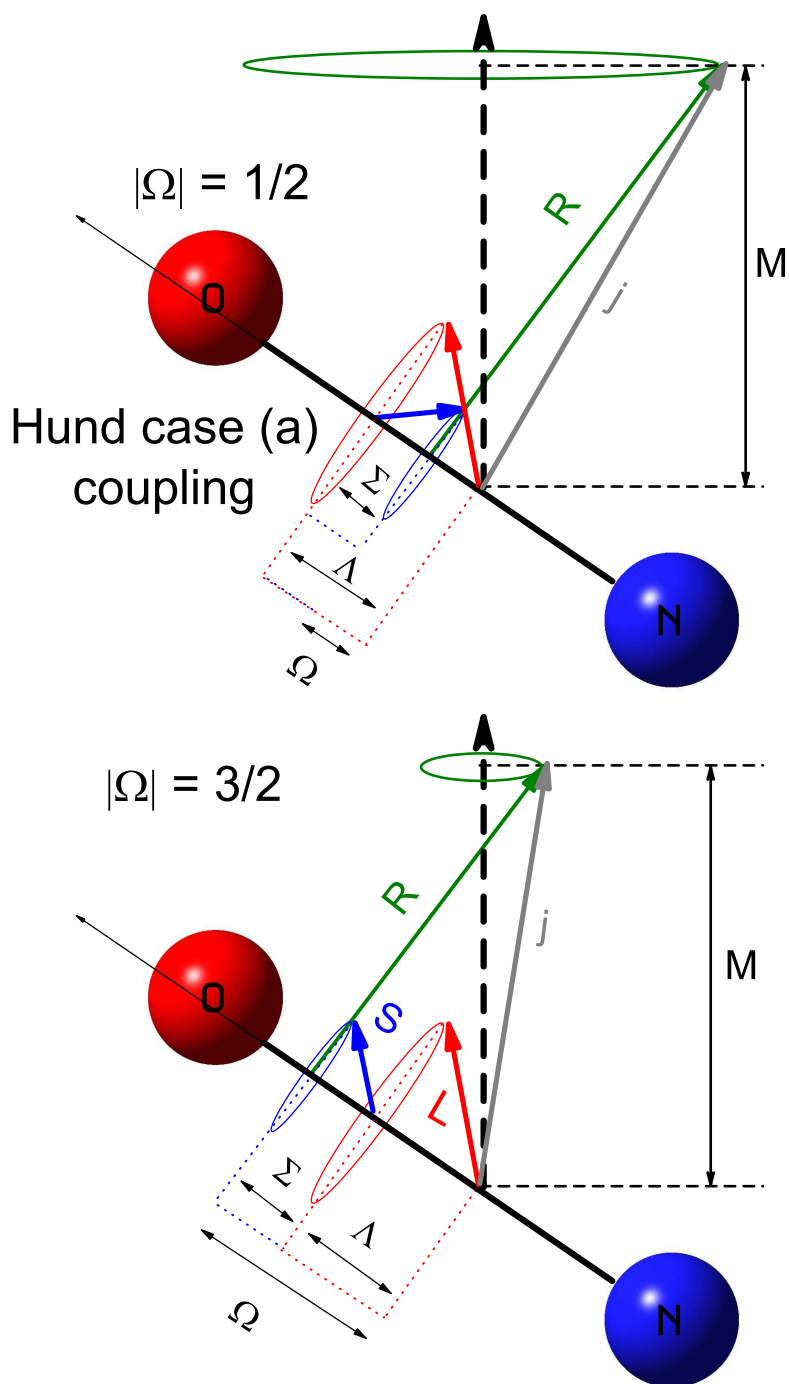


Figura 19.1.: Scheme of Hund case a). In top panel is shown for $\Omega=1/2$ where $\Omega=\Sigma + \Lambda$ (projections on the internuclear axis of S and L (spin and orbital electronic angular momenta)). In the lower panel is shown the scheme for $\Omega=3/2$.

for chemists. Inelastic collisions implying energy and momentum transfer are pivotal to understand chemical processes. In particular, the study inelastic collisions involving open-shell species has attracted a great deal of interest over the last thirty years.

As a model open-shell molecule, NO is a very convenient prototype. On the one hand, it is chemically stable enough to be stored and readily manipulated, and on the other hand can be easily detected using resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) or laser induced fluorescence (LIF)[277]. For these reasons, inelastic collisions between NO and a rare gas has become a paradigm of processes involving open-shell molecules.

In principle, collisions with open-shell molecules are more complicated than those with close-shell molecules (in a $^1\Sigma$ state) due to the implication of electronic angular momenta. For open-shell molecules, the translational motion can couple not only with the rotational angular momentum of the diatomic molecule, but also with the spin and/or orbital electronic angular momenta, which introduces new additional terms in the Hamiltonian [105, 253, 262]. The ground state of NO is a $^2\Pi$ state, what means that possesses both types of electronic angular momenta, $\Lambda=1$, $S=1/2$. For low rotational quantum numbers this state complies with a Hund case (a) [105, 261, 262] (see Fig. 19.1). In this coupling scheme, the projections of the orbital and electronic angular momenta onto the internuclear axis add (or subtract) to give rise to a new quantum number Ω . According to this, there will be two manifolds of states one for $\Omega=1/2$ (F_1 manifold) and another for $\Omega=3/2$ (F_2 manifold). Those transitions with $\Delta\Omega=0$ and $\Delta\Omega=1$ are called spin conserving and spin changing transitions, respectively.

In addition, when dealing with Π molecules, it is necessary to consider two PES because the cylindrical degeneracy of a Π molecule does not hold if it interacts with an atom. For NO, the unpaired π electron can occupy an orbital in the collision plane (A') or perpendicular to it (A''). Instead

of using these two PESs it is convenient to use linear combinations of both surfaces, namely V_{sum} and V_{diff} defined as[254, 256, 257]:

$$V_{sum}(R, \gamma) = \frac{1}{2} [V_{A''}(R, \gamma) + V_{A'}(R, \gamma)] \quad (19.1)$$

and

$$V_{diff}(R, \gamma) = \frac{1}{2} [V_{A''}(R, \gamma) - V_{A'}(R, \gamma)] \quad (19.2)$$

Because of the interaction between the electronic orbital and the rotational angular momentum, each rotational level within a given Ω manifold is split into two Λ -doublet components, with spectroscopic indices $\epsilon = \pm 1$ (the spectroscopic index is related to the parity p by $\epsilon = p(-1)^{j-1/2}$). Levels with $\epsilon=-1$ are called **f** levels, whilst those with $\epsilon=+1$ are denoted as **e** levels.

We will not proceed with the description of the nature of the NO(²Π) spectroscopy and states of the molecule. Our interest here consist in the interpretation of the experiments by Lorenz *et al.* [251] in which, for the first time, it was studied the orientation of the rotational angular momentum of a diatomic molecule after collisions.

It is important to bear in mind that the PESs employed in the calculations [254] uses the rigid rotor approximation (no dependence with N–O distance). Given the good agreement with existing results, it can be concluded that this is a very good approximation.

19.1. Experimental Results

Lorenz, Chandler and coworkers [251, 272] succeeded in measuring the alignment and orientation of the rotational angular momentum of NO molecules (initially unpolarized) after a collision with Ar. In their exper-

iments, at $E_{coll}=66$ meV, they combined crossed molecular beams, circularly polarized resonant multiphoton ionization probing, and detection by velocity-mapped ion imaging. Due to the reflection symmetry about \mathbf{k} (the incoming direction) in the scattering plane, opposite senses of products rotation show different interactions with left and right circularly polarized probe light allowing the measurement the overall orientation. It is known that collision of achiral molecules cannot create an overall (integrated over scattering angles) orientation [139], however, orientation is possible for a particular scattering angle, θ . To detect alignment, instead of using left and right circularly polarized light, they used horizontal and vertical polarized light[272]. The experimental results were displayed in terms of the $Q_{j'}(\theta)$ ratios[251, 270, 271] that combine information for the $P_{1-}^{\{1\}}$, $P_0^{\{2\}}$ and $P_{2+}^{\{2\}}$ product's ($\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ correlation) PDDCS:

$$Q_{j'}(\theta) = \frac{6 h_{j'}^{(1)} \frac{P_{1-}^{\{1\}}(\theta)}{P_0^{(0)}}}{4 + h_{j'}^{(2)} \left[\frac{P_0^{\{2\}}(\theta)}{P_0^{(0)}} + 3 \frac{P_{2+}^{\{2\}}(\theta)}{P_0^{(0)}} \right]} \quad (19.3)$$

where

$$h_{j'}^{(1)} = -\frac{j' + 1}{\sqrt{j'(j' + 1)}} \quad (19.4)$$

$$h_{j'}^{(2)} = -\frac{j'}{2j' + 3} \quad (19.5)$$

Although the value of the $Q_{j'}(\theta)$ depends on the three different PDDCS the sign is determined by the sign of the $P_{1-}^{\{1\}}$ (orientational PDDCS).

The comparison between the experimental [251] and theoretical (present calculations) $Q_{j'}(\theta)$ are shown in the figure 19.2. Except for backward scattering angles and $\Delta j=10$, the agreement is excellent. The theoretical result for collision ending into an e state (although averaged over the two Λ -doublet component in the reagents) are also shown for comparison.

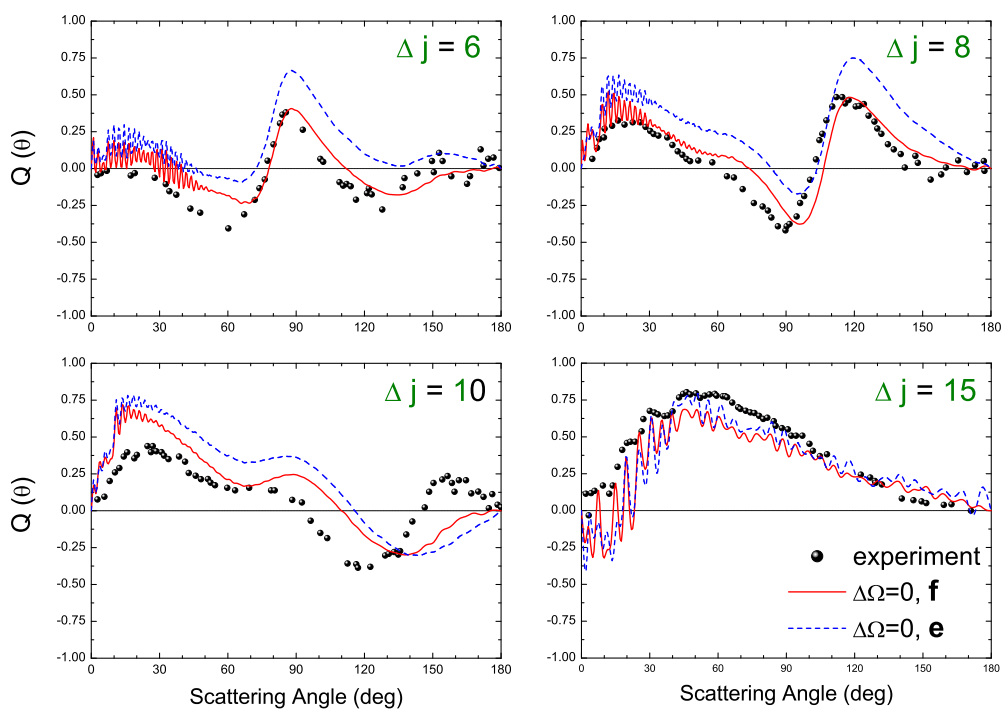


Figure 19.2.: Comparison of theoretical and experimental [251] $Q_{j'}(\theta)$ ratios for $\Delta j=6, 8, 10$ and 15 , $\Delta\Omega=0$ transitions from $j=0.5$ and an incoherent mixture of **e** and **f** Λ -doublet components. The detection is capable of resolving the final Λ -doublet which in this case is a **f** state. Solid red line corresponds to theoretical results for a final **f** state whereas dashed blue line is used for **e** state (for comparison purposes). Experimental results are shown in black solid circles.

However the interest goes beyond the better or worse agreement but it focussed into the oscillations with θ and j' for small Δj and a preferred sense of rotation at high Δj . In order to explain this results, Lorenz *et al.* concluded that the preferred sense of rotation displayed at large Δj was caused by secondary collisions (or “chattering” collisions) that would take place for high Δj transitions wherein the slow recoiling atom would remain close to the molecule allowing a secondary encounter. For small Δj , they concluded that the oscillation pattern is caused by interference processes between multiple-encounter trajectories.

QCT calculations [270] confirmed the existence of that secondary encounters; however, it was concluded that these chattering collisions not only do not promote the orientation, but that the resulting distribution of NO rotational angular momenta was less polarized than the obtained by direct collisions. This conclusion rules out the explanation by Lorenz *et al.* Notwithstanding, the QCT calculations fail to reproduce the oscillatory pattern, indicating that the origin of the orientation is to some important extent of QM origin.

Using the new canonical mechanism methodology (developed by Miranda and coworkers [149, 150])¹ we will try to shed some light into the interpretation of the orientational effect observed for this system.

Although the just mentioned experiment could not select individual NO Λ -doublet states before the collision, the subsequent results will be for a $j=1/2, \mathbf{f}$ NO initial state.

¹The canonical mechanisms are defined as the independent dynamical processes that fully correlate specific states of reactants and products. Its use allow us to split the overall process in the incoherence sum of some fully coherent process which enables us to gain some insight into the process.

19.2. Orientational polarization moments

In addition to the information about the polarization of the products ($\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ correlation), results will be also presented for the intrinsic reagent polarization ($\mathbf{k}-\mathbf{j}-\mathbf{k}'$ correlation). In this summary we will focus only in the $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ and $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ moment. For NO molecules in an initial $j=0.5$ state the only possible moment is precisely $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)/S_0^{\{0\}}(\theta)$. As for the products, the rank of $k = 2j'$. However, it can be shown that the main orientational effect is due to the first $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ moment. In fact, the angular distribution displayed by the stereodynamical portraits with $k_{max}=2$ barely change when higher k orientational moments are included.

By comparing products and reactive polarization moments, we found a strong correlation between them. The results of the figures 19.3 show both sets of PDDCSs once the following transformations have been performed:

- As the $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)/S_0^{\{0\}}(\theta)$ and $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ QM limiting values change with the value of the rotational angular momentum and $j=1/2$ (for reagents) and $j' \geq 1/2$ (for products), we have scaled their respective PDDCSs in such way that the limiting value will be -1 and +1. To achieve this, it is sufficient multiplying each $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ and $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ by

$$\frac{1}{\langle j'' j'', 10 | j'' j'' \rangle} = \sqrt{\frac{j'' + 1}{j''}} \quad (19.6)$$

where j'' is j for reagents polarization and j' for products polarization.

- We have changed the sign of the reagents $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$

For all the cases shown in Fig. 19.3 the coincidence between each respec-

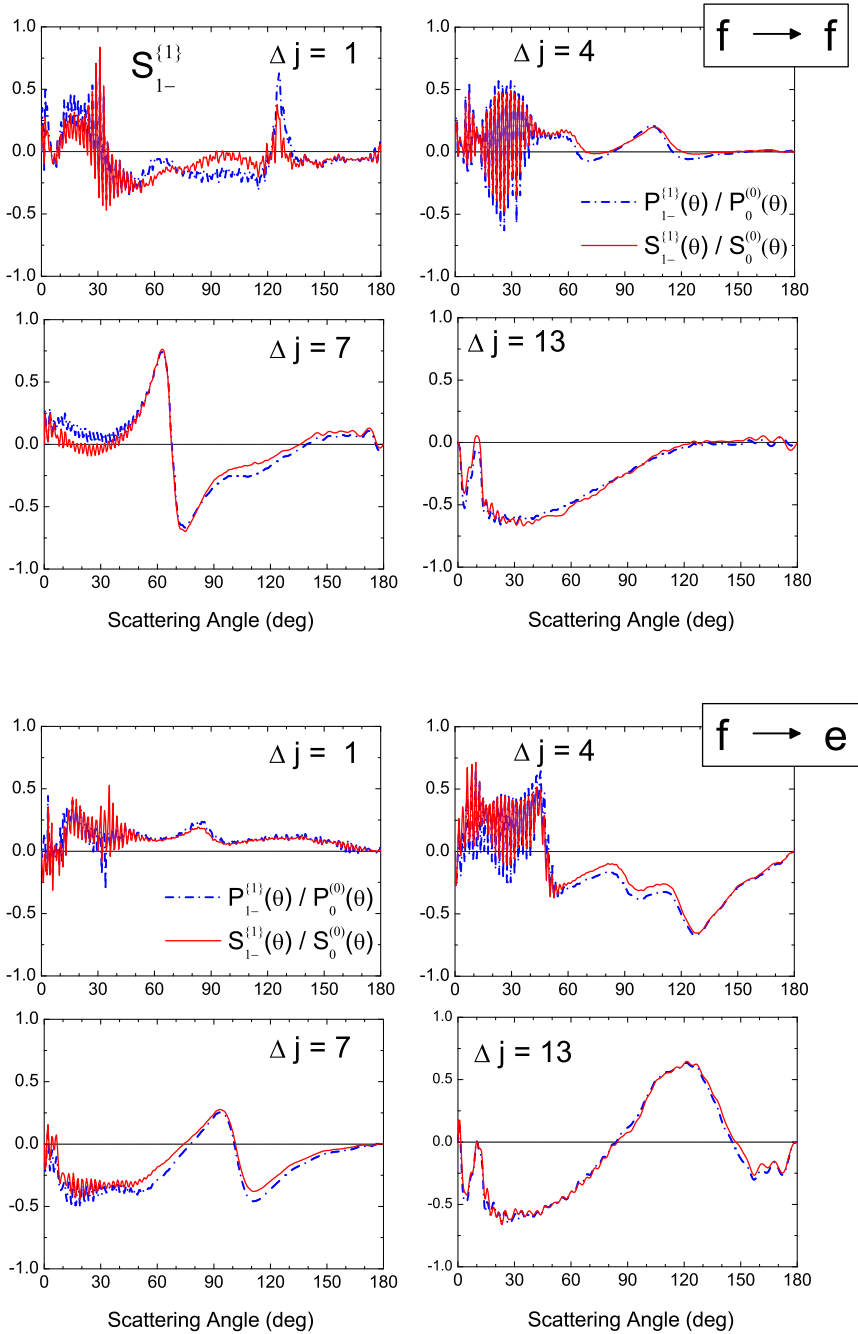


Figura 19.3.: Reagent $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)/S_0^{\{0\}}(\theta)$ and product $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ PDD-CSs for $\Delta|\Omega|=0$ and some Δj transitions. $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{f}$ and $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{e}$ transitions are shown in the upper and bottom panels, respectively.

tive of $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)/S_0^{\{0\}}(\theta)$ and $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ for the same $j = 1/2 \rightarrow j'$ transitions is striking once the previous transformations have been carried out². Nevertheless, the agreement is not perfect, so we can rule out that this effect is due to some specific symmetry relationship between the two sets of PDDCSs. As can be seen in the figure, the orientational effects strongly varies not only with j' and the scattering angle but also with the Λ -doublet components. Although the rapid oscillation in the forward region oscillations damp for high Δj values, the strong oscillations remain (it is important to keep in mind the good agreement between experimental and theoretical results of the figure 19.3).

In order to get a further insight, we have applied the canonical mechanism methodology [149] that allows us to disentangle the observed $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ (or $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$) for initial $j = 1/2$ in two contributions³ from the two canonical mechanisms. It can be shown that the reagent's canonical $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ are θ and j' -independent, maximal in magnitude and opposite sign. This is a geometrical result whose origin is that for $j=1/2$ the two orthogonal angular momentum states along the direction defined by $\mathbf{k} \times \mathbf{k}'$ ⁴ are the “up” and “down”. These two maxima corresponds to the two possible orientations of the electronic angular momentum of the NO molecule.

This symmetry constraint does not appear for product polarization when $j' > 1/2$. The observed (middle trace) and its two canonical contributions (upper and lower traces) of the $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ are shown in Fig. 19.4. The shape of the even and odd canonical PDDCSs is very similar although their values are rather different. Whilst the odd mechanism

²For $\Delta|\Omega| \neq 0$ transitions, the equivalence is not as good as for spin-orbit conserving transitions. This case will not be discussed in this thesis.

³The number of canonical mechanisms is $2\min(j,j') + 1 = 2$, one of them with even parity (herein after *even* mechanism) and the other with odd parity (herein after *odd* mechanism)

⁴The orientation can only be perpendicular to the scattering frame for achiral systems.

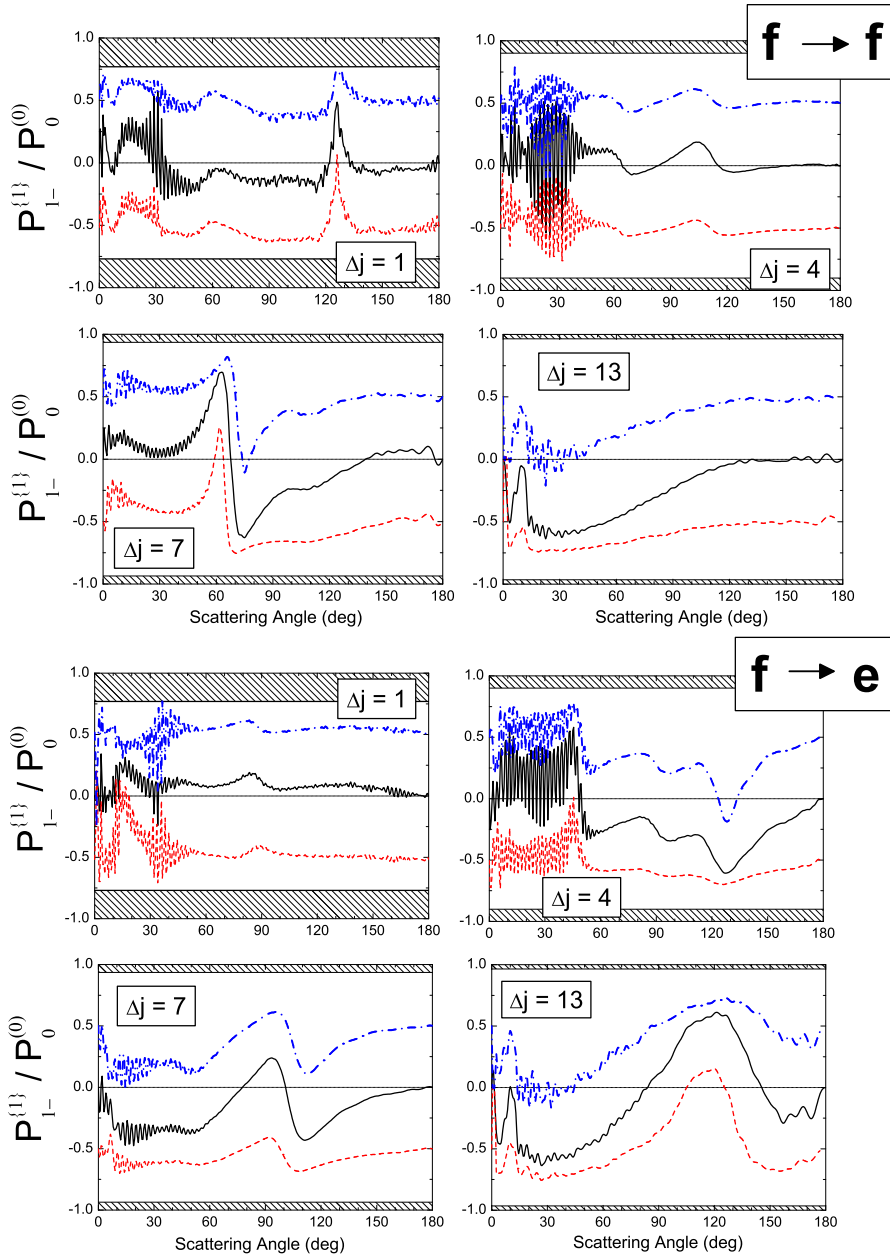


Figure 19.4.: Renormalized canonical and observed product $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ for $\Delta|\Omega|=0$, $j = 1/2 \rightarrow j' = \Delta j - 1/2$ and $\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{e}, \mathbf{f}$ transitions. PDDCSs for even (negative values) and odd canonical mechanisms (negative values) are shown in solid red line and dashed blue line, respectively. The middle trace in each panel corresponds to the observed polarization moments (black solid line)

produces a orientation parallel to $\mathbf{k} \times \mathbf{k}'$ (positive values), for the even mechanism this orientation is antiparallel (negative values). The shape and value of the canonical $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$ moments is given by their respective weights at each scattering angle which is given by the respective DCS.

19.3. Discussion

We have shown there exists a strong correlation between the reagent $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ and product $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ orientation moments which can be explained in terms of the two canonical mechanisms. We will use those results to interpret the experimental results by Lorenz *et al.* [251].

The first question concerns to the origin of the (strong) oscillations and its dependence with j' and θ . As $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ and $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ are correlated and canonical $S_{1-}^{\{1\}}(\theta)$ are the “up” and “low” angular momentum states, we can ensure that these oscillations are originated by oscillations in the weight of each mechanism as a function of the scattering angle.

This interpretation opens a new question: what is the origin of this coincidence between both moments? or, in other words, why do we find similar shapes and different values in the product canonical $P_{1-}^{\{1\}}(\theta)/P_0^{\{0\}}(\theta)$?

In an hypothetical situation in which the electronic and rotational angular momentum could be considered independently, one could separate the electronic and rotational contributions to the PDDCS. The former (with $j=1/2$) will split into the canonical PDDCSs leading to similar results as in the reagents case. In turn, the rotational contributions would change both canonical mechanisms in the same way, and it would produce θ -dependent PDDCSs. If we add both contributions we will recover our

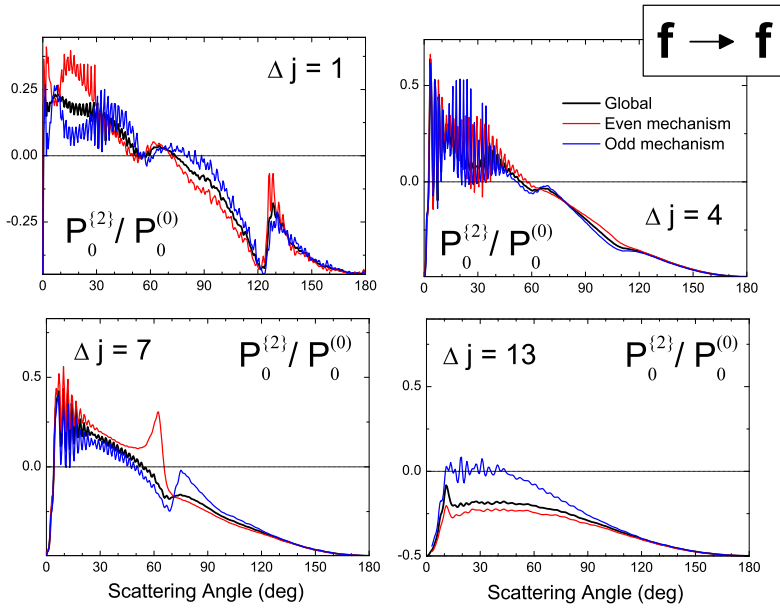


Figure 19.5.: Same as figure 19.4 but for the renormalized $P_0^{\{2\}}(\theta)$ alignment moment.

results, canonical PDDCS with the same shape but very different values (sign). That explanation is also useful for $k \geq 2$ canonical PDDCS (for example renormalized $P_0^{\{2\}}(\theta)$ in the figure 19.5). Since the electronic angular momentum would not disturb those contributions, both canonical PDDCS should be (and are) similar.

CAPÍTULO 20

Conclusions

“Continuous effort - not strength or intelligence -
is the key to unlocking our potential.”

(Winston Churchill)

This PhD thesis, entitled “*Dynamics and Stereodynamics of barrierless reactions: Statistical and Dynamical effects*” deal with the study of the H_3^+ system, prototype for the study of barrierless systems and, in addition, other barrierless systems with a Heavy + Light-Heavy mass combination: $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HF}$, $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$ and $\text{N} + \text{OH}$. A second part of this thesis concerns to the study of the stereodynamics of the collisions between Ar and $\text{NO}(^2\Pi)$.

Briefly stated, the main conclusions of this work can be summarized as follows:

20.1. H_3^+ system

H_3^+ system has been deeply studied throughout this thesis using a variety of theoretical methods. Regarding to this system, the main conclusions are:

- There are serious disagreements between the results obtained by Quantum Mechanical (QM), quasiclassical trajectory (QCT), and statistical QCT model (SQCT) methods.
 - The SQCT model overestimates the reactivity over the whole energy range considered.
 - The QCT calculations underestimate the reactivity, especially at large energies and total angular momenta (J).
 - The standard QCT binning method renders unphysical results at energies near the energetic threshold. This is a consequence of the violation of the product's zero point energy. If the *Gaussian Binning* procedure is used, the results become more sensible. It is also important to notice that these low collision energies are the most important in order to obtain thermal rate coefficients.
- Quantum mechanical DCS are not strictly forward-backward symmetric even at low collision energies. In fact, in a narrow range of energies the predominance for forward and backward scattering may change abruptly. This effect is a consequence of interferences between various partial waves, and it is not related with a change in the mechanism or an early breakdown of the long-lived collision complex.

- Cumulative Reaction Probabilities (CRP) were calculated to help to interpret the reaction in terms of the Transition State Theory.
 - The formalism to obtain CRP SQCT was developed. It is then possible to obtain CRP for a fixed value of J in a continuous range of collision energies. The total CRP can also be calculated at discrete energy values but, in contrast to the QCT calculations, it cannot be made on a continuous range of energies.
 - For low J values, QM and SQCT CRP show a “double step-like” structure, indicative of unconstrained transition states in the reagents and products valleys. QCT CRP not including the product quantization only exhibit a step coincident with the opening of the reagent’s states are.
 - At large J values, the centrifugal barrier acts like a genuine barrier and the structure of the CRP disappear. This is interpreted in the sense that the transition state moves from the asymptotes (at $J=0$) to the top of the centrifugal barrier (for $J > 0$).
- The SQCT model was extended in order to calculate the PDDCS (Polarization Dependent–DCS) and applied to the H_3^+ system.
 - As it was expected for a barrierless reaction, the PDDCS are usually close to zero.
 - For some combinations of states, especially for $j=1 \rightarrow j'=0$ ($j=0 \rightarrow j'=1$) transitions, parity conservation enforces a negative value of the reagent’s $S_{2+}^{\{2\}}(\theta)$ (product’s $P_{2+}^{\{2\}}(\theta)$) polarization moments. For these combination of states states, SQCT–QM agreement is fairly good whereas QCT fails.

- QCT and QM results are able to reproduce experimental canonical and microcanonical rate coefficients. On the contrary, SQCT largely overestimates the reactivity.
- Experimental Kinetic Energy Spectra are reproduced by QCT results even at the largest energies where QM–QCT differences are larger. Contrariwise, QM and specially SQCT results show a worse agreement with the experimental results.

20.2. Other Barrierless Systems

- The $O(^1D) + HF$ system illustrates the interesting case of a barrierless reaction in which the direct reaction is well accounted for by the statistical model whilst the reverse reaction is clearly non statistical. Actually, it can be shown that the $O(^1D) + HF$ reaction occurs via an indirect mechanism whereas the $OH + F$ reaction follows a direct one.
- By using two reliable *ab initio* PESs for the $O(^1D) + HCl$ reaction, we concluded that the topology of the well has a decisive influence in the dynamics. Calculations using one of the PESs yield SQCT and QCT results in a fairly good agreement is fairly, whereas on the other PES the differences between the two sets of calculations are significant.
- For the $N + OH$ reaction, the accordance between QCT and SQCT result is indeed very poor. This is a consequence of a huge amount of trajectories that enter into the well but quickly leave it without giving rise to a long-time complex.

20.3. Stereodynamics of the Ar + NO($^2\Pi$) collisions

The formalism to obtain vector correlations was extended to obtain 3-vector correlations for open shell species. This methodology was applied to the Ar + NO($^2\Pi$) inelastic collision and the main conclusions obtained were:

- Experimental results of Lorenz *et al* were successfully reproduced.
- A strong correlation between the (intrinsic) reagents and products orientation was found.
- The variation of the orientation with the scattering angle and the final state was explained by using the canonical mechanisms theory. The two mechanisms display very different orientations and the overall orientation is a consequence of the change of the weight of those mechanisms depending on the final states.
- The alignment hardly depends on the final state and it obeys some simple rules. This is a consequence of the good agreement in the alignment of both canonical mechanisms.

Apéndices

Apéndice A

Obtención de la función densidad de probabilidad cuántica

“ Los que creen no necesitan pruebas,
y a los que no creen ninguna prueba les vale.”

(Stuart Chase)

En este apéndice se va a mostrar como deducir la ecuación (8.12), la función densidad de probabilidad cuántica. Para facilitar la lectura, dicha ecuación se repite a continuación.

$$P(\theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} a_q^{(k)} \langle jjk0|jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{A.1})$$

Esta deducción resulta conveniente porque a lo largo de esta tesis se han introducido los coeficientes de Clebsch-Gordan (también llamados símbo-

los $3j$ de Wigner¹) de una manera totalmente *ad-hoc* y puesto que esta deducción permite introducir también matrices de densidad [278] y de rotación. Siguiendo este esquema, en este apartado se introducirán los conceptos y propiedades necesarios acerca de las matrices de densidad, coeficientes de Clebsch-Gordan y matrices de rotación, los cuales se aplicarán posteriormente para llegar a la ecuación (8.12).

A.1. Matrices de densidad

Las matrices de densidad (ρ) son ampliamente utilizadas en estereodinámica porque son válidas tanto para el estudio de estados puros (al igual que las funciones de onda) como para el estudio de estados mezcla los cuales, no pueden ser descritos mediante funciones de onda. En este apartado se van a exponer las características principales de las matrices de densidad[278]:

Estados puros

Supóngase una molécula diatómica cuyo estado rotacional viene dado por un momento angular rotacional j . Este estado puede describirse por el *ket* $|\psi_j\rangle$, el cual puede desarrollarse en la base $|jm\rangle$ como:

$$|\psi_j\rangle = \sum_{m=-j}^j c_m |jm\rangle \quad (\text{A.3})$$

¹Estrictamente los coeficientes de Clebsch-Gordan y los $3j$ no son lo mismo pero están directamente relacionados [105] mediante la siguiente expresión

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle \equiv (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} (2j_3 + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

donde $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix}$ representa el símbolo $3j$ de Wigner.

conde c_m son los coeficientes del desarrollo. Pues bien, de manera totalmente equivalente, este estado puede representarse usando la matriz de densidad, cuyos elementos vienen dados por la expresión

$$\langle jm_1|\rho|jm_2\rangle = \langle jm_1|\psi_j\rangle\langle\psi_j|jm_2\rangle = c_{m_1}c_{m_2}^* \quad (\text{A.4})$$

donde tanto m_1 como m_2 se encuentran limitados por $-j$ y $+j$.

Estados Mezcla

Los estados mezcla no pueden representarse por una única función de onda. Considérese el siguiente estado mezcla consistente en una mezcla de estados preparados independientemente

$$W_1|\psi_1\rangle + W_2|\psi_2\rangle + \dots + W_N|\psi_N\rangle \quad (\text{A.5})$$

donde los W_i denotan los pesos estadísticas de $|\psi_i\rangle$ en la mezcla (nótese que los estados no tienen por qué ser ortogonales). El operador de densidad para este sistema tiene la forma:

$$\rho = \sum_i W_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (\text{A.6})$$

Resulta conveniente expandir tanto el *bra* como el *ket* en una base de funciones conocidas y ortonormales

$$|\psi_i\rangle = \sum_{m'} a_{m'}^{(i)} |\Phi_{m'}\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\langle\psi_i| = \sum_m a_m^{(i)*} \langle\Phi_m| \quad (\text{A.8})$$

convirtiéndose la ecuación (A.6) en

$$\rho = \sum_{i,m,m'} W_i a_{m'}^{(i)} a_m^{(i)*} |\Phi_{m'}\rangle\langle\Phi_m| \quad (\text{A.9})$$

de forma que un elemento cualquiera de la matriz de densidad en la base $|\Phi_n\rangle$ se obtiene a partir del *sandwich* correspondiente:

$$\rho_{kj} \langle \Phi_k | \rho | \Phi_j \rangle = \sum_i W_i a_k^{(n)} a_j^{(n)*} \quad (\text{A.10})$$

Una vez definida la matriz de densidad deben hacerse dos consideraciones respecto a su traza. Primero, de (A.10) resulta que

$$\text{tr} \rho = \sum_i \rho_{ii} = \sum_n W_i |a_i^{(n)}|^2 \quad (\text{A.11})$$

o sea que la traza es igual a la población del sistema. Y segundo y aún más importante, es que se puede obtener el valor esperado de un operador \hat{Q} que actúa sobre la matriz de densidad de la siguiente manera [278]:

$$\langle Q \rangle = \frac{\text{tr}(\rho Q)}{\text{tr} \rho} \quad (\text{A.12})$$

pudiéndose así asegurar que la matriz de densidad contiene toda la información físicamente significativa de un sistema y que es, por tanto, una generalización de la función de onda para sistemas que no tienen por qué ser puros.

A.2. Coeficientes de Clebsch-Gordan

Como se indicó en el capítulo 8, los coeficientes de Clebsch-Gordan indican la probabilidad de que al acoplar dos estados $|j_1 m_1\rangle$ y $|j_2 m_2\rangle$, el resultado se encuentra en el estado $|j_3 m_3\rangle$ donde $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2$. Entre las propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan se incluyen las siguientes:

- Sus relaciones de ortogonalidad[105]:

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j m | j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (\text{A.13})$$

$$\sum_{j,m} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle \langle j m | j_1 m'_1 j_2 m'_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (\text{A.14})$$

- Los coeficientes de Clebsch-Gordan son reales, por lo que

$$\langle j_3 m_3 | j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle = \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle \quad (\text{A.15})$$

- Sus relaciones de simetría (pág. 49-50 referencia [105]) entre las que destacan:

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle = (-1)^{j_1 - m_1} \sqrt{\frac{2j_3 + 1}{2j_2 + 1}} \langle j_1 m_1, j_3 - m_3 | j_2 - m_2 \rangle \quad (\text{A.16})$$

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle = (-1)^{j_2 + m_2} \sqrt{\frac{2j_3 + 1}{2j_1 + 1}} \langle j_2 - m_2, j_3 m_3 | j_1 m_1 \rangle \quad (\text{A.17})$$

- Las proyecciones del momento angular se suman escalarmente, es decir:

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle = 0 \Leftrightarrow m_3 \neq m_1 + m_2 \quad (\text{A.18})$$

A.3. Estados de mínima incertidumbre

Cuánticamente no tiene sentido hablar de una dirección concreta, sino que lo que más se le puede aproximar es hablar de un *estado de mínima incertidumbre* [146, 147] en esa dirección, es decir, localizado lo más cerca posible alrededor de la dirección especificada por ϕ_j y θ_j .

Para $\theta_j=0$, la máxima aproximación se obtiene para una proyección $m=j$, por tanto para un estado $|jj\rangle$. Sabiendo esto, para obtener el estado de mínima incertidumbre para una dirección ϕ_j y θ_j , lo que hay que hacer

es rotar el sistema a esa dirección:

$$|\theta_j \phi_j\rangle = \hat{R}(\phi_j, \theta_j, 0)|jj\rangle = \sum_m |jm\rangle D_{mj}^j(\phi_j, \theta_j, 0) \quad (\text{A.19})$$

de donde se obtiene que :

$$\langle jm|\theta_j \phi_j\rangle = D_{mj}^j(\phi_j, \theta_j, 0) \quad (\text{A.20})$$

donde $D_{mj}^j(\phi_j, \theta_j, 0)$ es la matriz de rotación del sistema, matriz que describe el efecto que tiene sobre el sistema una rotación R.

$$\mathbf{R}(\phi, \theta, \chi) = \sum_{M'} D_{m'm}^j(\phi, \theta, \chi)|jm'\rangle \quad (\text{A.21})$$

A.4. Matrices de Rotación

Para deducir la ecuación (8.12) va a ser todavía necesario aplicar algunas propiedades de las matrices de rotación. Éstas se van a enumerar a continuación

La matriz de rotación tiene la siguiente forma:

$$D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi) = e^{-i\phi M'} d_{M'M}^J(\theta) e^{-i\chi M} \quad (\text{A.22})$$

donde $d_{M'M}^J(\theta)$ es la matriz reducida de rotación (real) la cual, cumple la siguiente relación de simetría [105]

$$d_{M'M}^J(\theta) = (-1)^{M'-M} d_{MM'}^J(\theta) = (-1)^{M'-M} d_{-M'-M}^J(\theta) \quad (\text{A.23})$$

Por tanto, el complejo conjugado del elemento de la matriz de rotación $D_{M'M}^J(\phi, \theta, \chi)$ será el siguiente:

$$\begin{aligned} D_{M'M}^{J*}(\phi, \theta, \chi) &= e^{+i\phi M'} d_{M'M}^J(\theta) e^{+i\chi M} = e^{+i\phi M'} (-1)^{M'-M} d_{-M'-M}^J(\theta) e^{+i\chi M} = \\ &= (-1)^{M'-M} D_{-M'-M}^J(\phi, \theta, \chi) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Otra relación que se va a utilizar en la deducción de la ecuación (8.12) y que es muy habitual en el algebra de momento angular, es la llamada *serie de Clebsch-Gordan* y que permite expresar el producto de dos matrices de rotación de la siguiente manera [105]:

$$\begin{aligned} D_{M'_1 M_1}^{J_1}(\phi, \theta, \chi) D_{M'_2 M_2}^{J_2}(\phi, \theta, \chi) &= \\ &= \sum_{J_3=|J_2-J_1|}^{J_1+J_2} \langle J_1 M_1, J_2 M_2 | J_3 M_3 \rangle \langle J_1 M'_1, J_2 M'_2 | J_3 M'_3 \rangle D_{M'_3 M_3}^{J_3} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

donde (por las propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan) solo son cero los términos en los que $M'_3 = M'_2 + M'_1$ y $M_3 = M_2 + M_1$.

Por último, también se va a utilizar la relación entre elementos de la matriz de rotación y los armónicos esféricos [105]:

$$D_{M,0}^J(\phi, \theta, 0) = \sqrt{\frac{4\pi}{2J+1}} Y_{JM}^*(\phi, \theta) = C_{JM}^*(\phi, \theta) \quad (\text{A.26})$$

A.5. Obtención de los parámetros de polarización cuánticos

Una vez introducidos los elementos de álgebra de momento angular necesarios, se va a deducir la ecuación (8.12) [147, 148], la función densidad de probabilidad mecanocuántica.

La matriz de densidad contiene toda la información del sistema y se puede desarrollar en función de los coeficientes de Clebsch-Gordan $\langle jm, kq | jm' \rangle$ de la siguiente forma:

$$\langle jm | \rho | jm' \rangle = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{+k} \frac{2k+1}{2j+1} a_q^{(k)} \langle jm, kq | jm' \rangle \quad (\text{A.27})$$

donde $\langle jm|\rho|jm'\rangle$ es el elemento correspondiente de la matriz de densidad en la base $|jm\rangle$. Esta expresión puede invertirse teniendo en cuenta las propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan. La multiplicación de ambos lados de la igualdad (A.27) por el coeficiente de Clebsch-Gordan $\langle jm, k'q'|jm'\rangle$ permite llegar a la siguiente expresión:

$$\langle jm|\rho|jm'\rangle\langle jm, k'q'|jm'\rangle = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{+k} \frac{2k+1}{2j+1} a_q^{(k)} \langle jm, kq|jm'\rangle \langle jm, k'q'|jm'\rangle \quad (\text{A.28})$$

que, usando la ecuación (A.16) equivale a

$$\begin{aligned} \langle jm|\rho|jm'\rangle\langle jm, k'q'|jm'\rangle &= \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{+k} \frac{2j+1}{\sqrt{(2k+1)(2k'+1)}} a_q^{(k)} \times \\ &\times \langle jm, j-m'|k-q\rangle \langle jm, j-m'|k'-q'\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

por último, un sumatorio sobre m y m' y la aplicación de la relación de ortogonalidad, ecuación (A.13), permite llegar a obtener los parámetros de polarización cuánticos:

$$a_q^{(k)} = \sum_{m', m} \langle jm|\rho|jm'\rangle \langle jm, kq|jm'\rangle \quad (\text{A.30})$$

que utilizando la ecuación (A.18) se simplifica a:

$$a_q^{(k)} = \sum_m \langle jm|\rho|jm+q\rangle \langle jm, kq|jm+q\rangle \quad (\text{A.31})$$

A.6. Obtención de la función densidad de probabilidad cuántica

Para un estado puro $|\psi_j\rangle = \sum_m c_m |jm\rangle$, el operador densidad puede definirse de la siguiente manera:

$$\rho = |\psi_j\rangle\langle\psi_j| = \sum_{m, m'} c_m c_{m'}^* |jm\rangle\langle jm'| \quad (\text{A.32})$$

cuyos elementos de matriz en la base $|\theta_j\phi_j\rangle$ (ángulos que definen la dirección a la que se refiere el estado de mínima incertidumbre)[148] son

$$\langle\theta_j\phi_j|\rho|\theta'_j\phi'_j\rangle = \sum_{m,m'} z_m z_{m'}^* \langle\theta_j\phi_j|jm\rangle \langle jm'|\theta'_j\phi'_j\rangle \quad (\text{A.33})$$

de forma que, aunque los elementos de matriz están definidos en la base $|\theta_j\phi_j\rangle$, el operador de densidad lo está en la base $|jm\rangle$. La base $|\theta_j\phi_j\rangle$ no es ortonormal y está sobredimensionada[146], siendo su traza igual a

$$\text{Tr}(\rho) = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \langle\theta_j\phi_j|\rho|\theta_j\phi_j\rangle d\cos\theta_j d\phi_j = \frac{4\pi}{2j+1} \quad (\text{A.34})$$

Como se dijo anteriormente, mecanocuánticamente lo que más se aproxima a una función densidad de probabilidad es la población del estado de mínima incertidumbre $|\theta_j\phi_j\rangle$, dada por la siguiente expresión[148]:

$$P(\theta_j, \phi_j) = \frac{\langle\theta_j\phi_j|\rho|\theta_j\phi_j\rangle}{\text{Tr}(\rho)} = \frac{2j+1}{4\pi} \sum_{m'm} \langle jm|\rho|jm'\rangle D_{mj}^{j*}(\phi_j, \theta_j, 0) D_{m'j}^j(\phi_j, \theta_j, 0) \quad (\text{A.35})$$

donde se ha utilizado la ecuación (A.20) y su conjugado. En esta ecuación, aparece el producto de dos matrices de rotación que, de acuerdo con las ecuaciones (A.24) y (A.25), se transforman de la siguiente manera (donde R denota la rotación $(\phi_j, \theta_j, 0)$):

$$\begin{aligned} D_{mj}^{j*}(R) D_{m'j}^j(R) &= (-1)^{m-j} D_{-m-j}^j(R) D_{m'j}^j(R) = \\ &= (-1)^{m-j} \sum_{k=0}^{2j} \langle jj, j-j|k0\rangle \langle jm', j-m|km'-m\rangle D_{m'-m,0}^k(R) \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

que utilizando las ecuaciones (A.16), (A.17) y (A.26) permiten llegar a la siguiente expresión:

$$D_{mj}^{j*}(R) D_{m'j}^j(R) = \sum_{k=0}^{2j} \frac{2k+1}{2j+1} \langle jj, k0|jj\rangle \langle jm, kq|jm'\rangle C_{kq}^*(R) \quad (\text{A.37})$$

donde $q = m' - m$. Al introducir esta expresión en la ecuación (A.35) se obtiene

$$P(\theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{+k} \frac{2k+1}{2j+1} \langle jj, k0 | jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \sum_{m'm} \langle jm | \rho | jm' \rangle \langle jm, kq | jm' \rangle \quad (\text{A.38})$$

donde el segundo sumatorio no es sino la definición del momento de polarización. Usando la ecuación (A.31) se llega al resultado deseado, la ecuación (8.12)

$$P(\theta_j, \phi_j) = \sum_{k=0}^{2j} \sum_{q=-k}^{q=+k} \frac{2k+1}{4\pi} a_q^{(k)} \langle jjk0 | jj \rangle C_{kq}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{A.39})$$

Apéndice B

Glosario

”Hay un límite en el que la tolerancia
deja de ser una virtud”.

(Edmund Burke)

A fin de facilitar la lectura, se exponen a continuación los acrónimos y símbolos más usados en esta tesis. Se hace notar que siempre que un término se aplique al canal de reactivos, aparecerá un término semejante para los canales de productos, denotado con una *prima*, y *doble prima* en el caso de que se quiera generalizar para ambos canales.

b: Parámetro de impacto

CRP: Probabilidad de reacción acumulada.

DCS: ($d\sigma/d\omega$) Sección eficaz diferencial (Differential Cross Section).

E_{coll} : Energía de colisión (o traslacional relativa)

E_{int} : Energía interna de la molécula. Generalmente solo la energía vibracional (se toma el cero de energías incluyendo la energía electrónica).

E_{tot} : Energía total (relativa)

γ : Ángulo de Jacobi

ICS: (σ) Sección eficaz integral (Integral Cross Section). Para el caso de ICS reactivas también se utiliza σ_R

k: Vector velocidad relativa (\mathbf{k}). También usado para denotar el rango de un tensor (k).

$k(\mathbf{E}_{\text{coll}}; \mathbf{T})$: Coeficiente de velocidad efectivo definida como $v_r \cdot \langle \sigma_R \rangle_{v,j}$ donde la sección eficaz promedio incluye la población de los distintos estados a una temperatura dada.

$k(\mathbf{E}_{\text{coll}}; \mathbf{v}, \mathbf{j})$: Coeficiente de velocidad específico definida como $v_r \cdot \sigma_R$ para un estado v, j inicial determinado.

$k(\mathbf{T})$: Coeficiente de velocidad, coeficiente térmico de velocidad, constante de velocidad o coeficiente de velocidad canónico.

MEP: Camino de mínima Energía (Minimum Energy Path)

PDDCS: Parámetros de polarización. Correlaciones a 3 vectores $\mathbf{k} - \mathbf{j} - \mathbf{k}'$ o $\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$ sin integrar sobre el ángulo de scattering. (Polarization Dependent-DCS). La forma de denotar las correlaciones vectoriales a 3 vectores es:

Polarización	No-normalizado	Normalizado	Renormalizado	PPs
$\mathbf{k} - \mathbf{j} - \mathbf{k}'$	$\frac{\sigma}{2\pi} S_q^{(k)}(\theta)$	$S_q^{(k)}(\theta)$	$S_q^{(k)}(\theta)/S_0^{(0)}(\theta)$	$s_q^{(k)}$
$\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$	$\frac{\sigma}{2\pi} P_q^{(k)}(\theta)$	$P_q^{(k)}(\theta)$	$P_q^{(k)}(\theta)/P_0^{(0)}(\theta)$	$p_q^{(k)}$

PDF: Función densidad de probabilidad (Probability Density Function).

PES: Superficie de energía potencial (*Potential Energy Surface*)

$P(\mathbf{J})$: Función de opacidad.

PP: Parámetros de polarización. Correlaciones a 3 vectores $\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}$ o $\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}'$ integradas sobre el ángulo de scattering.

PST: Teoría del espacio de fases (Phase Space Theory)

QCT: Método cuasiclásico de trayectorias (Quasiclassical Trajectory Method)

QM: Método (mecano)cuántico (ver TI-QM y TD-QM)

RRKM: Teoría de Rice, Ramsperger, Kassel y Marcus.

$\sigma(\mathbf{E})$: Función de excitación; sección eficaz integral en función de la energía de colisión.

SQCT: Método estadístico de trayectorias cuasiclásicas (Statistical Quasiclassical Trajectory Method)

SQM: Método Estadístico-Cuántico (Statistical Quantum Method)

θ : ángulo de *scattering* en el sistema de centro de masas (ángulo entre los vectores k y k').

Θ : ángulo de *scattering* en el sistema del laboratorio (ángulo entre el haz incidente y el detector).

TD-QM : Método cuántico en su formulación dependiente del tiempo (Time Dependent Quantum Method)

TI-QM : Método cuántico en su formulación independiente del tiempo (Time Independent Quantum Method)

TST : Teoría del estado de transición.

ZPE: : Energía del punto cero (*Zero Point Energy*), energía del estado ($v=0, j=0$).

PARTE IV.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] M. Brouard, *Reaction Dynamics*, Oxford Chemistry Primers, 1998.
- [2] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press, 2005.
- [3] D. C. Clary, *Science*, 2008, **322**, 789.
- [4] Fundación Nobel, [http : //nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/), 1999.
- [5] Fundación Nobel, [http : //nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1986/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1986/), 1986.
- [6] J. M. Alvariño and E. Martínez, *J. Chem. Educ.*, 1983, **60**, 93.
- [7] K. Tanaka, G. I. Mackay, J. D. Payzant, and D. K. Bohme, *Can. J. Chem*, 1976, **54**, 1643.
- [8] R. H. Bathgate and E. A. Moelwyn-Hughes, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2642.
- [9] M. J. Frisch and G. W. Trucks and H. B. Schelegel *et al*, *Gaussian 03, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

- [10] H. J. Werner and P. J. Knowles and R. Lindh et al, *Molpro, version 2002.6, a package of ab initio programs. see <http://www.molpro.net>*, 2003.
- [11] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications INC, 1996.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**.
- [14] A. Aguado, C. Tablero, and M. Paniagua, *Comp. Phys. Comp.*, 1998, **108**, 259.
- [15] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.*, 1988, **74**, 255.
- [16] L. Velilla, B. Lepetit, A. Aguado, J. Beswick, and M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 084307.
- [17] A. J. Stone, *Science*, 2008, **321**, 787.
- [18] A. Aguado, C. Tablero, and M. Paniagua, *Comp. Phys. Comp.*, 2001, **134**.
- [19] A. Aguado, P. Barragán, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio, P. Villareal, and O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 024306.
- [20] M. A. Collins, *Theor. Chim. Acta*, 2002, **108**, 313.
- [21] G. Gioumoussis and D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 294.
- [22] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, 1905, **5**, 245.
- [23] J. M. Hutson, *Theory of Cold Atomic and Molecular Collisions in Cold Molecules, Theory, experiment and applications*, CRC Press, 2009.

- [24] R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, 1987.
- [25] L. Wolfenstein, *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 690.
- [26] W. Hauser and H. Feshbach, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 366.
- [27] E. Fermi, *Progr. Theor. Physics, Japan*, 1950, **5**, 570.
- [28] J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 3221.
- [29] P. Pechukas and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 1964, **42**, 3281.
- [30] J. C. Light, *Disc. Faraday Soc.*, 1967, **44**, 14.
- [31] P. Larrégaray, L. Bonnet, and J. C. Rayez, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 084308.
- [32] D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1975, **55**, 233.
- [33] W. H. Miller, S. A. Safron, and D. R. Herschbach, *Disc. Faraday Soc.*, 1967, **44**, 108.
- [34] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**, 2216.
- [35] E. A. Hardwidge, B. S. Rabinovitch, and R. C. Ireton, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 340.
- [36] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1359.
- [37] E. J. Rackham, F. Huarte-Larranaga, and D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **343**, 356.
- [38] E. J. Rackham, T. Gonzalez-Lezana, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12895.
- [39] P. Honvault and J. M. Launay, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 6665.

- [40] P. Honvault and J. M. Launay, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 1057.
- [41] K. J. Yuan, Y. Cheng, X. H. Liu, S. Harich, X. M. Yang, and D. H. Zhang, *Phys. Rev. Letters*, 2006, **96**, 103202.
- [42] L. Bañares, F. J. Aoiz, P. Honvault, B. Bussery-Honvault, and J. M. Launay, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 565.
- [43] T. Gonzalez-Lezana, O. Roncero, P. Honvault, J. M. Launay, N. Bulut, F. J. A. FJ, and L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 094314.
- [44] F. J. Aoiz, T. González-Lezana, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 174109.
- [45] F. J. Aoiz, V. Sáez-Rábanos, T. González-Lezana, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 161101.
- [46] L. Schnieder, K. Seekamp-Rahn, J. Borkowski, E. Wrede, K. H. Welge, F. J. Aoiz, L. Bañares, M. D'Mello, and V. J. Herrero, *Science*, 2005, **269**, 207.
- [47] F. J. Aoiz, L. Bañares, and V. J. Herrero, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, **94**, 2483.
- [48] F. J. Aoiz, L. Bañares, J. F. Castillo, V. J. Herrero, B. Martínez-Haya, P. Honvault, J. M. Launay, X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich, C. C. Wang, and X. Yang, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 10692.
- [49] F. J. Aoiz, T. González-Lezana, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 094305.
- [50] T. Gonzalez-Lezana, P. Honvault, P. G. Jambrina, F. J. Aoiz, and J. M. Launay, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 044315.
- [51] D. C. Clary and J. P. Henshaw, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1987, **84**, 333.

- [52] J. Beltrán and J. N. (coords.), *Química Física II*, Ariel Ciencia, 2002.
- [53] D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, *Atom-Molecule Collision Theory*, Plenum, New York, 1979.
- [54] F. J. Aoiz, L. Bañares, and V. J. Herrero, *Advances in Classical Trajectory Methods Vol 3*, JAI Press Inc., 1998.
- [55] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 3259.
- [56] F. J. Aoiz, V. J. Herrero, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 7423.
- [57] F. J. Aoiz, V. Sáez-Rábanos, B. Martínez-Haya, and T. González-Lezana, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 094101.
- [58] M. T. Cvitas and S. Althorpe, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 4557.
- [59] A. Laganá, E. García, M. L. Hernandez, and J. M. Alvariño, *Il Nuovo Cimento*, 1985, **5**, 541.
- [60] R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 633.
- [61] P. McGuire and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 2488.
- [62] J. M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4960.
- [63] A. Jäckle, M. C. Heitz, and H. D. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 241.
- [64] F. J. Aoiz, L. Bañares, V. J. Herrero, V. Sáez-Rábanos, and I. Tanarro, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 6165.
- [65] F. J. Aoiz, L. Bañares, J. F. Castillo, and V. J. Herrero, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 9891.

- [66] S. Sukisasyan and H. D. Meyer, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 2604.
- [67] M. Karplus, *Discuss. Faraday. Soc.*, 1967, **44**, 76.
- [68] A. Einstein, *Verh. Dtsch. Ges.*, 1917, **19**, 82.
- [69] L. Brillouin, *J. Phys. Radium*, 1926, **7**, 353.
- [70] J. B. Keller, *Ann. Pys. (N.Y.)*, 1958, **4**, 180.
- [71] A. D. Stone, *Physics Today*, 2005, **58**, 37.
- [72] A. J. Larkoski, D. G. Ellis, and L. J. Curtis, *Am. J. Phys.*, 2006, **78**, 572.
- [73] M. S. Child, *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications*, Oxford Science Publications, 1991.
- [74] M. Abramowitz and A. I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions (with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables)*, Dover, 1972.
- [75] J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 713.
- [76] G. Simmons, R. G. Parr, and J. M. Finlan, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 3229.
- [77] A. Thakkar, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 1693.
- [78] C. C. Marston and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 3571.
- [79] J. C. Corchado and J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 10157.
- [80] J. Aldegunde, *Comunicación Personal*.

- [81] L. Lapidus and J. H. Seinfeld, *Numerical solution of ordinary differential equations*, Academic Press, New York, 1971.
- [82] E. W. Weisstein, *Runge-Kutta Method*, From MathWorld—A Wolfram Web Resource. [http : //mathworld.wolfram.com/Runge – KuttaMethod.html](http://mathworld.wolfram.com/Runge-KuttaMethod.html).
- [83] E. W. Weisstein, *Adams' Method*, From MathWorld—A Wolfram Web Resource. [http : //mathworld.wolfram.com/AdamsMethod.html](http://mathworld.wolfram.com/AdamsMethod.html).
- [84] L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **277**, 183.
- [85] L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 106.
- [86] J. Espinosa-García, L. Bonnet, and J. C. Corchado, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 3873.
- [87] L. Bonnet and J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 164108.
- [88] F. E. Budenholzer, S. C. Hu, D. C. Jeng, and E. A. Gislason, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 1958.
- [89] F. J. Aoiz, L. Bañares, T. Díez-Rojo, V. J. Herrero, and V. Sáez-Rábanos, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4071.
- [90] F. J. Aoiz, E. Verdasco, V. Sáez-Rábanos, H. J. Loesch, and M. Menéndez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 541.
- [91] M. Hankel, S. C. Smith, R. J. Allan, S. K. Gray, and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 164303.
- [92] M. Hankel, S. C. Smith, S. K. Gray, and G. G. Balint-Kurti, *Comp. Phys. Comp.*, 2008, **179**, 569.

- [93] D. Skouteris, J. F. Castillo, and D. E. Manolopoulos, *Comp. Phys. Commun.*, 2000, **133**, 128.
- [94] W. Hu and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 132301.
- [95] G. C. Schatz and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, 1975, **65**, 4642.
- [96] M. H. Alexander and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 2044.
- [97] M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H.-J. Werner, *et al.* *HIBRIDON package of programs*.
- [98] R. T. Park and G. A. Parker, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 3888.
- [99] L. M. Delves, *Nucl. Phys*, 1959, **9**, 391.
- [100] L. M. Delves, *Nucl. Phys*, 1960, **20**, 275.
- [101] M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 11084.
- [102] F. T. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1352.
- [103] F. T. Smith, *Pys. Rev.*, 1960, **120**, 1058.
- [104] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Kheronskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore, 1988.
- [105] R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, 1988.
- [106] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 6425.
- [107] A. Kuppermann, G. C. Schatz, and M. Baer, *J. Chem. Phys.*, 1975, **65**, 4596.
- [108] J. R. Taylor, *Scattering Theory: The Quantum Theory on Non-relativistic Collisions*, John Wiley & sons, New York, 1972.

- [109] D. Neuhauser and M. Baer, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 4351.
- [110] E. García, C. Sánchez, A. Saracibar, A. Laganà, and D. Skouteris, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 11456.
- [111] M. P. Deskevich, M. Y. Hayes, K. Takahashi, R. T. Skodje, and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 224304.
- [112] S. Altunata *Generalized Quantum Defect Methods in Quantum Chemistry* PhD thesis, Instituto Tecnológico de Massachusetts, 2006.
- [113] D. G. Truhlar, *Resonances In Electron-Molecule Scattering, van der Waals Complexes, and Reactive Chemical Dynamics*, Amer Chemical Society, 1984.
- [114] R. T. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, S. H. Lee, F. Dong, and K. Liu, *Phys. Rev. Letters*, 2000, **85**, 1206.
- [115] R. T. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, S. H. Lee, F. Dong, and K. Liu, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 4536.
- [116] H. Feshbach, *Ann. Phys.*, 1958, **5**, 357.
- [117] J. Alvariño and A. Laganá, *J. Chem. Phys.*, 1990, **95**, 998.
- [118] A. Laganà, M. Dini, E. García, M. Paniagua, and J.M.Alvariño, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 8379.
- [119] J. Alvariño and A. Laganà, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 3587.
- [120] J. Alvariño, L. Cuadrado, M. Hernández, and A. Laganá, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **241**, 408.
- [121] K. W. Ford and J. A. Wheeler, *Ann.Phys.*, 1959, **7**, 259.

- [122] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, 2005.
- [123] D. Gerlich, *J. Chem. Phys.*, 1990, **91**, 2377.
- [124] M. Quack, *Mol. Phys.*, 1977, **34**, 477.
- [125] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 1899.
- [126] F. J. Aoiz, M. Brouard, C. J. Eyles, J. F. Castillo, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 144105.
- [127] F. J. Aoiz, V. J. Herrero, M. P. de Miranda, and V. Sáez-Rábanos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5367.
- [128] F. J. Aoiz, V. J. Herrero, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 024305.
- [129] W. H. Miller, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 174.
- [130] J. Z. H. Zhang and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 1528.
- [131] P. G. Jambrina, F. J. Aoiz, C. J. Eyles, V. J. Herrero, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 184303.
- [132] IUPAC Golden Book, [http : //goldbook.iupac.org/S05998.html](http://goldbook.iupac.org/S05998.html).
- [133] D. E. Case and D. R. Herschbach, *Mol. Phys.*, 1975.
- [134] D. E. Case, G. M. McClelland, and D. R. Herschbach, *Mol. Phys.*, 1978, **35**, 541.
- [135] G. M. McClelland and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 1445.
- [136] J. D. Banwell, J. G. Loeser, and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 2781.

- [137] M. P. de Miranda and D. C. Clary, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 4509.
- [138] M. P. de Miranda, F. J. Aoiz, L. Bañares, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 4509.
- [139] J. Aldegunde, M. P. de Miranda, J. Haigh, B. K. Kendrick, V. Sáez-Rábanos, and F. J. Aoiz, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6200.
- [140] J. Aldegunde, J. M. Alvariño, B. K. Kendrick, V. Sáez-Rábanos, M. P. de Miranda, and F. J. Aoiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4881.
- [141] J. Aldegunde, F. J. Aoiz, and M. P. de Miranda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 1139.
- [142] J. Aldegunde *Stereodynamics of elementary reactions: Effect of the reagent's rotational angular momentum polarisation* PhD thesis, Universidad de Salamanca, 2007.
- [143] M. Brouard and C. Vallance(Editors), *Tutorials in Molecular Reaction Dynamics*, Royal Society of Chemistry, 2011.
- [144] F. J. Aoiz, M. Brouard, and P. A. Enriquez, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 4964.
- [145] M. P. de Miranda, *Comunicación Personal*.
- [146] F. T. Arecchi, E. Courtens, R. Gilmore, and H. Thomas, *Phys. Rev. A*, 1972, **6**, 2211.
- [147] M. P. de Miranda and F. J. Aoiz, *Phys. Rev. Letters*, 2004, **93**, 083201.
- [148] M. P. de Miranda, F. J. Aoiz, V. Sáez-Rábanos, and M. Brouard, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 9830.

- [149] J. Aldegunde, F. J. Aoiz, V. Sáez-Rábanos, B. K. Kendrick, and M. P. de Miranda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5794.
- [150] M. P. de Miranda and B. K. Kendrick, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14943.
- [151] H. Kamisaka, W. Bian, K. Nobusada, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 654.
- [152] J. J. Thomson, *Proc. Roy. Soc. A*, 1913, **89**, 607.
- [153] D. Gerlich *Reaktionen von Protonen mit Wassestoff bei Stossen-ergien von 0.4 eV bis 10 eV* PhD thesis, Universidad Albert-Ludwigs (Freiburg), 1977.
- [154] D. Gerlich, in “*Symposium on Atomic and surface Physics*”, W Lindinger, F. Howorka, T. D. Märk and F. Egger (eds.), *Institut fuer Atomphysik der Universitat Innsbruck*, 1982, p. 304.
- [155] D. Gerlich and S. Schlemmer, *Planet. Space Sci*, 2002, **50**, 1287.
- [156] D. Gerlich, *Adv. Chem. Phys.*, 1992, **82**, 1.
- [157] D. Gerlich, U. Nowotny, C. Schlier, and E. Teloy, *Chem. Phys.*, 1980, **47**, 245–255.
- [158] E. Teloy and D. Gerlich, *Chem. Phys.*, 1974, **4**, 417.
- [159] A. Aguado, O. Roncero, Tablero, C., Sanz, C., and M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 1240.
- [160] E. M. Hollmann and A. Y. Pigarov, *Phys. Plasmas*, 2002, **9**, 4330.
- [161] I. Méndez, F. J. Gordillo, V. J. Herrero, and I. Tanarro, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6060.
- [162] T. Oka, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **33**, 12235.

- [163] E. Herbst, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2000, **358**, 2523.
- [164] T. R. Geballe and T. Oka, *Nature*, 1996, **384**, 334.
- [165] B. J. McCall, T. R. Geballe, K. H. Hinkle, and T. Oka, *Science*, 1998, **279**, 1910.
- [166] E. Herbst and W. Klemperer, *Astrophys J.*, 1973, **185**, 505.
- [167] E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **30**, 168.
- [168] E. Herbst, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 4017.
- [169] D. Galli and F. Palla, *Astron. Astrophys.*, 1998, **335**, 403.
- [170] P. Drossart, J. P. Maillard, J. Caldwell, S. J. Kim, J. K. G. Watson, W. A. Maejewski, J. Tennyson, S. Miller, S. K. Atreya, J. T. Clarke, J. H. Waitre, and R. Wagener, *Nature*, 1989, **340**, 539.
- [171] T. R. Geballe, M. F. Jagod, and T. Oka, *Astron. Astrophys.*, 1993, **408**, L109.
- [172] L. M. Trafton, T. R. Geballe, S. Miller, J. Tennyson, and G. E. Ballester.
- [173] J. Troe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90**, 2303.
- [174] E. I. Dashaevskaya, A. I. Maergoiz, J. Troe, I. Litvin, and E. E. Nikitin, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 7313.
- [175] S. Smith and J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 5451.
- [176] E. E. Nikitin, *Theory of Elementary Atomic and Molecular Processes in Gases*, Oxford University Press, New York, 1974.
- [177] I. G. Csizmadia, J. C. Polanyi, A. C. Roach, and W. H. Wong, *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 4097.

- [178] J. R. Krenos and R. Wolfgang, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 5961.
- [179] K. Preston and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 4297.
- [180] J. C. Tully and R. K. Preston, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 562.
- [181] M. G. Holliday, J. T. Muckerman, and L. Friedman, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 1058.
- [182] J. R. Krenos, R. K. Preston, R. Wolfgang, and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 1634.
- [183] G. Ochs and E. Teloy, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, 4930.
- [184] F. C. Fehsenfeld, D. L. Albritton, Y. A. Bush, P. G. Fournier, T. R. Govers, and J. Fournier, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, 2150.
- [185] M. J. Henchman, N. G. Adams, and D. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 1201.
- [186] H. Villinger, M. J. Henchman, and W. Lindinger, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 1590.
- [187] C. Schlier and U. Vix, *Chem. Phys.*, 1985, **95**, 401.
- [188] C. Schlier and U. Vix, *Chem. Phys.*, 1987, **113**, 211.
- [189] C. Schlier, U. Nowotny, and E. Teloy, *Chem. Phys.*, 1987, **111**, 401–408.
- [190] S. Chapman, *Adv. Chem. Phys.*, 1982, **82**, 423.
- [191] A. Ichihara and K. Yokoyama, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 2109.
- [192] A. Ichihara, T. Shirai, and K. Yokoyama, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 1857.

- [193] N. Markovic and G. D. Billing, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **248**, 720.
- [194] I. Last, M. Gilibert, and M. Baer, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 1451.
- [195] M. Chajia and R. D. Levine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 1205.
- [196] Takayanagi, T., K. Y., and A. Ichihara, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 2615.
- [197] V. G. Ushakov, K. Nobusada, and V. I. Osherov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 63.
- [198] C. Sanz, O. Roncero, C. Tablero, A. Aguado, and M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 2182.
- [199] E. Cuervo-Reyes, J. Rubayo-Soneira, A. Aguado, M. Paniagua, C. Tablero, C. Sanz, and O. Roncero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 6012.
- [200] J. G. Wang and P. C. Stancil, 2002, **T96**, 72.
- [201] M. Cernei, A. Alijah, and A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 2637.
- [202] L. P. Viegas, M. Cernei, A. Alijah, and A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 253.
- [203] T. González-Lenzana, A. Aguado, M. Paniagua, and O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 194309.
- [204] H. Song, D. X. Dai, G. R. Wu, C. C. Wang, S. A. Harich, M. Y. Hayes, X. Y. Wang, D. Gerlich, X. M. Yang, and R. T. Skodje, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 074314.

- [205] L. P. Viegas, A. Alijah, and A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 074309.
- [206] A. Saieswari and S. Kumar, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **449**, 358.
- [207] S. Amaran and S. Kumar, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 214304.
- [208] S. Amaran and S. Kumar, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 064301.
- [209] T. M. Ferreira, A. Alijah, and A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 054301.
- [210] L. P. Viegas and A. J. C. Varandas, 2008, **71**, 032505.
- [211] E. Carmona-Novillo, T. González-Lezana, O. Roncero, P. Honvault, J.-M. Launay, N. Bulut, F. J. Aoiz, L. Bañares, A. Trottier, and E. Wrede, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 014304.
- [212] A. Zanchet (Faydel), O. Roncero, T. González-Lezana, A. Rodríguez-López, A. Aguado, C. Sanz-Sanz, and S. Gómez-Carrasco, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14488.
- [213] M. Pavanello, W.-C. Tung, F. Leonarski, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 074105.
- [214] W. D. Watson, *Astrophys J.*, 1973, **181**, L129.
- [215] W. D. Watson, *Astrophys J.*, 1973, **182**, L73.
- [216] W. D. Watson, *Astrophys J.*, 1973, **183**, L17.
- [217] T. Millar, *Astrophys and Geophys.*, 2005, **46**, 2.29.
- [218] P. G. Jambrina, F. J. Aoiz, N. Bulut, S. C. Smith, G. G. Balint-Kurti, and M. Hankel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1102.

- [219] L. Bonnet, P. Larrégaray, J.-C. Rayez, and T. González-Lezana, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 3951.
- [220] K. Park and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 224101.
- [221] P. G. Jambrina, F. J. Aoiz, J. M. Alvariño, V. J. Herrero, and V. Sáez-Rábanos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12591.
- [222] L. Bonnet, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 044109.
- [223] R. A. Phaneuf, C. C. Havener, G. H. Dunn, and A. Müller, *Rep. Prog. Phys.*, 1999, **62**, 1143.
- [224] S. M. Trujillo, R. H. Neynaber, and E. W. Rothe, *Rev. Sci. Instr.*, 1966, **33**, 1655.
- [225] P. Spanel, P. Rolfe, B. Rajan, and D. Smith, *Ann. Occup. Hyg.*, 1996, **40**, 615.
- [226] D. Gerlich and S. Horning, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1509.
- [227] W. Lindinger, E. Alge, H. Störi, R. N. Varney, H. Helm, and P. Holzmann, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 1979, **30**, 251.
- [228] D. Müller, *Diplom thesis, University of Freiburg, Germany*, 1983.
- [229] F. J. Aoiz, M. Brouard, P. A. Enriquez, and R. Sayos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**, 1427.
- [230] T. T. Warnock and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 1878.
- [231] S. Gómez-Carrasco *Superficies de Energía Potencial MRCI y Dinámica de las reacciones químicas $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow HF + O(^1D, ^3P, ^1S)$* PhD thesis, Universidad de Salamanca, 2005.
- [232] S. Gómez-Carrasco, M. L. Hernandez, and J. M. Alvariño, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **435**, 188.

- [233] X. Yan, Z. Juan, Y. Da-Guang, L. Hao, Z. Xiao-Yun, and M. Qing-Tian, *Chin. Phys. B*, 2009, **18**, 5308–5312.
- [234] V. Sorokin, N. Gritsan, and A. Chichinin, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 8995.
- [235] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño, F. J. Aoiz, and V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 7871.
- [236] T. S. Ho, T. Hollebeek, H. Rabitz, S. C. Chao, R. T. Skodje, A. S. Zyubin, and A. M. Mebel, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 4124.
- [237] L. Laaksonen, *J. Mol. Graph*, 1992, **10**, 33.
- [238] D. Bergman, L. Laaksonen, and A. Laaksonen, *J. Mol. Graph*, 1997, **15**, 301.
- [239] P. Bargeño, P. G. Jambrina, J. M. Alvariño, M. L. Hernández, F. J. Aoiz, M. Menéndez, E. Verdasco, and T. González-Lezana, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14237.
- [240] P. Bargeño, P. G. Jambrina, J. M. Alvariño, M. Menéndez, E. Verdasco, M. Hankel, S. C. Smith, F. J. Aoiz, and T. González-Lezana, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 8502.
- [241] P. Bargeño *Dinámica Cuántica y tratamientos estadísticos en reacciones oxigenadas de capa abierta: $O(^3P, ^1D) + HCl$, $H + O_2$ y $O(^3P) + OH$* PhD thesis, Universidad de Salamanca, 2010.
- [242] M. Bittererova and J. Bowman, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 1.
- [243] M. Bittererova, J. Bowman, and K. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 6186.

- [244] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño, A. Laganà, F. J. Aoiz, M. Menéndez, and E. Verdasco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 589.
- [245] M. L. Hernández, C. Redondo, A. Laganá, G. Ochoa de Aspuru, M. Rosi, and A. Sgamellotti, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 2710.
- [246] R. Guadagnini, G. C. Schatz, and S. P. Walch, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 774.
- [247] R. Guadagnini, G. C. Schatz, and S. P. Walch, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 784.
- [248] M. Jorfi, P. Honvault, and P. Halvick, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 094302.
- [249] M. Jorfi, P. Honvault, and P. Halvick, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **471**, 65.
- [250] M. Jorfi and P. Honvault, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2316.
- [251] K. T. Lorenz, D. W. Chandler, J. W. Barr, W. Chen, G. Barnes, and J. I. Cline, *Science*, 2001, **293**, 2063.
- [252] G. Parlant and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 2287.
- [253] M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 7725.
- [254] M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 1999, **11**, 7426.
- [255] A. Gijsbersten *Towards a Better Understanding of Inelastic Atom-Molecule Collisions* PhD thesis, Vrije Universiteit Amsterdam, 2006.
- [256] F. J. Aoiz, J. E. Verdasco, M. Brouard, J. Klos, S. Marinakis, and S. Stolte, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 14636.

- [257] J. Klos, F. J. Aoiz, J. E. Verdasco, M. Brouard, S. Marinakis, and S. Stolte, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 031102.
- [258] H. Kohguchi, T. Suzuki, and M. H. Alexander, *Science*, 2001, **260**, 832.
- [259] P. J. Knowles, C. Hampel, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 5219.
- [260] F. J. Aoiz, J. E. Verdasco, V. J. Herrero, V. Sáez-Rábanos, and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 5860.
- [261] P. J. Dagdigian, M. H. Alexander, and K. Liu, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 839.
- [262] M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 5974.
- [263] A. Degli-Esposti, A. Berning, and H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 2067.
- [264] M. Yang and M. H. Alexander, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 6973.
- [265] R. N. Dixon and D. Field, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1979, **368**, 99.
- [266] A. Gijsbertsen, H. Linnartz, G. Rus, A. E. Wiskerke, S. Stolte, D. W. Chandler, and J. Klos, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 224305.
- [267] A. Gijsbertsen, H. Linnartz, C. A. Taatjes, and S. Stolte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8777.
- [268] M. H. Alexander, *Chem. Phys.*, 1985, **92**, 337.
- [269] H. Meyer, *Atomic and Molecular Beams*, Springer, Heidelberg, 2000.
- [270] F. J. Aoiz, V. J. Herrero, V. Sáez-Rábanos, and J. E. Verdasco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 4407.



- [271] R. J. Ubema, R. D. Hinchliffe, and J. I. Cline, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 7934.
- [272] E. A. Wade, K. T. Lorenz, D. W. Chandler, J. W. Barr, G. L. Barnes, and J. I. Cline, *Chem. Phys.*, 2004, **301**, 261.
- [273] J. J. van Leuken, J. Bulthuis, S. Stolte, and J. G. Snijders, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **260**, 595.
- [274] M. J. L. de Lange, M. Drabbels, P. T. Griffiths, J. Buthuis, S. Stolte, and J. G. Snijders, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **313**, 491.
- [275] M. Lemeshko, P. G. Jambrina, M. P. de Miranda, and B. Friedrich, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 161102.
- [276] M. Lemeshko and B. Friedrich, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1038.
- [277] M. S. Elioff and D. W. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 1992, **117**, 6455.
- [278] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum, New York, 1986.

