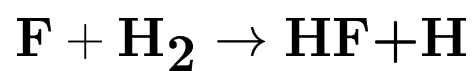


UNIVERSIDAD DE SALAMANCA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**ESTEREODINÁMICA REACTIVA  
CUÁNTICA DEL SISTEMA**



MEMORIA

presentada por

Jesús José Aldegunde Carrión

para optar al Grado de Salamanca

2003

Este trabajo se llevó a cabo en el Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y en el Departamento de Química de la Universidad de Perugia (Italia). Fue dirigido por los Doctores Jose María Alvariño Herrero (Catedrático de la USAL) y Vincenzo Aquilanti (Catedrático de la Universidad de Perugia). Se agradece la financiación al proyecto de investigación BQU2002-04462-c02-01, al proyecto "Dinamica delle Reazioni Chimiche" (Universidad de Perugia, contrato 31/UR/2002) y a la beca predoctoral FPU AP2002-0594 de la que el firmante es beneficiario.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Superficies de energía potencial para la reacción</b>	
<b>F + H<sub>2</sub> → FH+H</b>	<b>4</b>
2.1. Separación de movimientos electrónico-nuclear: aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	4
2.2. Resultados experimentales de la reacción F + H <sub>2</sub> → FH+H . . . . .	8
2.3. Superficie de energía potencial de Stark y Werner . . . . .	11
2.4. Superficie Stark y Werner modificada . . . . .	14
<b>3. Matriz S y representación estereodirecta</b>	<b>18</b>
3.1. Sección eficaz diferencial y total . . . . .	18
3.2. Definición de la matriz S . . . . .	25
3.2.1. Colisiones elásticas. . . . .	25
3.2.2. Colisiones inelásticas y reactivas. . . . .	35
3.2.3. Propiedades globales de la matriz S. . . . .	42
3.3. Representaciones de la matriz S: la representación estereodirecta	43
<b>4. Aplicación al estudio de la estereodinámica de la reacción</b>	
<b>F + H<sub>2</sub> → FH+H</b>	<b>50</b>
4.1. Canales de entrada. . . . .	52

4.2. Canales de salida. . . . .	55
<b>5. Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>6. Referencias</b>	<b>73</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La reacción química es un proceso intrínsecamente de desequilibrio y el reconocimiento de este hecho, no asumido por la Cinética química, ha dado lugar al nacimiento y consolidación de la Dinámica de reacciones químicas o Dinámica química [1], según Atkins [2] el corazón de la Química. En ésta se estudia experimental y teóricamente la reacción química elemental aislada, es decir, se considera sólo la interacción de las (generalmente, dos) especies atómicas o moleculares que intervienen en la etapa elemental investigada.

Cuando se lleva a cabo un examen a nivel molecular (*single collision*) es posible evidenciar toda la potencialidad de la naturaleza asimétrica de las interacciones químicas. Esto es especialmente cierto para las colisiones reactivas mientras, en el otro extremo, los choques elásticos pueden ser bien descritos por potenciales simétricos (esféricos) como en el famoso modelo de esferas duras o rígidas de la Química física elemental [3]. Por otro lado, la anisotropía vectorial (al igual que las propiedades escalares) se ve fuertemente enmascarada (promediada) en condiciones macroscópicas (térmicas o termalizadas) de modo que los coeficientes fenomenológicos convencionales (como el coeficiente térmico de velocidad,  $k(T)$ , y los coeficientes de transporte, como la viscosidad) dependen mucho menos de parámetros geométricos que energéticos.

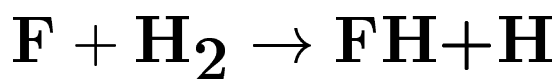
El estudio de los aspectos vectoriales de la Dinámica de reacciones químicas ha venido en ser llamado *Estereodinámica química* [4]. La distribución angular de productos de una reacción química elemental es convenientemente medida por la sección eficaz diferencial (DCS), la más básica de las propiedades estereodinámicas y, por tanto, aquella que ha sido desde más antiguo experimentalmente medida y teóricamente calculada. Precisamente, el hecho de que la DCS sea tan frecuentemente asimétrica (incluso mucho) es la más evidente manifestación del carácter anisotrópico de las interacciones químicas. Los experimentos de haces moleculares que típicamente miden la DCS utilizan un espectrómetro de masas rotante en el plano de *scattering* (el plano definido por los dos haces cruzados), lo que es suficiente si los reactivos son no polarizados ya que entonces el problema presenta simetría azimutal. Dificultades derivadas de la pequeña intensidad han impedido hasta no hace mucho un análisis ulterior de los productos dispersados en determinada dirección pero más recientemente la combinación de una serie de técnicas (tiempo de vuelo con resolución Doppler, láseres de bombeo y prueba o pump-probe) han abierto la posibilidad realista de medir DCS de estado a estado con selección del estado de polarización, la orientación del vector momento angular, es decir las llamadas DCS dependientes de la polarización o PDDCS [4]. Las PDDCS pueden también calcularse a partir del análisis semiclásico de resultados de trayectorias clásicas [5] o a partir de la matriz de scattering o de la matriz densidad [4].

La reacción  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  es un arquetipo (*case study*) de reacción bimolecular, como ya fue señalado hace años en el clásico texto de Levine y Bernstein [1], y sigue siéndolo en la actualidad [6, 7]. Esta última referencia es una revisión muy completa del estado de la cuestión que, con las salvedades recogidas en la Memoria, puede considerarse prácticamente válida en la actualidad. En el presente trabajo de grado, enmarcado dentro de una línea de investigación tradicional del Grupo de Dinámica molecular de la USAL, y

partiendo de cálculos cuánticos aproximados (algoritmo de hipercuantización [8, 9] ) de la matriz de scattering (matriz  $\mathbf{S}$ ) efectuados sobre la superficie de Stark y Werner [10] y una modificación de ella debida a Aquilanti y cols. [11] , se han obtenido propiedades estereodinámicas relativas al canal de entrada y al canal de salida de la reacción  $F + H_2 \rightarrow FH + H$ . Para ello, por medio de transformaciones ortogonales que conservan las propiedades de la matriz  $\mathbf{S}$  (unitariedad y simetría), se convierte ésta desde la representación orbital (“space fixed”) en la representación estereodirecta [12, 13, 14, 15], siendo ésta última especialmente adecuada para el estudio de la Estereodinámica química, puesto que entre los números cuánticos que en ella se utilizan para etiquetar los elementos de la matriz de scattering se encuentran  $\nu$  y  $\nu'$ , los *números cuánticos estéricos*, cuyos valores discretizan las posibles orientaciones entre el átomo y la molécula diatómica en el ataque del F y en la salida del H respectivamente.

# Capítulo 2

## Superficies de energía potencial para la reacción



### 2.1. Separación de movimientos electrónico-nuclear: aproximación de Born-Oppenheimer

El Hamiltoniano no relativista (en unidades atómicas:  $\hbar = 1, m_e = 1, a_0 = 1$ ) de un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones descritos mediante los vectores de posición  $\mathbf{R}_A$  y  $\mathbf{r}_i$  respectivamente es:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde la distancia entre el electrón  $i$ -ésimo y el núcleo  $A$  es  $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ , entre el electrón  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo es  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , y entre



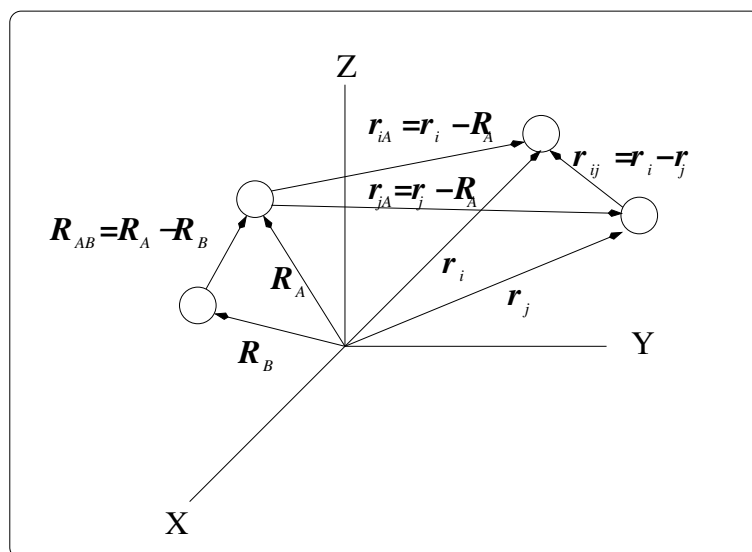


Figura 2.1: Sistema de coordenadas para el sistema de  $N$  electrones y  $M$  núcleos.

los núcleos A y B es  $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ .  $M_A$  es la masa del núcleo A y los operadores laplaciano  $\nabla_i^2$  y  $\nabla_A^2$  implican la derivación con respecto a las coordenadas del electrón  $i$ -simo y el núcleo A respectivamente. Los dos primeros términos de la ecuación 2.1 corresponden a los operadores de energía cinética para los electrones y los núcleos respectivamente, siendo el tercer término su atracción electroestática y representando el cuarto y el quinto las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo. La figura 2.1 muestra un sistema de coordenadas para el sistema.

La aproximación de Born-Oppenheimer [16], que aquí se presenta cualitativamente, se basa en la diferencia de masa entre los electrones y los núcleos. Al ser estos últimos mucho más pesados cabe esperar que se muevan más lentamente, por lo que podemos considerar a los electrones moviéndose en el campo creado por los núcleos fijos. Con esta suposición, el segundo término de la ecuación 2.1 puede despreciarse y el quinto (la repulsión nuclear) se puede considerar constante. El resto del Hamiltoniano se conoce como

Hamiltoniano electrónico y describe el sistema formado por N electrones en presencia de M cargas puntuales y fijas,

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

La solución de la ecuación electrónica de Schrödinger

$$H_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (2.3)$$

es la función de onda electrónica,

$$\psi_{elec} = \psi_{elec}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A) \quad (2.4)$$

que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas e implícitamente de las coordenadas nucleares.  $E_{elec}$  se conoce como la energía electrónica y depende paramétricamente de las coordenadas nucleares,

$$E_{elec} = E_{elec}(\mathbf{R}_A) \quad (2.5)$$

lo que significa que para cada disposición de los núcleos se encuentra un valor distinto de  $E_{elec}$ . Si a este valor sumamos la repulsión nuclear obtenemos la energía total para los núcleos fijos

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

que, como veremos posteriormente, constituye la energía potencial para su movimiento.

La geometría de una molécula con M núcleos puede definirse mediante 3M-6 variables independientes y, en consecuencia, su energía total será función de esas mismas variables. Cuando representamos  $E_{tot}$  frente a las 3M-6 coordenadas obtenemos una hipersuperficie que se conoce como superficie de

energía potencial (PES) adiabática ó Born-Oppenheimer (B.-O.) y que constituye el elemento fundamental a la hora de llevar a cabo el estudio teórico de una reacción química, tanto a nivel macroscópico (Cinética química), puesto que el conocimiento de los mínimos, de los estados de transición, de las alturas de las barreras y del camino de mínima energía (MEP) da una idea precisa del mecanismo de reacción y permite calcular el coeficiente de velocidad  $k(T)$ , como a nivel microscópico (Dinámica química), que es el que aquí nos interesa.

En efecto, una vez que se ha resuelto el problema electrónico es posible estudiar el movimiento de los núcleos. Teniendo en cuenta que los electrones se mueven mucho más rápidamente, en la ecuación 2.1 podemos reemplazar las coordenadas electrónicas por sus valores promedio. Esto da lugar al Hamiltoniano nuclear,

$$\begin{aligned}
 H_{nucl} &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \\
 &+ \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
 &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\mathbf{R}_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
 &= -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\mathbf{R}_A)
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

La lectura de la ecuación 2.7 es que, en efecto, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer los núcleos se mueven con una energía potencial que viene dada por la PES. Por lo tanto, una importante conclusión es que es necesario conocer la PES para abordar la solución de la ecuación nuclear. Resolviendo ésta, ó sea

$$H_{nucl} \Theta_{nucl} = E_T \Theta_{nucl} \tag{2.8}$$

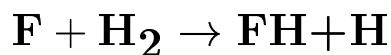
podremos describir mediante  $\Theta_{nucl}(\mathbf{R}_A)$  tanto la vibración, la rotación y la traslación de la molécula como la reactividad del sistema electrónico-nuclear

si éste no es ligado.  $E_T$ , la aproximación a la energía total del Hamiltoniano (2.1), incluye la energía electrónica, la vibracional, la rotacional y la traslacional, mientras que la función de onda total sería

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = \psi_{elec}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A)\Theta_{nucl}(\mathbf{R}_A) \quad (2.9)$$

Pese a que el modelo B.-O. es válido en un gran número de situaciones, no siempre es aceptable [17, 18, 19] y existen algunos fenómenos físicos y químicos en los que no es correcto suponer la separación de los grados de libertad electrónicos y nucleares. Son casos en los que se incumple la aproximación de Born-Oppenheimer debido a que existe una fuerte correlación entre los movimientos de todas las partículas que forman el sistema y que necesitan para su estudio de formalismos alternativos (llamados en general no adiabáticos). Ejemplos son los estados electrónicamente muy excitados (por ejemplo los estados Rydberg), las moléculas muónicas, los sistemas electrón-positrón y, desde luego, todas aquellas configuraciones geométricas nucleares en que dos o más PES B.-O. se aproximan mucho y se cortan o casi (cruces evitados). La fotoquímica es casi exclusivamente una química no adiabática. Sin embargo, en el contexto de este trabajo nos basta con recurrir a una sólo PES y procesos adiabáticos o monosuperficie.

## 2.2. Resultados experimentales de la reacción



La reacción de intercambio  $\mathbf{F} + \mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{FH} + \mathbf{H}$  se ha convertido en el prototipo de las reacciones exotérmicas por presentar relativamente pocas dificultades prácticas y por el gran número de trabajos tanto teóricos como experimentales que ha suscitado [7]. Así, experimentalmente, la distribución

vibracional de los productos se ha medido mediante quimiluminiscencia infrarroja [20, 21], la distribución angular con la técnica de haces moleculares [22] y los coeficientes de velocidad térmicos se obtuvieron experimentalmente mediante cinéticas en fase gaseosa [23, 24].

La distribución de energía entre los diversos grados de libertad de los productos se ha estudiado mediante quimiluminiscencia infrarroja [20, 21]. El principal objetivo de esta técnica es medir la excitación inicial de los productos recién formados en la reacción (la distribución naciente). La relajación en fase gaseosa puede ocurrir por radiación o bien mediante colisiones, siendo necesario evitar esta segunda modalidad en la medida de lo posible. En condiciones “normales” de presión y temperatura la desactivación por colisiones es más efectiva, pero a medida que la presión y la temperatura descienden la influencia de los choques puede llegar a ser despreciable y se hace posible detectar la emisión infrarroja (cuando se trata de excitaciones vibracionales o vibrorrotacionales) del producto formado. Para estudiar la reacción que nos interesa se utilizó el método llamado quimiluminiscencia con relajación congelada (*arrested*). En éste, el proceso tiene lugar en una cavidad a alto vacío cuyas paredes se mantienen a baja temperatura mediante nitrógeno líquido, con el objeto de minimizar los procesos de relajación por colisiones contra aquellas y de mantener una temperatura lo más baja posible. Los reactivos se ponen en contacto haciendo colisionar dos haces no colimados en la denominada zona reactiva. La mezcla se realiza a flujo rápido y en condiciones estacionarias. El rápido bombeo (que asegura una presión suficientemente pequeña) y la baja temperatura eliminan en gran medida los procesos no deseados y reducen el ruido y la radiación de cuerpo negro que llega al detector, lo que facilita la observación de la quimiluminiscencia. A partir de las intensidades de las distintas líneas se puede determinar la población relativa de los productos. Para la reacción que nos ocupa esta técnica permite concluir que el nivel vibracional del HF más poblado es  $v' = 2$  (es decir, hay inversión

de población), aunque también  $v' = 1$  y  $v' = 3$  aparecen notablemente ocupados, y que los valores medios de las fracciones  $\langle f_{vib} \rangle$ ,  $\langle f_{rot} \rangle$  y  $\langle f_{tras} \rangle$ , que miden la distribución de la energía entre los distintos grados de libertad, son

$$\begin{aligned}\langle f_{vib} \rangle &= \frac{\text{Energía vibracional de los productos}}{E_{avail}} = 0,66 \\ \langle f_{rot} \rangle &= \frac{\text{Energía rotacional de los productos}}{E_{avail}} = 0,08 \\ \langle f_{tras} \rangle &= \frac{\text{Energía traslacional de los productos}}{E_{avail}} = 0,26\end{aligned}\tag{2.10}$$

donde  $E_{avail}$  es la energía disponible en la reacción (la suma de la exotermicidad de la reacción, de la energía cinética relativa de los reactivos y de su energía interna). La figura 2.2 ayuda a entender estos aspectos energéticos. Representa el perfil de la PES siguiendo un MEP cualitativo construido a partir de datos asintóticos: las energías de disociación del  $H_2$  y del HF (cuya diferencia es la exotermicidad química,  $\Delta D_o$ ) y los niveles vibracionales del HF. E es la energía total de la reacción (la suma de la la energía cinética relativa de los reactivos y de su energía interna), medida en el gráfico tomando como origen la energía de punto cero del hidrógeno. Adelantando resultados teóricos (secciones 2.3 y 2.4) se incluye una pequeña barrera energética ( $E_b$ ).

La característica más interesante de la reacción se puso de manifiesto al realizar los experimentos de haces moleculares [22]. En éstos, dos haces (chorros de moléculas diluidas moviéndose a traves de un medio con baja presión) debidamente colimados se hacen colisionar y se estudia la distribución angular de los productos mediante un detector montado sobre un goniómetro. Cuando se examinan los resultados experimentales para esta distribución en el sistema de centro de masas (aquel sistema en el que el origen de coordenadas se sitúa en el centro de masas del sistema, con lo que el momento lineal total es siempre cero) se observa que el scattering predominante para el HF ( $v' = 0, 1, 2$ ) es hacia atrás o “backward” (el HF aparece con valores del ángulo  $\Theta$  grandes (figura 2.3)) mientras que para HF ( $v' = 3$ ) además del scattering “backward” se encontró un significativo pico hacia delante o

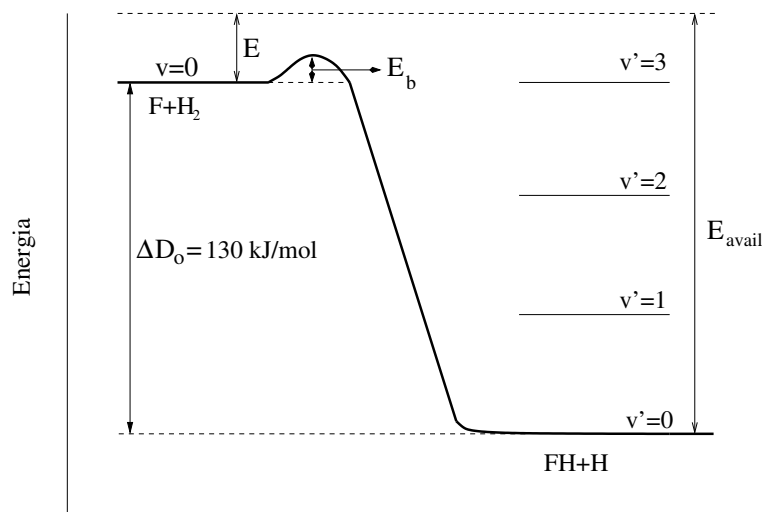


Figura 2.2: Perfil a lo largo de la coordenada de reacción y niveles vibracionales accesibles del HF.

“forward” (ángulos  $\Theta$  pequeños (figura 2.3)). Este comportamiento anómalo se ha atribuido a la presencia de resonancias, es decir, estados cuasi-ligados de larga vida que ocurren a ciertas energías.

A continuación pasaremos al problema teórico de nuestra reacción. Como se dijo más atrás, éste consta de dos partes: cálculo de la PES y resolución de la ecuación nuclear de Schrödinger.

### 2.3. Superficie de energía potencial de Stark y Werner

Para el desarrollo de una superficie de energía potencial totalmente “ab initio” que reprodujese fielmente las características de la reacción  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  fueron necesarios más de 20 años de esfuerzos hasta que Stark y Werner [10] publicaron sus resultados teóricos. Por el momento, esta superficie SW es la que ha proporcionado una descripción teórica del proceso más acorde con los resultados experimentales.

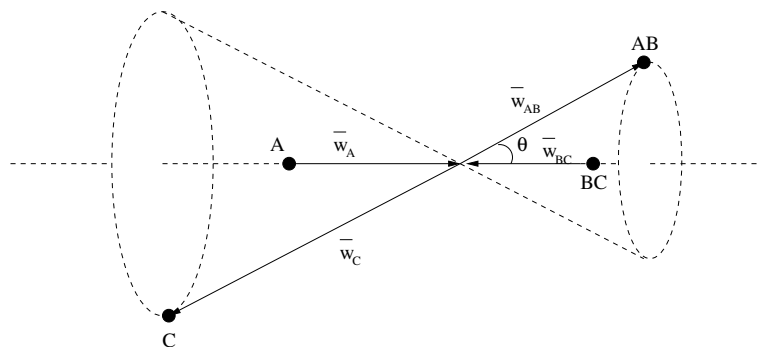


Figura 2.3: Esquema de una colisión  $A + BC \rightarrow AB + C$  en el sistema de centro de masas.

El nivel de cálculo utilizado fue MRCI-Q (interacción de configuración multireferencial (MRCI) junto a la aproximación de Davidson para estimar la corrección debida a los determinantes procedentes de la excitación de 4 electrones).

La técnica MRCI [25] es una modificación de la de interacción de configuraciones (CI) [26]. En ésta, el determinante fundamental ( $\Phi_0$ , formado con los  $N$  spin-orbitales de menor energía que se obtienen al realizar un cálculo Hartree-Fock para un sistema de  $N$  electrones) se usa como configuración de referencia, es decir, como base para la formación de los determinantes monoexcitados, biexcitados, etc. Por el contrario, en MRCI se toma más de un determinante como punto de partida para la construcción de los últimos. Las configuraciones que se utilizan como referencia son aquellas generadas a partir de  $\Phi_0$  excitando uno o dos electrones y que tienen un coeficiente de participación mayor en la función de onda normalizada obtenida mediante otro método computacionalmente menos exigente (CISD (interacción de configuraciones con excitaciones simples y dobles) o MCSCF (método del campo autoconsistente con multiconfiguraciones)). El conjunto de determinantes que se utilizará como base de funciones en la que expresar la aproximación a la función de onda del sistema lo formaran los de referencia y todas las



posibles monoexcitaciones y biexcitaciones obtenidas a partir de ellos, determinándose los coeficientes de cada uno en el desarrollo con un cálculo CI. En resumen, si se toma como punto de partida  $\Phi_0$ , se estarán considerando todas las monoexcitaciones y biexcitaciones, así como las más importantes de las excitaciones triples y las cuádruples. Esto permite dar cuenta de gran parte de la energía de correlación instantánea y eliminar problemas de consistencia de tamaño (“size-consistency”) que afectan a otras técnicas como CISD. Como refinamiento adicional se incluyó la aproximación de Davidson, desarrollada para estimar la contribución a la energía de las excitaciones de 4 electrones (siempre más importantes que las de tres) sin necesidad de introducir sus correspondientes determinantes en el cálculo. En este caso se utilizó una versión adaptada a los cálculos multireferencia [27].

La precisión de la superficie SW queda claramente de manifiesto en los estudios teóricos que se llevaron a cabo tomándola como punto de partida. En primer lugar, fue capaz de reproducir el espectro fotoelectrónico experimental del anión  $\text{FH}_2^-$  [28], cosa que ninguna de sus predecesoras había logrado. Esto aseguraba una buena descripción de la zona del estado de transición. Posteriormente se llevaron a cabo estudios dinámicos sobre SW tanto por medio de trayectorias clásicas [29] como de cálculos cuánticos [30]. Ambos obtuvieron resultados acordes con los experimentales, tanto en la predicción del pico “forward” del  $\text{HF}(v' = 3)$  (aunque los cálculos clásicos tendían a minusvalorarlo y los cuánticos a exagerarlo) como en la corroboración de que el producto mayoritario de la reacción es el  $\text{HF}(v' = 2)$ . Esta alta concordancia era indicativa de que la zona de entrada y la de salida se habían tratado de un modo aceptablemente correcto.

Centrándonos ya en la topología de la superficie, ésta presenta las siguientes características:

1. Un estado de transición plegado (figura 2.4) con una altura de la barrera

de  $1,54 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $E_b$  en la fig. 2.2). Se trata de un estado de transición adelantado (“early”), es decir, situado en el canal de entrada.

2. Un pozo de van der Waals en el valle de entrada cuyo mínimo tiene una geometría dada por la figura 2.5 y una profundidad de  $0,37 \text{ kcal mol}^{-1}$ .
3. Otro pozo de van der Waals en el valle de los productos. La geometría del fondo ( $0,25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) es la que corresponde a la figura 2.6 .

Nótese que estas dos últimos rasgos de la PES no están incorporados en el sencillo esquema de la figura 2.2

## 2.4. Superficie Stark y Werner modificada

Aunque la superficie SW reproduce mejor que cualquier otra los resultados experimentales, es todavía mejorable. Así, los coeficientes de velocidad que se calculan a partir de ella no se ajustan de modo correcto a los experimentales en un amplio intervalo de temperaturas [31] y la magnitud del pico “forward” del HF( $v'=3$ ) no está bien calculada, ni mediante trayectorias clásicas ni por cálculos cuánticos. Parece, por lo tanto, que sería necesario realizar algunas modificaciones.

Esto ha sido realizado por el grupo de V. Aquilanti en la Universidad de Perugia. Partiendo de la SW desarrollaron una nueva superficie [11] cuyos cambios respecto a la original se centraron en el valle de entrada y se pueden incluir en dos grandes apartados. Por un lado se utilizaron experimentos de scattering inelástico mediante haces moleculares [32, 33] para lograr una descripción ms exacta de las interacciones a larga distancia. Por otro lado, se introdujeron correcciones basadas en la interacción spin-órbita (distinguiendo entre  $^2F_{3/2}$  y  $^2F_{1/2}$ ). En lo que resta de trabajo llamaremos a esta superficie SW modificada. Para calibrar hasta que punto fueron adecuadas estas correcciones se llevó a cabo el cálculo de los coeficientes de velocidad para la

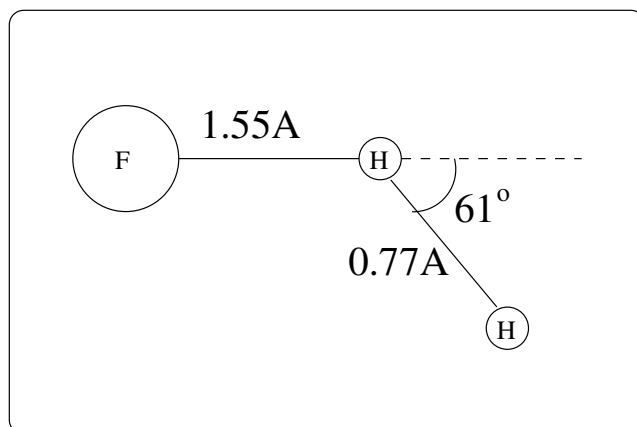


Figura 2.4: Geometría del estado de transición.

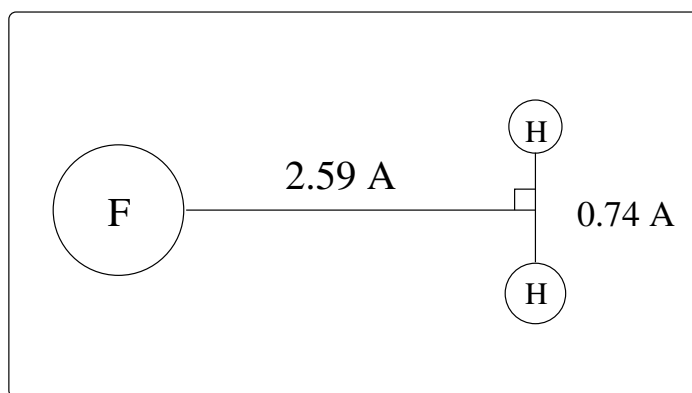


Figura 2.5: Geometría del mínimo del pozo de van der Waals en el valle de entrada.

reacción sobre la nueva superficie, encontrándose [31] una notable mejora en el ajuste respecto a resultados anteriores.

En este trabajo usaremos ambas PES, tanto la SW como la SW modificada, para estudiar la estereodinámica de la reacción  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  y, como las diferencias entre ambas se limitan al canal de entrada (el estado de transición (fig. 2.4), el valle de salida y la geometría del mínimo de van der Waals situado en éste (fig. 2.6) son iguales en ambas superficies) es de esperar que si encontramos alguna diferencia, la encontremos en el ataque del F sobre el  $H_2$  y no en la salida del H.

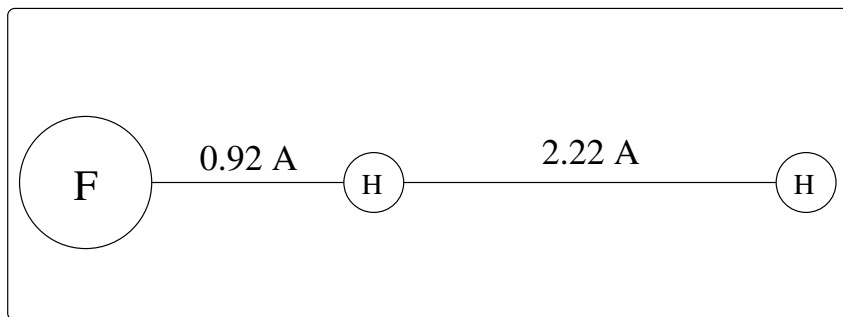


Figura 2.6: Geometría del mínimo del pozo de van der Waals en el valle de productos.

# Capítulo 3

## Matriz S y representación estereodirecta

Conocida la PES relevante a un proceso molecular se trata, luego, de abordar el problema de la dinámica nuclear (llamado Dinámica molecular en Química).

### 3.1. Sección eficaz diferencial y total

Los experimentos que se llevan a cabo dentro del área de la dinámica molecular se basan en colisiones entre partículas. Por lo tanto es necesario caracterizar estos choques y extraer de ellos toda la información que sea posible. Las magnitudes que nos permiten realizar esto son la *sección eficaz diferencial* (DCS) y la *sección eficaz total*.

Centrémonos por el momento en las colisiones elásticas [34], aquellas en que la identidad química, el módulo de la velocidad relativa (y en consecuencia la energía cinética relativa) y la energía interna de las partículas permanecen constantes, cambiando únicamente la dirección de la velocidad relativa. Supongamos que bombardeamos  $n$  partículas blanco con un flujo paralelo de  $J$  proyectiles por unidad de tiempo y unidad de área. Contamos

el número de partículas incidentes ( $dN_s$ ) dispersadas por unidad de tiempo en un pequeño ángulo sólido  $d\Omega$  centrado alrededor de la dirección que tiene ángulos polares  $\theta$  y  $\phi$  respecto al eje definido por la velocidad inicial de las partículas incidentes.  $dN_s$  será proporcional a  $J$ ,  $n$  y  $d\Omega$  con tal de que se cumpla que el flujo sea lo suficientemente pequeño como para que las partículas incidentes no interaccionen entre si y que además no se produzcan fenómenos de scattering múltiple, es decir, que cada proyectil sea dispersado por una y solo una de las partículas blanco. La constante de proporcionalidad (que tiene las dimensiones de un área) es lo que se conoce como sección eficaz diferencial ( $\sigma(\theta, \phi)$ ).

$$dN_s = \sigma(\theta, \phi) n J d\Omega \quad (3.1)$$

La sección eficaz total se obtiene integrando la diferencial sobre todas las posibles direcciones

$$\sigma_{tot} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sigma(\theta, \phi) \text{sen}\theta d\theta d\phi \quad (3.2)$$

y relaciona el número de partículas incidentes dispersadas por unidad de tiempo con  $n$  y el flujo incidente  $J$  según

$$N_s = \sigma_{tot} n J \quad (3.3)$$

Una característica fundamental tanto de la sección eficaz diferencial como de la total es que ambas dependen de la energía cinética relativa de colisión ( $\frac{1}{2}\mu v_r^2$ , donde  $\mu$  es la masa reducida de los reactivos y  $v_r$  su velocidad relativa inicial) y, en consecuencia, también de la energía total.

Aunque las definiciones anteriores son completamente generales, en la práctica debemos seleccionar un sistema de referencia donde llevaremos a cabo el estudio de las colisiones, selección que habitualmente se restringe a dos posibilidades: el sistema de referencia de laboratorio y el de centro de masas (figuras 3.1 y 3.2). En el primero consideramos que la partícula blanco está en reposo antes de la colisión, mientras que en el segundo el origen se

sitúa en el centro de masas de las dos partículas que colisionan, de manera que éste permanece siempre en reposo y el momento lineal total se anula en cualquier instante. Se puede definir la sección eficaz diferencial en cada uno de los dos sistemas y la representaremos como  $\sigma_{\circ}(\theta_{\circ}, \phi_{\circ})$  en el sistema de laboratorio y como  $\sigma(\theta, \phi)$  en el sistema de centro de masas. Su relación viene dada por la expresión

$$\sigma_{\circ}(\theta_{\circ}, \phi_{\circ})d\Omega_{\circ} = \sigma(\theta, \phi)d\Omega \quad (3.4)$$

que implica que el mismo número de partículas son dispersadas en el diferencial de ángulo sólido  $d\Omega_{\circ}$  centrado alrededor de los ángulos  $\theta_{\circ}, \phi_{\circ}$  que en el  $d\Omega$  centrado alrededor de  $\theta, \phi$  siempre que se cumpla que ambos representen la misma posición del detector (al fin y al cabo tenemos un sólo espacio aunque lo describamos con distintos sistemas de referencia). Esto se traduce en el caso elástico [36] en la siguiente expresión

$$\sigma_{\circ}(\theta_{\circ}, \phi_{\circ}) = \frac{(1 + \gamma^2 + 2\gamma \cos\theta)^{\frac{1}{2}}}{|1 + \gamma \cos\theta|} \sigma(\theta, \phi) \quad (3.5)$$

donde  $\gamma = \frac{m_1}{m_2}$ . Como es lógico, la sección eficaz total será la misma para ambos sistemas de referencia, ya que el número total de colisiones es independiente del sistema elegido para describir el proceso.

Hasta el momento sólo se ha hecho referencia a colisiones elásticas. Sin embargo, éstas pueden ser también inelásticas (la energía cinética total cambia, siendo empleada esta diferencia en excitar grados de libertad internos del proyectil o del blanco) o reactivas (la naturaleza química de las partículas cambia, rompiéndose y formándose nuevos enlaces). El hecho de considerar la estructura interna de las partículas y la posibilidad de cambios en sus constituyentes exigirá la introducción de nuevas secciones eficaces a fin de tratar las diferentes posibilidades que se abren.

Llamaremos canal a cualquiera de las posibles formas de agruparse (considerando formas distintas tanto las que presentan distinta conectividad química como las que difieren en cualquiera de los números cuánticos utilizados



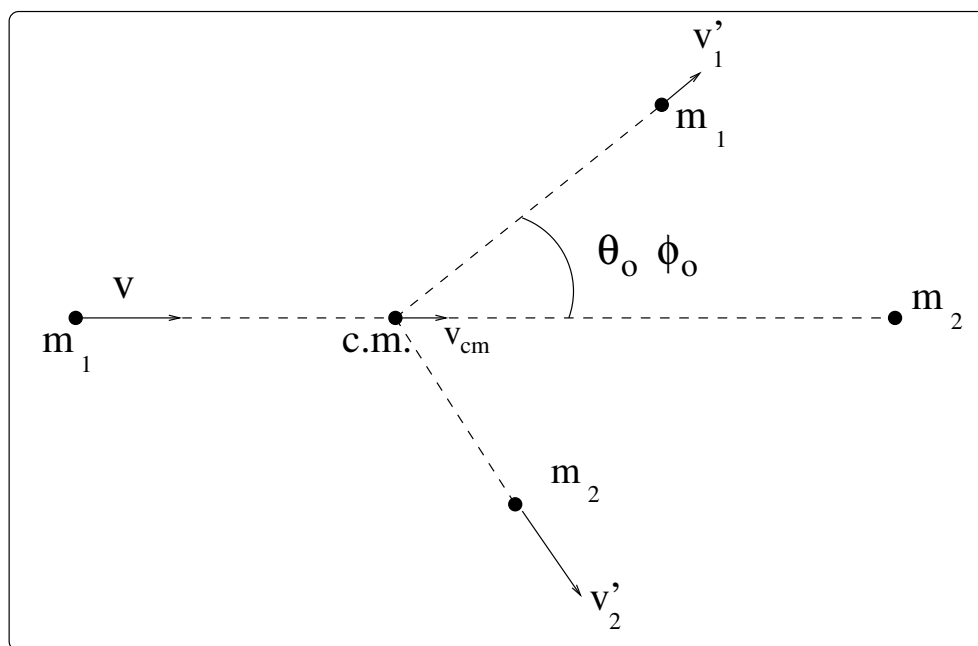


Figura 3.1: Colisión de dos partículas (1 y 2) vista en el sistema de laboratorio.  $v$  es la velocidad relativa. Para conocer la expresión final de las velocidades ( $v'_1$  y  $v'_2$ ) en el caso elástico consultar la referencia [35].

para describir el sistema) los átomos que intervienen en la colisión. Para ilustrar el concepto con un ejemplo consideremos un átomo A que incide sobre una molécula BC. La colisión puede tener muchos posibles resultados según la energía total disponible (como se indicó anteriormente, la energía total era igual a la suma de la energía cinética relativa de los reactivos más su energía interna). Restringiéndonos a los estados electrónicos fundamentales de átomos y moléculas y considerando que partimos como reactivo de BC sin excitaciones vibracionales o rotacionales algunos de los procesos que podemos

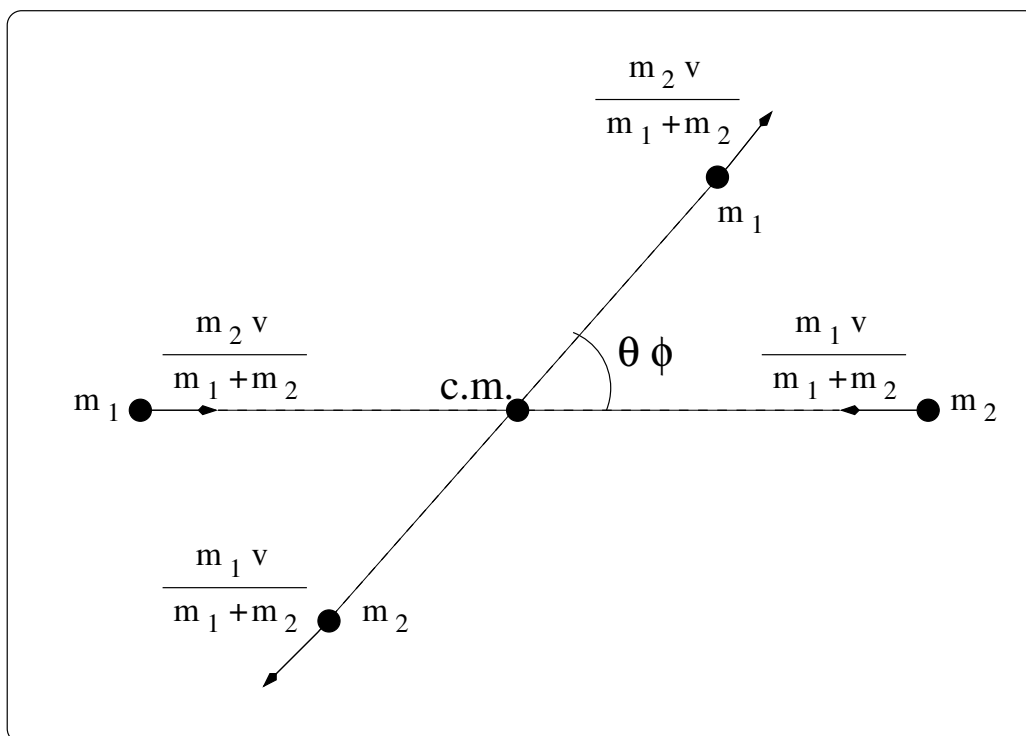


Figura 3.2: Colisión de dos partículas (1 y 2) vista en el sistema del centro de masas.  $v$  es la velocidad relativa.

tener son

- (1)  $A+BC \rightarrow A+BC$
- (2)  $A+BC \rightarrow A + (BC)^*$
- (3)  $A+BC \rightarrow AB+C$
- (4)  $A+BC \rightarrow (AB)^* + C$
- (5)  $A+BC \rightarrow AC+B$
- (6)  $A+BC \rightarrow (AC)^* + B$
- (7)  $A+BC \rightarrow A+B+C$

donde cada uno de los agrupamientos a la izquierda de las flechas indica un posible canal (el asterisco \* representa excitaciones de los niveles vibracionales o rotacionales de las moléculas).

La reacción (1) no es sino el scattering elástico mientras que (2) es una colisión inelástica en la que el estado interno de BC se modifica hasta  $(BC)^*$  a costa de la energía cinética relativa de los productos. Por supuesto podrían ocurrir otras excitaciones de la molécula ( $(BC)^{**}, (BC)^{***}, \dots$ ) las cuales darían lugar cada una a un canal  $(A + (BC)^{**}, A + (BC)^{***}, \dots)$ . Con las etiquetas (3) a (6) se indican las colisiones reactivas, en las que de nuevo se considera que AB y AC tienen sólo dos estados internos. El proceso (7) es el canal disociativo. De todos los posibles canales sólo pueden ocurrir en la práctica aquellos que son energéticamente accesibles teniendo en cuenta la energía total disponible que caracteriza la colisión. Estos canales se llaman abiertos, en oposición a aquellos que no pueden ocurrir y que se llaman cerrados.

El hecho de tener en cuenta todos los posibles canales (elástico, inelásticos y reactivos) introduce complicaciones adicionales y hace mucho más difícil el tratamiento del problema. Llamaremos secciones eficaces de estado a estado a aquellas que conectan un estado definido de los reactivos con uno de los productos (en caso de scattering reactivo) o dos estados de los reactivos (en los casos inelástico y elástico). Todas dependen de la energía total y se definen exactamente igual que en el caso elástico. Para la reacción que nos ocupa  $F + H_2(i) \rightarrow HF(f) + H$  (i indica el estado de la molécula de hidrógeno determinado por el número cuántico de vibración y el de rotación y f un equivalente para el HF) y considerando que lo que se detecta es el HF, la sección eficaz diferencial reactiva que lleva del estado i al estado f ( $\sigma_{i,f,r}(\theta, \phi)$ ) será la constante de proporcionalidad entre el número de moléculas de HF en el estado (f) detectadas por unidad de tiempo en una dirección dada por  $\theta$  y por  $\phi$  y el producto formado por el flujo de partículas incidentes, el número de centros dispersores (de partículas blanco) y el diferencial de ángulo sólido correspondiente a  $\theta$  y  $\phi$ . Al integrar sobre los ángulos obtendría la sección eficaz total reactiva estado i a estado f ( $\sigma_{i,f,r,tot}$ ), magnitud independiente del

sistema de referencia utilizado (la sección eficaz diferencial reactiva en el sistema de centro de masa y en el de laboratorio se relacionan entonces por una expresión más complicada que la del caso elástico [36]). Conocida la sección eficaz de un proceso conocemos todo respecto a éste. Más concretamente, si definimos un coeficiente de velocidad térmico de estado a estado  $k(i \rightarrow f, T)$  mediante la expresión

$$\frac{d[HF(f)]}{dt} = k(i \rightarrow f, T)[F][H_2(i)] \quad (3.6)$$

éste se puede calcular a partir de  $\sigma_{if,r,tot}$  mediante el promediado

$$k(i \rightarrow f, T) = \int_0^\infty f(v_r) \sigma_{if,r,tot}(v_r) v_r dv_r \quad (3.7)$$

siendo

$$f(v_r) dv_r = \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T}} 4\pi v_r^2 dv_r \quad (3.8)$$

la distribución de Maxwell-Boltzmann de velocidades.  $\mu$  es la masa reducida y se ha indicado explícitamente que  $\sigma_{if,r,tot}$  depende de  $v_r$ .

Aunque los avances en técnicas experimentales permiten cada vez más controlar los estados iniciales y finales en los sistemas estudiados sigue siendo necesario obtener valores globales de los coeficientes de velocidad. Para ello se utilizan la sección eficaz diferencial reactiva  $\sigma_r(\theta, \phi)$  y su correspondiente sección eficaz total  $\sigma_{r,tot}$  cuyas propiedades y definiciones siguen la línea de las vistas hasta ahora. El coeficiente de velocidad  $k(T)$

$$\frac{d[HF]}{dt} = k(T)[F][H_2] \quad (3.9)$$

vendrá dado por

$$k(T) = \int_0^\infty f(v_r) \sigma_{r,tot}(v_r) v_r dv_r \quad (3.10)$$

Alternativamente  $k(T)$  también podría expresarse mediante los coeficientes de estado a estado según

$$k(T) = \sum_i p_i k(i, T) = \sum_i p_i \sum_f k(i \rightarrow f, T) \quad (3.11)$$

siendo

$$p_i = \frac{[H_2(i)]}{[H_2]} = \frac{g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}}{q_{int}} \quad (3.12)$$

donde  $q_{int}$  es la función de partición molecular para los grados de libertad internos de la molécula de hidrógeno y  $g_i$  la degeneración del nivel  $i$  de energía.

En resumen, la sección eficaz diferencial caracteriza completamente una colisión de cualquier tipo y, en el caso de que esta sea reactiva, permite obtener el coeficiente de velocidad de un modo sencillo.

## 3.2. Definición de la matriz $\mathbf{S}$

Cada uno de los  $N$  canales abiertos a una cierta energía total  $E$  puede ser tanto el canal incidente como el canal de salida, por lo que habrá  $N^2$  posibilidades que deben de ser tenidas en cuenta. Cualquier proceso multicanal será descrito por una matriz cuadrada  $N \times N$  llamada matriz de scattering o matriz  $\mathbf{S}$ . Cada elemento de esta matriz,  $S_{ij}$ , contiene información acerca de la probabilidad del proceso que conecta el canal incidente  $i$  y el canal final  $j$ . En esta sección se definirá detalladamente la matriz  $\mathbf{S}$  para el caso elástico y se generalizarán los resultados obtenidos para los casos inelástico y reactivo.

### 3.2.1. Colisiones elásticas.

Una colisión es un proceso dinámico que supone el estudio de la evolución temporal de nuestro sistema. Por lo tanto, parecería imprescindible tener en cuenta de manera explícita el tiempo. Sin embargo, cuando se representan los proyectiles mediante paquetes de onda y se considera su evolución temporal, dando lugar a los métodos para el estudio de la Dinámica molecular que se conocen con “time dependent”, se concluye [37] que la sección eficaz diferencial puede expresarse en función de la amplitud de scattering. Esta magnitud, que luego se definirá, es independiente del tiempo y se obtiene

estudiando el comportamiento asintótico de las soluciones de la ecuación de Schrödinger estacionaria. Esto nos indica claramente que no es necesario tener en cuenta el tiempo explícitamente y justifica el tratamiento basado en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (“time independent”) que se utilizará .

### Forma asintótica de la función de onda y amplitud de scattering.

Considerando un sólo proyectil que incide sobre una única partícula blanco, estamos tomando  $n=1$  en la ecuación 3.1 y ésta se reducirá a

$$dN_s = \sigma(\theta, \phi) J d\Omega \quad (3.13)$$

siendo ahora  $dN_s$  debida a la única partícula dispersora.

El Hamiltoniano clásico de dos partículas que interaccionan mediante un potencial arbitrario  $V$  es

$$H = \frac{1}{2}m_1\dot{\bar{r}}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{\bar{r}}_2^2 + V(\bar{r}) \quad (3.14)$$

donde  $\bar{r}_1, \bar{r}_2$  son los vectores de posición de ambas partículas y  $\dot{\bar{r}}_1, \dot{\bar{r}}_2$  sus derivadas respecto al tiempo.

Se puede demostrar [35, 36, 38] que si el potencial es central (dependiente únicamente de la distancia entre las partículas y no de la orientación) podemos llevar a cabo un cambio de variables representado en la figura 3.3 y donde  $\bar{r}_1$  y  $\bar{r}_2$  son substituídos por

$$\bar{R} = \frac{m_1\bar{r}_1 + m_2\bar{r}_2}{m_1 + m_2} \quad (3.15)$$

y

$$\bar{r} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2 \quad (3.16)$$

que permiten escribir el Hamiltoniano de la siguiente manera

$$H = \frac{1}{2}M\dot{\bar{R}}^2 + \frac{1}{2}\mu\dot{\bar{r}}^2 + V(r) \quad (3.17)$$

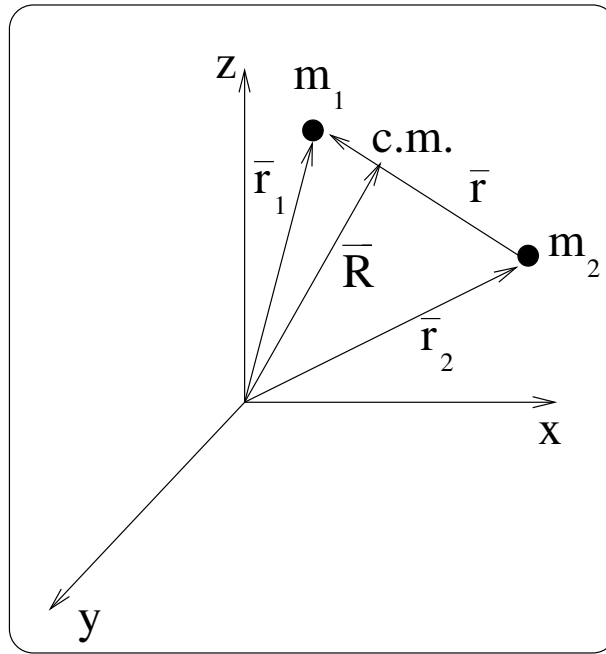


Figura 3.3: Cambio de coordenadas que me permita pasar del Hamiltoniano 3.14 al 3.17

con  $M = m_1 + m_2$  y  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ .

Observando la ecuación 3.17 se concluye que el movimiento de las dos partículas originales puede asimilarse al de una partícula de masa  $M$  que evoluciona libremente y otra de masa  $\mu$  sometida al potencial  $V(r)$ . El movimiento de la primera partícula representa el movimiento traslacional del sistema y su efecto se reduce a añadir una constante ( $E_M$ ) a la energía. En lo que sigue obviaremos este término (tomaremos  $E_M = 0$ ) y trabajaremos con

$$H = \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 + V(r) \quad (3.18)$$

El hecho de haber separado el movimiento del sistema como un todo del movimiento relativo y haber reducido el Hamiltoniano original a 3.18 equivale a trabajar en el sistema de centro de masas. Por lo tanto la sección eficaz diferencial que obtenga a partir del trabajo con 3.18 será válida en este

sistema.

Pasemos ahora de la mecánica clásica a la cuántica. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.19)$$

donde  $\hat{H}$  es el operador asociado a 3.18

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \quad (3.20)$$

y  $\Psi(\vec{r}, t)$  es la función de onda que describe la evolución temporal de la partícula de masa  $\mu$ . Como la energía potencial es independiente del tiempo podemos separar variables y escribir las soluciones como

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (3.21)$$

siendo  $\psi(\vec{r})$  solución de

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.22)$$

$E$  es la energía total de la colisión y como lo que buscamos no son soluciones ligadas de 3.22 los valores de  $E$  que nos interesan son mayores de cero. Ahora bien, ¿cómo seleccionar las soluciones que nos interesan dentro de las infinitas soluciones del continuo?. La elección se basará en el comportamiento asintótico de las soluciones, es decir, cuando  $r \rightarrow \infty$ . Este comportamiento de la función de onda estacionaria es importantísimo porque físicamente representa la situación que tenemos en el laboratorio, ya que la distancia a la que el detector se sitúa del punto donde se produce la colisión es lo suficientemente grande comparada con las dimensiones de la zona de colisión para que cuando las partículas lleguen a él se puedan considerar descritas por la forma asintótica de la función de onda. De todas las posibles estructuras de  $\psi(\vec{r})$  a largas distancias seleccionaremos la siguiente,

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} [e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta, \phi)] \quad (3.23)$$



que es suma de una onda plana  $e^{ikz}$  que representa tanto a la partícula incidente como a la transmitida (suponiendo que el ataque ocurre a lo largo del eje  $z$ ) y una onda esférica  $e^{ikr}/r$  que representa a la partícula dispersada y cuya amplitud varía con el ángulo según  $f(\theta, \phi)$ .  $f(\theta, \phi)$  se llama amplitud de scattering, depende de la energía total y determina por completo el resultado de la colisión porque se puede demostrar [37, 39] que se relaciona con la sección eficaz diferencial en el centro de masas según

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (3.24)$$

En las colisiones en las que no se produce absorción o emisión de partículas (elásticas o inelásticas) el número de éstas se debe conservar. Dentro de la mecánica cuántica esto equivale a exigir la conservación del flujo y para que una amplitud de scattering tenga esta propiedad debe cumplir el teorema óptico [39], que se puede formular

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(\theta = 0) \quad (3.25)$$

Esta relación implica que la amplitud de scattering es siempre compleja (puesto que  $\sigma_{tot}$  es un número real) y que las partes real e imaginaria de  $f(\theta, \phi)$  no son independientes una de otra.

### Desarrollo en ondas parciales.

Según lo que acabamos de ver la ecuación de Schrödinger que describe el movimiento relativo de las dos partículas es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.26)$$

El potencial  $V(r)$  que estamos considerando es central y, por lo tanto, el momento angular se conservará a lo largo de todo el proceso. Esto sugiere que podríamos descomponer nuestro problema en un conjunto de problemas más pequeños, uno para cada valor de  $l$  (donde  $l$  es el número cuántico asociado

al momento angular orbital). A tal fin desarrollamos  $\psi(\bar{r})$  de la siguiente manera

$$\psi(\bar{r}) = \psi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{u_l(r)}{kr} P_l(\cos\theta) \quad (3.27)$$

siendo  $P_l(\cos\theta)$  los polinomios de Legendre y  $u_l(r)$  una función radial que depende tanto de  $l$  como de la energía  $E$  y que se debe anular cuando  $r \rightarrow 0$  a fin de que  $\psi(\bar{r})$  sea finita en el origen. Al ser un problema simétrico en torno al eje  $z$  (la dirección de incidencia del proyectil sobre el blanco)  $\psi(\bar{r})$  y  $f(\theta, \phi)$  no dependerán de  $\phi$ .

Substituyendo 3.27 en 3.26 y teniendo en cuenta que

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} L^2(\theta, \phi) \quad (3.28)$$

$$L^2 P_l(\cos\theta) = \hbar^2 l(l+1) P_l(\cos\theta) \quad (3.29)$$

llegamos a la ecuación diferencial que debe cumplir  $u_l(r)$

$$\frac{d^2 u_l(r)}{dr^2} + \left[ k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (3.30)$$

donde  $k^2 = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right) E$  y  $U(r) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right) V(r)$ .

A esta descomposición del problema global en otros más simples correspondientes cada uno a un valor de  $l$  se la conoce como descomposición en ondas parciales.

### Comportamiento asintótico de la función radial.

Desde ahora se considerará exclusivamente potenciales que decrezcan con  $r$  lo suficientemente rápido para que a partir de una cierta distancia  $r=R$  podamos considerar  $U(r > R) = 0$ . Esto incluye potenciales de tipo  $r^{-n}$  con  $n \geq 2$ , siendo excluidos del tratamiento los de tipo Coulomb ( $1/r$ ) (estos potenciales son difíciles de abordar; para una descripción del problema y sus posibles soluciones consultar [40]).

Para  $r > R$  la ecuación 3.30 se reduce a

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (3.31)$$

cuya solución general es una combinación lineal de una función de Ricatti-Bessel ( $F_l(kr)$ ) y una de Ricatti-Newmann ( $G_l(kr)$ ), cuyas definiciones son

$$F_l(kr) = kr j_l(kr) \quad (3.32)$$

$$F_l(kr) = -kr \eta_l(kr) \quad (3.33)$$

donde  $j_l(kr)$  es una función de Bessel esférica y  $\eta_l(kr)$  una función de Neumann esférica.  $F_l(kr)$  es regular en el origen, mientras que  $G_l(kr)$  es irregular. Por lo tanto, cualquier combinación lineal de ambas en la que intervenga la segunda será una solución irregular de la ecuación . De estas funciones nos interesa el comportamiento a largas distancias

$$F_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \text{sen}(kr - \frac{1}{2}l\pi) \quad (3.34)$$

$$G_l(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \text{cos}(kr - \frac{1}{2}l\pi) \quad (3.35)$$

Como veremos a continuación estas dos expresiones nos permitirán conocer como evoluciona la solución de 3.30 cuando  $r \rightarrow \infty$ . No se debe olvidar que esto sólo funciona para potenciales que se se puedan despreciar a largas distancias, porque de lo contrario 3.30 no se reduce nunca a 3.31.

### **Desplazamiento de fase o defasaje ( $\delta_l$ ) debido al scattering.**

Para  $r > R$  una solución general de 3.30 tendrá la siguiente forma

$$u_l(r) = A_l F_l(kr) + B_l G_l(kr) \quad (3.36)$$

donde  $A_l$  y  $B_l$  son constantes que pueden ser complejas, aunque su cociente siempre deberá ser real si el potencial con el que trabajamos lo es. Si  $r \rightarrow \infty$  entonces

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_l \text{sen}(kr - \frac{1}{2}\pi l) + B_l \text{cos}(kr - \frac{1}{2}\pi l) \quad (3.37)$$

y si elegimos  $A_l = C_l \cos \delta_l$  y  $B_l = C_l \sin \delta_l$  la expresión anterior se transforma en

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} C_l \sin(kr - \frac{1}{2}\pi l + \delta_l) = (A^2 + B^2)^{\frac{1}{2}} \sin(kr - \frac{1}{2}\pi l + \delta_l) \quad (3.38)$$

donde  $\delta_l$  ( $\arctan(B_l/A_l)$ ) se conoce como “scattering phase shift”, defasaje o desplazamiento de fase debido al scattering y es de enorme importancia en el estudio cuántico de las colisiones. Para interpretarlo físicamente pensemos que  $U(r)$  fuese cero en todo el espacio, no sólo a largas distancias. En tal caso la solución regular en el origen (la única que nos interesa por ser la única físicamente aceptable) de 3.30 sería

$$u_l(r) = F_l(kr) \quad \text{válido para todo } r \quad (3.39)$$

y su desarrollo asintótico

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - \frac{1}{2}\pi l) \quad (3.40)$$

Confrontando 3.38 y 3.40 y teniendo en cuenta que la primera representa el caso en el que tenemos potencial y la segunda representa a la partícula libre vemos que la diferencia entre ambas situaciones se reduce a un desfase de valor  $\delta_l$  que contiene el efecto del potencial para la onda parcial  $l$ -sima. Toda la información de la colisión estará contenida en estos defasajes.

### Normalización de la función radial.

Para tener bien definido el comportamiento de  $u_l(r)$  a largas distancias todavía tenemos que determinar el valor de  $C_l$  en 3.38. Esto se logra exigiendo que  $\psi(\vec{r}) = \psi(\theta, \phi)$  tenga la forma asintótica antes vista

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} [e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta)] \quad (3.41)$$

Comparando esta expresión con la que se obtiene usando 3.27 y 3.38

$$\psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l C_l \sin(kr - \frac{1}{2}\pi l + \delta_l) P_l(\cos\theta) \quad (3.42)$$

y utilizando los desarrollos

$$e^{ikz} = (kr)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} i^l [4\pi(2l+1)]^{\frac{1}{2}} F_l(kr) Y_{l0}(\theta) \quad (3.43)$$

$$Y_{l0}(\theta) = \left[ \frac{2l+1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} P_l(\cos\theta) \quad (3.44)$$

se concluye que

$$C_l = e^{i\delta_l} \quad (3.45)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \text{sen}\delta_l P_l(\cos\theta) \quad (3.46)$$

La ecuación 3.46 constituye el desarrollo en ondas parciales de la amplitud de scattering. Al igual que  $f(\theta)$  se puede conocer completamente si hemos determinado los desplazamientos de fase, las secciones eficaces serán también función de los mismos.

### Desplazamientos de fase y secciones eficaces de scattering.

Mediante 3.46 y 3.24 podemos calcular directamente la sección eficaz diferencial

$$\begin{aligned} \sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 &= \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \text{sen}\delta_l P_l(\cos\theta) \right|^2 \\ &= \frac{1}{k^2} \sum_{l,l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l-\delta_{l'})} \text{sen}\delta_l \text{sen}\delta_{l'} \\ &\quad P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) \end{aligned} \quad (3.47)$$

e integrado sobre los ángulos y teniendo en cuenta que

$$\int_0^\pi P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) \text{sen}\theta d\theta = \frac{2}{2l+1} \delta_{l,l'} \quad (3.48)$$

obtenemos la expresión para la sección eficaz total

$$\sigma_{tot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \text{sen}^2\delta_l \quad (3.49)$$

donde  $\sigma_l$  es la sección eficaz total para la onda parcial l-sima.

La suma de la ecuación 3.49 debe ser convergente y, por lo tanto,  $\sigma_l$  se anulará cuando  $l \rightarrow \infty$ . Esto es igual que decir que  $\delta_l$  toma el valor cero cuando  $l$  diverge, cosa que es facilmente comprensible en términos de la barrera centrífuga porque a medida que  $l$  aumenta lo hace también dicha barrera y los puntos de retorno clásicos se van desplazando a mayores valores de  $r$ . Como las amplitudes de las funciones de onda decrecen exponencialmente en las zonas prohibidas clásicamente, será más difícil que las partículas se “sientan” mutuamente cuanto mayor sea  $l$  porque la probabilidad de que se aproximen hasta valores de  $r$  pequeños se hace cada vez menor.

### La matriz $\mathbf{S}$ para el caso elástico.

Dado que  $C_l = e^{i\delta_l}$  podremos escribir la función radial de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 u_l(r) &\xrightarrow{r \gg R} e^{i\delta_l} ((\cos\delta_l) F_l(kr) + \sin\delta_l G_l(kr)) \\
 &= \frac{i}{2} [ |G_l(kr) - iF_l(kr)| - e^{2i\delta_l} |G_l(kr) + iF_l(kr)| ] \\
 &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{i}{2} \left[ \exp(-i(kr - \frac{1}{2}\pi l)) - e^{2i\delta_l} \exp(i(kr - \frac{1}{2}\pi l)) \right] \quad (3.50)
 \end{aligned}$$

luego el comportamiento de  $u_l(r)$  a largas distancias puede verse como el que correspondería a la suma de una onda esférica entrante y una saliente con un desplazamiento de  $2\delta_l$  respecto la primera. En adelante, denotaremos el desplazamiento de fase como

$$S_l = e^{2i\delta_l} \quad (3.51)$$

siendo  $S_l$  un caso especial de matriz de scattering (en este caso una matriz 1x1 debido a que sólo hay un canal posible, el elástico). La matriz de scattering (matriz  $\mathbf{S}$ ) mostrará toda su utilidad y generalidad en los casos inelástico y reactivo, y a fin de conectar mejor los resultados que obtendremos para ellos con los ya obtenidos correspondientes a colisiones elásticas se reescriben éstos

en función de la matriz S:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (S_l - 1) P_l(\cos\theta) \quad (3.52)$$

$$\sigma_{tot} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_l - 1|^2 \quad (3.53)$$

Según la ecuación 3.50 el elemento  $S_l$  se podrá interpretar como la amplitud de probabilidad de la onda dispersada correspondiente a una onda incidente de amplitud unidad para un valor de  $l$  fijo. Como en este caso sólo tenemos un canal accesible es lógico que

$$|e^{2i\delta_l}|^2 = 1 \quad (3.54)$$

puesto que todo el flujo incidente se debe recuperar. Lo importante de este modo de considerar  $S_l$  es que es extensible a los casos más complicados y nos proporcionará una interpretación sencilla de los elementos de la matriz S.

Por último, es importante señalar que  $S_l$  cumplirá que  $S_l \xrightarrow{l \rightarrow \infty} 1$ . Esto deriva del comportamiento de los defases en el límite de momentos angulares altos que vimos anteriormente.

### 3.2.2. Colisiones inelásticas y reactivas.

Como se indicó anteriormente, los procesos multicanal vendrán caracterizados por una matriz de scattering de dimensiones  $N \times N$  (donde  $N$  es el número de canales abiertos a una cierta energía). La situación es ahora mucho más complicada que en el caso elástico (donde  $N$  era igual a 1 y la matriz se reducía a un número) porque cada canal de partida puede tener como resultado otro cualquiera del conjunto.

Realizaremos la ampliación de los resultados de la sección anterior considerando una reacción del tipo  $A+BC$  y usando como coordenadas las de Jacobi (figura 3.4).  $r$  es la distancia entre los dos átomos de la molécula diatómica,  $R$  la distancia entre el tercer átomo y el centro de masas de la molécula y  $\theta$  es el ángulo entre ambos vectores.

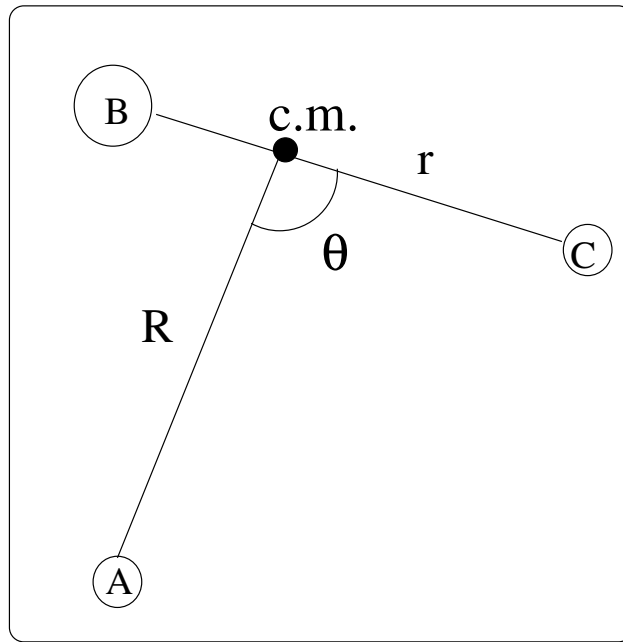


Figura 3.4: Coordenadas de Jacobi.

### Colisiones inelásticas.

Con la letra  $\alpha$  indicaremos el conjunto de números cuánticos que describen el estado interno de la molécula, al que asociamos una función de onda  $\phi_\alpha(\vec{r})$  y una energía  $E_\alpha$ . Si  $E$  es ahora la energía total de la colisión entonces  $E - E_\alpha$  será la energía relativa traslacional a la que podemos asociar un vector de onda

$$k_\alpha^2 = \frac{2\mu(E - E_\alpha)}{\hbar^2} \quad (3.55)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida del sistema triatómico

$$\mu = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_{BC}} \quad (3.56)$$

Consideremos en primer lugar que se conserva el momento angular orbital  $l$ . Cuando estudiamos el caso elástico seleccionamos una función de onda para el movimiento relativo que, a grandes distancias, se comportaba como la suma de una onda plana más una onda dispersada (ecuación 3.23). Este



modo de operar puede extenderse facilmente a casos en los que se considera la estructura interna de las partículas. En lo que se refiere a la parte incidente la extensión es sencilla pues basta con multiplicar la onda plana por  $\phi_\alpha(\bar{r})$ . Sin embargo, al tratar la parte dispersada deberemos tener en cuenta que hay muchos posibles estados finales y deberemos llevar a cabo una suma sobre ellos. Cada término de esta suma será el producto de una onda esférica por una función  $\phi_\alpha(\bar{r})$  que describe el estado interno de la molécula tras la colisión. Operando de esta manera la ecuación 3.50 se transforma en

$$u_{l\alpha_o}(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \sum_{\alpha} k_{\alpha}^{-\frac{1}{2}} \left[ \delta_{\alpha_o\alpha} \exp[-i(kR - \frac{1}{2}l\pi)] - S_{\lambda_o\lambda}^l \exp[i(kR - \frac{1}{2}l\pi)] \right] \phi_{\alpha}(\bar{r}) \quad (3.57)$$

donde  $\alpha_o$  es el estado de partida,  $\alpha$  el final y  $S_{\lambda_o\lambda}^l$  es el elemento de la matriz S que, para un valor determinado de l, conecta el canal inicial  $\lambda_o(l, \alpha_o)$  con el canal final  $\lambda(l, \alpha)$ . La similitud de esta ecuación con la 3.50 es evidente y, siguiendo lo dicho entonces, podremos interpretar ese elemento de matriz como la amplitud de probabilidad de la onda dispersada en el canal  $\lambda$  correspondiente a una onda incidente de amplitud unidad en el canal  $\lambda_o$  para un valor fijo de l. Operando como en el caso elástico podemos llegar a las siguientes expresiones para la amplitud de scattering  $f_{\alpha_o,\alpha}$  y para la sección eficaz total estado a estado  $\sigma_{tot}(\alpha_o \rightarrow \alpha)$

$$f_{\alpha_o,\alpha} = (2ik_{\alpha_o})^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (S_{\lambda_o\lambda}^l - \delta_{\alpha_o\alpha}) P_l(\cos\theta) \quad (3.58)$$

$$\sigma(\alpha_o \rightarrow \alpha) = \frac{\pi}{k_{\alpha_o}^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_{\lambda_o\lambda}^l - \delta_{\alpha_o\alpha}|^2 \quad (3.59)$$

donde se observa que la substracción de la onda incidente únicamente se produce en colisiones elásticas, en cuyo caso  $\alpha_o = \alpha$  y se recuperan las ecuaciones 3.52 y 3.53. Ambas sumas serán convergentes debido al efecto de la barrera centrífuga, que hace que la matriz S tienda a la matriz unidad a

medida que  $l \rightarrow \infty$  (la justificación es la misma que explicaba que para los choques elásticos  $e^{2i\delta_l} \xrightarrow{l \rightarrow \infty} 1$ ).

Hasta aquí puede parecer que no hay ninguna novedad importante respecto al caso elástico. La razón de esto es que se ha supuesto que se conservaba el número cuántico  $l$ , cosa que no es cierta en general puesto que exige que el potencial sea central. Lo normal es que éste dependa de la orientación mútua entre las partículas, es decir, que sea de la forma  $V(r, R, \gamma)$  (por ejemplo la superficie de energía potencial de Stark y Werner). Esto viene a complicar la situación porque se deberán tener en cuenta los acoplamientos entre distintos valores de  $l$ . Nos limitaremos a exponer someramente como se resuelve el problema, pudiendose encontrar un tratamiento completo en [39].

Continuando con la notación ya utilizada  $\lambda$  será el conjunto  $(l, m_l, \alpha)$ . Debe tenerse en cuenta que experimentalmente yo puedo observar transiciones entre estados ( $\alpha_o \rightarrow \alpha$ ) y no entre canales, puesto que  $l$  y  $m_l$  no los puedo seleccionar y que como trabajamos dentro del formalismo derivado de la descomposición en ondas parciales la teoría estudiará la conexión entre distintos canales. Esta divergencia entre los planteamientos de la teoría y la realidad de los experimentos hace que sea muy importante mantener clara la diferencia entre los conceptos de canal y estado.

La función de onda que describe el proceso antes de la colisión es

$$e^{i\bar{k}_{\alpha_o}\bar{R}} \phi_{\alpha_o}(\bar{r}) = \sum_{l_o m_{l_o}} i^{l_o} (2l_o + 1) j_{l_o}(k_{\alpha_o} R) Y_{l_o m_{l_o}}(\theta, \phi) \phi_{\alpha_o}(\bar{r}) \quad (3.60)$$

donde he considerado  $e^{i\bar{k}_{\alpha_o}\bar{R}}$  en vez de  $e^{ikz}$ , de tal manera que la dirección de la onda plana incidente no es fija (viene dada por  $\bar{k}_{\alpha_o}$ ) y mediante  $\theta$  y  $\phi$  tenemos en cuenta la orientación relativa del átomo y la molécula. El comportamiento asintótico de la función de onda estacionaria multicanal cuando  $R \rightarrow \infty$  será

$$\psi_{\alpha_o} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} e^{i\bar{k}_{\alpha_o}\bar{R}} \phi_{\alpha_o}(\bar{r}) + \sum_{\alpha} f_{\alpha_o, \alpha}(\hat{R}) \frac{e^{ik_{\alpha} R}}{R} \phi_{\alpha}(\bar{r}) \quad (3.61)$$

En esta ecuación se parte de un estado inicial  $\alpha_o$  y se tienen en cuenta todos

los posibles estados finales  $\alpha$ , siendo  $f_{\alpha_0\alpha}(\hat{R})$  la amplitud de scattering que los relaciona ( $\hat{R}$  es un vector unitario en la dirección de  $\bar{R}$ ). Si la energía total  $E$  es menor que  $E_\alpha$  entonces  $k_\alpha$  será imaginaria y la onda esférica dispersada asociada a  $\alpha$  se anula para  $R \rightarrow \infty$ . Por tanto, sólo deberemos considerar los estados  $\alpha$  accesibles y sus amplitudes correspondientes. La sección eficaz diferencial se expresará ahora

$$\sigma_{\alpha_0\alpha} = \frac{k_\alpha}{k_{\alpha_0}} |f_{\alpha_0\alpha}(\hat{R})|^2 \quad (3.62)$$

Para calcular  $f_{\alpha_0\alpha}$  debemos, al igual que antes, resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_{\alpha_0}(\bar{R}, \bar{r}) = E\psi_{\alpha_0}(\bar{R}, \bar{r}) \quad (3.63)$$

Los pasos a seguir serán, de manera esquemática, los siguientes

- Expandimos  $\psi_{\alpha_0}$  en ondas parciales.

$$\psi_{\alpha_0}(\bar{R}, \bar{r}) = \sum_{l_0=0}^{\infty} \sum_{m_{l_0}=-l_0}^{l_0} \psi_{\alpha_0, l_0, m_{l_0}}(\bar{R}, \bar{r}) \quad (3.64)$$

Si encontramos el desarrollo asintótico de  $\psi_{\alpha_0}$  y lo comparamos con 3.61 podremos obtener los valores de las amplitudes de scattering. El problema es que si introducimos la expansión tal cual en la ecuación de Schrödinger obtenemos un sistema de infinitas ecuaciones diferenciales acopladas entre si que es inabordable.

- La dificultad anterior se puede superar teniendo en cuenta que, aunque el número cuántico  $l$  no se conserve, si lo hacen el momento angular total ( $J$ ) y su proyección sobre un eje ( $M_J$ ). Esto nos permitirá reducir el sistema de infinitas ecuaciones diferenciales acopladas a sistemas finitos (uno para cada valor de  $J$ ) no acoplados entre si aunque si dentro de ellos mediante el desarrollo siguiente

$$\psi_{\lambda_0}(\bar{R}, \bar{r}) = \psi_{\alpha_0, l_0, m_{l_0}}(\bar{R}, \bar{r}) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M_J=-J}^J c(J, M_J, \lambda_0) \psi_{\lambda_0}^{J, M_J}(\bar{R}, \bar{r}) \quad (3.65)$$

Los coeficientes  $c(J, M_J, \lambda_o)$  son coeficientes de acoplamiento tabulados.

- Ahora se expresa  $\psi_{\lambda_o}^{J, M_J}$  en términos de una base completa.

$$\psi_{\lambda_o}^{J, M_J}(\bar{R}, \bar{r}) = \frac{1}{R} \sum_{\lambda} R_{\lambda_o \lambda}^J(R) \Phi_{\lambda}^{J, M_J}(\hat{R}, \bar{r}) \quad (3.66)$$

siendo  $R_{\lambda_o \lambda}^J(R)$  una función radial de onda desconocida y  $\Phi_{\lambda}^{J, M_J}$  las funciones base de la expansión (típicamente el producto de armónicos esféricos  $Y_{lm_i}(\hat{R})$  y una función de  $\bar{r}$  que describe el estado interno de la molécula). Como siempre, para que el desarrollo sea correcto se deben tomar infinitos canales  $\lambda$ , incluyendo los abiertos y los cerrados.

- Llevado 3.66 a 3.65 y substituyendo 3.64 en 3.63 obtenemos para cada J un sistema de infinitas ecuaciones diferenciales acopladas para los  $R_{\lambda_o \lambda}^J$ . Debido a que no son finitos estos sistemas son todavía irresolubles, pero en muchos casos basta con tomar un conjunto limitado de canales en la expansión 3.66 para tener resultados que describan bien el proceso. De esta manera los anteriores sistemas infinitos para cada J se reducen a sistemas finitos y solubles, cuya resolución nos dará las funciones radiales.

- Conocidas las  $R_{\lambda_o \lambda}^J$  es posible calcular los valores de los elementos de la matriz S teniendo en cuenta que

$$R_{\lambda_o \lambda}^J(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \delta_{\lambda_o \lambda} e^{-i(k_{\alpha_o} R - \frac{1}{2} l_o \pi)} - \left( \frac{k_{\alpha_o}}{k_{\alpha}} \right)^{\frac{1}{2}} S_{\lambda_o \lambda}^J e^{i(k_{\alpha_o} R - \frac{1}{2} l_o \pi)} \quad (3.67)$$

Esta expresión nos permite además conocer el comportamiento asintótico ( $R \rightarrow \infty$ ) de  $\psi_{\alpha_o}(\bar{R}, \bar{r})$  y calcular así las amplitudes de scattering. Si un canal fuera cerrado, le correspondería un  $k_{\alpha}$  imaginario, con lo que el segundo término de 3.67 se anularía para  $R \rightarrow \infty$  y no habría que tenerlo en cuenta.

Como resumen de lo anterior se puede decir que, para cada valor de J, el sistema vendrá descrito por una matriz NxN que llamaré matriz  $S^J$ . A

partir de 3.67 se puede ver que los elementos de esta matriz  $S_{\lambda_0\lambda}^J$  representan (salvo un factor  $\left(\frac{k_{\alpha_0}}{k_\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$ ) la amplitud de probabilidad de la onda dispersada en un canal  $\lambda$  cuando la onda incidente correspondiente tiene amplitud 1 en el canal de partida  $\lambda_0$  para un valor de  $J$  fijo. En la práctica, el número de valores de  $J$  que es necesario tener en cuenta no es  $\infty$ , pese a lo que indica el sumatorio de la ecuación 3.65, siendo, otra vez, la razón la barrera centrífuga.

### Colisiones reactivas.

El tratamiento de las colisiones reactivas es similar al de las inelásticas, aunque complicado por el hecho de que debemos tener en cuenta los posibles reordenamientos. Esto hace que los canales deban tener una etiqueta que nos indique la disposición y el modo de agrupamiento de los átomos y que un único conjunto de coordenadas de Jacobi no sean adecuadas durante todo el proceso, debiéndose usar unas para el ataque y otras para la salida.

En cualquier caso, se encuentra de nuevo que, para cada valor de  $J$ , el proceso puede describirse con una matriz  $S^J$  de dimensiones  $N \times N$  (donde  $N$  es el número de canales abiertos a la energía total  $E$ ). Esta matriz contiene toda la “química” del proceso, pudiéndose expresar en términos de sus elementos el coeficiente de velocidad. Esto se puede hacer a través de la sección eficaz diferencial (3.10) o bien directamente porque puede demostrarse ([39]) que la probabilidad  $P_{\lambda_0\lambda}$  de que ocurra una transición del canal  $\lambda_0$  al canal  $\lambda$  es

$$P_{\lambda_0\lambda} = \sum_J (2J + 1) |S_{\lambda_0\lambda}^J|^2 \quad (3.68)$$

Supongamos que se quisiera estudiar la reacción  $A + BC \rightarrow AB + C$  y conocer el coeficiente de velocidad  $k(T)$ . Si  $\lambda$  es un canal abierto en los reactivos  $A+BC$  y  $\gamma$  uno abierto en los productos  $AB+C$  definimos la probabilidad de reacción acumulada  $N(E)$  como

$$N(E) = \sum_{\lambda,\gamma} P_{\lambda\gamma}(E) \quad (3.69)$$

que representa la suma, a una cierta energía total  $E$ , sobre todas las posibles transiciones reactivas canal-canal. El coeficiente de velocidad será

$$k(T) = \frac{\int_0^\infty N(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE}{h Q_r(T)} \quad (3.70)$$

donde  $Q_r(T)$  es la función de partición por unidad de volumen de los reactivos.

### 3.2.3. Propiedades globales de la matriz $S$ .

Como se ha expuesto a lo largo de las anteriores secciones cualquier colisión puede ser descrita en función de una matriz de scattering cuyos elementos determinan las probabilidades de todos los posibles resultados del choque. Sea  $N$  el número de canales accesibles a un cierta energía y supongamos que los canales corresponden a dos posibles ordenaciones de los átomos ( $\alpha$  y  $\beta$ ). Para cada valor del momento angular total ( $J$ ) tendremos una matriz  $N \times N$  que contiene toda la información sobre el proceso y que se puede subdividir en 4 bloques de la siguiente manera

$$\begin{pmatrix} S_{1,1}^J & \cdots & S_{1,N_\alpha}^J & S_{1,N_\alpha+1}^J & \cdots & S_{1,N_\alpha+N_\beta}^J \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{N_\alpha,1}^J & \cdots & S_{N_\alpha,N_\alpha}^J & S_{N_\alpha,N_\alpha+1}^J & \cdots & S_{N_\alpha,N_\alpha+N_\beta}^J \\ \\ S_{N_\alpha+1,1}^J & \cdots & S_{N_\alpha+1,N_\alpha}^J & S_{N_\alpha+1,N_\alpha+1}^J & \cdots & S_{N_\alpha+1,N_\alpha+N_\beta}^J \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ S_{N_\alpha+N_\beta,1}^J & \cdots & S_{N_\alpha+N_\beta,N_\alpha}^J & S_{N_\alpha+N_\beta,N_\alpha+1}^J & \cdots & S_{N_\alpha+N_\beta,N_\alpha+N_\beta}^J \end{pmatrix}$$

donde  $N_\alpha$  y  $N_\beta$  son el número de canales que corresponden al ordenamiento  $\alpha$  y al  $\beta$  respectivamente ( $N_\alpha + N_\beta = N$ ). Los dos bloques dispuestos a lo largo de la diagonal principal (el superior izquierda y el inferior derecha)

contienen los elementos de matriz que describen el scattering elástico y el inelástico, correspondiendo al primer caso los elementos de la diagonal y al segundo el resto. Por el contrario, el scattering reactivo esta caracterizado por los otros dos bloques (el superior derecha y el inferior izquierda).

La matriz  $\mathbf{S}$  es siempre unitaria, es decir,

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{S} \mathbf{S}^\dagger = \mathbf{1} \quad (3.71)$$

siendo  $\mathbf{S}^\dagger$  la matriz adjunta (compleja conjugada) de  $\mathbf{S}$  y  $\mathbf{1}$  la matriz unidad. Esta propiedad deriva de la conservación del flujo durante la colisión. Además, si el sistema es invariante bajo la inversión temporal (cosa que es frecuentemente cierto) la matriz  $\mathbf{S}$  será simétrica

$$S_{ij} = S_{ji} \quad (3.72)$$

### 3.3. Representaciones de la matriz $\mathbf{S}$ : la representación estereodirecta

A fin de llevar a cabo el estudio teórico de las reacciones entre un átomo y una molécula diatómica se pueden usar distintos conjuntos de números cuánticos (distintas representaciones) para estudiar los estados asintóticos de la ecuación de Schrödinger y etiquetar los elementos de la matriz  $\mathbf{S}$ . Como vimos, ésta es unitaria y normalmente simétrica, siendo posible pasar de una representación a otra mediante transformaciones ortogonales que pueden expresarse mediante matrices cuyos elementos son símbolos  $3j$  de Wigner y que preservan la unitariedad y la simetría de la matriz  $\mathbf{S}$ . En esta sección damos explícitamente las ecuaciones que permiten llevar a cabo dichas transformaciones. Las dos representaciones más habitualmente usadas son las siguientes:

$$\begin{aligned} \text{space fixed } (|jl \rangle) & S_{\alpha j l v, \alpha' j' l' v'}^{JEP} \\ \text{body fixed } (|j\Omega \rangle) & S_{\alpha j \Omega v, \alpha' j' \Omega' v'}^{JEP} \end{aligned} \quad (3.73)$$

donde  $J$  es el número cuántico asociado al momento angular total,  $E$  la energía total y  $P$  la paridad. El resto de los índices, cuando aparecen sin primar se refieren a los canales de entrada, mientras que si aparecen primados se refieren a los de salida. Así, para los primeros,  $\alpha$  es una etiqueta que identifica químicamente el sistema reactivo ( $A+BC$ ,  $AB+C$ ,  $AC+B$ ),  $j$  y  $v$  son los números cuánticos rotacional y vibracional de la molécula diatómica,  $l$  es el número cuántico asociado al momento angular orbital del átomo respecto al centro de masa de la diatómica y  $\Omega$  es la proyección de  $\bar{J}$  o  $\bar{j}$  sobre el vector de Jacobi  $\bar{R}$ , siendo las definiciones para los canales de salida equivalentes.

Aunque toda la información asociada a una colisión (incluida la estereodinámica) está completamente contenida en cualquiera de las representaciones anteriores, es posible encontrar otras más adecuadas para llevar a cabo estudios sobre la estereodinámica de las reacciones químicas. Una de ellas es la representación estereodirecta [12, 13]. En ésta, se introduce un nuevo número cuántico  $\nu$ , el *número cuántico estérico*, cuyos valores permiten cuantizar el ángulo entre los vectores de Jacobi (figura 3.4) según la expresión

$$\theta_\nu = \arccos\left(-\frac{2\nu}{j_{max} + 1}\right) \quad (3.74)$$

siendo  $j_{max}$  el máximo valor que alcanza el número cuántico  $j$ . En el caso general, los valores de  $\nu$  dependen de  $j_{max}$  y de  $\Omega$  de acuerdo a la siguiente desigualdad

$$-\frac{j_{max} - \Omega}{2} \leq \nu \leq \frac{j_{max} - \Omega}{2} \quad (3.75)$$

Se define un número cuántico estérico para los canales de entrada  $\nu$  y otro para los canales de salida  $\nu'$ , de manera que la matriz  $\mathbf{S}$  queda representada de la siguiente manera

$$S_{\alpha\Omega\nu\nu',\alpha'\Omega'\nu'\nu'}^{JEP} \quad (3.76)$$

Como se señaló anteriormente, se puede pasar de una representación a otra mediante transformaciones ortogonales [12, 13] que se expresan en fun-



ción de coeficientes de Wigner:

$$\begin{aligned} \text{Space fixed } |jl\rangle &\longrightarrow \text{Body fixed } |j\Omega\rangle \\ S_{\alpha j \Omega \nu, \alpha' j' \Omega' \nu'}^{JEP} &= \sum_{l'l'} G_{l\Omega}^{JPj} S_{\alpha j l \nu, \alpha' j' l' \nu'}^{JEP} G_{l'\Omega'}^{JPj'} \end{aligned} \quad (3.77)$$

$$G_{l\Omega}^{JPj} = (-1)^{J+\Omega} (2l+1)^{1/2} \begin{pmatrix} j & J & l \\ \Omega & \Omega & 0 \end{pmatrix} \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} \text{Body fixed } |j\Omega\rangle &\longrightarrow \text{Estereodirecta } |\Omega\nu\rangle \\ S_{\alpha \Omega \nu v, \alpha' \Omega' \nu' v'}^{JEP} &= \sum_{jj'} G_{j\nu}^{j_{max}\Omega} S_{\alpha j \Omega v, \alpha' j' \Omega' v'}^{JEP} G_{j'\nu'}^{j'_{max}\Omega'} \end{aligned} \quad (3.79)$$

$$G_{j\nu}^{j_{max}\Omega} = (-1)^{\frac{j_{max}+\Omega}{2}-\nu+j} (2j+1)^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{j_{max}-\Omega}{2} & \frac{j_{max}+\Omega}{2} & j \\ \nu & -\nu & 0 \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

Una vez que se han llevado a cabo las transformaciones y se tiene la matriz **S** en la representación estereodirecta se pueden conocer las orientaciones átomo-molécula para las cuales es más probable el ataque y la salida del átomo simplemente observando como cambia el valor de los elementos de **S** (cuyo cuadrado es proporcional a la probabilidad de que ocurra el proceso que conecta los canales que vienen representados por los conjuntos de números cuánticos  $\alpha, \Omega, \nu, v$  y  $\alpha', \Omega', \nu', v'$  a un cierto valor de la energía total (E), el momento angular (J) y la paridad (P)) con  $\nu$  y  $\nu'$  (cuyos valores se relacionan con el ángulo de ataque y salida respectivamente según ecuaciones similares a la 3.74).

En este trabajo partiremos de la matriz de scattering para la reacción  $F + H_2 \longrightarrow HF + H$  en la representación “body fixed”, por lo que la primera transformación no será necesaria. En lo que respecta a la segunda, deberemos tener en cuenta que el hidrógeno molecular presenta simetría  $D_{\infty h}$  y que puede aparecer en dos formas diversas según el paralelismo ó antiparalelismo de los momentos angulares de spin nuclear de ambos protones: *para*-hidrógeno y *orto*-hidrógeno. Esto obliga a modificar las ecuaciones anteriores, que

son de caracter completamente general, de manera que se tengan en cuenta sólo ángulos de ataque entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  (porque la simetría hace redundante considerar desde  $90^\circ$  hasta  $180^\circ$ ) y que se realice un tratamiento por separado para los dos tipos de hidrógeno. Al incluir todo esto y tener en cuenta las restricciones que la paridad impone (ec. 3.98-3.101) las ecuaciones de la transformación quedarán de la siguiente manera

$$S_{\alpha\Omega\nu\nu,\alpha'\Omega'\nu'\nu'}^{JEP} = \sum_{jj'} G_{j\nu}^{j_{max}\Omega} S_{\alpha j\Omega\nu,\alpha'j'\Omega'\nu'}^{JEP} G_{j'\nu'}^{j'_{max}\Omega'} \quad (3.81)$$

donde, en la suma,  $j'$  va desde un valor mínimo hasta su valor máximo, con el intervalo esperado de una unidad entre dos valores sucesivos, mientras que al sumar sobre  $j$  se tendrán en cuenta únicamente los valores pares para el caso del  $p - H_2$  y los impares para el  $o - H_2$ . Para los canales de salida tenemos simplemente

$$j' \rightarrow \Omega', \dots, j'_{max} \quad (3.82)$$

$$\nu' \rightarrow -\frac{j'_{max} - \Omega'}{2} \leq \nu' \leq \frac{j'_{max} - \Omega'}{2} \quad (3.83)$$

$$G_{j'\nu'}^{j'_{max}\Omega'} = (-1)^{\frac{j'_{max} + \Omega'}{2} - \nu' + j'} (2j' + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{j'_{max} - \Omega'}{2} & \frac{j'_{max} + \Omega'}{2} & j' \\ \nu' & -\nu' & 0 \end{pmatrix} \quad (3.84)$$

$$\theta_e = \arccos\left(-\frac{2\nu'}{j'_{max} + 1}\right) \quad (3.85)$$

siendo  $\theta_e$  el ángulo de jacobi (fig. 3.5) que define la dirección de salida del átomo de hidrógeno con respecto al eje de la molécula HF.

Para los canales de entrada las ecuaciones anteriores se generalizaron a fin de restringir los valores del ángulo entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  y transformar separadamente los valores de la matriz  $\mathbf{S}$  que corresponden al *orto*- y al *para*-hidrógeno, es decir, para tratar explícitamente con las diferentes secuencias de niveles permitidos. Se deben distinguir los siguientes casos:

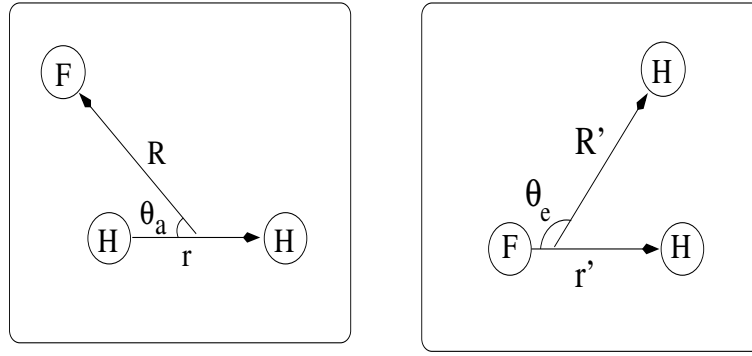


Figura 3.5: Definición de las coordenadas de jacobi para los canales de entrada (magnitudes sin primar) y para los de salida (magnitudes primadas).

(i)  $o - H_2$  y  $\Omega$  par

$$j \rightarrow \Omega + 1, \Omega + 3, \dots, j_{maxo} \quad (3.86)$$

$$\nu \rightarrow -1/2, -3/2, \dots, -\frac{j_{maxo} - \Omega}{2} \quad (3.87)$$

(ii)  $o - H_2$  y  $\Omega$  impar

$$j \rightarrow \Omega, \Omega + 2, \dots, j_{maxo} \quad (3.88)$$

$$\nu \rightarrow 0, -1, -2, \dots, -\frac{j_{maxo} - \Omega}{2} \quad (3.89)$$

(iii)  $p - H_2$  y  $\Omega$  par

$$j \rightarrow \Omega, \Omega + 2, \dots, j_{maxe} \quad (3.90)$$

$$\nu \rightarrow 0, -1, -2, \dots, -\frac{j_{maxe} - \Omega}{2} \quad (3.91)$$

(iv)  $p - H_2$  y  $\Omega$  impar

$$j \rightarrow \Omega + 1, \Omega + 3, \dots, j_{maxe} \quad (3.92)$$

$$\nu \rightarrow -1/2, -3/2, \dots, -\frac{j_{maxe} - \Omega}{2} \quad (3.93)$$

siendo  $j_{maxe}$  y  $j_{maxo}$  los valores máximos par e impar respectivamente de  $j$ .

Los elementos de la matriz de transformación y los valores del ángulo de salida serán, para el o – H<sub>2</sub>

$$G_{j\nu}^{j_{maxo}\Omega} = (-1)^{\frac{j_{maxo}+\Omega}{2}-\nu+j}(2j+1)^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{j_{maxo}-\Omega}{2} & \frac{j_{maxo}+\Omega}{2} & j \\ \nu & -\nu & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{1+\delta_{\nu 0}}} \quad (3.94)$$

$$\theta_a = \arccos\left(-\frac{2\nu}{j_{maxo}+1}\right) \quad (3.95)$$

y para el p – H<sub>2</sub>

$$G_{j\nu}^{j_{maxe}\Omega} = (-1)^{\frac{j_{maxe}+\Omega}{2}-\nu+j}(2j+1)^{1/2} \begin{pmatrix} \frac{j_{maxe}-\Omega}{2} & \frac{j_{maxe}+\Omega}{2} & j \\ \nu & -\nu & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{1+\delta_{\nu 0}}} \quad (3.96)$$

$$\theta_a = \arccos\left(-\frac{2\nu}{j_{maxe}+1}\right) \quad (3.97)$$

En este caso  $\theta_a$  (fig 3.5) es el ángulo que me indica la dirección de ataque del átomo de F.

Los valores de J, j,  $j'$ ,  $\Omega$ ,  $\Omega'$  y la paridad están relacionados por las siguientes ecuaciones. Canales de entrada:

$$J_{par} \begin{cases} p = +1 & \Omega = 0, 1, \dots, \min(j, J) \\ p = -1 & \Omega = 1, 2, \dots, \min(j, J) \end{cases} \quad (3.98)$$

$$J_{impar} \begin{cases} p = +1 & \Omega = 1, 2, \dots, \min(j, J) \\ p = -1 & \Omega = 0, 1, \dots, \min(j, J) \end{cases} \quad (3.99)$$

Canales de salida:

$$J_{par} \begin{cases} p = +1 & \Omega' = 0, 1, \dots, \min(j', J) \\ p = -1 & \Omega' = 1, 2, \dots, \min(j', J) \end{cases} \quad (3.100)$$

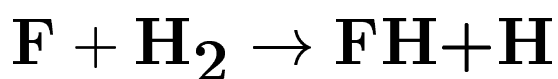
$$J_{impar} \begin{cases} p = +1 & \Omega' = 1, 2, \dots, \min(j', J) \\ p = -1 & \Omega' = 0, 1, \dots, \min(j', J) \end{cases} \quad (3.101)$$

Un aspecto importante, que merece ser destacado, es el que hace referencia al número de valores accesibles de  $\nu$  y  $\nu'$ . Como se desprende del análisis de las

anteriores ecuaciones, este número es siempre igual al de valores disponibles de  $j$  o  $j'$  (según que considere los canales de entrada ( $\nu$ ) o los de salida ( $\nu'$ )) y depende de  $j_{max}$  y  $\Omega$  cuando se estudia el ataque del átomo F y de  $j'_{max}$  y  $\Omega'$  cuando se estudia la salida del átomo de H. Teniendo en cuenta que a cada valor de cualquiera de los números cuánticos estéricos le corresponde un valor del ángulo asociado, estas consideraciones para  $\nu$  y  $\nu'$  son válidas también para  $\theta_a$  y  $\theta_e$ .

# Capítulo 4

## Aplicación al estudio de la estereodinámica de la reacción



Con objeto de investigar la estereodinámica de la reacción  $\mathbf{F} + \mathbf{H}_2 \rightarrow \mathbf{FH} + \mathbf{H}$ , la matriz de scattering calculada en la representación  $|j\Omega\rangle$  (body fixed) es convertida en la estereodirecta  $|\nu\Omega\rangle$  mediante las transformaciones ortogonales introducidas en la sección anterior. Esto se ha realizado tanto para la matriz  $\mathbf{S}$  derivada de la superficie de energía potencial SW [10] como para la derivada de la SW modificada [11, 31]. El cálculo explícito de las matrices de scattering se llevó a cabo mediante el algoritmo de hipercuantización [8, 9] para un intervalo de energías totales que va desde 1 hasta 290 meV (de 1 a 40 meV los cálculos están hechos cada meV, mientras que para energías superiores la separación entre valores consecutivos es de 5 meV). La representación estereodirecta ha sido anteriormente empleada para calcular propiedades estereodinámicas de las reacciones  $\text{Li} + \text{HF}$  [14, 15],  $\text{Na} + \text{HF}$  [41],  $\text{Sr} + \text{HF}$  [42] y  $\text{C} + \text{CH}$  [43, 44]. Estos cálculos estuvieron limitados siempre al caso de momento angular total 0. En este trabajo presentamos, por primera

Energía total (meV)	$J_{\max}$
1-10	5
11-40	10
45-140	20
145-240	25
245-290	30

Tabla 4.1: Valores de  $J_{\max}$  para ambas superficies

vez, resultados correspondientes a valores del momento angular total  $J$  que van desde 0 hasta  $J_{\max}$  (tabla 4.1), donde  $J_{\max}$  depende de la energía y es tal que asegura una buena convergencia. Los números cuánticos  $\Omega$  y  $\Omega'$  se mueven entre 0 y un valor máximo de 3, siempre según las ecuaciones 3.98, 3.99, 3.100 y 3.101.

En ambas superficies de energía potencial, y para todos los casos estudiados, hemos encontrado que los resultados son los mismos para ambos valores de la paridad (+1 y -1). Por lo tanto los mostraremos únicamente para paridad +1. Igualmente, al estudiar los canales de salida, los resultados que exponemos corresponderán al  $p - H_2$  o a ambas formas simultáneamente, pero nunca al  $o - H_2$  en exclusiva. La razón de esta selección es que el comportamiento encontrado al estudiar el  $o - H_2$  no mostraba diferencias significativas con respecto al del  $p - H_2$ .

## 4.1. Canales de entrada.

Al tratarse de una reacción exoérgica tenemos pocos canales de entrada abiertos (únicamente unos pocos valores de  $j$  para  $v=0$ ). Como consecuencia,  $j_{max}$  será pequeño, cosa que unida al hecho de que debemos considerar separadamente los valores pares e impares de  $j$  a fin de tratar de modo diferenciado al  $p - H_2$  y al  $o - H_2$  limitará a muy pocos valores el número de ángulos  $\theta_a$  (fig. 3.5) disponibles para el estudio del ataque del átomo de F sobre la molécula de  $H_2$ . Dichos valores se indican en la tabla 4.2. Por esta causa, y a fin de hacer máximo el número de valores del ángulo de ataque, mostraremos únicamente los resultados correspondientes a canales con  $\Omega=0$  (ataque del átomo de F en el plano de rotación de la molécula de hidrógeno) con energía total contenida en los intervalos 145-290 meV para el  $p - H_2$  y 205-290 meV para el  $o - H_2$ .

Con objeto de compactar los resultados referentes a los canales de entrada definimos una cantidad acumulada ( $P_a$ ) calculada como una suma sin normalizar de probabilidades de reacción para cada valor de la energía y del ángulo de ataque de acuerdo con la expresión

$$P_a(E, \nu) = P_a(E, \theta_a) = \sum_J \sum_{\nu'} \sum_{\Omega'} \sum_{v'} ((2J+1) \left| S_{\alpha \Omega=0 \nu v=0, \alpha' \Omega' \nu' v'}^{JEP=+1} \right|^2) \quad (4.1)$$

Las mejoras introducidas en la superficie de energía potencial de SW durante la construcción de la SW modificada afectaron exclusivamente al valle de entrada [31], permaneciendo idénticos en ambas superficies la región del estado de transición y el valle de salida. Por lo tanto, sería de esperar que, si encontrásemos diferencias en el comportamiento estereodinámico de ambas superficies, éstas fueran más marcadas en el estudio de los canales de entrada que en el de los canales de salida. Sin embargo, cuando se analiza el comportamiento de  $P_a$  en el intervalo de energías considerado para cada



<i>para</i> -hidrógeno ( $\Omega=0$ )				<i>orto</i> -hidrógeno ( $\Omega=0$ )			
Energía total (meV)	$j_{\max}^e$	$\nu$	$\theta_a$	Energía total (meV)	$j_{\max}^o$	$\nu$	$\theta_a$
1-40	0	0	90	1-70	1	$-\frac{1}{2}$	60
45-140	2	0	90	75-200	3	$-\frac{1}{2}$	76
		-1	48			$-\frac{3}{2}$	41
145-290	4	0	90	205-290	5	$-\frac{1}{2}$	80
		-1	66			$-\frac{3}{2}$	60
		-2	37			$-\frac{5}{2}$	34

Tabla 4.2: Valores del ángulo de ataque y de los números cuánticos estéricos para los canales de entrada. La tabla es válida para ambas superficies, SW y SW modificada.

tipo de hidrógeno (figura 4.1), observamos que las líneas correspondientes a las dos superficies estudiadas son paralelas y casi coincidentes para todas las energías y todos los posibles valores del ángulo de ataque, no habiendo, en consecuencia, diferencias cualitativas entre la estereodinámica para los canales de entrada derivada de cada superficie.

Tanto para la superficie SW como para la SW modificada el estado de transición es un estado de transición adelantado (early), es decir, más próximo a los reactivos que a los productos y caracterizado en ambos casos por

una geometría en la que el vector de Jacobi  $\mathbf{R}$  que une el átomo de F con el centro de masa de la molécula forma un ángulo de  $50^\circ$  (figura 2.4 o referencias [7, 10]) con el vector de Jacobi  $\mathbf{r}$  que representa el eje de la molécula de hidrógeno. La figura 4.1 muestra una probabilidad de reacción acumulada mayor para valores de  $\theta_a$  cercanos a  $50^\circ$ , por lo que podemos concluir que las direcciones preferidas por el átomo de F para realizar el ataque sobre la molécula de hidrógeno son aquellas cuya geometría es similar a la del estado de transición. Por otro lado, en el panel de la figura 4.1 que representa los resultados correspondientes al  $p - \text{H}_2$ , los resultados asociados a la superficie de SW modificada están de un modo sistemático ligeramente por encima de aquellos provenientes de la SW. Este resultado es coherente con el conocimiento que se tiene acerca de la reactividad de estas superficies (ver [31]), puesto que se encontró que, en el intervalo de energías considerado, la SW modificada es un poco más reactiva que la SW para el proceso  $\text{F} + \text{H}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{H} + \text{FH}(v' = 0, \dots, 3, \text{ todo } j')$ . Es también interesante resaltar que, aún prefiriendo ambas formas de hidrógeno molecular un ataque con ángulos próximos a  $50^\circ$ , el  $p - \text{H}_2$  reacciona más fácilmente que el  $o - \text{H}_2$  con el F cuando el ángulo de ataque se acerca a  $90^\circ$  (figura 4.1). Esto es consistente con el hecho conocido [11] de que cuando el F ataca al  $\text{H}_2(j = 0)$  se siente más la presencia del pozo de van der Waals en el valle de entrada que cuando la molécula atacada es  $\text{H}_2(j \neq 0)$  (es decir, el hecho de que la molécula de hidrógeno rote constituye un efecto mucho más importante que anula aquellos derivados de la presencia del mínimo de van der Waals). La influencia de dicho pozo, cuya geometría en el mínimo es de tipo T (figura 2.5; aunque esta figura no es válida para las dos superficies, sí lo es el hecho de que para ambas el ángulo es de  $90^\circ$ ), sobre el acercamiento del átomo de F a la molécula de hidrógeno cuando  $j = 0$  es la responsable de que en el caso del  $p - \text{H}_2$  (que incluye como contribución más importante la derivada del proceso  $\text{F} + \text{H}_2(v = 0, j = 0)$ ) se encuentre mayor probabilidad de reacción

para ángulos de ataque mayores. Para acabar el análisis de los canales de entrada se debe señalar que las líneas correspondientes a diferentes ángulos permanecen paralelas entre sí, es decir, que el modo de distribuirse la probabilidad de reacción entre las distintas orientaciones no cambia en el intervalo de energías considerado.

## 4.2. Canales de salida.

A la hora de abordar el estudio de la salida del átomo de hidrógeno producto de la reacción se encuentra que, debido a la exoenergicidad de la misma, se dispone de un elevado número de canales abiertos incluso a las energías más bajas estudiadas. Los valores de  $j'_{max}$  (los correspondientes a la superficie de energía potencial SW están expuestos en las tablas 4.3, 4.4, 4.5, 4.6; excepto cambios despreciables que no afectan a los resultados, estas tablas son también válidas para la SW modificada) son lo suficientemente grandes como para proporcionarnos una malla de valores de  $\nu'$  (y, por lo tanto, de ángulos) que permite un estudio muy preciso de los canales de salida para  $\nu' = 0, 1$  y  $2$ . En el caso de  $\nu' = 3$  presentaremos y discutiremos resultados que corresponden únicamente a energías por encima de  $45$  meV, a fin de disponer de un número suficiente de ángulos.

Al igual que cuando se analizaron los canales de entrada, hemos encontrado adecuado compactar los resultados definiendo dos propiedades acumuladas ( $P_e$  y  $P'_e$ ) calculadas como sendas sumas de probabilidades. En primer lugar, hemos investigado la orientación de salida preferida por el átomo H para el intervalo de energías considerado. A tal fin, la cantidad  $P_e$  ha sido calculada sumando sobre todos los canales de entrada y sobre todos los valores de  $\Omega'$

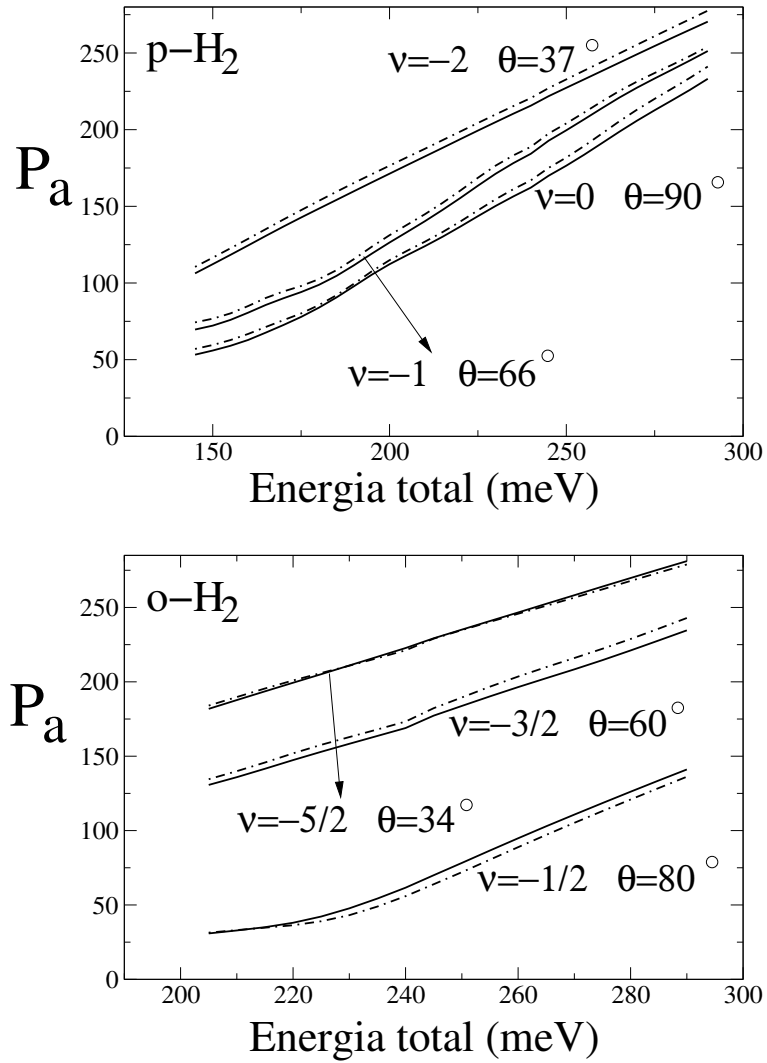


Figura 4.1: Variación de  $P_a$  con la energía total para el  $p\text{-H}_2$  y el  $o\text{-H}_2$ . Las líneas continuas y las discontinuas corresponden a los resultados obtenidos a partir de la SW y la SW modificada respectivamente.

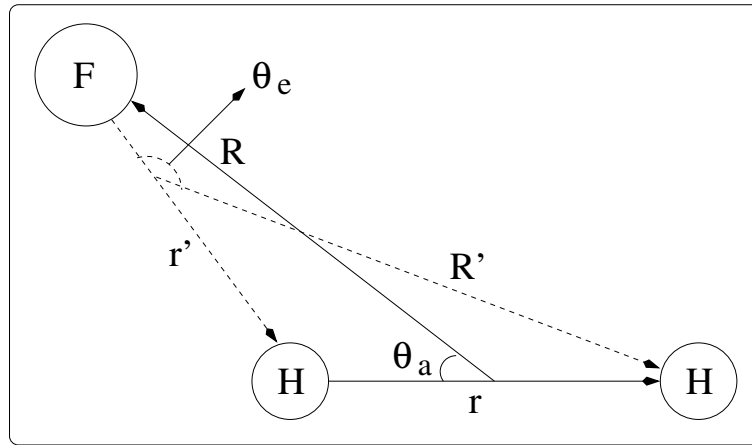


Figura 4.2: Relación entre  $\theta_a$  y  $\theta_e$ .

de acuerdo a la expresión

$$P_e(E, \nu', \nu') = P_e(E, \theta_e, \nu') = \sum_J \sum_\nu \sum_{\Omega'} \sum_\Omega ((2J+1) \left| S_{\alpha\Omega\nu\nu=0, \alpha'\Omega'\nu'\nu'}^{JEP=+1} \right|^2) \quad (4.2)$$

donde  $\theta_e$  es el ángulo de salida. Su definición y la relación con  $\theta_a$  están dados en las figuras 3.5 y 4.2 respectivamente. Físicamente,  $P_e(E, \theta_e, \nu')$  puede interpretarse como una probabilidad no normalizada de que, para valores fijos de la energía total  $E$  y del número cuántico vibracional  $\nu'$ , el átomo H escape con un ángulo de salida  $\theta_e$ . Centrándonos en la superficie SW y en el  $p - \text{H}_2$  (es decir, eliminando los valores de  $\nu$  que corresponden al  $o - \text{H}_2$  ( ecuaciones 3.87, 3.89, 3.91 y 3.93) de la suma 4.2) y representando los valores de  $P_e$  frente a la energía total y  $\theta_e$  obtenemos las figuras 4.3 a 4.9. De estas, la 4.3 ( $\nu'=0$ ), la 4.5 ( $\nu'=1$ ) y la 4.7 ( $\nu'=2$ ) corresponden a la zona de bajas energías totales (de 1 a 40 meV), que es de especial importancia por ser donde se encuentran las resonancias (una resonancia es un estado predisociativo cuya aparición se relaciona con los polos de la matriz  $\mathbf{S}$  y que se manifiesta como un pico abrupto en la DCS), cuyo perfil característico para esta reacción se puede observar en las tres figuras. Por el contrario, las figuras 4.4 ( $\nu'=0$ ), 4.6 ( $\nu'=1$ ), 4.8 ( $\nu'=2$ ) y 4.9 ( $\nu'=3$ ) cubren la región de energías

totales altas. De todas ellas se concluye que el ángulo de salida tiende, en general, a valores cercanos a  $180^\circ$ . Esto significa que la dirección más probable de salida del átomo de hidrógeno es aquella en la que el proceso tiene lugar por el lado contrario al átomo de flúor de la molécula HF y con una configuración prácticamente colineal. Es interesante notar que la probabilidad se dispersa sobre un mayor número de ángulos a medida que  $v'$  crece. Este efecto es de pequeña cuantía cuando pasamos de  $v'=0$  a  $v'=1$  o de  $v'=1$  a  $v'=2$ , pero adquiere una gran importancia cuando pasamos de  $v'=2$  a  $v'=3$ , como queda claro al analizar la figura 4.10, donde representamos las líneas de contorno correspondientes a las figuras 4.8 y 4.9. Posteriormente, a fin de estudiar la influencia del número cuántico que representa la helicidad  $\Omega'$ , eliminamos la suma sobre sus valores permitidos de la ecuación 4.2 y consideramos cada uno individualmente. De esta manera encontramos que la distribución de la probabilidad sobre los distintos ángulos no muestra una tendencia clara a medida que  $\Omega'$  crece desde 0 hasta 3. Mientras que para  $v'=1$  y  $v'=2$  la probabilidad está ligeramente más concentrada cerca de  $180^\circ$  según se incrementa  $\Omega'$ , cuando  $v'=3$  este efecto no se observa.

Para investigar de manera explícita el papel que juegan los distintos valores del momento angular total J en la estereodinámica de la reacción definimos una nueva propiedad acumulada según

$$P'_e(J, \nu') = P'_e(J, \theta_e) = (2J + 1) \sum_E \sum_P \sum_\nu \sum_\Omega \sum_{v'} \sum_{\Omega'} \left| S_{\alpha\Omega\nu v=0, \alpha'\Omega' \nu' v'}^{JEP} \right|^2 \quad (4.3)$$

(la suma se hace sobre ambas paridades y tanto sobre los elementos de matriz que corresponden al  $o - H_2$  como sobre los asociados al  $p - H_2$ ). Analizando el comportamiento de  $P'_e$  (calculado a partir de la matriz  $\mathbf{S}$  derivada de la SW) en función del ángulo de salida para un valor de J fijo, encontramos que: (i) para valores de J por debajo de 20 (es decir, aquellos que tienen una contribución más alta a la reactividad) el átomo H escapa preferentemente

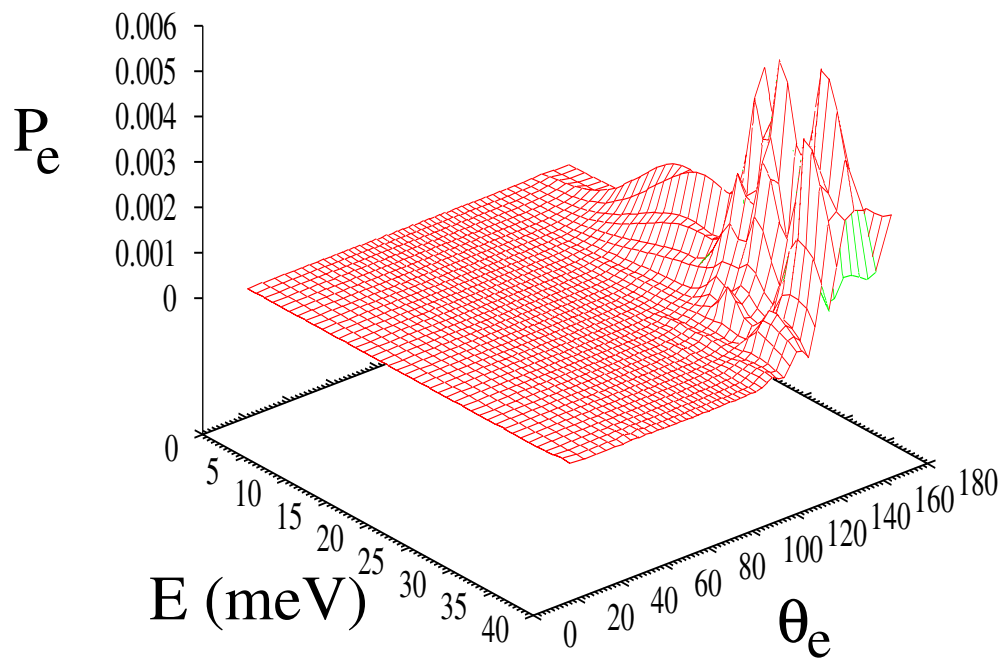


Figura 4.3: Variación de  $P_e$  con el ángulo de salida( $\theta_e$ ) y la energía total ( $E$ ) correspondiente a la matriz  $\mathbf{S}$  en la representación estereodirecta obtenida a partir de la SW para  $p - \text{H}_2$ ,  $P=+1$ ,  $v'=0$  y el intervalo de energías 1-40 meV.

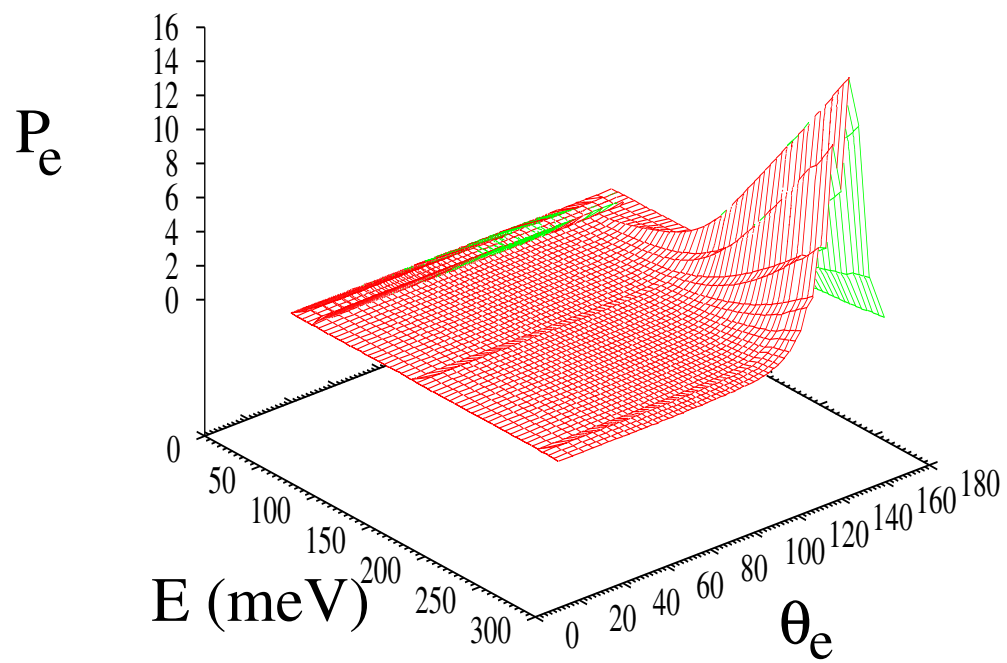


Figura 4.4: Como Fig. 4.3 en el intervalo de energías 45-290 meV.



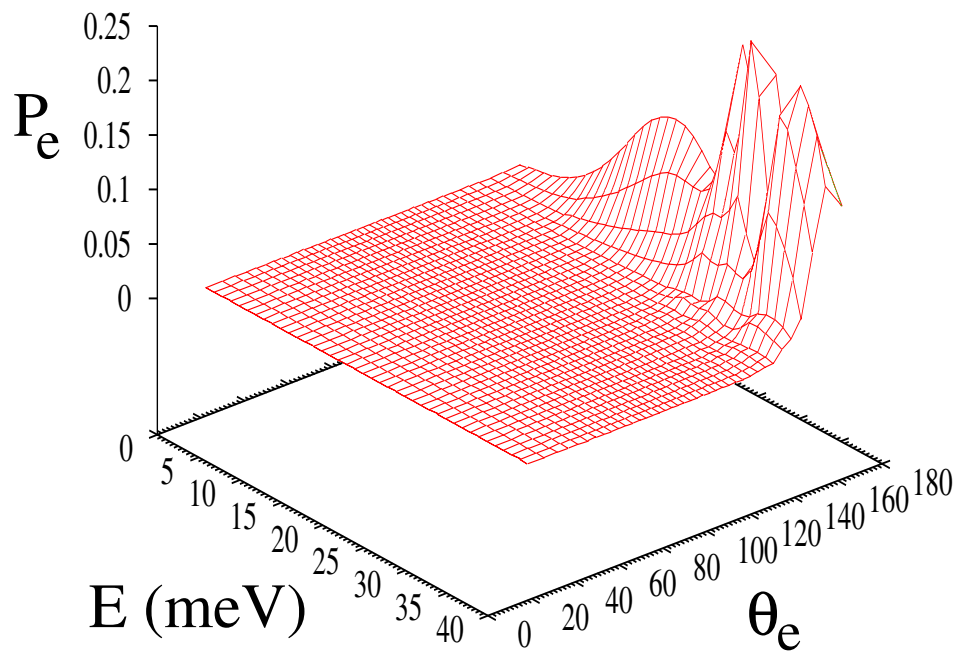


Figura 4.5: Como Fig. 4.3 para  $v'=1$ .

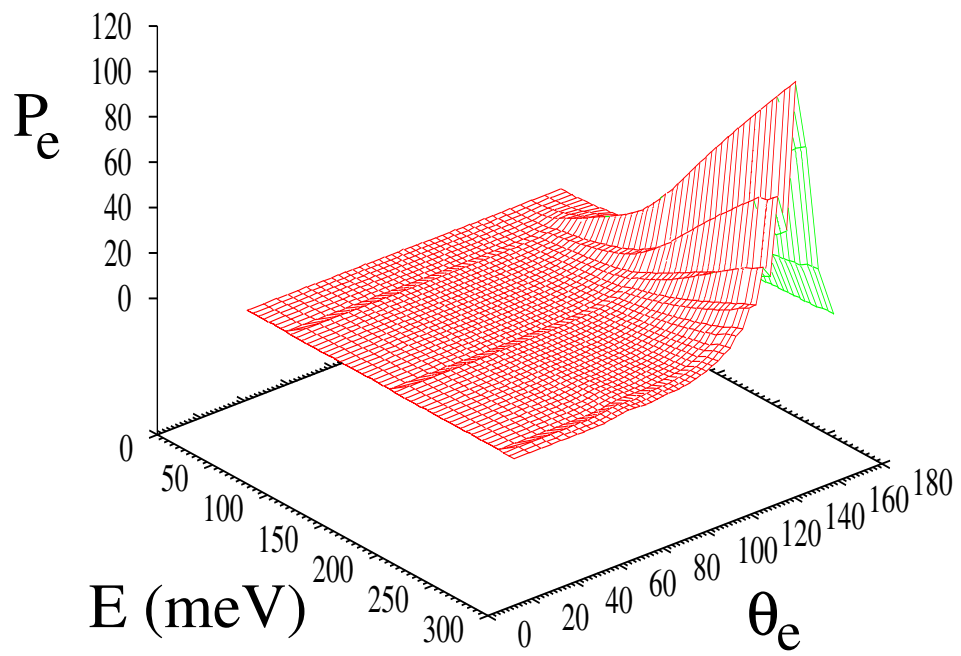


Figura 4.6: Como la Fig. 4.4 para  $v' = 1$ .

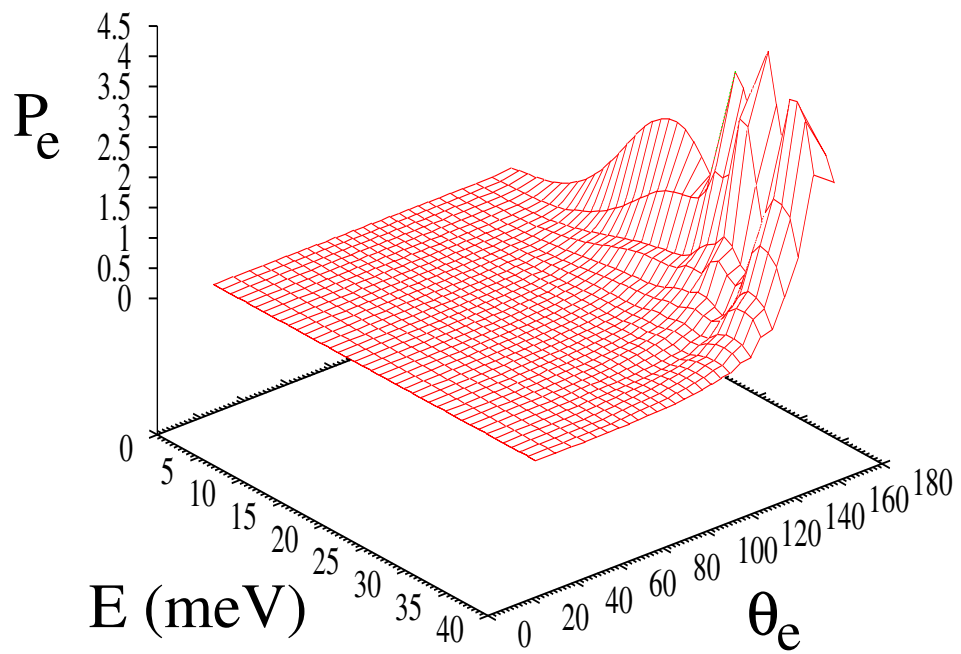


Figura 4.7: Como la Fig. 4.3 y  $v'=2$ .

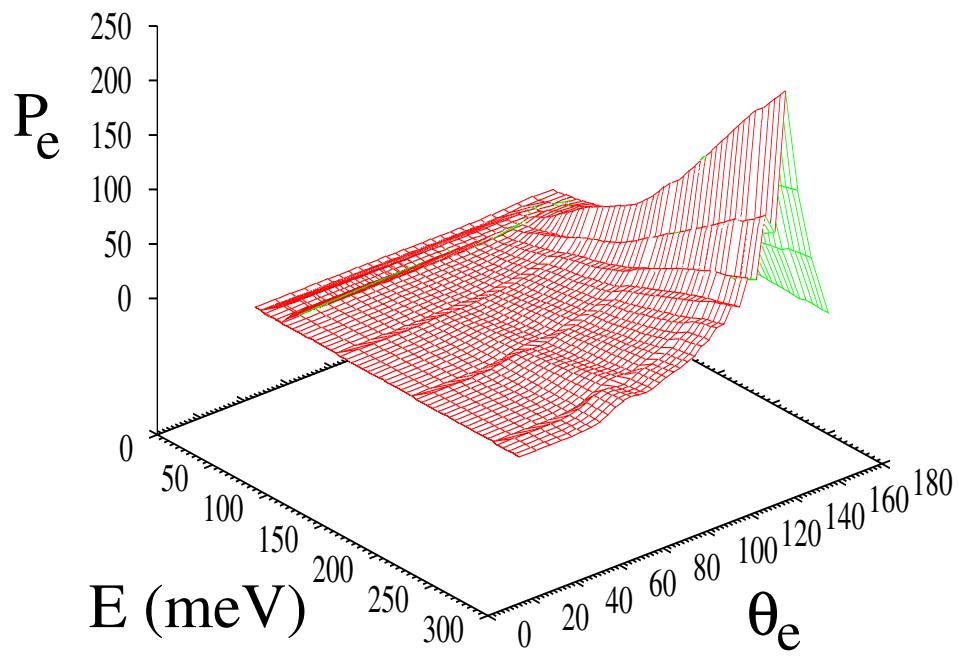


Figura 4.8: como la Fig. 4.4 y  $v'=2$ .

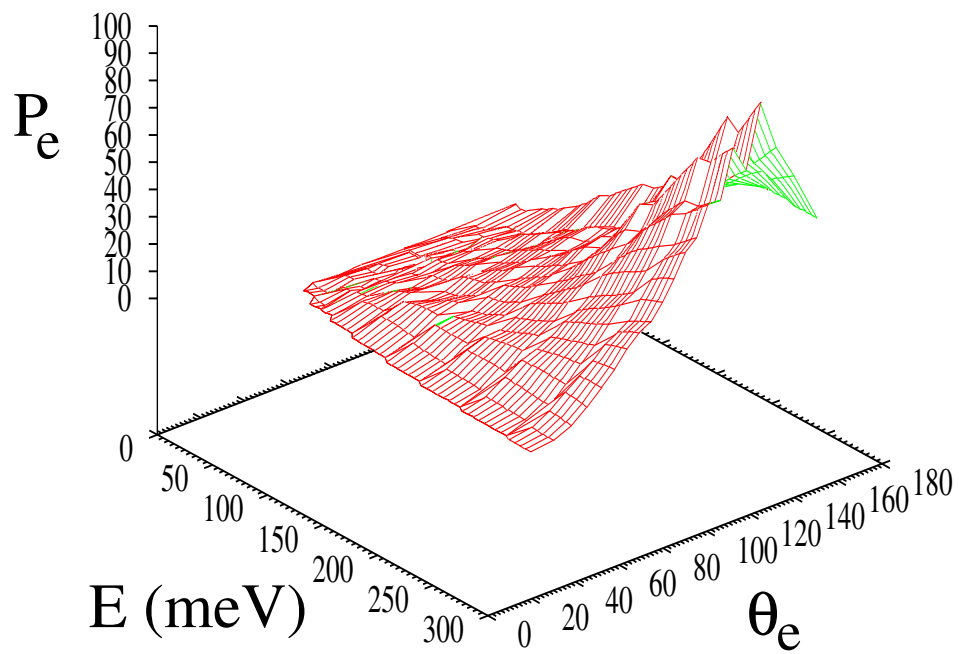


Figura 4.9: Como la Fig. 4.4 y  $\nu' = 3$ .

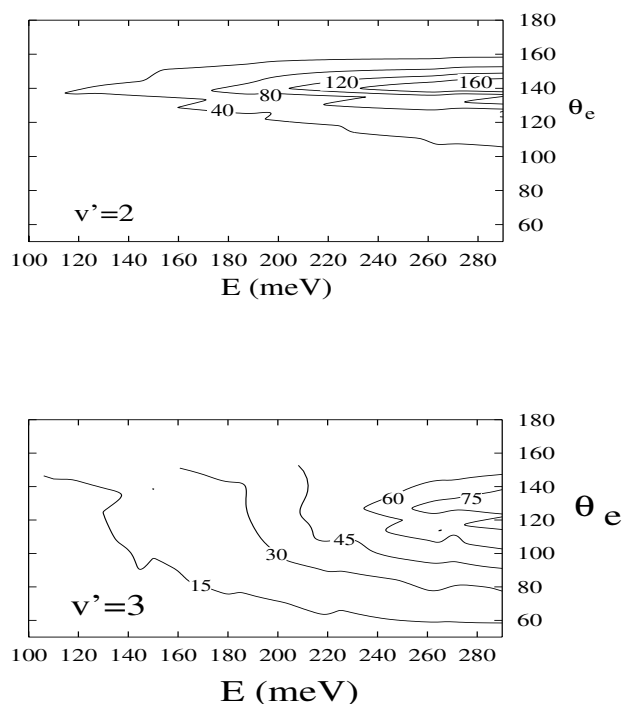


Figura 4.10: Líneas de contorno correspondientes a las figuras 4.8 y 4.9.

en una configuración colineal respecto a la molécula de HF, con un ángulo de salida cercano a  $180^\circ$ . Por el contrario, (ii) cuando consideramos valores de  $J$  por encima de 20, el ángulo al cual se produce con mayor probabilidad la salida se acerca más y más a  $90^\circ$  a medida que  $J$  crece. Si lo que hacemos es fijar un ángulo de salida y buscar el valor del momento angular total  $J_{max}$  para el cual  $P'_e$  es máximo hallamos que, a medida que  $\theta_e$  se mueve desde  $180^\circ$  hasta valores más bajos,  $J_{max}$  aumenta. Todas estas observaciones están resumidas en la figura 4.11, donde, para más claridad, hemos representado  $P'_e$  frente a  $J$  seleccionando aquellos valores de  $\theta_e$  para los cuales la probabilidad de reacción es mayor. Como conclusión, puede decirse que la ruta de salida preferida por el átomo H cambia con  $J$ , siendo colineal para los valores más

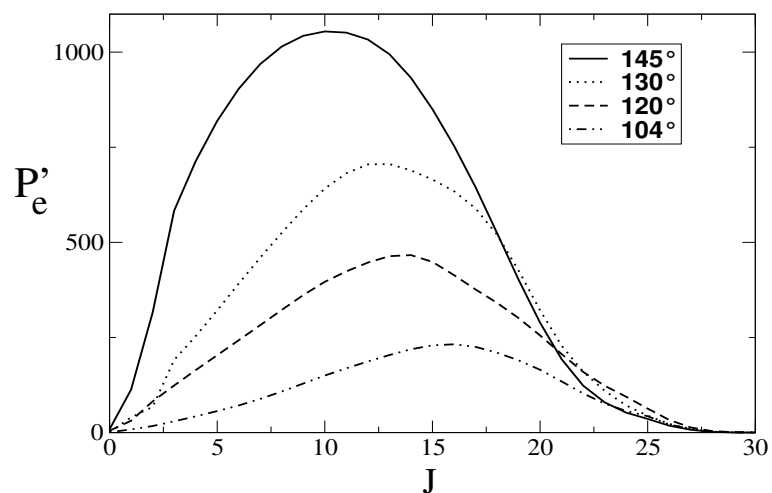


Figura 4.11: Comportamiento de  $P'_e$  en función de  $J$  para valores fijos del ángulo de salida.

pequeños y correspondiendo a una configuración tipo T para los más altos. Sin embargo, como la contribución a la reactividad neta de éstos últimos es muy pequeña (debido a la barrera centrífuga), este efecto se difumina completamente cuando realizamos la suma sobre ondas parciales (sobre  $J$ ) para obtener observables experimentales como la DCS.

Todo el análisis realizado hasta el momento se refiere a la superficie SW. Si hubiéramos escogido la matriz  $\mathbf{S}$  obtenida partiendo de la SW modificada llegaríamos a las mismas conclusiones, tanto para  $P_e$  como para  $P'_e$ . La única diferencia que merece ser destacada en relación con la estereodinámica de los canales de salida es que, en todos los casos, la probabilidad se encuentra ligeramente menos concentrada cerca de  $180^\circ$  cuando consideramos la SW modificada que cuando trabajamos con la SW. La similitud encontrada entre las superficies al estudiar la salida del H era de esperar, teniendo en cuenta que no encontramos diferencias al estudiar los canales de entrada y que la zona del estado de transición y del valle de salida son iguales.

Energía total (meV)	$j'_{max}$
1-45	23
50-60	$J_{odd} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{ll} \Omega = 1 & 24 \\ \Omega = 2, 3 & 23 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{ll} \Omega = 0, 1 & 24 \\ \Omega = 2, 3 & 23 \end{array} \right. \end{array} \right.$ $J_{even} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{ll} \Omega = 0, 1 & 24 \\ \Omega = 2, 3 & 23 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{ll} \Omega = 1 & 24 \\ \Omega = 2, 3 & 23 \end{array} \right. \end{array} \right.$
65-155	24
160-270	25
275-290	26

Tabla 4.3: Valores de  $j'_{max}$  para  $v'=0$  correspondientes a la SW.

Energía total (meV)	$j'_{max}$
1-80	19
85-175	20
180-275	21
280-290	22

Tabla 4.4: Valores de  $j'_{max}$  para  $v'=1$  correspondientes a la SW.



Energía total (meV)	$j'_{max}$
1-50	13
55,60,65	$  \begin{array}{l}  J_{odd} \left\{ \begin{array}{l}  P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 14 \\ \Omega = 2, 3 \quad 13 \end{array} \right. \\  P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 14 \\ \Omega = 2, 3 \quad 13 \end{array} \right. \\  \\  J_{even} \left\{ \begin{array}{l}  P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 14 \\ \Omega = 2, 3 \quad 13 \end{array} \right. \\  P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 14 \\ \Omega = 2, 3 \quad 13 \end{array} \right.  \end{array} \right.  \end{array}  $
65-155	24
160-270	25
275-290	26

Tabla 4.5: Valores de  $j'_{max}$  para  $v'=2$  correspondientes a la SW.

Energía total (meV)	$j'_{max}$
1-25	0
26-34	1
35-40	2
45	$  \begin{array}{l}  J_{odd} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 2 \\ \Omega = 2, 3 \quad 1 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 2 \\ \Omega = 2, 3 \quad 1 \end{array} \right. \\ \\ J_{even} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 2 \\ \Omega = 2, 3 \quad 1 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 2 \\ \Omega = 2, 3 \quad 1 \end{array} \right. \end{array} \right.  \end{array}  $
50,55,60	$  \begin{array}{l}  J_{odd} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 3 \\ \Omega = 2, 3 \quad 2 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 3 \\ \Omega = 2, 3 \quad 2 \end{array} \right. \\ \\ J_{even} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 3 \\ \Omega = 2, 3 \quad 2 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 3 \\ \Omega = 2, 3 \quad 2 \end{array} \right. \end{array} \right.  \end{array}  $
65,70	$  \begin{array}{l}  J_{odd} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 4 \\ \Omega = 2, 3 \quad 3 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 4 \\ \Omega = 2, 3 \quad 3 \end{array} \right. \\ \\ J_{even} \left\{ \begin{array}{l} P = +1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 0, 1 \quad 4 \\ \Omega = 2, 3 \quad 3 \end{array} \right. \\ P = -1 \left\{ \begin{array}{l} \Omega = 1 \quad 4 \\ \Omega = 2, 3 \quad 3 \end{array} \right. \end{array} \right.  \end{array}  $
75-85	4
90-110	5
115-145	6
150-180	7
185-220	8
225-265	9
270-290	10

Tabla 4.6: Valores de  $j'_{max}$  para  $v'=3$  correspondientes a la SW.

# Capítulo 5

## Conclusiones

La introducción, por medio de la representación estereodirecta de la matriz de scattering, de los números cuánticos estéricos, cuyos valores etiquetan las distintas orientaciones relativas en una colisión átomo-molécula, ha permitido llevar a cabo el análisis de la estereodinámica de la reacción  $F + H_2 \rightarrow FH + H$  para dos superficies de energía potencial distintas. El estudio ha sido posible gracias a que se dispuso de cálculos computacionales de la matriz  $\mathbf{S}$ . Éstos, en vez de restringirse al caso correspondiente a momento angular total 0 o 1 (como era normal en estudios precedentes), cubrían un intervalo de valores de  $J$  que comprendía desde 0 hasta un valor máximo que aseguraba una buena convergencia para las distintas energías y un mayor realismo en las cantidades calculadas.

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

1. Tanto las dos superficies estudiadas (SW y SW modificada) como las dos formas del hidrógeno molecular (orto y para) muestran comportamientos prácticamente idénticos en lo que se refiere a la estereodinámica de la reacción.
2. En los canales de entrada, la mayor probabilidad de reacción se alcanza

cuando el átomo de flúor ataca a la molécula de hidrógeno formando con ésta ángulos próximos al que caracteriza la configuración del estado de transición.

3. Cuando  $v'=0, 1$  o  $2$ , la salida del átomo de hidrógeno se produce con valores del ángulo de salida  $\theta_e$  próximos a  $180^\circ$ , es decir, en una configuración casi colineal y por el lado del H de la molécula HF. Por el contrario, cuando  $v'=3$ , la probabilidad de reacción se distribuye sobre un intervalo mucho mayor de valores de  $\theta_e$ . Por otro lado, cuando estudiamos por separado el comportamiento en función de los distintos valores de J, concluimos que la salida colineal es la preferida si J está por debajo de 20, mientras que si está por encima de ese valor el átomo de H adopta una configuración tipo T. Por último, se comprobó que el valor de  $\Omega'$  no influye en la estereodinámica de los canales de salida.

# REFERENCIAS

- [1] R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (OUP,1987)
- [2] P. W. Atkins, *Physical Chemistry, 6th ed.* (OUP,1998)
- [3] J. M. Alvariño, *Modelos teóricos e informáticos de la química actual* (Fundación Ramón Areces, Madrid, 1987, cap7)
- [4] N. E. Shafer-Ray, A. J. Orr-Ewing, R. N. Zare, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 7591
- [5] F. J. Aoiz, M. Brouard, P. A. Enríquez, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 4964
- [6] S. C. Althorpe, D. C. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **54** (2003) 493
- [7] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 673
- [8] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. De Fazio, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 3792
- [9] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. De Fazio, A. Volpi, A. Aguilar, X. Giménez, J. M. Lucas, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 3805
- [10] K. Stark, H-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 6515
- [11] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. De Fazio, A. Volpi, A. Aguilar, X. Giménez, J. M. Lucas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 401

- [12] V. Aquilanti, S. Cavalli, G. Grossi, R. W. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 8184
- [13] R. W. Anderson, V. Aquilanti, S. Cavalli, G. Grossi, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 2443
- [14] J. M. Alvariño, V. Aquilanti, S. Cavalli, S. Crocchianti, A. Laganà, T. Martínez, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3339
- [15] J. M. Alvariño, V. Aquilanti, S. Cavalli, S. Crocchianti, A. Laganà, T. Martínez, *J. Phys. Chem.*, **102** (1998) 9638
- [16] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.(Leipzig)*, **84** (1927) 457
- [17] H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A*, **36** (1987) 1544
- [18] P. M. Kozłowski, L. Adamowicz, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 2007
- [19] R. G. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 1073
- [20] J. C. Polanyi, D.C. Tardy, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 5717
- [21] J. C. Polanyi, K. B. Woodwall, *J. Chem. Phys.*, **57** (1972) 1574
- [22] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 3045
- [23] P. S. Stevens, W. H. Brune, J. G. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 4068
- [24] E. Wuzberg, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 4811
- [25] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics* (Oxford University Press, New York, 1997)
- [26] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: an introduction to advanced electronic structure theory* (Macmillan, New York, 1982)

- [27] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17** (1975) 87
- [28] D. E. Manolopoulos, K. Stark, H-J. Werner, D. W. Arnold, S. E. Bradforth, D. M. Neumark, *Science*, **262** (1993) 1852
- [29] F. J. Aoiz, L. Bañares, V. J. Herrero, V. Saez Rabanos, K. Stark, H-J Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **223** (1994) 215
- [30] J. F. Castillo, D. E. Manolopoulos, K. Stark, H-J Werner *J. Chem. Phys.*, **104** (1996) 6531
- [31] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. de Fazio, A. Volpi, A. Aguilar, X. Gimenez, J. M. Lucas, *Chem. Phys. Lett.*, **371** (2003) 504
- [32] V. Aquilanti, R. Candori, D. Cappelletti, E. Luzzatti, F. Pirani, *Chem. Phys.*, **145** (1990) 293
- [33] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. Cappelletti, F. Pirani, A. Volpi, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 2401
- [34] J. M. Alvariño, *Cap. 5 de Química teórica y computacional*. (Publicaciones de la Universidad Jaime I, Castellón de la Plana, 2000)
- [35] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mecánica*. (Ed. Reverté, Barcelona, 1991)
- [36] H. Goldstein, *Mecánica clásica*. (Ed. Reverté, Barcelona, 1992)
- [37] L. S. Rodgerg, R. M. Thaler, , *The quantum theory of scattering*. (Academic Press,1967)
- [38] I. N. Levine, *Química cuántica*. (Prentice Hall, 2001)
- [39] R. G. Newton, *Scattering theory of waves and particles*. (Dover, 2002)
- [40] A. Messiah, *Mecánica cuántica*. (Ed. Tecnos, Madrid, 1975).
- [41] M. P. de Miranda, R. Gargano, *Chem. Phys. Lett.*, **309** (1999) 257

- [42] L. Zhang, K.-L. Han, B.-Y. Tang, B.-H. Yang, J.Z.H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **327** (2000) 381
- [43] K.-L. Han, B.-Y. Tang, M.-D. Chen, J.Z.H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 731
- [44] K.-L. Han, B.-Y. Tang, M.-D. Chen, J.Z.H. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 8629