

TESIS DOCTORAL

DINÁMICA CUÁNTICA Y TRATAMIENTOS  
ESTADÍSTICOS EN REACCIONES  
OXIGENADAS DE CAPA ABIERTA:  
 $O(^3P, ^1D)+HCl$ ,  $H+O_2$  y  $O(^3P)+OH$



VNiVERSiDAD  
DSALAMANCA

Pedro Bargeño de Retes

2010

Universidad de Salamanca

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

**Dinámica Cuántica y Tratamientos Estadísticos**

**en Reacciones Oxigenadas de Capa Abierta:**

**$O(^3P, ^1D)+HCl, H+O_2$  y  $O(^3P)+OH$**

Memoria presentada por

PEDRO BARGUEÑO DE RETES

para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas

dirigida por:

José María Alvariño Herrero

Departamento de Química Física, USAL

y

Tomás González Lezana

Departamento de Física Atómica, Molecular y de Agregados, IFF, CSIC

Salamanca, 2010



---

Universidad de Salamanca

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física

**Dinámica Cuántica y Tratamientos Estadísticos**

**en Reacciones Oxigenadas de Capa Abierta:**

**$O(^3P, ^1D)+HCl$ ,  $H+O_2$  y  $O(^3P)+OH$**

Doctorando

Pedro Bargeño de Retes

Directores

José María Alvariño Herrero

Tomás González Lezana



Bueno...allá van los agradecimientos...

- A mis directores de tesis, Tomás y José María, sin cuya paciencia, experiencia y buen hacer, esta tesis no hubiera sido posible.
- A los viejos integrantes de la leonera, que me aguantaron y animaron en los duros comienzos. Gracias Josele, Álvaro, Susana, David y Sergio.
- A la gente de Salamanca. Gracias Mari Luz, Jesús, Pablo y Lola.
- A la gente de Madrid. Muchas gracias Gerardo, Pablo, Carmela, Salva, Octavio, Pepe, Alberto, Marta, Pilar, Rita, Massi, Estela, Ángel, Ruth, Patri, Alex, Juan, Adela y María Jesús.
- A los leones, los de mi promoción y los nuevos fichajes. Gracias Jesús, Maykel y Néstor. Chavales, gracias por todo.
- Y no puedo dejar de estar infinitamente agradecido a Octavio, gran maestro del paquete (de ondas) y al par Pepe–Marta.
- También me gustaría dar las gracias al Parque del Retiro, al argentino, a los patines, a los montajes fotográficos, a las cenas de navidad, a las barritas con tomate, a los chinos (me refiero al juego) y a los frijoles negros.  
Y, por supuesto....
- A Richi, ese joven científico renacentista, gran persona y mejor amigo. Gracias por tu incondicional ayuda durante todos estos años. Gracias por todo Ricardo.
- A Tomás, otra vez, porque lo mereces. Y no una, si no mil veces. Gracias por estos años de trabajo en equipo, de amistad y de enseñanza que me has brindado.
- A mi familia, en especial a mis padres. Gracias por soportarme, por apoyarme, por comprenderme, por quererme y por estar a mi lado siempre que os he necesitado.

- A mi hermano Pablo, porque no se puede tener un hermano mejor que tú.
- ...
- y a mi Anaís, porque eres única.

Este trabajo ha sido dirigido por el Prof. José María Alvariño Herrero (Catedrático de Química Física de la USAL) y el Dr. Tomás González Lezana (Científico Titular del IFF, CSIC). Se agradece el uso de los medios materiales proporcionados por el Departamento de Química Física (USAL) y el Departamento de Física Atómica, Molecular y de Agregados (IFF, CSIC), por los proyectos de investigación CSIC-MEC Ref. 200650I134 (2006-2007), CTQ2005-09185-C02-02 y CTQ2008-02578/BQU, así como las becas predoctorales MERG-CT-2004-513600 y FPI BES-2006-11976 de las cuales el firmante ha sido y es, respectivamente, beneficiario.





*Para mis padres, mi hermano y Anaís  
Para mi abuela Conchita y mi tío Rafael*



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
<b>2. Teoría cuántica general de reacciones átomo-diátomo</b>	<b>11</b>
2.1. Separación del movimiento electrónico y nuclear . . . . .	12
2.2. Hamiltoniano nuclear tridimensional . . . . .	14
2.3. Ecuaciones acopladas . . . . .	16
2.3.1. Representación en el sistema fijo en el espacio . . . . .	16
2.3.2. Representación en el sistema fijo en la molécula . . . . .	19
2.3.3. Solución de las ecuaciones acopladas . . . . .	22
2.3.4. Propagación log derivative: la matriz $Y$ . . . . .	23
2.4. Secciones eficaces . . . . .	26
2.4.1. Sistema fijo en el espacio . . . . .	28
2.4.2. Sistema fijo en la molécula . . . . .	29
2.4.3. Evaluación de la matriz $S$ a partir de la matriz $Y$ . . . . .	30
2.5. Propagación temporal de paquetes de onda . . . . .	31
2.5.1. El método de flujo . . . . .	32
2.5.2. Potenciales de absorción . . . . .	33
<b>3. Modelo estadístico-cuántico de colisiones átomo-diátomo</b>	<b>35</b>
3.1. Introducción . . . . .	35
3.2. Orígenes del modelo estadístico . . . . .	37
3.2.1. Física Nuclear . . . . .	37
3.2.2. Física Molecular . . . . .	41
3.3. Cálculo de la matriz $S$ con el modelo estadístico . . . . .	43
3.4. Condición de captura . . . . .	44

3.5. El radio de captura . . . . .	45
3.6. Secciones eficaces . . . . .	48
<b>4. La reacción <math>\text{H}+\text{O}_2</math></b>	<b>55</b>
4.1. Introducción . . . . .	55
4.2. Resultados . . . . .	59
4.2.1. Probabilidades de reacción para $\mathbf{J} = \mathbf{0}$ . . . . .	59
4.2.2. Probabilidades de reacción para $\mathbf{J} > \mathbf{0}$ . . . . .	64
4.2.3. Secciones eficaces . . . . .	68
4.2.4. Secciones eficaces diferenciales . . . . .	71
<b>5. La reacción <math>\text{O}+\text{OH}</math></b>	<b>75</b>
5.1. Introducción . . . . .	75
5.2. Probabilidades de reacción . . . . .	78
5.3. Secciones eficaces rovibracionales . . . . .	82
<b>6. La reacción <math>\text{O}(^1\text{D})+\text{HCl}</math></b>	<b>89</b>
6.1. Introducción . . . . .	89
6.2. Detalles numéricos . . . . .	93
6.3. Estudio del canal $\text{OH} + \text{Cl}$ a $E_c = 0.26 \text{ eV}$ . . . . .	95
6.3.1. Secciones eficaces rovibracionales . . . . .	95
6.3.2. Secciones eficaces diferenciales . . . . .	100
6.3.3. Distribuciones de velocidad . . . . .	102
6.4. Estudio de los productos $\text{ClO}$ y $\text{OH}$ en función de la energía . .	112
6.4.1. Probabilidades de reacción . . . . .	113
6.4.2. Secciones eficaces rovibracionales . . . . .	118
6.4.3. Secciones eficaces diferenciales . . . . .	121
<b>7. La reacción <math>\text{O}(^3\text{P})+\text{HCl}</math></b>	<b>125</b>
7.1. Introducción . . . . .	125
7.2. Resultados . . . . .	126
7.2.1. Secciones eficaces integrales . . . . .	127
7.2.2. Probabilidades de reacción . . . . .	130
<b>8. Resumen y Conclusiones</b>	<b>139</b>

---

<b>A. Breve introducción a la teoría formal de scattering</b>	<b>145</b>
A.1. Definición de la matriz $S$ . . . . .	145
A.2. Simetrías de la matriz $S$ . . . . .	148
A.3. Matrices $T$ y $K$ . . . . .	150
<b>B. Los métodos PST y QCT</b>	<b>151</b>
B.1. Introducción a la PST . . . . .	151
B.1.1. Generalidades . . . . .	151
B.1.2. Formulación . . . . .	152
B.1.3. Modificaciones recientes a la PST . . . . .	153
B.2. Introducción al método QCT . . . . .	154
B.2.1. Generalidades . . . . .	154
B.2.2. Procedimiento de cálculo . . . . .	154
<b>C. Publicaciones</b>	<b>159</b>



# 1. Introducción

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, la dinámica de reacciones es una rama de la cinética química que trata de los movimientos inter- e intramoleculares que ocurren en el proceso elemental del cambio químico, relacionando los estados cuánticos de los reactivos con los de los productos. De esta forma, las reacciones químicas suponen ruptura y creación de enlaces, con el consiguiente reordenamiento de la estructura electrónica cuando el sistema evoluciona de reactivos a productos. Dicho reordenamiento puede entenderse en base a la aproximación de Born-Oppenheimer (B-O), en la que se considera que los electrones se adaptan muy rápidamente a la configuración nuclear dada en cada instante de tiempo. Por lo tanto, estudiar la dinámica de reacciones (desde un punto de vista teórico) es sinónimo de resolver las ecuaciones de movimiento nuclear, cuando la evolución de dichos núcleos viene determinada por el potencial de interacción proporcionado por la estructura electrónica molecular. Muestras evidentes de la relevancia del campo en el que se enmarca esta tesis son la concesión de sendos Premios Nobel en Química a Herschbach, Polanyi y Lee (concedido en 1986...*for their contributions concerning the dynamics of elementary processes* [1]) y a Zewail (concedido en 1999...*for his studies of the transition rates of chemical reactions using femtosecond spectroscopy* [2]).

Las reacciones químicas átomo-diátomo <sup>1</sup>, objeto de estudio de esta tesis, pueden clasificarse en procesos *directos* e *indirectos*. En los primeros la colisión es tal que el enlace químico que mantiene unido al diátomo se rompe muy rápidamente (reacciones de abstracción). Las colisiones indirectas dan lugar a la formación de un complejo triatómico intermedio entre reactivos y productos que puede llegar a tener una vida media considerablemente larga. Este tipo

---

<sup>1</sup>Por razones tanto de economía de lenguaje como de uso extensísimo en Física Molecular, en esta memoria se usará el término *diátomo* en vez de *molécula diatómica*



de reacciones suelen denominarse también de *inserción* ya que, por lo general, son el resultado de la inserción del átomo colisionante, A, entre los dos constituyentes del diátomo BC. Es importante notar que la dinámica asociada a cada tipo de reacción es completamente diferente, siendo fundamental para conseguir una completa descripción de ésta, el conocimiento de los mecanismos precisos que intervienen.

Hay numerosos métodos experimentales que proporcionan información acerca del mecanismo de reacción. De entre todos ellos, los más ampliamente utilizados son las técnicas de haces moleculares cruzados (*crossed molecular beams*, CMB)[3], las de quimiluminiscencia infrarroja [4, 5, 6] y las de fluorescencia inducida por láser. Mediante los experimentos de CMB podemos determinar la dinámica de la reacción, estimar la energía del estado de transición y la vida media del complejo intermedio (cuando éste existe). También permiten medir las secciones eficaces reactivas y su dependencia con la energía colisional, con el estado interno de los reactivos y con la orientación molecular y conocer cómo se reparte la energía y el momento angular en los productos de reacción.

Es posible estudiar la dinámica nuclear en una reacción química mediante una gran variedad de métodos teóricos, ya sean clásicos, semiclásicos o cuánticos. Este último puede formularse resolviendo la ecuación de Schrödinger, ya sea en su versión independiente o en la dependiente del tiempo. La complejidad del estudio de los procesos reactivos radica, principalmente, en dos puntos: (i) la elección de las coordenadas apropiadas para describir el reordenamiento atómico que tiene lugar durante la reacción y (ii) el gran número de estados rovibracionales necesarios para describir correctamente reactivos y productos.

El estudio cuántico exacto de las reacciones indirectas no es en absoluto trivial. Aparte de los ya mencionados problemas, la existencia de un pozo de potencial de gran profundidad a lo largo del camino de reacción complica aún más la situación. Debido al elevado número de estados ligados y cuasiligados asociados al pozo, el coste computacional aumenta enormemente. Por lo tanto, al tratar con procesos de esta índole, se hace necesario considerar métodos cuánticos que no sean tan costosos. Uno de estos métodos es el SQM (*statistical quantum model*), basado en considerar (bajo ciertas hipótesis) que el proceso colisional viene determinado únicamente por ciertas regiones de la superficie

de energía potencial (PES, *potential energy surface*), de las que se excluye la zona del pozo de potencial. Dicha exclusión permite estudiar de manera mecano-cuántica exacta (con las salvedades que se le presuponen al SQM) la dinámica de procesos indirectos que, de otra manera, sería muy difícil de tratar.

En este trabajo nos hemos centrado en procesos en los que la reacción parece transcurrir con la posible competencia de mecanismos dinámicos diferentes. Aunque la formación de un complejo intermedio juega un papel importante en la mayoría de los casos que vamos a tratar, lo que justifica el empleo de técnicas estadísticas para su estudio, también existen evidencias de la presencia de un mecanismo directo de abstracción. Uno de los objetivos principales es, por tanto, caracterizar en la medida de lo posible cada una de estas dinámicas de reacción. Para ello, hemos estudiado teóricamente los siguientes procesos átomo-diátomo:

- $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$
- $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$
- $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl} \rightarrow \text{ClO}(\text{OH}) + \text{H}(\text{Cl})$
- $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$

La importancia de la reacción de combustión  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  se debe a que el proceso juega un papel muy importante en el consumo de oxígeno molecular. Como mostraremos a lo largo de esta tesis, dicha reacción tiene lugar a través de un pozo de potencial de aproximadamente 2.4 eV de profundidad, lo que favorece la formación del complejo  $\text{HO}_2$ . En la literatura existen indicaciones de una posible competición entre mecanismos de reacción directos e indirectos a medida que varía la energía de colisión [7, 8], por lo que hemos decidido investigar dicha competición empleando tratamientos mecano-cuánticos exactos (EQM, *exact quantum methods*) (dependientes del tiempo) y aproximados (SQM). Compararemos sistemáticamente nuestros resultados con los proporcionados tanto por otros modelos como por diferentes experimentos. Los cálculos se realizarán en dos PES diferentes.

El proceso inverso,  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ , es muy importante desde el punto de vista atmosférico e interestelar. Uno de los efectos más estudiados en esta reacción es el recruzamiento del estado de transición por parte de las trayectorias que se dirigen al canal  $\text{O} + \text{OH}$  antes de haber formado el complejo  $\text{HO}_2$  [9]. Mediante la comparación de resultados SQM con diferentes cálculos EQM, cuasiclásicos (QCT, *quasiclassical trajectories*) y estadísticos (PST, *phase space theory*), hemos estudiado la importancia de dicho efecto (no estadístico), así como en qué medida dicho proceso puede ser considerado directo.

En la reacción que involucra la colisión de un átomo de oxígeno en su estado electrónico excitado con un diátomo de HCl,  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl} \rightarrow \text{ClO}(\text{OH}) + \text{H}(\text{Cl})$ , se ha tratado de caracterizar la dinámica mediante la aplicación del SQM. En este caso, debido a la existencia de dos pozos de potencial muy profundos, de 2 y 4.4 eV aproximadamente, los métodos EQM resultan prohibitivamente costosos. Amén de la importancia de la reacción desde el punto de vista atmosférico, el hecho de que se tengan dos canales de productos hace aún más interesante el estudio del proceso. Diferentes estudios teóricos y experimentales (algunos de ellos muy actuales [10, 11]) indican la posibilidad de que los mecanismos de formación de los diferentes productos sean distintos. De esta forma, hemos estudiado las diferentes dinámicas que aparecen en cada canal comparando los resultados SQM con métodos EQM, QCT, estadístico-cuasiclásicos (SQCT, *statistical QCT*) y con varios experimentos. Los cálculos han sido realizados en dos PES diferentes, cuyas diferencias han sido analizadas a la luz de las diferencias encontradas entre los resultados obtenidos utilizando cada una de ellas.

Por último hemos estudiado la reacción  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ . En principio dicho proceso dista mucho de ser susceptible de estudio mediante el SQM puesto que la PES que lo describe no contiene pozo de potencial alguno. Aún así, se han encontrado ciertas características estadísticas en el canal de productos vibracionalmente excitado, en especial cuando el diátomo HCl se encuentra en el estado  $v = 2, j = 9$  [12]. Hemos tratado de racionalizar dicho comportamiento mediante la aplicación tanto del SQM como de métodos EQM (independientes del tiempo), haciendo énfasis en el posible papel que juegan ciertos pozos dinámicos, correlacionando reactivos y productos.

---

La Memoria está organizada como sigue. Los Capítulos 2 y 3 contienen el fundamento teórico y la descripción de la metodología empleada. La teoría cuántica de colisiones átomo-diátomo, tanto en su versión independiente como dependiente del tiempo, se expone en el segundo Capítulo. El tercero está dedicado a la formulación del SQM, haciendo énfasis en sus orígenes en el campo de la Física Nuclear y en la descripción matemática detallada de las secciones eficaces diferenciales. En los Capítulos siguientes se estudia la dinámica de las reacciones  $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}+\text{O}$  y  $\text{OH}+\text{O} \rightarrow \text{H}+\text{O}_2$  (Capítulos 4 y 5),  $\text{O}(^1\text{D})+\text{HCl} \rightarrow \text{ClO}(\text{OH})+\text{H}(\text{Cl})$  (Capítulo 6) y  $\text{O}(^3\text{P})+\text{HCl} \rightarrow \text{OH}+\text{Cl}$  (Capítulo 7). Para concluir, en el Capítulo 8 se expone un resumen de los principales resultados y conclusiones obtenidos en esta tesis. Como complemento, finalmente se presentan los Apéndices A (teoría formal de *scattering*) y B (métodos PST y QCT).

Es importante señalar que, aunque el problema de la dinámica de reacciones se puede abordar tanto desde un punto de vista físico (Física Molecular) como químico (Química Física), en esta tesis se empleará el lenguaje de la teoría de *scattering*<sup>2</sup>, haciendo uso, pues, de conceptos y nomenclatura provenientes del campo de la Física. Hay que notar, sin embargo, que, a lo largo de la exposición, no se perderá el punto de vista químico, acudiendo a éste cuando sea necesario.

---

<sup>2</sup> En ocasiones se empleará nomenclatura inglesa cuando la traducción en castellano aporte menos información que la original o su expresión no pueda incluirse, de forma natural, en el texto.



## 2. Teoría cuántica general de reacciones átomo-diátomo

Uno de los mayores triunfos de la ciencia teórico-computacional ha sido el desarrollo de la teoría de *scattering* reactivo para describir reacciones químicas simples en fase gas desde primeros principios. Ejemplos de dichas reacciones son, por ejemplo,  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  y  $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ . Ya desde los años 70 y después de haberse introducido el concepto de PES, a partir de la aproximación de B-O, se ha tenido un enorme interés en desarrollar dicha teoría. Los primeros métodos, tanto clásicos como cuánticos, sobre la reacción colineal  $\text{H} + \text{H}_2$  [13, 14] mostraron la dificultad existente, tanto en describir correctamente la superficie de potencial en la que se mueven los núcleos, como en resolver las ecuaciones en derivadas parciales (imponiendo las correspondientes condiciones de contorno apropiadas) que se plantean al intentar conocer la dinámica nuclear.

Hasta el posterior desarrollo de los ordenadores no ha sido posible obtener información completa ni siquiera acerca de las reacciones más simples. Aún habiendo alcanzado hoy en día un nivel considerable en las ciencias computacionales, resulta muy costoso estudiar, de manera mecanocuántica exacta, la dinámica de una reacción que involucre más de tres cuerpos (incluso hay situaciones en las que intervienen únicamente tres cuerpos, en las que la resolución exacta del problema es muy costosa). Debido a dicha dificultad se han desarrollado métodos aproximados, tanto cuánticos como clásicos, que tratan de aportar información sobre la dinámica del sistema sin necesitar tanto esfuerzo teórico-computacional. Aunque se han escrito numerosos trabajos sobre los distintos tratamientos teóricos para abordar el problema de la dinámica nuclear en una reacción química, el lector interesado puede encontrar una somera revisión actual en [15].

En el presente capítulo se introducirá el formalismo teórico necesario para describir los procesos de *scattering* átomo-diátomo, objeto de estudio de esta tesis. Después de incidir en el concepto de aproximación de B-O y definir el Hamiltoniano del que se deducirá la dinámica del sistema, describiremos la formulación independiente del tiempo, haciendo énfasis en las diferencias entre los sistemas de referencia utilizados en dicha formulación. Se plantearán las ecuaciones que describen la propagación en el espacio de la función de onda del sistema y se discutirá su resolución numérica mediante propagación *log derivative*. La sección eficaz se definirá de manera fenomenológica, comentando brevemente las principales características que se derivan a partir de su expresión matemática. Para terminar el capítulo se introducirá la formulación en el dominio temporal, la propagación de paquetes de onda, el método de flujo y el uso de potenciales de absorción.

## 2.1. Separación del movimiento electrónico y nuclear

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

El fundamento físico de la aproximación B-O es la diferencia de masa existente entre núcleos y electrones, lo que da lugar a dos escalas temporales: una lenta para los primeros y otra rápida para los últimos. Debido a su ligereza y, por lo tanto, a su mayor velocidad, los electrones se adaptan casi instantáneamente a las diferentes configuraciones geométricas nucleares que evolucionan más lentamente a lo largo del tiempo. Esto nos permite resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula encontrando, por una parte, la energía que tiene el subsistema electrónico para una configuración nuclear

dada, que resultará ser el potencial efectivo en el que se mueven los núcleos.

El Hamiltoniano molecular,  $H_M$ , que describe el comportamiento del sistema completo, puede escribirse como

$$H_M(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = T_N(\mathbf{R}_N) + H_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N), \quad (2.1)$$

donde  $T_N(\mathbf{R}_N)$  es el término de energía cinética nuclear,  $H_e(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N)$  es el Hamiltoniano electrónico y  $\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e$  son las coordenadas nucleares y electrónicas, respectivamente (nótese la dependencia paramétrica de  $H_e$  con  $\mathbf{R}_N$ ). El último término del Hamiltoniano es, a su vez, suma de una parte cinética,  $T_e$ , y de otra potencial,  $V_e$ , tales que

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

$$V_e = V_{ee}(\mathbf{r}_e) + V_{e-N}(\mathbf{r}_e, \mathbf{R}_N) + V_{N-N}(\mathbf{R}_N). \quad (2.3)$$

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

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

$$\Psi(\mathbf{R}_N, \mathbf{r}_e) = \sum_k \psi_N^k(\mathbf{R}_N) \phi_e^k(\mathbf{r}_e; \mathbf{R}_N), \quad (2.4)$$

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

Introduciendo la Ec. 2.4 en la ecuación de Schrödinger,  $H_M \Psi = E \Psi$ , multiplicando por la izquierda por la función de onda electrónica y teniendo en cuenta la ortonormalidad de dichas funciones, se tiene

$$\sum_{k'} \langle \phi_e^k | T_N | \psi_N^{k'} \phi_e^{k'} \rangle + (U^k - E) |\psi_N^k\rangle = 0. \quad (2.5)$$



Si suponemos que las funciones de onda electrónicas apenas varían con las coordenadas nucleares (aproximación B-O), es posible desacoplar la Ec. 2.5 para obtener

$$[T_N(\mathbf{R}_N) + U^k(\mathbf{R}_N) - E]\psi_N^k = 0. \quad (2.6)$$

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

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

- la diferencia de masa existente entre electrones y núcleos es lo que introduce diferentes escalas energéticas y temporales entre ambos sistemas (dinámica rápida para los electrones y lenta para los núcleos). De esta manera, la validez de la aproximación B-O queda cuestionada, por ejemplo, al tratar átomos muónicos, en los que se sustituyen los electrones por unos compañeros más pesados como son los muones.
- la PES obtenida mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger para cada configuración nuclear es independiente de la variedad isotópica considerada. Esto permite estudiar de manera precisa cómo afectan los cambios de masa nuclear.

En adelante supondremos válida la aproximación B-O y estudiaremos sólo la dinámica nuclear y su evolución en una única PES. Además, las únicas coordenadas relevantes serán las nucleares.

## 2.2. Hamiltoniano nuclear tridimensional

En los procesos considerados en este trabajo resulta apropiado expresar el Hamiltoniano en coordenadas de Jacobi, tal y como muestra la Fig. 2.1. La coordenada  $R$  de Jacobi se construye uniendo el centro de masas (CM) del diátomo elegido con el átomo restante. La otra coordenada,  $r$ , une los centros

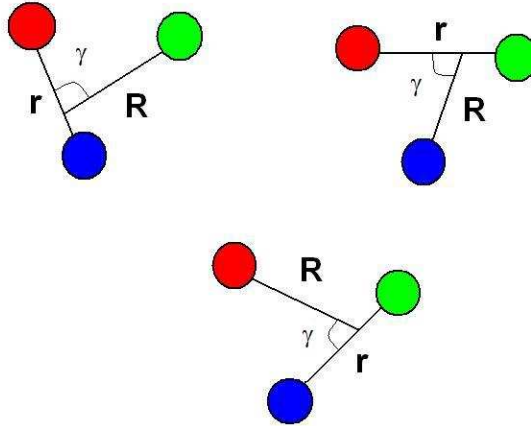


Figura 2.1: Posibles elecciones de coordenadas de Jacobi para un sistema formado por tres núcleos.

de los núcleos que forman el diátomo. El ángulo entre  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$  vendrá denotado por  $\gamma$ .

Para un conjunto de tres núcleos tendremos unas coordenadas de Jacobi diferentes según elijamos el diátomo que define la coordenada  $r$ : A-BC, B-AC y C-AB. En dichas coordenadas, y después de la separación del movimiento del CM (triatómico), el operador de energía cinética es diagonal y el Hamiltoniano nuclear se escribe

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2m\mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} + V(r, R, \gamma), \quad (2.7)$$

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

$$m = \frac{m_{BC} \cdot m_A}{(m_{BC} + m_A)} \quad (2.8)$$

y  $\mu$  es la masa reducida de BC

$$\mu = \frac{m_B \cdot m_C}{m_B + m_C} \quad (2.9)$$

En la Ec. 2.7,  $\mathbf{l}$  es el momento angular asociado a  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{j}$  el correspondiente a  $\mathbf{r}$ . Es posible también escoger ciertas coordenadas de Jacobi, *escaladas en masa*, en las que en el Hamiltoniano aparece una sola masa reducida,  $\mu'$ . Si definimos

$$\mathbf{R}_{sc} = \lambda \mathbf{R}; \mathbf{r}_{sc} = \lambda^{-1} \mathbf{r} \quad (2.10)$$

siendo el factor de escala

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu'}} \quad (2.11)$$

con

$$\mu' = \sqrt{\frac{m_A \cdot m_B \cdot m_C}{m_A + m_B + m_C}}, \quad (2.12)$$

el operador cinético queda, en efecto,

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu'} [\nabla_{\mathbf{R}_{sc}}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_{sc}}^2]. \quad (2.13)$$

En resumen, dado el Hamiltoniano de la Ec. 2.7, el procedimiento general para estudiar la dinámica nuclear consistirá en resolver la ecuación de Schrödinger

$$H_M \Psi = E \Psi, \quad (2.14)$$

habiendo desarrollado  $\Psi$  en una base apropiada.

## 2.3. Ecuaciones acopladas

### 2.3.1. Representación en el sistema fijo en el espacio

El sistema fijo en el espacio (SF, *space fixed*) que usaremos para estudiar la colisión entre el átomo A y la molécula diatómica BC es el sistema CM (triatómico) correspondiente a la Fig. 2.2. El Hamiltoniano del sistema viene dado por la Ec. 2.7.

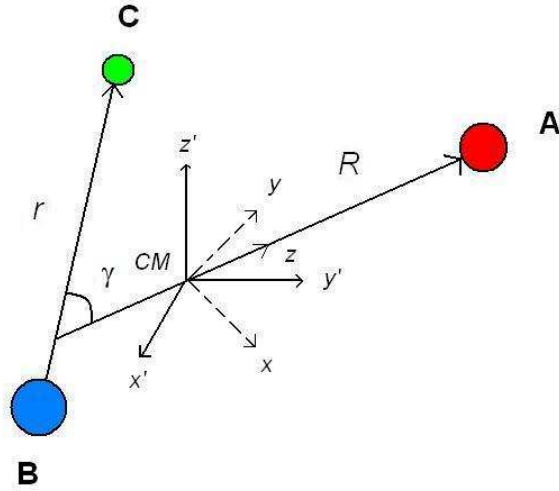


Figura 2.2: Sistemas de coordenadas SF y BF empleados para estudiar la reacción  $A+BC$ . Los ejes sin primar se refieren al sistema fijo en el espacio (SF). Para simplificar, los ángulos acimutales no están representados en la figura.

Sea

$$H_{BC} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu r^2} \quad (2.15)$$

el Hamiltoniano de la diatómica BC. En lo que sigue denotaremos por  $\hat{\mathbf{R}}$  y  $\hat{\mathbf{r}}$  los ángulos que describen las orientaciones de los vectores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$ . Se tiene que

$$(H_{BC} - \epsilon_{vj}) \chi_{vj}(r) Y_{jm_j}(\hat{\mathbf{r}}) = 0, \quad (2.16)$$

donde  $Y_{jm_j}$  es un armónico esférico,  $\chi_{vj}(r)$  es una función de onda vibro-rotacional y  $\epsilon_{vj}$  son los niveles rovibracionales de BC. Como  $\mathbf{l}$  es el momento angular de A relativo a BC, entonces

$$\mathbf{l}^2 Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{R}}) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{R}}), \quad (2.17)$$

donde  $m_l$  es la proyección de  $\mathbf{l}$  a lo largo del eje  $z$ . Como  $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{l}$  se conserva,

resulta conveniente acoplar  $jm_j$  con  $lm_l$  para formar autofunciones de  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{j}^2$  y  $\mathbf{l}^2$  mediante el teorema de Clebsch-Gordan (véase, por ejemplo [19] y [20]),

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) &= \sum_{m_j=-j}^j \sum_{m_l=-l}^l (jm_jlm_l|JM) Y_{jm_j}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &\cdot Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{R}}), \end{aligned} \quad (2.18)$$

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

$$\Psi_{vj'l}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{v'}^{\infty} \sum_{j'}^{\infty} \sum_{l'}^{\infty} R^{-1} \phi_{j'l'v'}^{Jjlv}(R) \chi_{j'v'}(r) \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}); \quad (2.19)$$

sustituyendo esta expresión en la Ec. 2.14, multiplicando por la izquierda por el complejo conjugado de las funciones vibro-rotacionales y de los armónicos esféricos e integrando en  $r$  y en la parte angular, obtenemos el sistema de ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d^2}{dR^2} + k_{vj}^2 - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] \phi_{jlv}^{Jjlv}(R) = \\ \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{v'j'l'} V_{v'j'l',vjl}^J(R) \phi_{j'l'v'}^{Jjlv}(R), \end{aligned} \quad (2.20)$$

con  $k_{vj}^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - \epsilon_{jv})$ . En general, los elementos de matriz del potencial vienen dados por

$$\begin{aligned} V_{v'j'l',vjl}^J(R) &= \int d\hat{\mathbf{R}} \int d\hat{\mathbf{r}} \int_0^\infty dr \\ &\chi_{v'j'}^*(r) \mathcal{Y}_{j'l'}^{*JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) V(R, r, \gamma) \chi_{vj}(r) \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Como las integrales no se ven afectadas por una rotación del sistema de coordenadas, los elementos de matriz son independientes de  $M$ .

El potencial intermolecular puede desarrollarse en serie de polinomios de

Legendre aplicando el teorema de adición de armónicos esféricos, obteniendo

$$\langle jlvJ|V(R, r, \gamma)|j'l'v'J\rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r, R)(-1)^{l+j+l'+j'} \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} \\ \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & \lambda & j' \\ l & J & l \end{matrix} \right\}, \quad (2.22)$$

donde (...) y {...} denotan símbolos 3-j y 6-j respectivamente. Nótese de la Ec. 2.22 que, en esta representación, el término de la matriz de potencial no es diagonal. Por lo general, este término se evalúa en el sistema fijo en la molécula (BF, *body fixed*), en el que sí lo es.

Los índices  $v'$  y  $j'$  toman valores enteros entre cero e infinito pero, en la práctica, y para resolver las ecuaciones acopladas de forma numérica, se truncarán usando un número finito de funciones de base. Dicho número se irá aumentando hasta que se alcance la convergencia requerida.

Aunque por el momento sólo se ha puesto de manifiesto de forma explícita la conservación del momento angular total, es bien sabido que en todo proceso de *scattering* (del tipo que nos ocupa) también se conservan la energía total y la paridad. Por lo tanto, es de vital importancia señalar el comportamiento de la función de onda frente a la transformación de inversión espacial,  $(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rightarrow (-\mathbf{R}, -\mathbf{r})$ . En el sistema SF, el operador de paridad actúa únicamente sobre la parte rotacional de la función de onda. Teniendo en cuenta que las funciones  $\mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$  son autofunciones de dicho operador con autovalor  $I = (-1)^{j+l}$ , podemos imponer la conservación de la paridad mediante  $(-1)^{j+l} = (-1)^{j'+l'}$  (como mencionaremos con cierto detalle en secciones posteriores, la conservación o no de esta última está relacionada con el grado de polarización observado en las secciones eficaces diferenciales).

### 2.3.2. Representación en el sistema fijo en la molécula

Aunque es más sencillo visualizar el proceso de *scattering* en el sistema SF, los elementos de matriz del potencial resultan más fáciles de calcular en el sistema BF (también conocido como representación de helicidad). En este sistema, rotamos el eje  $z$  hasta que el nuevo eje  $z'$  coincida con la dirección del vector  $\mathbf{R}$  que une el CM de BC con el átomo A (véase la Fig. 2.2). La

ventaja de elegir de esta forma el eje  $z$  es que la proyección del momento angular orbital sobre este eje es cero, luego las proyecciones de  $\mathbf{J}$  y de  $\mathbf{j}$  son las mismas,  $m'_j = M' = \Omega$ . Entonces,  $m'_j$  y  $m'_l$  están determinadas una vez fijado  $\Omega$  (llamado número cuántico de helicidad).

En este caso, las funciones de onda de la base angular se pueden expresar como

$$W_{j\Omega}^{JM}(\theta_r, \phi_r, \theta_R, \phi_R) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{M\Omega}^{*j} Y_{j\Omega}(\theta, 0), \quad (2.23)$$

donde  $D$  son las matrices de rotación de Wigner [21].

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

De forma equivalente a la Ec. (2.19), la función de onda vendría dada en este caso por la relación

$$\Psi_{vj\Omega}^{JM}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) = \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_{\Omega'=-\min(j',J)}^{\min(j',J)} R^{-1} \phi_{v'j'\Omega'}^{JMvj\Omega}(R) \chi_{v'j'}(r) \mathcal{Y}_{j'\Omega'}^{JM}(\gamma, \Omega); \quad (2.24)$$

nótese que, como todas las coordenadas se refieren al sistema BF, se han suprimido las primas sobre  $\hat{\mathbf{R}}$  y  $\hat{\mathbf{r}}$ .

Siguiendo un procedimiento similar al expuesto en el sistema SF, es posible obtener un conjunto de ecuaciones acopladas, (el lector interesado en otras formas de obtener dichas ecuaciones puede consultar, por ejemplo, [20]), que resultan:

$$\left[ \frac{d^2}{dR^2} + k_{v''j''}^2 \right] \phi_{v''j''\Omega''}^{JMvj\Omega}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \sum_{v'j'\Omega'} V_{v''j''\Omega'',v'j'\Omega'}^J(R) \phi_{v'j'\Omega'}^{JMvj\Omega}(R) + \sum_{v'j'\Omega'} \frac{1}{\hbar^2 R^2} (I^2)_{v''j''\Omega'',v'j'\Omega'}^J \phi_{v'j'\Omega'}^{JMvj\Omega}(R), \quad (2.25)$$

donde  $(I^2)_{v''j''\Omega'',v'j'\Omega'}^J$  son los elementos de matriz del operador  $\mathbf{I}^2$  en la base del sistema BF y los elementos de matriz del potencial vienen dados por una expresión análoga a la Ec. 2.21. Utilizando la condición de ortonormalización

de las matrices de rotación de Wigner, se tiene:

$$V_{v'j'\Omega',vj\Omega}(R) = V_{v'j',vj}^\Omega(R)\delta_{\Omega'\Omega}, \quad (2.26)$$

con

$$V_{v'j',vj}^\Omega(R) = 2\pi \int_0^\infty dr \int_0^\pi \sin \gamma d\gamma \quad (2.27)$$

$$\phi_{v'j'}^*(r)Y_{j'\Omega'}^*(\gamma, 0)V(R, r, \gamma)\phi_{vj}(r)Y_{j\Omega}(\gamma, 0).$$

Como el operador  $\mathbf{I}^2$  no es diagonal en la base BF, sus elementos de matriz se calculan mediante los operadores de escalera [21], obteniéndose

$$\begin{aligned} \hbar^{-2}(l^2)_{v'j'\Omega',vj\Omega}^J &= [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] \delta_{v'v}\delta_{j'j}\delta_{\Omega'\Omega} \\ &\quad - \lambda_{J\Omega}^+ \lambda_{j\Omega}^+ \delta_{v'v}\delta_{j'j'}\delta_{\Omega',\Omega+1} \\ &\quad - \lambda_{J\Omega'}^- \lambda_{j\Omega'}^- \delta_{v'v}\delta_{j'j'}\delta_{\Omega',\Omega-1}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

donde los símbolos  $\lambda_{J\Omega}^\pm$  y  $\lambda_{j\Omega}^\pm$  se definen como

$$\lambda_{J\Omega}^\pm = \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)} \quad (2.29)$$

y

$$\lambda_{j\Omega}^\pm = \sqrt{j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}. \quad (2.30)$$

Es de importancia notar que los elementos de matriz del potencial en el sistema BF son diagonales en  $\Omega$ , lo que simplifica mucho el cálculo numérico [20]. Para reducir aún más el coste computacional se puede considerar la llamada aproximación CS, *centrifugal sudden*, que consiste en despreciar los acoplamientos que aparecen entre estados de diferente helicidad causados por los dos últimos términos de la Ec. 2.28.

Respecto a la conservación de la paridad, en el sistema BF no es tan inmediato como en el SF. Como la parte angular de la función de onda en el sistema BF,  $\mathcal{Y}_{j\Omega}^{JM}(\gamma, \Omega)$ , no tiene paridad definida, se tienen que utilizar las



siguientes funciones angulares:

$$\mathcal{Y}_{j\Omega}^{JIM}(\gamma, \Omega) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{\Omega 0})}} [\mathcal{Y}_{j\Omega}^{JM}(\gamma, \Omega) + I(-1)^J \mathcal{Y}_{j-\Omega}^{JM}(\gamma, \Omega)], \quad (2.31)$$

con  $\Omega = 0, 1 \dots \text{mín}(J, j)$ .

Tanto en el sistema SF como en el BF se obtiene un sistema estándar de ecuaciones acopladas de la forma

$$\Psi''(R) = W(R)\Psi(R), \quad (2.32)$$

donde la matriz  $W$  puede ser escrita como

$$W(R) = \frac{2m}{\hbar^2} V(R) + \frac{l(l+1)}{R^2} - k^2. \quad (2.33)$$

Aquí,  $m$  es la masa reducida átomo-diátomo y  $W(R)$  es cierta representación matricial. En particular, en el sistema BF, dicha matriz se dividirá en dos bloques de diferente paridad: uno con  $\Omega = 0, 1 \dots \text{mín}(J, j)$  cuyas funciones de base asociadas tienen paridad  $I = (-1)^J$ , y otro con  $k = 1 \dots \text{mín}(J, j)$ , con funciones de paridad  $I = (-1)^{J+1}$ . La resolución de estas ecuaciones<sup>1</sup>, como cualquier ecuación diferencial ordinaria, está sujeta a unas condiciones de contorno apropiadas. En nuestro caso, dichas condiciones servirán para introducir la matriz de *scattering* y obtener información relevante sobre magnitudes importantes en una colisión, tales como la sección eficaz.

### 2.3.3. Solución de las ecuaciones acopladas

En lo que sigue discutiremos un método para propagar la función de onda, esto es, para integrar las ecuaciones acopladas con objeto de obtener el valor de dicha función en toda la región de interés.

Sea  $\Psi(R)$  una matriz cuadrada cuyas columnas son soluciones linealmente independientes del sistema de ecuaciones acopladas dado por la Ec. 2.32. Aunque en principio el número de ecuaciones es infinito, en la práctica sólo utilizaremos un número finito de términos en el desarrollo de las funciones de

---

<sup>1</sup>en el sistema BF se resuelven dos conjuntos independientes de ecuaciones acopladas, uno para cada bloque de paridad

onda. Si definimos la matriz de la derivada logarítmica como

$$Y(R) = \Psi'(R)\Psi(R)^{-1}, \Psi(R) \neq 0 \quad (2.34)$$

el problema se reduce a resolver la ecuación de Riccati

$$Y'(R) = W(R) - Y^2(R) \quad (2.35)$$

imponiendo ciertas condiciones iniciales. La ventaja de introducir la derivada logarítmica es que las ecuaciones acopladas, que son de segundo orden, se transforman en la Ec. 2.35, que es de primer orden. En dicho caso, el valor de  $Y(R)$  está determinado para todo  $R$  una vez que se ha especificado un valor inicial. Éste es crucial cuando uno quiere distinguir entre procesos de distinto carácter (por ejemplo, entre un proceso inelástico y uno de captura).

Por simplicidad describiremos brevemente cómo resolver las ecuaciones acopladas en el caso inelástico. En el siguiente capítulo ampliaremos dichos resultados cuando tratemos procesos de captura, objeto de esta tesis.

Como se resaltaré en la siguiente sección, la condición inicial que debe satisfacer la función de onda en el caso de tratar con procesos de *scattering* inelástico es  $\Psi(R_i \rightarrow 0) \sim 0$ . En dicha región, los autovalores de la matriz  $W$  son muy grandes, por lo que una aproximación razonable es despreciar  $Y'(R_i)$ , obteniendo  $Y(R_i) \simeq W(R_i)^{1/2}$ . Diagonalizando la matriz  $W$ ,  $C^T(R_i)W(R_i)C(R_i) = k^2(R_i)$ , se tiene  $Y(R_i) \simeq C(R_i)k(R_i)C^T(R_i)$ .

Habiendo impuesto la correspondiente condición inicial, ya sólo resta integrar la Ec. 2.35 desde  $R_i$  hasta algún punto final, fuera del rango del potencial de interacción.

#### 2.3.4. Propagación log derivative: la matriz $Y$

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

$$\Psi''(R) = -k^2\Psi(R), \quad (2.36)$$

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

$$\Psi(R) = A \cos[k(R - R_1)] + B \sin[k(R - R_2)], \quad (2.37)$$

luego

$$\Psi'(R) = -Ak \sin[k(R - R_1)] + Bk \cos[k(R - R_2)]. \quad (2.38)$$

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

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Psi(R_2) \\ \Psi'(R_2) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos[k(R_2 - R_1)] & \frac{1}{k} \sin[k(R_2 - R_1)] \\ -k \sin[k(R_2 - R_1)] & \cos[k(R_2 - R_1)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi(R_1) \\ \Psi'(R_1) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c_1(R_2 - R_1) & c_2(R_2 - R_1) \\ c_3(R_2 - R_1) & c_4(R_2 - R_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi(R_1) \\ \Psi'(R_1) \end{pmatrix} \\ &= \tilde{C} \begin{pmatrix} \Psi(R_1) \\ \Psi'(R_1) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

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

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Psi'(R_1) \\ \Psi'(R_2) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \mathcal{Y}_1(R_1, R_2) & \mathcal{Y}_2(R_1, R_2) \\ \mathcal{Y}_3(R_1, R_2) & \mathcal{Y}_4(R_1, R_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\Psi(R_1) \\ \Psi(R_2) \end{pmatrix} \\ &= \mathcal{Y} \begin{pmatrix} -\Psi(R_1) \\ \Psi(R_2) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Utilizando la definición de  $Y(R)$  dada por la Ec. 2.34, y después de algo de álgebra, obtenemos

$$Y(R_2) = \mathcal{Y}_4(R_1, R_2) - \mathcal{Y}_3(R_1, R_2)[Y(R_1) + \mathcal{Y}_1(R_1, R_2)]^{-1} \mathcal{Y}_2(R_1, R_2). \quad (2.41)$$

Esta relación de recurrencia es la base del método *log derivative* [23, 24, 26]. Se divide el intervalo de integración en una serie de subintervalos, se construye el propagador  $\mathcal{Y}$  en cada intervalo y se propaga la matriz  $Y$  mediante aplicación

recurrente de la Ec. 2.41. Una vez propagada la matriz  $Y$ , podemos recuperar toda la información sobre la función de onda en el intervalo considerado mediante la Ec. 2.34. Para obtener la Ec. 2.41 debemos suponer que la derivada de la función de onda no es nula en los extremos de los subintervalos considerados,  $\Psi'(R_1) \neq 0$ ,  $\Psi'(R_2) \neq 0$ . Como la división del intervalo de integración en dichos subintervalos es aleatoria, la probabilidad de encontrarnos con una de las singularidades en la derivada de la función de onda es muy pequeña.

Resulta cómodo trabajar en cierta base local en la que la matriz de acoplamientos  $W(R)$  es diagonal, en vez de hacerlo en la base asintótica usual. Esta base puede definirse, por ejemplo, de tal forma que [23]

$$\hat{W} = \frac{1}{R_2 - R_1} \int_{R_1}^{R_2} W(R) dR \quad (2.42)$$

sea diagonal. Como  $W(R)$  es hermítica (y real), el cambio de base viene dado por una matriz unitaria (y ortogonal),  $T_{ij}$

$$T_{ij}^\dagger \hat{W} T_{ij} = \hat{W}_{ij}, \quad (2.43)$$

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

$$\Psi_{ij}''(R) = W_{ij}(R) \Psi_{ij}(R), \quad (2.44)$$

donde

$$W_{ij}(R) = T_{ij}^\dagger W(R) T_{ij} \quad (2.45)$$

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

$$Y_{ij}(R) = T_{ij}^\dagger Y(R) T_{ij}. \quad (2.46)$$

Suponemos que la matriz de acoplamientos es constante dentro del intervalo  $[R_2, R_1]$ , siendo dicha constante el valor que toma la matriz en el punto medio del intervalo considerado.

Si introducimos, por ejemplo, un potencial de referencia constante [24], de

la forma

$$W_{ij}(R) = \delta_{ij} k_j^2, \quad (2.47)$$

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

$$\Psi''(R) = W(R)\Psi(R) : \quad (2.48)$$

si  $k^2 > 0$

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_1(R_1, R_2) &= k \coth[k(R_2 - R_1)] \\ \mathcal{Y}_2(R_1, R_2) &= k \sinh^{-1}[k(R_2 - R_1)] \\ \mathcal{Y}_3(R_1, R_2) &= k \sinh[k(R_2 - R_1)] \\ \mathcal{Y}_4(R_1, R_2) &= k \coth[k(R_2 - R_1)] \end{aligned} \quad (2.49)$$

y si  $k^2 < 0$

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_1(R_1, R_2) &= k \cot[k(R_2 - R_1)] \\ \mathcal{Y}_2(R_1, R_2) &= k \csc[k(R_2 - R_1)] \\ \mathcal{Y}_3(R_1, R_2) &= k \csc[k(R_2 - R_1)] \\ \mathcal{Y}_4(R_1, R_2) &= k \cot[k(R_2 - R_1)]. \end{aligned} \quad (2.50)$$

La elección del potencial de referencia constante lleva consigo ventajas computacionales: acelera la convergencia de la solución con respecto a la anchura del intervalo de propagación y además el algoritmo requiere únicamente invertir dos matrices por cada propagación en cada intervalo, frente a las tres requeridas por el método *log derivative* original [26].

## 2.4. Secciones eficaces

En la práctica, como los resultados de los experimentos de colisión se expresan en función de secciones eficaces, resulta interesante introducir el concepto de las mismas desde el punto de vista físico, de modo fenomenológico.

Para ello, consideremos por el momento colisiones entre dos haces altamente

colimados, uno con átomos A y otro con diátomos BC, de densidades numéricas  $n_A$  y  $n_{BC}$ . Cada haz tiene una velocidad definida,  $\mathbf{v}_A$  y  $\mathbf{v}_{BC}$ . Si dichos haces se cruzan en una región de volumen  $\Delta V$  y  $d\dot{N}(\theta, \phi)$  es el número de partículas dispersadas por unidad de tiempo en el elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  en el sistema CM ( $\theta$  es el ángulo de deflexión con respecto a la velocidad relativa inicial,  $v$ , y  $\phi$  es el ángulo acimutal), la sección eficaz diferencial (DCS, *differential cross section*) de reacción es

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega}(v, \Omega) = \frac{d\dot{N}/d\Omega}{I_A N_{BC}}, \quad (2.51)$$

donde  $N_{BC} = n_{BC}\Delta V$  es el número de blancos e  $I = n_A v$  es la intensidad del haz A. Si los haces incidentes no están orientados ni alineados, habrá simetría cilíndrica alrededor del eje de velocidad relativa incidente, luego no existirá dependencia con el ángulo acimutal  $\phi$  (midiendo todo en el sistema CM). Hay que notar que, aunque normalmente las intensidades se miden en el sistema de laboratorio en función del ángulo de deflexión respecto a la dirección original del haz, en el límite de blanco estacionario (diátomo  $BC$  muy pesado), éstas coinciden con las verdaderas, en CM.

La sección eficaz total de reacción se define como

$$\sigma_R(v) = \frac{\dot{N}}{I_A N_{BC}}, \quad (2.52)$$

donde  $\dot{N}$  es el número total de moléculas deflectadas para todos los ángulos por unidad de tiempo. Como  $\dot{N}$  puede obtenerse integrando  $d\dot{N}(\theta, \phi)$  a todo ángulo sólido, se tiene

$$\sigma_R(v) = \int_0^{4\pi} \frac{d\sigma_R}{d\Omega}(v, \Omega) d\Omega. \quad (2.53)$$

Los experimentos de haces moleculares proporcionan una alta resolución energética inicial y se utilizan para medir la dependencia de la sección eficaz con la energía de colisión. Además de dicha dependencia, la sección eficaz depende del estado interno tanto de los reactivos como de los productos, así como de los grados de libertad internos. De esta forma surge la sección eficaz de reacción estado a estado,  $\sigma_{if}$ , que es una de las magnitudes que proporciona la

información más detallada posible sobre el proceso reactivo.

### 2.4.1. Sistema fijo en el espacio

Llegados a este punto debe quedar claro que existe una relación evidente, desde el punto de vista fenomenológico, entre sección eficaz y probabilidad de reacción. Matemáticamente, dicha probabilidad puede relacionarse con los elementos de matriz de la matriz de *scattering*,  $S$ , (apéndice A).

En caso de trabajar en el sistema SF, podemos introducir la matriz  $S$  imponiendo las condiciones de contorno que debe satisfacer la función  $\phi(R)_{j'l'v'}^{Jjlv}$  (ver Ec. 2.19). Imponemos regularidad en el origen,

$$\phi_{j'l'v'}^{Jjlv}(R=0) \rightarrow 0, \quad (2.54)$$

y tenemos en cuenta que el efecto del potencial es introducir una fase en la función de onda asintótica,

$$\begin{aligned} \phi_{j'l'v'}^{Jjlv}(R \rightarrow \infty) \rightarrow & \frac{1}{\sqrt{k'_{j'v'}}} (\delta_{j'j} \delta_{l'l} \delta_{v'v} e^{-i(k_{vj} R - l\pi/2)} \\ & - S_{j'l'v',jlv}^J e^{i(k_{v'j'} R - l'\pi/2)}). \end{aligned} \quad (2.55)$$

Si expresamos la forma asintótica de la función de onda estacionaria como una superposición lineal de una onda plana entrante más una superposición de ondas esféricas salientes, encontramos el desarrollo de dichas ondas esféricas en las funciones  $\Psi_{vj\Omega}^{JM}$  (Ec. 2.19) e identificamos la parte entrante y saliente, se obtienen unas expresiones para la matriz de *scattering* (ver detalles en [22]) de tal forma que la sección eficaz integral (ICS, *integral cross section*) queda

$$\sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_J (2J+1) P_{v'j' \leftarrow vj}^J(E), \quad (2.56)$$

donde

$$P_{v'j' \leftarrow vj}^J(E) = \frac{1}{2j+1} \sum_{J'l'l} |S_{v'j'l,vjl}^J(E)|^2 \quad (2.57)$$

es la probabilidad de transición desde el estado inicial  $vj$  al estado final  $v'j'$

(también llamada función de opacidad). La suma anterior viene restringida por la conservación del momento angular total y de la paridad.

### 2.4.2. Sistema fijo en la molécula

En este caso, las condiciones de contorno apropiadas para estudiar la colisión son

$$\phi_{j'\Omega'v'}^{Jj\Omega v}(R=0) \rightarrow 0, \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \phi_{j'\Omega'v'}^{Jj\Omega v}(R \rightarrow \infty) \rightarrow & \frac{1}{\sqrt{k'_{j'v'}}} (\delta_{j'j} \delta_{\Omega'\Omega} \delta_{v'v} e^{-i(k_{vj}R - (J+j)\pi/2)} \\ & - S_{j'\Omega'v',j-\Omega v}^J e^{i(k_{v'j'}R - (J+j')\pi/2)}), \end{aligned} \quad (2.59)$$

De modo similar al caso anterior, podemos expresar la ICS como

$$\sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{J\Omega\Omega'} (2J+1) |S_{v'j',\Omega',v,j,\Omega}^{IJ}(E)|^2, \quad (2.60)$$

donde la suma sobre  $\Omega$  y  $\Omega'$  está restringida por la conservación de la paridad,  $I$ , y del momento angular total,  $J$ .

Del mismo modo, la DCS estado a estado queda

$$\frac{d\sigma_{v'j'}}{d\Omega}(\theta, E) = \frac{1}{8k_{v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega,\Omega'} [|f_+(\theta, E)|^2 + |f_-(\theta, E)|^2], \quad (2.61)$$

siendo

$$\begin{aligned} f_+(\theta, E) &= \sum_{IJ} (2J+1) d_{\Omega\Omega'}^J(\pi - \theta) S_{v'j',\Omega',v,j,\Omega}^{IJ}(E) \\ f_-(\theta, E) &= \sum_{IJ} I(2J+1) d_{\Omega\Omega'}^J(\theta) S_{v'j',\Omega',v,j,\Omega}^{IJ}(E). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Las  $f$  que aparecen en la relación anterior son las amplitudes de *scattering*,  $\theta$  es el ángulo de *scattering* en el CM y  $d_{kk'}^J$  es un elemento de las matrices de rotación reducidas [21, 22]. Nótese que, cuando tratemos con colisiones



reactivas, deberemos añadir un número cuántico más,  $\alpha$ , que denotará el canal químico que se está considerando.

En este punto, el problema de la colisión átomo-diátomo está formalmente resuelto. El procedimiento ha consistido en desarrollar la función de onda en la base que consideremos conveniente en cada caso, para después plantear las ecuaciones acopladas y resolverlas mediante propagación *log derivative*. En el siguiente apartado se expone cómo se van a imponer las condiciones de contorno correspondientes a la función de onda  $Y$  para evaluar la matriz  $S$  y, por consiguiente, obtener las secciones eficaces y demás observables de interés.

### 2.4.3. Evaluación de la matriz $S$ a partir de la matriz $Y$

Podemos obtener la matriz de *scattering* utilizando la condición de contorno equivalente a la Ec. 2.55 (dicha condición se expresa de manera más conveniente en el sistema SF), pero expresando el resultado en función de la función de onda  $Y$  en vez de  $\Psi$ . De esta forma, la Ec. 2.55 puede ser reescrita como

$$\Psi(R \rightarrow \infty) \sim \mathbf{I}(R) - \mathbf{O}(R)\mathbf{S}(E), \quad (2.63)$$

donde las matrices  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{O}$  representan, respectivamente, ondas entrantes (*incoming*) y salientes (*outgoing*). Estas matrices  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{O}$  se obtienen a partir de las Ecs. 2.32 y 2.33 haciendo cero el término de potencial y sus elementos de matriz vienen descritos por

$$I_{vj}(R) = k_{vj}^{-1/2} \hat{h}_l^-(k_{vj}(R)) \quad (2.64)$$

y

$$O_{vj}(R) = k_{vj}^{-1/2} \hat{h}_l^+(k_{vj}(R)), \quad (2.65)$$

donde  $\hat{h}_l^\pm(k_{vj}(R))$  son funciones de Riccati-Hankel entrantes ( $-$ ) y salientes ( $+$ ) [27].

Combinando la Ecs. 2.34 y 2.63 se obtiene la siguiente expresión para la matriz de *scattering*:

$$\mathbf{S}(E) = \frac{[\mathbf{Y}(R_a)\mathbf{O}(R_a) - \mathbf{O}'(R_a)]^{-1}}{[\mathbf{Y}(R_a)\mathbf{I}(R_a) - \mathbf{I}'(R_a)]}, \quad (2.66)$$

donde  $R_a$  es cierto valor de  $R$  en la zona asintótica.

A partir de la ecuación anterior se puede deducir que la matriz  $S$  es simétrica y unitaria (siempre y cuando no incluyamos canales cerrados en el conjunto de funciones de base y, por lo tanto, los elementos  $k_{vj}$  sean reales). Por lo tanto, si interpretamos el módulo cuadrado de los elementos de matriz de  $S$  como una probabilidad (ver apéndice A), la unitariedad de  $S$  implica que, en un proceso de *scattering* inelástico, el flujo se conserva (en el capítulo siguiente estudiaremos un modelo estadístico cuántico en el que se utilizarán matrices  $S$  no unitarias).

## 2.5. Propagación temporal de paquetes de onda

Del mismo modo que podemos resolver el problema de la colisión átomo-diátomo propagando la función de onda en el espacio, también podemos tratarlo mediante propagación temporal. Dicha técnica pretende obtener información sobre la dinámica del sistema resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H\Psi(t) \quad (2.67)$$

La estrategia general se lleva a cabo en tres pasos:

- se elige un paquete de ondas (WP, *wave packet*) inicial,  $\phi(x, t)$ , que describa el intervalo de energías y condiciones iniciales que se quieren simular.
- se resuelve la Ec. 2.67, propagando durante un tiempo suficiente para describir el proceso de colisión.
- se calcula la probabilidad de reacción.

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

Aunque existen diferentes métodos para resolver numéricamente la Ec. 2.67 [28], en esta tesis se han realizado cálculos de WP mediante el método de

partición del operador (S-O, *split-operator*), en el que se evalúa el propagador de evolución temporal usando la expresión

$$e^{-iH\Delta t/\hbar} = e^{-i(T+V)\Delta t/\hbar} = e^{-iV\Delta t/2\hbar} e^{-iT\Delta t/\hbar} e^{-iV\Delta t/2\hbar}. \quad (2.68)$$

Una vez propagado el WP, se calcula la información deseada (por ejemplo, la probabilidad de transición, usualmente determinada mediante la relación existente entre el flujo entrante y el saliente para un determinado proceso). Para generar resultados resueltos en la energía se aprovecha la correspondencia (mediante la transformada de Fourier) entre ésta y el tiempo.

### 2.5.1. El método de flujo

En el formalismo de propagación de paquetes de onda dependientes del tiempo (TDWP, *time dependent wave packets*), calcularemos la probabilidad de reacción partiendo de cierto estado vibro-rotacional de reactivos  $vj$ , como

$$P_{vj}(E) = \langle \psi_{vj}(E) | \hat{F} | \psi_{vj}(E) \rangle, \quad (2.69)$$

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

$$|\psi_{vj}(E)\rangle = \frac{1}{\langle \varphi_{vj}^-(E) | \phi_{vj}(0) \rangle} \int_0^\infty e^{iEt/\hbar} |\phi_{vj}(t)\rangle dt, \quad (2.70)$$

donde

$$|\phi_{vj}(t)\rangle = e^{-i(H-i\epsilon)t/\hbar} |\phi_{vj}(0)\rangle. \quad (2.71)$$

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

$$\varphi_{vj}^-(E) = v_{vj}^{-1/2} h_l^{(-)}(kR) \chi_{vj}(r) Y_{ij}^{JM}(\hat{R}, \hat{r}). \quad (2.72)$$

Elegiremos el WP inicial (de tipo gaussiano) como

$$\phi_{vj}(0) = e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\Delta R_0^2} - ik_0 R} \chi_{vj}(r) Y_{lj}^{JM}(\hat{R}, \hat{r}). \quad (2.73)$$

En las Ec.s 2.72 y 2.73,  $Y_{lj}^{JM}$  es un armónico bipolar (que se escribe como combinación lineal de  $Y_{lm_l}$  e  $Y_{jm_j}$ ),  $v_{vj} = \hbar k/m$  es la velocidad asintótica en el canal inicial de reactivos  $v_j$  y  $k = 2mE_c/\hbar^2$  el número de onda asintótico.  $m$  es la masa total reducida del sistema y  $E_c$  es la energía colisional.  $R_0$ ,  $k_0$  y  $\Delta R_0$  son, respectivamente, el centro, el vector de onda y la anchura promedio del WP.

A partir de la definición dada para el operador de flujo en [29], podemos escribir dicho operador utilizando coordenadas de Jacobi,

$$\hat{F} = -\frac{i\hbar}{2m} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} h(r - r_1) - h(r - r_1) \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right], \quad (2.74)$$

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

### 2.5.2. Potenciales de absorción

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

La inclusión de estos PA es arbitraria, tanto respecto a la forma funcional como a los parámetros que contiene. Usualmente se procede escogiendo cierta expresión para el PA,  $-i\epsilon(r)$ , para después ajustar los parámetros de los que depende optimizando la absorción. Se ha observado que la mayoría de los PA así elegidos dan como resultado coeficientes de transmisión y de reflexión no

nulos, por lo que ambos deben ser tenidos en cuenta a la hora de optimizar la absorción. Esto se consigue minimizando la suma de las probabilidades de transmisión y de reflexión. Evidentemente, el problema resultaría mucho más sencillo en el caso de que se tratara con un PA libre de reflexión o transmisión.

En este trabajo hemos utilizado un PA de transmisión nula que depende sólo de un parámetro (la región de absorción), deducido originalmente por D. E. Manolopoulos [30]. Este PA tiene una singularidad de segundo orden en el final de la región de absorción, lo que le hace estar libre de transmisión. Además está completamente determinado por un sólo parámetro (la anchura de la región de absorción), garantizando unas propiedades de reflexión apropiadas a medida que éste aumenta.

Dicho potencial puede expresarse usando funciones inversas de integrales elípticas, pudiendo aproximarse por una expresión del tipo

$$y(x) = \frac{4}{(c-x)^2} + \frac{4}{(c+x)^2} - \frac{8}{c^2}, \quad (2.75)$$

donde  $x$  es cierta variable adimensional y  $c$  está relacionado con la anchura de la zona de absorción.

Aunque este tratamiento es válido únicamente cuando la función de onda es semiclassical, puede demostrarse [30] que el PA obtenido proporciona probabilidad de transmisión nula también en el caso cuántico. Es interesante resaltar que el PA obtenido no está libre de reflexión, aunque en la deducción original se haya partido de una función de onda que sí lo estaba.

## 3. Modelo estadístico-cuántico de colisiones átomo-diátomo

### 3.1. Introducción

Tal y como se mencionó en la introducción, una posible clasificación es la que distingue entre, por un lado, reacciones que son resultado de un *mecanismo directo*, en el cual la colisión es tal que el enlace químico que mantiene unido al diátomo se rompe muy rápidamente (reacciones de *abstracción*) y, por otro lado, colisiones que dan lugar a la formación de un complejo triatómico intermedio entre reactivos y productos durante un período de tiempo relativamente largo (reacciones de *inserción*). La dinámica asociada a cada tipo de reacción es completamente diferente, siendo fundamental para conseguir una completa descripción de ésta, el conocimiento de los mecanismos precisos que intervienen.

Una de las principales características de las reacciones de inserción es la existencia de pozos de potencial profundos (ver Fig. 3.1), lo que encarece los cálculos exactos debido a que el pozo soporta numerosos estados ligados y resonantes que hay que converger. No es extraño, por tanto, que para este tipo de procesos se empleen, con gran frecuencia, métodos aproximados, como por ejemplo tratamientos estadísticos. La justificación a priori de este tipo de técnicas para estudiar reacciones de inserción es doble, ya que por un lado encontramos, como se ha indicado antes, un gran número de estados ligados y resonantes y, por otro, al tratarse de un proceso con un tiempo característico considerablemente largo, la energía de la reacción puede redistribuirse de manera aleatoria por todos los modos del complejo intermedio.

El modelo estadístico cuántico que emplearemos en este trabajo para estudiar parcialmente la dinámica de ciertas reacciones químicas, fue desarrollado

por D. E. Manolopoulos y colaboradores [31] y ha sido utilizado en numerosas ocasiones para el estudio de reacciones átomo-diátomo [32]. En este capítulo analizaremos el origen de modelos similares tanto en el campo de la Física Nuclear como Molecular. Asimismo, veremos cómo la principal diferencia entre

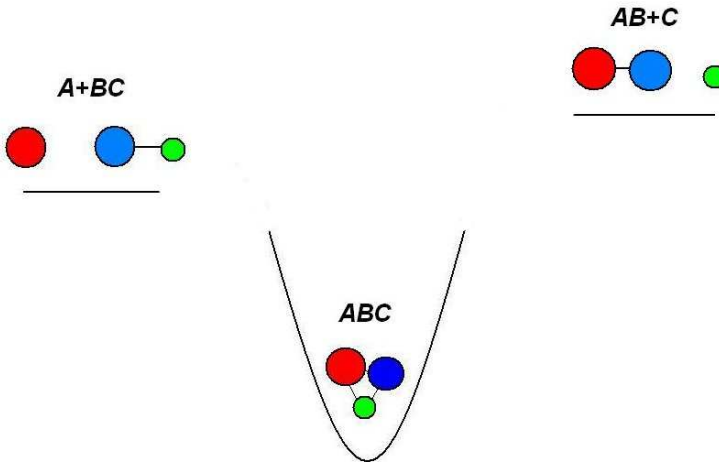


Figura 3.1: Formación de un complejo triatómico intermedio en el seno de un pozo de potencial profundo.

procesos de *scattering* inelástico y procesos de captura, base del SQM, es la condición inicial que se impone sobre la función de onda. Se describirá cómo se calculan los elementos de matriz de  $S$  bajo la aproximación estadística y se profundizará en el estudio de las DCS, que para este tipo de procesos, resultan ser simétricas con respecto al valor  $\theta = 90^\circ$  en el sistema CM. Concluiremos el capítulo con una sección dedicada al radio de captura, que es el parámetro fundamental del que depende en mayor medida una correcta aplicación del SQM.

## 3.2. Orígenes del modelo estadístico

### 3.2.1. Física Nuclear

La mayor parte de las consideraciones que se van a hacer sobre la dinámica de procesos moleculares que involucran la formación de complejos intermedios tienen su origen en el contexto de la Física Nuclear. En particular, la teoría del núcleo compuesto, que fue desarrollada para explicar la dinámica de algunas reacciones nucleares que ocurren después de la colisión entre un neutrón y ciertos núcleos, constituye una gran influencia en el desarrollo posterior de las correspondientes técnicas que permiten estudiar procesos de inserción en Física Molecular.

El modelo del núcleo compuesto [33, 34] se introdujo como posible respuesta a alguno de los interrogantes surgidos en estudios experimentales sobre colisiones neutrón-núcleo. En dichos experimentos las secciones eficaces de captura resultaban ser del mismo orden de magnitud que las correspondientes al *scattering* completo neutrón-núcleo. De la misma manera, la probabilidad de que un neutrón fuera capturado por un núcleo pesado, para así formar otro isótopo, era sorprendentemente grande. El análisis del espectro de rayos  $\gamma$  revelaba que el tiempo de vida del núcleo excitado que se forma en el transcurso de la colisión es superior a lo esperado. Por lo tanto, la duración del encuentro entre el neutrón y el núcleo debe ser necesariamente mayor que el tiempo que tarda el neutrón en atravesar el núcleo. No es de extrañar que, a la vista de estos resultados, se propusiera que la probabilidad de formación de un sistema compuesto en estas colisiones neutrón-núcleo fuera no despreciable [33]. Es más, los estados virtuales de dicho compuesto deberían estar en resonancia con estados del sistema neutrón + núcleo (ambos separados). Esta característica explicaría los picos tan estrechos y próximos que se observan cuando se bombardean núcleos pesados [34, 35].

El modelo del núcleo compuesto divide la reacción nuclear en dos partes bien diferenciadas, tratando la formación y subsiguiente fragmentación del complejo intermedio, como procesos independientes. De acuerdo con dicho modelo se supone que, después de la colisión entre una partícula incidente ( $a$ ) y un núcleo pesado ( $A$ ), se forma un sistema  $A + a$  en un estado altamente excita-



do. La energía de excitación es  $E = E_a + \epsilon$ , donde  $\epsilon$  es la energía de  $a$  y  $E_a$  es su energía de ligadura al sistema compuesto. Se admite que el exceso de energía que aporta el proyectil se redistribuye entre todas las partículas que forman parte del núcleo compuesto. Por lo tanto, después de la distribución del contenido energético, es de esperar que la eyección de partículas sea únicamente consecuencia de mecanismos internos, sin ninguna conexión con las primeras etapas de la colisión [33]. Asimismo, la expulsión de partículas desde un núcleo compuesto con gran densidad de niveles fue tratada estadísticamente a partir de analogías termodinámicas con la evaporación de una partícula desde un cuerpo a baja temperatura [36, 37]. El método estadístico desarrollado por Weisskopf da lugar a una expresión maxwelliana para la distribución de energía de los neutrones dispersados desde núcleos pesados altamente excitados [36]. Las predicciones de dicho modelo estadístico fueron comprobadas mediante una serie de estudios experimentales. De esta forma, las secciones eficaces (teóricas), así como la estimación de la temperatura a la que queda el núcleo residual una vez que el neutrón es expulsado, están en buen acuerdo con los valores medidos en varios procesos nucleares [38, 39, 40, 41, 42]. Las discrepancias encontradas entre las predicciones teóricas y experimentales [43] fueron atribuidas a una posible redistribución incompleta de la energía de colisión [44, 45]. Dependiendo de la proporción de energía de colisión que se reparta entre todos los constituyentes del núcleo compuesto, podemos diferenciar entre dicho modelo y otras aproximaciones teóricas, como por ejemplo el método óptico [46]. En este último, toda la energía se concentra en un único neutrón, que puede ser distinguido de entre el resto de partículas que conforman el núcleo compuesto. Además, la energía que introduce la partícula interactuante se pierde mucho antes de que pueda tener lugar una completa distribución aleatoria entre todos los constituyentes. Los límites que marcan la validez de uno u otro modelo vienen definidos por la energía de colisión. De esta manera, el núcleo se comporta como si fuese parcialmente transparente a partículas altamente energéticas ( $E \sim 100$  MeV) [46, 47]. Por lo tanto, la posibilidad de formación de un núcleo compuesto a partir del impacto de un neutrón incidente parece estar restringida al caso en el que dicho neutrón incide a baja energía.

La aplicación de las aproximaciones estadísticas en el modelo del núcleo compuesto constituye una gran simplificación en el tratamiento teórico de las reacciones nucleares, pudiendo evitarse el uso de la teoría completa de *scattering*. Esto puede verse a partir de la fórmula de Weisskopf [36, 37], en la que queda patente que la sección eficaz no depende de los niveles de energía individuales. Es posible expresar la sección eficaz de reacción para el proceso completo como el producto de un término que contiene la sección eficaz para que la captura de la partícula incidente por parte del núcleo dé lugar a la formación de un núcleo compuesto y una anchura que describe el decaimiento de dicho compuesto mediante emisión de partículas [48, 49, 50]. Una de las consecuencias más interesantes entre la separación entre formación y decaimiento es que los términos de interferencia entre distintos valores del momento angular total ( $J$ ), orbital ( $l$ ) y de paridad se anulan cuando promediamos sobre muchos estados compuestos, tanto en el caso de ondas entrantes como salientes. Por lo tanto, la distribución angular que se obtiene para la transición entre el estado inicial,  $(a, \alpha)$ , y el final,  $(b, \beta)$ , donde  $a$  y  $b$  representan el estado de la partícula incidente y de la que es expulsada, respectivamente, y  $(\alpha, \beta)$  son los estados correspondientes a los núcleos, antes y después de la colisión, es (considerando todos los espines nulos) [49]:

$$\sigma(a\alpha, b\beta : \theta) \sim \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)^2}{F(l)} P_{al} P_{bl} |P_l^0(\theta)|^2, \quad (3.1)$$

donde  $P_l^0$  son los polinomios de Legendre asociados,  $P_{al}$  es el factor de penetración del neutrón incidente en el blanco para formar el núcleo compuesto [49],  $P_{bl}$  son las correspondientes probabilidades de fragmentación y  $F(l)$  es la suma de las probabilidades de formación y fragmentación sobre todos los posibles estados iniciales y finales. Como resultado de las consideraciones anteriormente mencionadas, la Ec. 3.1 para la DCS es simétrica respecto al ángulo de *scattering*  $\theta = 90^\circ$  (zona *sideways*). La proporción entre intensidades en la zona *forward* ( $\theta = 0^\circ$ ) y *backward* ( $\theta = 180^\circ$ ) viene determinada por: (i) la mayor onda parcial contribuyente,  $l_{max}$  y (ii) el valor de  $l$  que proporciona la sección eficaz mayor. El valor  $l_{max}$  dependerá de la capacidad que tengan las partículas entrantes y salientes para sobrepasar la barrera de potencial

centrífugo que genera el momento angular. En aquellos casos en los que el núcleo compuesto se forma con momento angular muy elevado pero su proyección a lo largo de la dirección del vector que une los fragmentos es pequeña, la DCS viene descrita por una función  $1/\sin \theta$ , con picos muy prominentes en las direcciones *forward* y *backward* [51, 52, 53, 54]. La anisotropía en las DCS también puede relacionarse con otras propiedades del núcleo que se fisiona, como el momento de inercia efectivo, la temperatura nuclear y la proyección del momento angular total sobre el eje de simetría nuclear.

Las desviaciones observadas respecto a las predicciones estadísticas fueron interpretadas como evidencia de mecanismos de reacción que no involucraban la formación de ningún núcleo compuesto [55, 56, 57, 58]. Además, tal y como Weisskopf discute en un artículo de revisión sobre la evolución de la Física Nuclear [59], es necesario reconsiderar la descripción de este tipo de procesos mediante únicamente dos etapas. De entrada cabría cuestionarse la rápida y completa redistribución de la energía transportada por el neutrón entre todos los constituyentes del sistema. Como alternativa, el autor sugirió la posibilidad de racionalizar estos procesos mediante tres etapas: (i) la etapa de partícula independiente; (ii) la etapa de sistema compuesto y (iii) la etapa final en la que los productos de la reacción se separan unos de otros. En la primera etapa, el neutrón incidente interacciona con el núcleo blanco, que viene a ser en esencia una pared de potencial, y describe cómo dicho neutrón va perdiendo su independencia con respecto al núcleo. La segunda etapa describe propiamente la interacción entre la partícula incidente y el núcleo.

Muchos procesos nucleares parecen corresponder a la situación intermedia entre los dos mecanismos de reacción extremos: (i) la colisión directa entre la partícula incidente y un único neutrón, dando lugar a la eyección directa de uno de los constituyentes de dicho núcleo y (ii) la situación, previamente discutida, que comporta la formación de un núcleo compuesto con la subsiguiente división de la energía entre todos los nucleones. Weisskopf concluye su estudio sugiriendo que, a pesar de la gran variedad de procesos nucleares existentes, la probabilidad de que se forme un núcleo compuesto cuando la energía de colisión es menor que 25 eV es bastante elevada.

De igual forma, se investigó con cierto interés la posibilidad de encontrar si-

tuaciones en las cuales el modelo del núcleo compuesto es válido mientras que ciertas hipótesis estadísticas no lo son [60, 61]. Así, se midieron distribuciones angulares para varias energías de colisión muy próximas entre si, aunque sin obtener resultados concluyentes. Por otro lado, es interesante recordar que las propiedades de simetría de las DCS no son consecuencia estricta de la existencia de un núcleo compuesto, sino del hecho de que dicha especie intermedia posee un gran número de niveles, muy cerca unos de otros, de tal forma que es susceptible de ser estudiada mediante un tratamiento estadístico [61].

### 3.2.2. Física Molecular

Los experimentos de haces moleculares cruzados que se desarrollaron a partir de los años 60 del pasado siglo constituyen una herramienta muy valiosa para estudiar la dinámica de las reacciones químicas. Entre otras cosas, en estos trabajos, utilizando la relación entre los vectores de velocidad correspondientes a estados asintóticos entrantes y salientes impuesta por la conservación de la energía y el momento, se pueden obtener distribuciones angulares y de velocidad de los productos [62]. El propósito de tales medidas es observar si existen direcciones preferidas que correlacionen las velocidades de reactivos y productos, así como entender el mecanismo de reparto de energía y de momento angular entre los distintos grados de libertad de los productos y su movimiento de traslación relativo [63]. Es interesante señalar que ya desde los primeros trabajos de Hershbach y colaboradores [62, 63, 64, 65], y siguiendo lo establecido en el campo de las reacciones nucleares, uno de los argumentos fundamentales empleados para analizar las distribuciones angulares experimentales fue la existencia de simetría alrededor de la zona *sideways* para concluir o no la formación de un complejo intermedio de vida larga durante el curso de la reacción [66, 67, 68, 69, 70].

Efectivamente, los primeros esfuerzos para interpretar las DCS obtenidas experimentalmente consistieron en la adopción de las mismas ideas anteriormente expuestas en el modelo del núcleo compuesto para la fisión nuclear. En el caso de reacciones en las que se forma un complejo intermedio de vida larga, se encontró que la forma de la distribución angular viene determinada por el momento angular disponible, tanto en reactivos como en productos.

Estas ideas fueron adaptadas directamente al contexto de las colisiones moleculares reactivas [71, 72]. En particular la PST, inicialmente desarrollada en los años 60, constituye un buen ejemplo de tratamiento estadístico de procesos moleculares mediados por la formación de un complejo intermedio [73, 74, 75, 76, 77, 78]. El postulado principal de dicha teoría es que la descomposición del citado complejo viene determinada por el espacio de fases disponible para cada producto de la reacción, una vez que se ha impuesto la conservación del momento angular y de la energía. Posteriormente, Miller [79] obtuvo algunos de los ingredientes esenciales que subyacen en la mayoría de las versiones modernas de los modelos estadísticos. En particular, expresó la probabilidad de transición entre los estados inicial ( $i$ ) y final ( $f$ ) como el producto entre la probabilidad de formación del complejo desde el canal  $i$  y la probabilidad de fragmentarse en el canal  $f$ . La probabilidad estado-a-estado se obtuvo mediante un promedio energético, lo que imposibilita conocer la estructura resonante del proceso reactivo.

Años más tarde, Miller, Pollak, Pechukas y Levine unificaron la Teoría del Estado de Transición, originalmente pensada para aplicarse en reacciones directas, tratando de hacerla apropiada también para el tratamiento de reacciones indirectas [80, 81, 82]. A lo largo de las últimas décadas, aunque han sido desarrollados algunos otros modelos estadísticos basados en diferentes aproximaciones a dicha teoría, todos ellos tienen como ingrediente fundamental la distribución aleatoria de la energía entre los grados de libertad del complejo en un intervalo de tiempo más corto que su vida media.

Es interesante señalar que la correspondencia entre comportamiento estadístico y la formación de complejo intermedio no es total. En algunos casos, como en la PST de Light y colaboradores, el límite estadístico es considerado como resultado de la existencia del citado complejo. Aún así, existen situaciones [72, 83, 84] en las que dicho límite se alcanza mediante otros mecanismos distintos. En particular, se han encontrado algunos resultados experimentales para los procesos  $O(^3P)+HX$  (donde  $X$  es un átomo halógeno) que pueden ser descritos mediante diferentes tratamientos estadísticos [85, 86, 87, 88], en oposición al carácter directo que se presupone para dichos procesos.

### 3.3. Cálculo de la matriz $S$ con el modelo estadístico

La aproximación estadística que utilizaremos en el presente estudio puede englobarse dentro de la teoría más general de Miller [79], resultando conveniente enlazar sus resultados seminales con los fundamentos del SQM tal y como se va utilizar.

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

$$P_{ij}(E) = |S_{ij}(E)|^2, \quad (3.2)$$

siendo  $S_{ij}$  elementos de la matriz de *scattering*. La simetría de ésta implica que la probabilidad de transición satisface

$$P_{ij}(E) = P_{ji}(E), \quad (3.3)$$

mientras que la unitariedad de  $S$  lleva a que

$$\sum_i P_{ij}(E) = 1. \quad (3.4)$$

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

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

$$\langle P_{ij}(E) \rangle = P_{ij}^0(E) + \frac{p_i(E)p_j(E)}{\sum_k p_k(E)}, \quad (3.5)$$

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

$$p_j(E) = 1 - \sum_i P_{ij}^0(E) \quad (3.6)$$

la probabilidad de formación del complejo (probabilidad de captura) desde el canal  $j$ . Como resultado de dicho promedio en energías no es posible reproducir,

mediante estos métodos estadísticos, la estructura de resonancias típica de un proceso de inserción. Por otro lado, ya que el factor

$$\frac{p_i(E)}{\sum_k p_k(E)} \quad (3.7)$$

puede interpretarse como la fracción de complejo que se fragmenta según el canal  $i$ , queda así patente, en la Ec. 3.5, el desacoplamiento que se produce entre la formación y la disociación del complejo: ambos sucesos se tratan de forma independiente, pudiendo expresarse la transición  $j \rightarrow i$  como el producto de la probabilidad de captura desde el canal  $j$  por la probabilidad de disociación desde el canal  $i$ . Si introducimos la notación completa que da cuenta de los distintos canales involucrados, la paridad total, estados iniciales y finales de la colisión y el momento angular total, la probabilidad de transición  $v, j, l \rightarrow v', j', l'$  se expresa, en el sistema SF, como

$$|S_{v'j'l',vjl}^{IJ\alpha}|^2 = P_{v'j'l',vjl}^{IJ\alpha} \simeq \frac{p_{v'j'l'}^{IJ\alpha}(E)p_{vjl}^{IJ\alpha}(E)}{\sum_{v''j''l''} p_{v''j''l''}^{IJ\alpha}(E)}, \quad (3.8)$$

donde  $vjl$  se refiere a los números cuánticos vibracional, rotacional y de momento angular orbital asociados al canal de entrada y  $v'j'l'$  a los correspondientes en el canal de salida. La suma que aparece en el denominador se efectúa sobre todos los canales abiertos energéticamente, tanto de reactivos como de productos. Con el índice  $\alpha$  distinguimos entre los distintos canales de la reacción. Nótese que para reacciones que involucren tres átomos distintos,  $A + BC$ , para ciertas energías, habría incluso dos posibles canales de productos  $A + BC$  ( $\alpha = 2$ ) y  $AC + B$  ( $\alpha = 3$ ). Como veremos más adelante, las probabilidades de captura las calcularemos según la Ec. 3.12, en virtud de pérdida de la unitariedad de la matriz  $S$ .

### 3.4. Condición de captura

En las secciones 1.3.3 y 1.4.1, al tratar el problema del *scattering* inelástico, se mencionó cómo la condición inicial en  $R = 0$  condiciona las propiedades de la matriz  $S$  (siendo, en dicho caso, unitaria y simétrica). Por el contrario, el

modelo estadístico requiere una condición inicial de captura en vez de la usualmente considerada (regularidad de la función de onda en el origen). En esta sección se discutirá el efecto que tiene la condición de captura, en particular en el hecho de considerar matrices  $S$  no unitarias.

Recordemos que, según la ecuación de Riccati (Ec. 2.35), es necesario evaluar la función de onda en un punto inicial, que denotaremos por  $R_c$  (radio de captura). Aunque en general no es posible definir un valor de captura inicial exacto y mecano-cuántico para la matriz  $Y$ , es posible hacerlo usando una aproximación JWKB multicanal de orden cero. En particular, si  $C$  es la matriz ortogonal que diagonaliza la matriz de acoplamientos en  $R = R_c$ ,

$$C^T W(R_c) C = -k_c^2, \quad (3.9)$$

el valor inicial viene dado por [31]

$$C^T Y(R_c) C = -ik_c \quad k_c^2 > 0 \quad (3.10)$$

$$C^T Y(R_c) C = +|k_c| \quad k_c^2 < 0 \quad (3.11)$$

Nótese que  $Y(R_c)$  es una matriz compleja y que, en virtud de su definición, permanecerá compleja a lo largo de toda la propagación, desde  $R_c$  hasta  $R_a$  (este último punto denota la zona asintótica). Como consecuencia la matriz de *scattering* no será unitaria, lo que implica que, al formarse el complejo intermedio, el flujo no se va a conservar. Así, podemos expresar la probabilidad de formación del complejo intermedio a partir del canal  $vjl$  como,

$$p_{vjl}^{IJ}(E) = 1 - \sum_{v'j'l'} |S_{v'j'l',vjl}^{IJ}(E)|^2, \quad (3.12)$$

donde  $I, J$  denotan, respectivamente, paridad y momento angular totales.

### 3.5. El radio de captura

Hemos señalado que una de las principales características de las reacciones que proceden mediante la formación de un complejo intermedio es la falta de correlación entre propiedades en el canal de reactivos y el de productos.



La casi necesaria presencia de un pozo de potencial profundo entre ambos canales favorece, en efecto, un reparto aleatorio de la energía disponible. La comprobación exacta de esto pasa, sin embargo, por la necesidad de converger todos los estados ligados y cuasiligados que sustenta el pozo, lo que resulta muy complicado de realizar (tal y como se comentó en la introducción del presente capítulo). El SQM soslaya ese problema puesto que la zona de la PES que contiene el pozo no es tenida en cuenta en el cálculo. El radio de captura establece la frontera que, separando la región del pozo del resto de la PES, evita los problemas de cálculo citados. Por otro lado, la división del problema en *antes* y *después* del pozo implica, obviamente, la existencia de dos radios de captura, uno en cada canal.

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

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

Para ilustrar dicho procedimiento, en la Fig. 3.2 se muestra un esquema

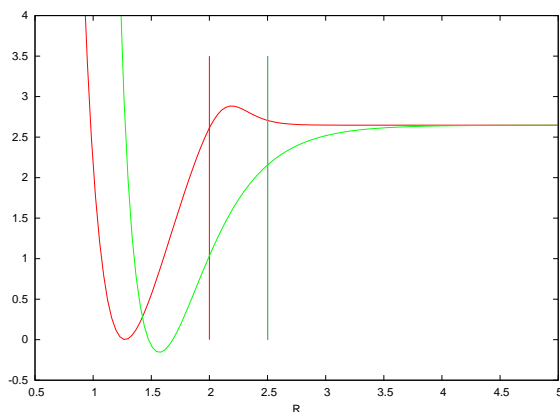


Figura 3.2: MEP con pozo profundo permitiendo elegir diversos radios de captura (señalado con líneas verticales en la figura), uno de los cuales (en rojo) permite incluir posibles efectos provocados por la barrera de potencial.

simplificado de un camino de mínima energía (MEP, *minimum energy path*)

sobre la PES. En caso de que exista una barrera después de la zona del pozo profundo (según avanza la coordenada de reacción), es posible una elección del radio de captura inicial que incluya dicha barrera. En la Fig. 3.2 se representan dos posibles elecciones, una puede poner de manifiesto un posible efecto túnel (línea vertical roja en la curva de potencial roja) y otra no (línea vertical verde en la misma curva de potencial.). Para la curva de potencial verde, que no presenta barrera centrífuga alguna, la elección del radio de captura es más sencilla, teniendo que evitar únicamente la región del pozo profundo, tal y como se muestra en la Fig. 3.2.

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

En resumen, el procedimiento empleado en este trabajo para definir los radios de captura en ambos canales ha sido:

- expresar la PES en coordenadas de Jacobi escaladas en masa
- estudiar la PES en dichas coordenadas para cada ángulo de Jacobi
- realizar estudios de convergencia de diversas magnitudes asociadas a la reacción: probabilidades de captura estado-a-estado, funciones de opacidad, distribuciones rotacionales, etc. En el caso de tratarse del radio de captura inicial, es esperable cierta convergencia sólo frente a pequeñas variaciones de éste, puesto que, como se ha puesto de manifiesto en la Fig. 3.2, estas variaciones pueden determinar en ciertos casos la inclusión de barreras de potencial en el cálculo.

Para obtener la matriz de *scattering* y, por lo tanto, toda la información necesaria para obtener los observables asociados al proceso de colisión, establecemos la condición inicial para  $Y(R)$  e integramos la Ec. 2.35 desde el radio de captura  $R_c$ , en el que suponemos existe el complejo intermedio, hasta  $R_a$ , donde  $R_a$  está situado en una zona alejada del potencial de interacción. Una

vez calculada  $Y(R_a)$ , podemos utilizarla para obtener la matriz de *scattering*,  $S$ . Puede probarse que [31]

$$S^J(E) = [Y(R_a)O(R_a) - O'(R_a)]^{-1} \cdot [Y(R_a)I(R_a) - I'(R_a)], \quad (3.13)$$

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

$$\begin{aligned} O_{vj}(R) &= k_{vj}^{1/2} R h_l^{(1)}(k_{vj} R) \\ I_{vj}(R) &= k_{vj}^{1/2} R h_l^{(2)}(k_{vj} R) \end{aligned} \quad (3.14)$$

y canales cerrados

$$\begin{aligned} O_{vj}(R) &= |k_{vj}^{1/2}| R k_l(|k_{vj}| R) \\ I_{vj}(R) &= |k_{vj}^{1/2}| R i_l(|k_{vj}| R), \end{aligned} \quad (3.15)$$

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

### 3.6. Secciones eficaces

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

$$\sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(E) = \frac{\pi}{k_{\alpha,v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{JJ'\Omega'\Omega} (2J+1) |S_{\alpha',v',j',k',\alpha,v,j,k}^{IJ}(E)|^2 \quad (3.16)$$

donde para el término de  $|S|^2$  se utiliza la aproximación estadística dada por

$$|S_{\alpha',v',j',\Omega',\alpha,v,j,\Omega}^{IJ}|^2 \simeq \frac{p_{v'j'\Omega'}^{IJ\alpha'}(E) p_{vj\Omega}^{IJ\alpha}(E)}{\sum_{\alpha''v''j''\Omega''} p_{v''j''\Omega''}^{Ij\alpha''}(E)} \quad (3.17)$$

(en el sistema BF se tiene una expresión equivalente).

Podemos calcular las DCS como

$$\sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E) = \frac{1}{8k_{\alpha,v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{\Omega, \Omega'} [|f_+(\theta, E)|^2 + |f_-(\theta, E)|^2], \quad (3.18)$$

donde  $f_+$  y  $f_-$  son las amplitudes de *scattering*. Pero el cálculo de la DCS requiere directamente los elementos de matriz de  $S$  y no sólo su módulo cuadrado, que es lo único que nos proporciona el SQM. Es por ello por lo que se recurre a una aproximación adicional, la aproximación de fase aleatoria para  $S$ . De acuerdo con ésta, despreciamos los términos de interferencia que aparecen al hacer el módulo cuadrado de las amplitudes de *scattering*, quedando

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E) &\simeq \frac{1}{8k_{\alpha,v,j}^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{IJ\Omega'\Omega} (2J+1)^2 \\ & [d_{\Omega\Omega'}^J(\pi-\theta) + d_{\Omega\Omega'}^J(\theta)]^2 |S_{\alpha',v',j',\Omega',\alpha,v,j,\Omega}^{IJ}(E)|^2. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Nótese que la simetría de las DCS alrededor de la zona *sideways* viene determinada por la dependencia con los elementos de matriz de las matrices de rotación reducidas,  $d_{\Omega,\Omega'}^J(\theta)$  (Fig. 3.3). Una prueba de consistencia entre la expresión anterior para la DCS y la Ec. 3.16 para la ICS es verificar que

$$2\pi \int_0^\pi \sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E) \sin \theta d\theta = \sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(E). \quad (3.20)$$

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

$$\int_0^\pi d_{\Omega\Omega'}^J(\theta)^2 \sin \theta d\theta = \frac{2}{2J+1}. \quad (3.21)$$

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

$$\sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\pi-\theta, E) = \sigma_{\alpha',v',j',\alpha,v,j}(\theta, E). \quad (3.22)$$

Es por ello por lo que las desviaciones de la DCS con respecto a esa simetría de naturaleza estadística, asociada con mecanismos de formación de complejos intermedios, pueden interpretarse como característica de una dinámica de

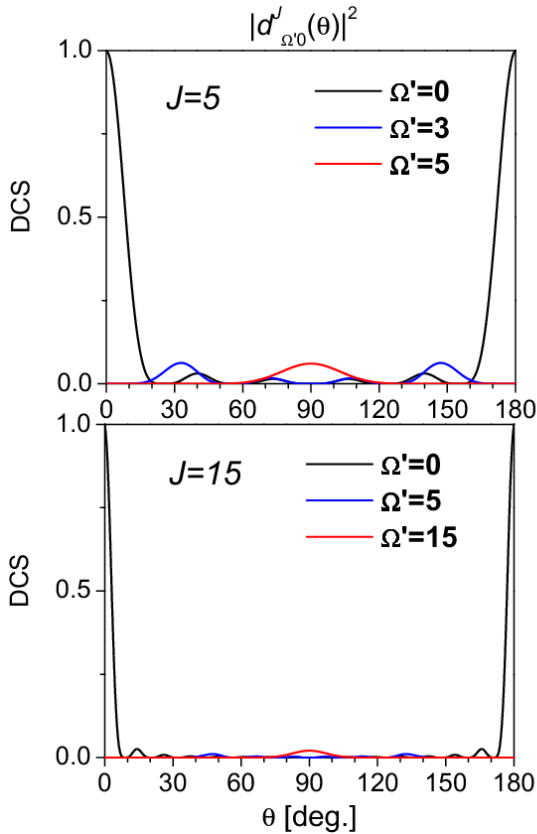


Figura 3.3: Valores de los términos  $|d_{\Omega\Omega'}^J(\theta)|^2$  que aparecen en la Ec. 3.19 para  $J = 5$  y 15 (paneles superior e inferior respectivamente). En cada caso se han considerado diferentes valores de  $\Omega'$ .

abstracción en competencia, quizá, con un proceso de inserción. La validez de esta aproximación de fase aleatoria está directamente relacionada con la formación de complejos de colisión de vida media suficientemente larga. Así, es de esperar que el despreciar los términos de interferencia para llegar a la Ec. 3.19 esté justificado cuando la fase de la matriz  $S$  varíe muy rápidamente con  $J$ , esto es, cuando el complejo intermedio formado en la reacción sobreviva unos cuantos períodos rotacionales (sobre esta aproximación de fase aleatoria, véase [90]).

El cálculo de la DCS [91] puede hacerse únicamente en base a consideraciones geométricas, teniendo en cuenta las relaciones entre el momento angular

total ( $\mathbf{J}$ ), los momentos angulares iniciales y finales ( $\mathbf{j}$  y  $\mathbf{j}'$ ), los correspondientes momentos angulares orbitales ( $\mathbf{L}$  y  $\mathbf{L}'$ ) y las velocidades relativas ( $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{v}'$ ). En la situación  $\mathbf{j} = \mathbf{j}' = \mathbf{0}$ ,  $\mathbf{j} \neq \mathbf{0}$ ,  $\mathbf{j}' = \mathbf{0}$  ó  $\mathbf{j} \neq \mathbf{0}$ ,  $\mathbf{j}' \neq \mathbf{0}$ , las proyecciones  $\Omega$  y  $\Omega'$  de  $\mathbf{J}$  sobre  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{v}'$  son, respectivamente,  $\Omega = \Omega' = 0$ ,  $\Omega = 0, \Omega' \neq 0$  y  $\Omega, \Omega' \neq 0$ . Las expresiones cuánticas dependen de polinomios de Legendre,  $P_J(\cos \theta)$ , polinomios asociados de Legendre,  $P_J^{\Omega'}(\cos \theta)$  y matrices de rotación de Wigner,  $d_{\Omega, \Omega'}^J(\cos \theta)$ . Por el contrario, las expresiones clásicas que se obtienen considerando el límite de momento angular elevado [64] dependen de los ángulos de precesión uniforme de  $\mathbf{v}'$  sobre  $\mathbf{J}$ ,  $\alpha = \arccos(\Omega'/J)$  y de  $\mathbf{J}$  sobre  $\mathbf{v}$ ,  $\alpha' = \arcsin(\Omega/J)$  [92]. Estos factores se promedian sobre los correspondientes valores de los números  $J$ ,  $\Omega$  y  $\Omega'$  para obtener la DCS.

Otra consecuencia interesante es el hecho que el grado de anisotropía puede relacionarse con la geometría del complejo que se disocia. En particular, esta relación tiene su origen en considerar  $\Omega'$  como una constante de movimiento, basado en el hecho de que un reparto uniforme de los productos sobre el vector  $\mathbf{J}$  es lo esperable a partir del decaimiento de un complejo intermedio de vida larga.

También podemos ver cómo surge la simetría *forward-backward* en las DCS utilizando la teoría de las correlaciones angulares [93, 94, 95]. La distribución angular de productos en el sistema CM correlaciona las direcciones de los vectores de velocidad relativa de reactivos y productos,  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}'$  respectivamente. La DCS puede entonces desarrollarse clásicamente en función de polinomios de Legendre que dependen de  $\theta$ , el ángulo entre estos dos vectores de velocidad [93]:

$$I(\theta) = \sum_n (2n + 1) \langle P_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle P_n(\cos \theta). \quad (3.23)$$

Si escogemos, como en la Fig. 3.4, un sistema de coordenadas arbitrario en el cual el momento angular total  $\mathbf{J}$  sigue la dirección del eje  $\mathbf{z}$ , el promedio que aparece en la anterior ecuación, de acuerdo con el teorema de adición para polinomios de Legendre, es:

$$P_n(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') = P_n(\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}) P_n(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{J}) P_n(\mathbf{J} \cdot \mathbf{k}') + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}) P_n^m(\mathbf{J} \cdot \mathbf{k}') \cos m(\phi_k - \phi_{k'}). \quad (3.24)$$

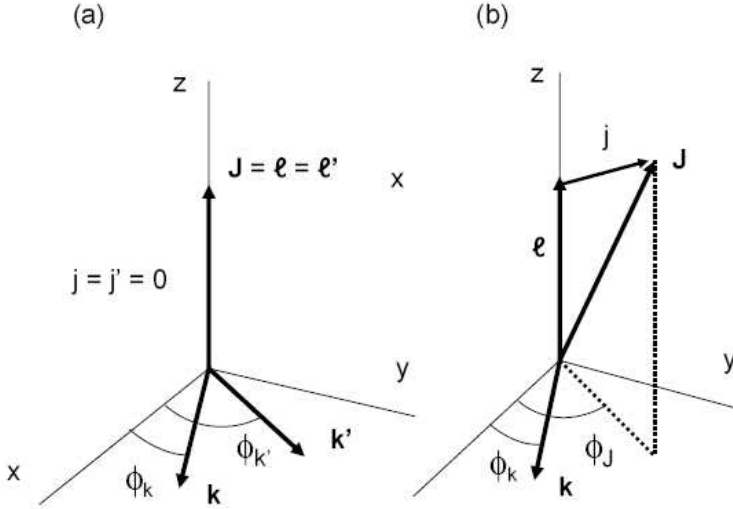


Figura 3.4: Vectores de momento angular y velocidades relativas para una reacción sin rotación bien en reactivos ( $\mathbf{j}$ ) o en productos ( $\mathbf{j}'$ ) (en (a)). En dicho caso, los momentos angulares iniciales y finales,  $\mathbf{l}$  y  $\mathbf{l}'$  son idénticos al vector de momento angular total  $\mathbf{J}$ . En (b) la situación corresponde al canal de reactivos con  $\mathbf{j} \neq 0$ .

En el contexto del modelo estadístico se supone que la fragmentación del complejo es independiente de su formación. Por lo tanto, el ángulo dihedral  $\phi_k - \phi_{k'}$  formado entre los planos  $(\mathbf{k}, \mathbf{J})$  y  $(\mathbf{J}, \mathbf{k}')$  estará aleatoriamente distribuido. El promedio de dicho ángulo se anulará y obtendremos:

$$\langle P_n(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \rangle = \langle P_n(\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}) P_n(\mathbf{J} \cdot \mathbf{k}') \rangle. \quad (3.25)$$

En el caso específico de considerar reactivos o productos con  $\mathbf{j} = \mathbf{j}' = 0$ , el momento angular total  $\mathbf{J}$  se convierte completamente en momento angular orbital tanto para el estado inicial como para el final (ver Fig. 3.4). Como consecuencia, ambos vectores velocidad relativos son perpendiculares a  $\mathbf{J}$  y, por lo tanto,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{k}' = 0$  y

$$\langle P_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle = [P_n(0)]^2. \quad (3.26)$$

Sustituyendo este resultado en la Ec. 3.23 obtenemos

$$I(\theta) = \sum_{n=0}^N (2n+1) [P_n(0)]^2 P_n(\cos \theta). \quad (3.27)$$

La distribución angular obtenida es simétrica alrededor de  $\theta = 90^\circ$  debido a que los términos con  $n$  impar se anulan. La Fig. 3.5 muestra la diferente contribución de los términos que participan en el desarrollo de la Ec. 3.27, para los límites superiores  $N = 10, 20, 30, 50$  y  $80$ . La figura muestra que la suma tiende al límite clásico dado por  $1/\sin \theta$ , el cual ha sido también incluido en la figura en cuestión.

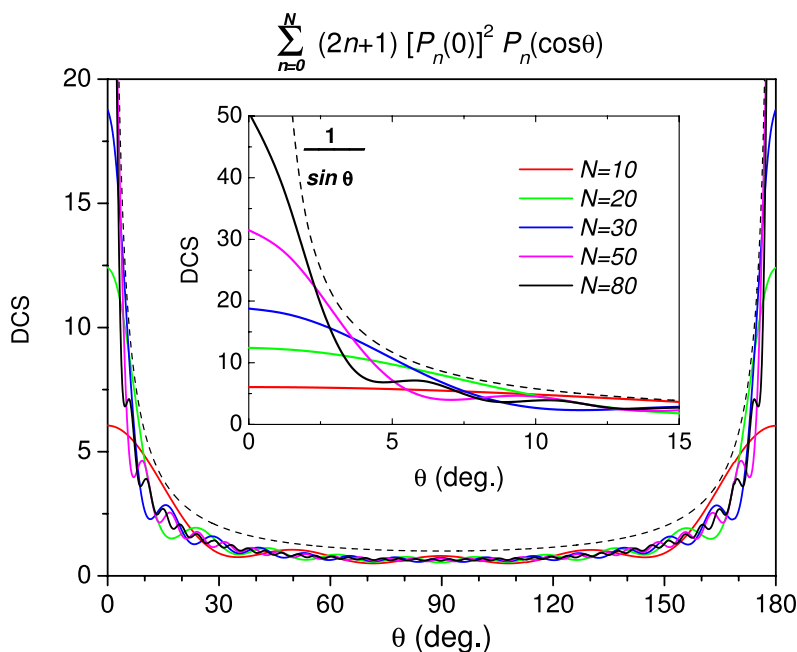


Figura 3.5: Términos que contribuyen al desarrollo de la DCS dado por la Ec. 3.27 considerando diferentes valores del límite superior,  $N$ . Con línea punteada se ha incluido el límite clásico  $1/\sin \theta$ . En la ampliación se muestra con más detalle la zona  $0^\circ \leq \theta \leq 15^\circ$ .

De manera similar, es posible deducir una expresión correspondiente para la situación más general que considera rotación tanto en reactivos como en productos [93]. En la Fig. 3.4b se muestran las relaciones entre los correspondientes vectores en el canal de entrada. En esta situación, el eje  $\mathbf{z}$  está en la



dirección del vector  $\mathbf{l}$  y el ángulo  $\phi_J$  llega hasta la proyección del momento angular total sobre el plano perpendicular al momento angular orbital inicial que contiene el vector de velocidad relativa inicial,  $\mathbf{k}$ . La aplicación del teorema de adición en los canales de entrada y salida arroja expresiones para  $P_n(\mathbf{k} \cdot \mathbf{J})$  y  $P_n(\mathbf{J} \cdot \mathbf{k}')$  similares a la Ec. 3.24. La orientación aleatoria del vector  $\mathbf{j}$  garantiza la distribución, también aleatoria, del ángulo dihedro  $\phi_k - \phi_J$  entre los planos  $(\mathbf{k}, \mathbf{l})$  y  $(\mathbf{l}, \mathbf{J})$ . Consideraciones análogas pueden aplicarse en el canal de productos para el ángulo  $\phi_J - \phi_{k'}$ . Por lo tanto, todos los términos que contienen estos dos ángulos se anulan al hacer el promedio  $\langle P_n(\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}) P_n(\mathbf{J} \cdot \mathbf{k}') \rangle$ , obteniéndose [93]:

$$\langle P_n(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \rangle = [P_n(0)]^2 \langle P_n(\mathbf{l} \cdot \mathbf{J}) P_n(\mathbf{J} \cdot \mathbf{l}') \rangle, \quad (3.28)$$

donde se ha utilizado la condición de ortogonalidad  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{l} = \mathbf{k}' \cdot \mathbf{l}' = 0$ . Sustituyendo en la Ec. 3.23 se obtiene

$$I(\theta) = \sum_n a_n [P_n(0)]^2 \langle P_n(\mathbf{l} \cdot \mathbf{J}) P_n(\mathbf{J} \cdot \mathbf{l}') \rangle P_n \cos \theta. \quad (3.29)$$

## 4. La reacción $\text{H}+\text{O}_2$

### 4.1. Introducción

La importancia de la presente reacción de combustión ha sido remarcada en numerosas ocasiones. Como el proceso juega un papel importante en el consumo del oxígeno molecular, la mayor parte de los estudios, tanto teóricos como experimentales, se han centrado en la determinación de constantes de velocidad de reacción (ver [96, 97] y referencias allí citadas). El proceso es endotérmico y procede a través de un pozo de potencial de 2.378 eV de profundidad respecto a reactivos, lo cual favorece la formación de un complejo intermedio (Fig. 4.1).

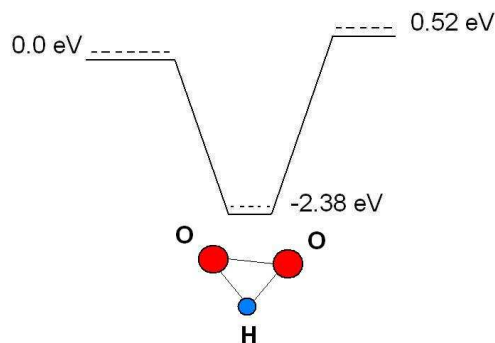


Figura 4.1: Esquema de la reacción  $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}+\text{O}$ . Las líneas de puntos representan los niveles de energía del punto cero.

La topología de la PES, sustentando un pozo de potencial considerablemente profundo, así como la ausencia de barreras en el canal de entrada, invita a pensar en la idea de la formación de un radical  $\text{HO}_2$  fuertemente ligado entre

reactivos y productos. Diversos estudios [7, 8, 98, 100] han sugerido que el mecanismo de reacción consiste en: (a) la formación de un complejo triatómico de vida larga para energías bajas y (b) un mecanismo directo para energías altas. En particular, en un estudio realizado en la PES DMBEIV mediante TDWP [99] se concluyó que la existencia de un gran número de resonancias estrechas a energía baja, junto con el ensanchamiento de los picos cuando la energía era superior a 1.15 eV, podía ser interpretado como una competición entre mecanismos de reacción indirectos y directos, según el rango energético explorado.

A conclusiones similares llegaron varios estudios experimentales sobre esta reacción. Así, en un experimento de fluorescencia inducida por láser a una energía colisional de 1.6 eV [8], se encontraron rasgos de formación de complejo en el canal de productos  $\text{OH}(v' = 1)$  a partir de las distribuciones rotacionales, al contrario que en el canal  $\text{OH}(v' = 0)$ . De igual forma, experimentos a  $E_c = 1.0$  eV [100] mostraron DCS simétricas, indicando de nuevo una posible formación intermedia de  $\text{HO}_2$ . Como ya se comentó anteriormente, debido a la existencia de un pozo de potencial profundo entre reactivos y productos, los cálculos exactos resultan computacionalmente muy costosos. No es de extrañar, por tanto, que la mayoría de estudios previos se hayan centrado en  $J = 0$  [101]. Aún así, hay varios trabajos para  $J > 0$ , tanto en la PES DMBEIV [99, 102, 103, 104] como en la superficie más reciente (XXZLG) [105].

La PES XXZLG ha sido empleada para calcular estados ligados, probabilidades de reacción, ICS, DCS y constantes de reacción para el proceso que consideraremos en este capítulo [105, 107, 108, 109, 110, 111], así como para la colisión inversa, sobre la que trataremos en el siguiente [112, 113]. El estudio de éstas y de otras características dinámicas ha revelado la existencia de diferencias considerables respecto a las predichas cuando se utiliza la PES DMBEIV. Por ejemplo, los umbrales de reacción están desplazados en aproximadamente 0.1 eV [107, 108, 109, 110, 111]. Por el contrario, las estimaciones de la constante de reacción arrojan resultados muy similares en ambas superficies [112].

Dichas predicciones han sido confirmadas mediante la aplicación de tratamientos estadísticos (SQM y PST), concluyendo que, al menos parcialmente,

la reacción puede describirse en término de mecanismos indirectos [106]. Dicha descripción parcialmente estadística fue también descrita en [97], en donde se empleó un método estadístico basado en la propagación de paquetes de onda para calcular la constante de reacción de  $\text{H}+\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}+\text{O}$ , así como de su inversa. Los autores consideraron como excelente el acuerdo que obtuvieron con los resultados experimentales. Además, se observaron más características estadísticas en el estudio de la disociación molecular del  $\text{HO}_2$  [114, 115, 116], así como en la distribución rovibracional del  $\text{O}_2$  [117, 118, 119].

A pesar de los éxitos (parciales) cosechados por los métodos estadísticos para explicar la dinámica de la reacción, la cuestión dista mucho de estar resuelta. Cálculos previos usando trayectorias cuasiclásicas, así como estudios utilizando la teoría del estado de transición han mostrado características no estadísticas asociadas a efectos de recruzamiento (*recrossing*) [120, 121].

En este sentido, para explorar la posibilidad de que la nueva PES sea más apropiada para sustentar la formación de un complejo intermedio de vida larga, hemos realizado cálculos cuánticos estadísticos sobre ésta. En este estudio emplearemos el método SQM en su versión completa de canales acoplados (tratamiento CC). De este modo, compararemos, por un lado, dos superficies y, por otro lado, el método aproximado SQM-CS frente a tratamiento SQM-CC. Además emplearemos metodología TDWP para obtener ICS y compararlas con nuestros resultados estadísticos. [122].

En la siguiente tabla se muestran los parámetros utilizados en la propagación de TDWP en la PES DMBEIV.  $\tau$  (en fs) es el paso de tiempo de la propagación,  $j_{max}$  es el valor máximo de los niveles rotacionales  $j$  que intervienen en la base de armónicos bipolares que aparecen en la Ec. 2.73 y  $\delta R$ ,  $\delta r$  son la separación entre puntos considerada en las coordenadas  $R$  y  $r$  respectivamente.  $(R_{min}, R_{max})$  y  $(r_{min}, r_{max})$  son los límites considerados en las mallas numéricas que describen ambas coordenadas y  $(R_1, r_1)$  son los radios internos que definen la zona de absorción. Todos los parámetros radiales que aparecen en la tabla están dados en coordenadas de Jacobi escaladas en masa y en unidades atómicas. El tiempo total de propagación del método de TDWP depende del valor del momento angular total considerado, pero usualmente resultó ser de unos 1.3 ps. El cálculo se ha extendido hasta valores de  $J=46$ , extrapolando

en algunas energías concretas hasta  $J \sim 50$  para asegurar convergencia en la ICS calculada.

$R_0$	$k_0$	$\Delta R_0$	$\tau$	$j_{max}$	$\delta R_0$	$\delta r$	$R_{min}$	$R_1$
5.83	18.36	0.12	0.1	9.1	0.08	0.08	0.3	6.3

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

En cuanto a los cálculos estadísticos realizados con el SQM, se ha escogido un radio de captura de  $3 a_0$  en el canal de reactivos, H + O<sub>2</sub>, frente a los  $6 a_0$  elegidos en el canal de productos, OH + O. Estos valores aseguran la convergencia de los resultados obtenidos.

Hay que tener en cuenta que, aunque el cálculo SQM es mucho menos costoso que uno exacto completo, al incluir el tratamiento CC hemos tenido que enfrentarnos a inconvenientes computacionales importantes. La principal dificultad numérica se ha encontrado en el canal de reactivos, en el que el número de estados vibrotacionales del O<sub>2</sub> es extremadamente grande comparado con el de productos. Para obtener secciones eficaces a 1.6 eV de energía de colisión hemos tenido que limitar el número de estados rotacionales  $j$  del O<sub>2</sub> que intervienen en el cálculo para un  $J$  elevado. El  $j$  máximo requerido para el cálculo a dicha energía es  $j \sim 87$  en el estado vibracional fundamental del O<sub>2</sub>. Hemos realizado cálculos SQM-CC considerando diferentes secuencias de  $j$ :  $[j = 1, j_{max}^0], [j_{max}^0 + 2, j_{max}^1], \dots, [j_{max}^{n-1} + 2, j_{max}^n], [j_{max}^n + 2, j = 87]$ . La convergencia de dicho procedimiento ha sido comprobada para valores bajos de la energía, en los que un cálculo SQM-CC completo (sin restricción en el número de estados rotacionales que intervienen) es posible. Las probabilidades de captura  $p_{v,j\Omega}^J$  han sido construidas añadiendo las correspondientes a las diferentes venanas de  $j$  consideradas. El cálculo SQM-CC ha sido llevado a cabo hasta  $J = 80$ . Las probabilidades estado-a-estado para la reacción H + O<sub>2</sub>( $v = 0, j = 1$ )  $\rightarrow$  OH( $v', j'$ ) + O calculadas a  $E_c = 1.6$  eV han sido obtenidas para dichos  $J$ . Los valores correspondientes a  $J$  impar se obtuvieron mediante interpolación de las funciones de opacidad.

## 4.2. Resultados

### 4.2.1. Probabilidades de reacción para $J = 0$

En la Fig. 4.2 se muestran las probabilidades de reacción para el proceso  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  con  $J = 0$ , para las superficies DMBEIV y XXZLG. Los correspondientes cálculos exactos han sido obtenidos mediante propagación de TDWP [106, 111].

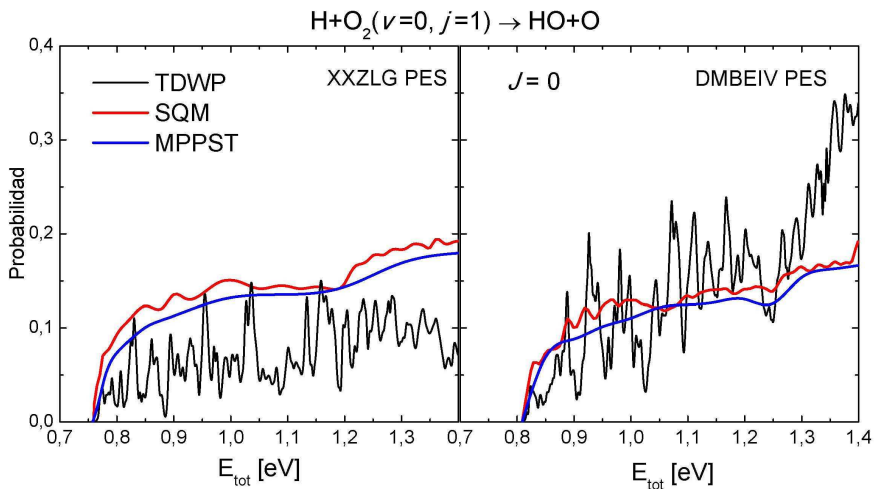


Figura 4.2: Probabilidad de reacción para  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1)$  en función de la energía total para  $J = 0$ .

Una de las diferencias más apreciables entre los resultados mostrados en la Fig. 4.2 es que en la PES XXZLG no existe ningún incremento de la reactividad a partir de 1.15 eV, tal y como se aprecia en el caso de la DMBEIV. Dicho incremento se ha relacionado con la existencia de un mecanismo de reacción directo a altas energías. Sin embargo, aunque esta característica no se observa en la nueva superficie, al tratarse de cálculos simplemente con  $J = 0$ , no podemos afirmar que la PES XXZLG sea más apropiada para describir la reacción mediante el SQM. A la vista de la Fig. 4.2 podemos concluir que los métodos estadísticos sobrestiman, aunque no demasiado, las  $P(J = 0)$  exactas

en todo el rango de energías considerado. Nótese que, salvo desplazamientos en el umbral de reacción, los cálculos SQM apenas difieren en ambas superficies.

Con objeto de investigar acerca del origen del súbito incremento de las probabilidades de reacción encontrado a partir de  $E_c = 1.15$  eV en la PES DMBEIV, resolvemos los productos en distintos canales vibracionales. Así, en la Fig. 4.3, se muestra una comparación entre un cálculo de TDWP previo realizado por Dai y Zhang (DZ, en rojo) [101] y el SQM (en verde), en los que se especifica el estado vibracional de los productos.

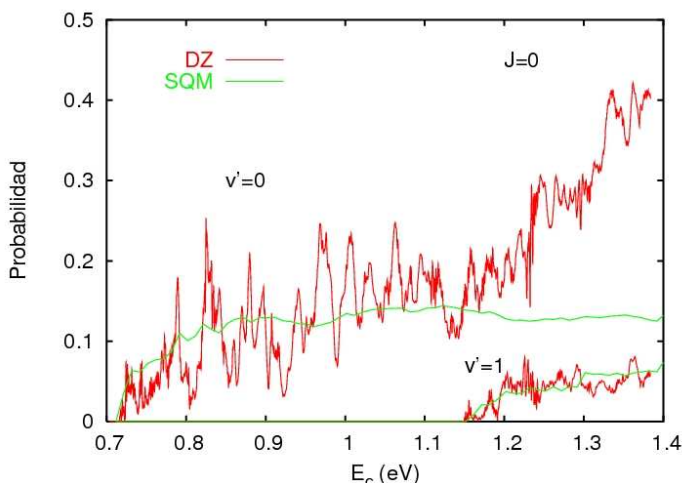


Figura 4.3: Probabilidad de reacción para  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v') + \text{O}$  en función de la energía colisional en la PES DMBEIV y  $J = 0$ .

La comparación revela que las diferencias existentes entre los modelos de TDWP y el SQM son sólo debidas al canal de productos  $\text{OH}(v' = 0)$ . Una vez que el canal  $\text{OH}(v' = 1)$  está energéticamente abierto, a partir de  $E_c = 1.15$  eV, la probabilidad de reacción en ese canal es bien descrita por el SQM. Por el contrario, las probabilidades estadísticas encontradas para el canal  $\text{OH}(v' = 0)$  subestiman el resultado exacto, lo cual explica las discrepancias encontradas en la probabilidad de reacción total de la Fig. 4.2.

Una posibilidad para indagar aún más en esta cuestión es la de especificar además el estado rotacional del producto OH. Así, en la Fig. 4.4 se comparan resultados del SQM con los exactos de DZ para el proceso  $\text{H} + \text{O}_2(v =$

---

$0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 0, j' = 0 - 14) + \text{O}$ . A pesar de que el SQM no es capaz de reproducir estructuras resonantes, describe correctamente, en promedio, la mayoría de los estados finales, exceptuando tal vez algunos picos muy pronunciados que aparecen en el resultado exacto. Se observa que, para los estados con  $j' = 13$  y  $14$ , el SQM subestima claramente la probabilidad de reacción, indicando así que no existe un reparto equiprobable de la misma en todos los estados finales, al menos para garantizar la correcta descripción de la reacción mediante un modelo estadístico.



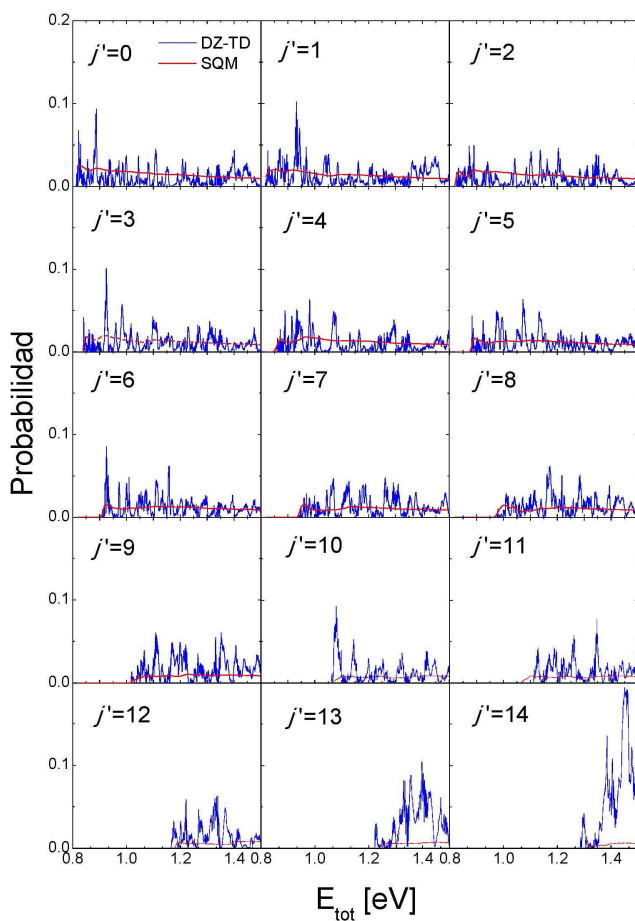


Figura 4.4: Probabilidad de reacción para  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 0, j' = 0 - 14) + \text{O}$  en función de la energía total, calculada en la PES DMBEIV para  $J = 0$ .

De manera equivalente, se ha estudiado la dinámica de la reacción estado-a-estado en la PES XXZLG. Así, hemos calculado probabilidades de reacción para los casos  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 0, j') + \text{O}$  y hemos comparado nuestros resultados SQM con los exactos. En la Fig. 4.5 se muestran los casos  $j' = 0, 7$  y  $14$ . Esta comparación permite observar que la principal diferencia entre los cálculos SQM y los exactos se encuentra en los casos en los que el fragmento OH está poco excitado rotacionalmente. Por el contrario, a medida que aumenta dicha excitación, mejor es la descripción que proporciona el SQM

acerca de la dinámica del proceso.

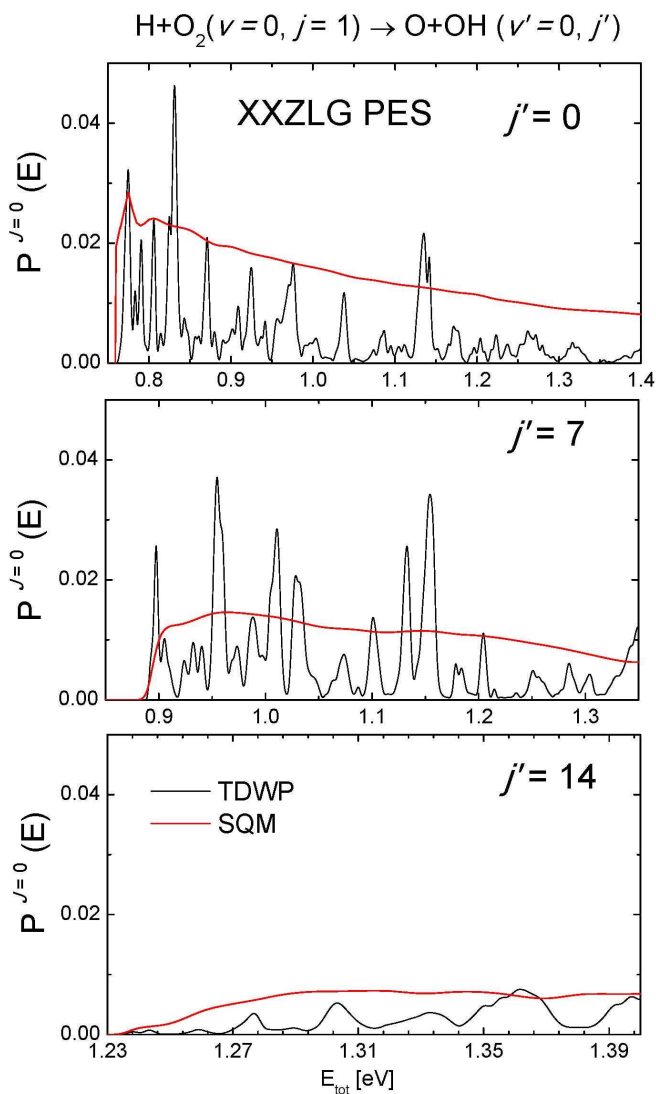


Figura 4.5: Probabilidad de reacción estado-a-estado para  $J = 0$  calculada en la PES XXZLG para los procesos  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 0, j') + \text{O}$  en función de la energía total. Los resultados SQM se muestran con línea roja y los exactos en negro.

Esta situación es opuesta a la encontrada en la PES DMBEIV; en dicho caso, la diferencia entre resultados SQM y TDWP se debe a los estados altamente

excitados del OH.

#### 4.2.2. Probabilidades de reacción para $J > 0$

Después de discutir las probabilidades de reacción para  $J = 0$  en la sección anterior, ahora analizaremos las correspondientes probabilidades para  $J > 0$ . Hemos calculado las probabilidades de reacción totales para los casos  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1)$  con  $J = 2$  y  $4$  mediante el SQM. Como en el apartado anterior, compararemos nuestros resultados con los obtenidos mediante metodología MPPST (*Mean Potential Phase Space Theory*, ver apéndice A) y TDWP. El resultado de dichos cálculos, para la PES XXZLG, se muestra en la Fig. 4.6.

La conclusión más evidente que podemos sacar, a la vista de dicha figura, es que los resultados estadísticos sobrestiman, y mucho, las probabilidades de reacción exactas. Esta sobrestimación se hace todavía más patente en el caso del SQM. En el caso de la PES DMBEIV, (ver Fig. 4.7) las probabilidades de reacción estadísticas comienzan a desviarse de las exactas cuando  $J > 15$ . En dicha figura se observa que el hecho de realizar cálculos CC no mejora la descripción de la dinámica respecto al caso CS, al menos en tanto en cuanto  $J$  no sea demasiado elevado. La comparación entre las aproximaciones estadísticas revela que las predicciones MPPST se acercan bastante más a las probabilidades de reacción exactas. En general, la desviación de los tratamientos estadísticos respecto al exacto es evidente, sobre todo a medida que aumenta  $J$ .

Son dos los aspectos en los que nos queremos centrar a la hora de estudiar las funciones de opacidad: por un lado la comparación entre PES y, por otro lado, la comparación entre metodologías exactas y estadísticas. Hemos calculado dichas funciones mediante el SQM para energías de colisión de  $0.9$  y  $0.8$  eV en las superficies DMBEIV y XXZLG, respectivamente. Los resultados de dichos cálculos, en comparación con los exactos, se muestran en la Fig. 4.8.

La función de opacidad TDWP para la superficie DMBEIV ha sido tomada de la Ref. [111]. La correspondiente a la superficie XXZLG ha sido adaptada a partir de la sección eficaz publicada en [109]. Es obvio que la comparación entre las probabilidades de reacción exactas y las obtenidas mediante métodos

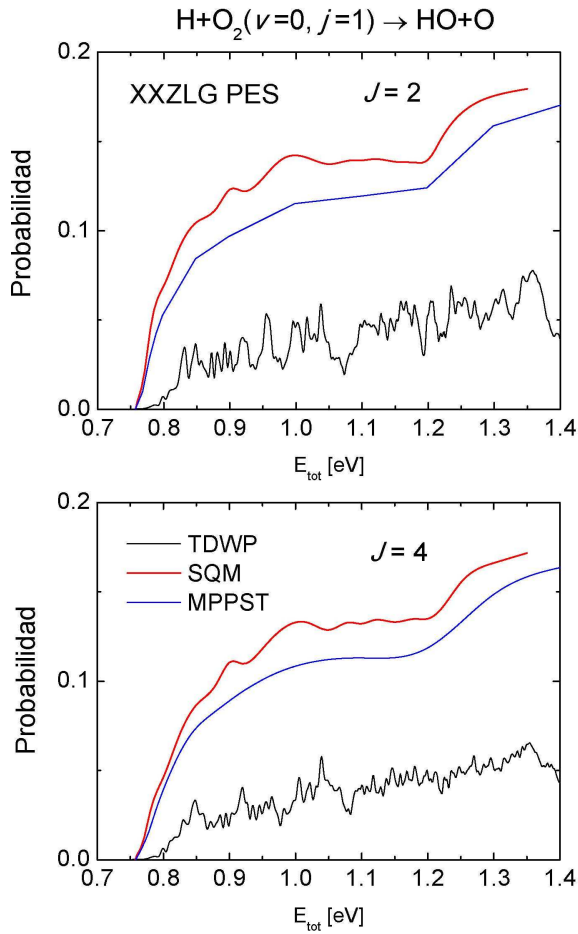


Figura 4.6: Probabilidad de reacción total calculada en la PES XXZLG para  $\text{H} + \text{O}_2(v=0, j=1)$  en función de la energía total para  $J=2$  (panel superior) y  $J=4$  (panel inferior). Los resultados SQM se muestran con línea roja, los MPPST en azul y los exactos en negro.

estadísticos muestra un deterioro a medida que  $J$  aumenta. Tanto los resultados MPPST como SQM están por encima de las probabilidades exactas en la práctica totalidad del intervalo energético considerado. Además, cuando  $J > 15$ , las diferencias son, si cabe, todavía más significativas. Respecto a la superficie XXZLG, la situación es todavía más desfavorable para la descripción estadística del proceso, ya que las diferencias entre resultados TDWP y

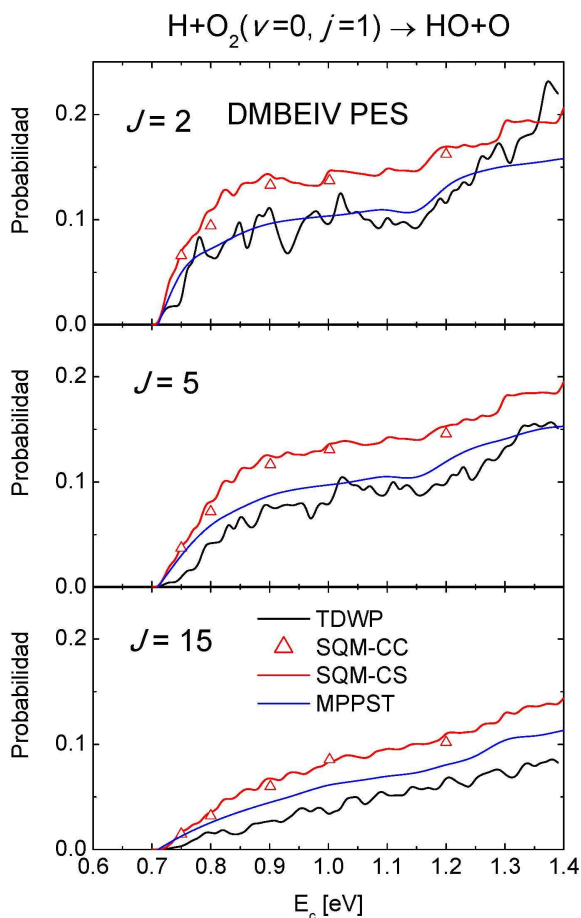


Figura 4.7: Probabilidades de reacción calculadas en la PES DMBEIV para  $\text{H}+\text{O}_2(v=0, j=1)$  en función de la energía de colisión. Los resultados SQM se muestran en rojo, los MPPST en azul y los exactos en negro.

SQM son considerables incluso para valores bajos de  $J$ .

Por otro lado, los métodos estadísticos predicen resultados similares. Salvando algunas diferencias encontradas para ciertos valores de  $J$ , el acuerdo general entre el SQM (en su versión CC) y la MPPST es ciertamente notable. También es interesante notar las diferencias sustanciales entre los resultados SQM-CS y SQM-CC, sobre todo para momentos angulares altos. En particular, las probabilidades SQM-CS comienzan a separarse de las SQM-CC a

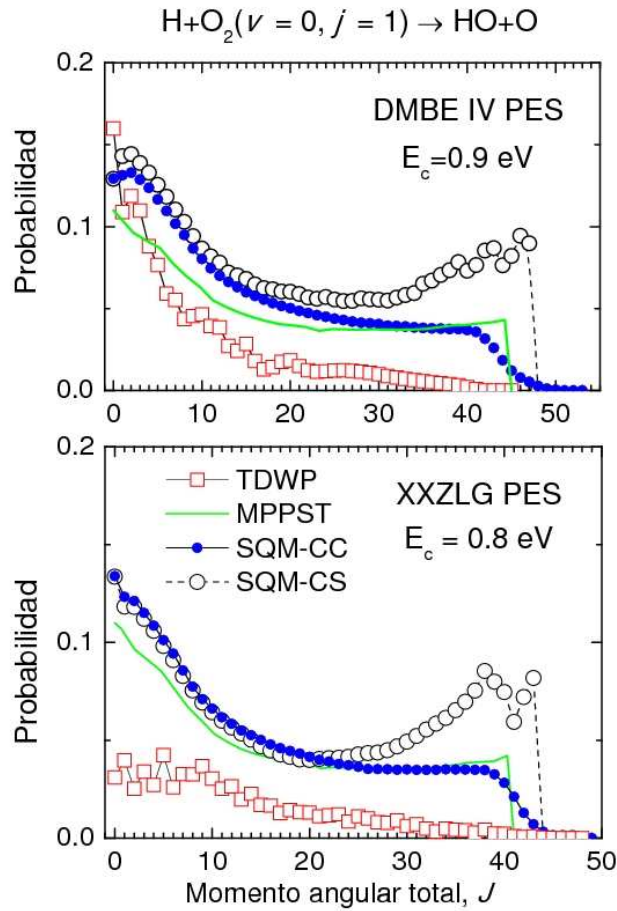


Figura 4.8: Funciones de opacidad calculadas en las PESs DMBEIV y XXZLG (parte superior e inferior, respectivamente) para  $\text{H} + \text{O}_2(\nu = 0, j = 1)$ . Ver texto para más detalles.

partir de  $J \sim 25$  para ambas energías y superficies. Más allá de dicho valor de  $J$ , las probabilidades obtenidas mediante la aproximación CS experimentan una súbita crecida, desviándose del cálculo estadístico exacto. Esto es consistente con estudios previos acerca del fallo de tal aproximación para la reacción  $\text{H} + \text{O}_2$  utilizando cálculos exactos [103, 123, 124, 125, 126]. Nuestros resultados ilustran las deficiencias de la aproximación CS en el marco de las técnicas estadísticas, estableciendo el origen de tales discrepancias con el

método SQM-CC para valores elevados del momento angular total.

### 4.2.3. Secciones eficaces

En esta tesis también hemos estudiado la ICS para la reacción  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0, j = 1)$ . De manera similar a las probabilidades de reacción, también hemos calculado las ICS con el método SQM-CC en ambas superficies y hemos comparado nuestros resultados con resultados experimentales y con cálculos TDWP y MPPST. En la Fig. 4.9 se muestran dichos resultados hasta una energía de colisión de 1.7 eV.

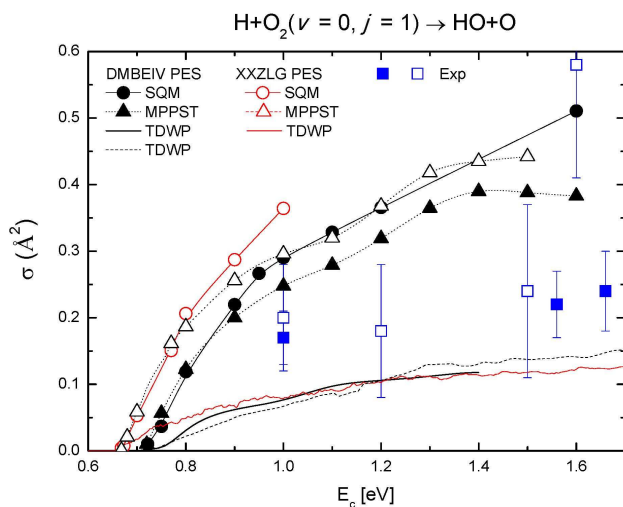


Figura 4.9: Secciones eficaces obtenidas en las superficies DMBEIV y XXZLG. Los resultados experimentales mostrados en la figura son de dos tipos, según el producto detectado (radical OH [127] o átomo de O [128]). En rojo se muestran los resultados TDWP tomados de [110], con línea negra sólida los tomados [106] y con línea negra discontinua los tomados de [124]. Ver texto para más detalles.

Aparte del desplazamiento que se observa en el umbral de reacción, no hay más diferencias significativas entre los resultados exactos en ambas superficies. Esta característica ha sido interpretada como una indicación de que el canal de productos es el que dicta la reactividad global de la reacción, ya que es descrito de manera similar en las dos superficies consideradas.

La Fig. 4.9 también muestra que los métodos estadísticos no estiman correctamente el valor de la sección eficaz exacta. Aunque describen correctamente el umbral en ambas superficies, ni las ICS SQM ni las MPPST siguen la misma tendencia que las TDWP. Esto es debido principalmente al factor  $2J+1$  que va incrementando, a medida que  $J$  aumenta, las ya notables diferencias encontradas en las probabilidades de reacción, tal y como se comentó en las secciones anteriores. Por otro lado, las ICS obtenidas con el SQM y la MPPST empiezan a diferir alrededor de 0.9 eV de energía colisional, aunque ambos resultados se van aproximando a medida que consideramos energías más bajas.

En un estudio reciente [110] se calcularon ICS seleccionando el estado inicial para una energía total de 0.7661 eV. En dicha referencia se concluyó que dichos resultados eran inconsistentes con los que arrojaría un modelo estadístico. Para comprobar dicha afirmación, hemos realizado cálculos SQM. Los resultados, tal y como se muestra en la Tabla 4.1, contradicen plenamente la anterior afirmación. Tanto el SQM como la MPPST producen ICS en buen acuerdo con las exactas publicadas en [110].

$v$	TI EQM	SQM	MPPST
0	0.0024	0.0041	0.0010
1	0.0034	0.0055	0.0013
2	0.0069	0.0087	0.0022
3	0.0121	0.0162	0.0058

Tabla 4.1: Secciones eficaces (en  $\text{\AA}^2$ ) calculadas a  $E_{tot}=0.7661$  eV para la reacción  $\text{H} + \text{O}_2(v, j = 1) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  en la superficie XXZLG.

La Fig. 4.9 muestra que, con excepción de algunas energías, tantos los resultados exactos como los estadísticos no reproducen el resultado experimental. Además, esta discrepancia teoría-experimento se mantiene para las dos superficies consideradas. Sin embargo para  $E_c = 1.6$  eV, la ICS obtenida mediante el SQM, en la PES DMBEIV, no difiere enormemente de las medidas experimentales. Para esta energía en particular existen medidas de la ICS estado-a-estado [8], habiéndose encontrado que la forma de las distribuciones rotacionales podía ser simulada mediante tratamientos estadísticos [106].

En la Fig. 4.10 mostramos una comparación entre las distribuciones rotacio-



nales obtenidas en el experimento de la Ref. [8] y los resultados SQM y MPPST calculados en la PES DMBEIV. Como puede observarse, la ICS correspondiente al canal vibracionalmente excitado puede describirse de manera excelente con el SQM. Por el contrario, la descripción del canal OH( $v' = 0$ ), bien mediante el SQM, bien mediante la MPPST, no es en absoluto satisfactoria.

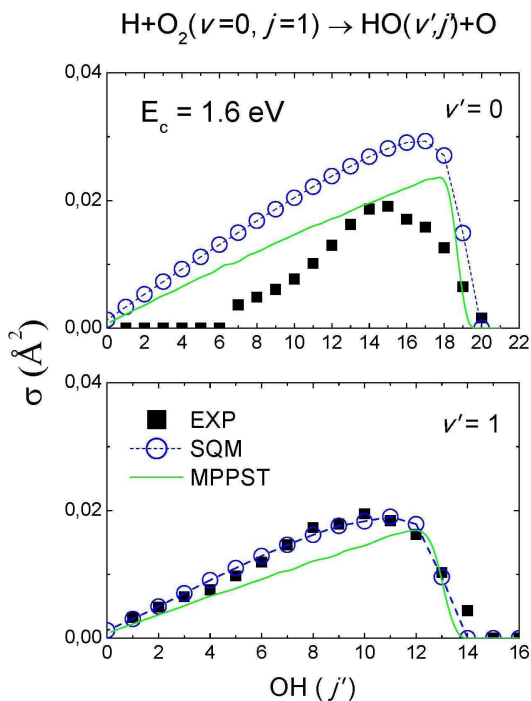


Figura 4.10: Distribuciones rotacionales para el proceso  $\text{H} + \text{O}_2(v, j = 1) \rightarrow \text{O} + \text{OH}(v', j')$  calculadas a  $E_c = 1.6$  eV. Los resultados experimentales [8] han sido escalados, en los casos  $v' = 0$  y  $v' = 1$ , respecto al valor obtenido en el caso  $\text{OH}(v' = 1, j' = 7)$  mediante el SQM. Ver texto para más detalles.

El posible efecto que pueda tener la energía del punto cero (ZPE, *zero point energy*) en la reacción  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  es un tema ampliamente debatido dentro del marco de los cálculos QCT [129, 130]. De entre todas las posibles alternativas sugeridas en la Ref. [98] para solucionar el problema del ZPE,

nosotros hemos comparado las predicciones estadísticas para la ICS con las obtenidas mediante los métodos QCT-QMT (QCT-*quantum mechanical threshold*), QCT-IEQMT (QCT-*internal energy* QMT) y QCT-VEQMT (QCT-*vibrational energy* QMT), que corresponden a diferentes estrategias posibles para solventar el problema del ZPE. En el caso QCT-QMT, sólo se integran las trayectorias que tienen suficiente energía total para alcanzar el ZPE de los productos. Este método proporciona resultado idénticos a los de la QCT usual siempre y cuando la energía de colisión sea mayor que la diferencia entre los ZPE de productos y reactivos. En las variantes QCT-IEQMT y QCT-VEQMT, el criterio para aceptar o no una trayectoria se aplica a la energía interna o a la energía vibracional, respectivamente, del producto final o, en caso que la trayectoria no sea reactiva, del fragmento diatómico de los reactivos.

En la Fig. 4.11 se muestra la comparación entre las ICS cerca del umbral de reacción, obtenidas mediante métodos exactos, estadísticos y cuasiclásicos. Como puede observarse, los cálculos QCT-IEQMT y QCT-VEQMT proporcionan, en general, ICS más cercanas al valor exacto que el SQM y la MPPST. Nótese que el umbral de reacción predicho por los métodos cuasiclásicos menos sofisticados (QCT y QCT-QMT) se aleja considerablemente del exacto.

#### 4.2.4. Secciones eficaces diferenciales

Como ya se comentó en capítulos anteriores, el estudio de las DCS proporciona información muy valiosa para comprender y racionalizar la dinámica de reacciones, en particular para estudiar la posibilidad de formación de complejos intermedios. No obstante, para la reacción que nos ocupa, las DCS se han podido calcular sólo recientemente mediante mediante tratamientos cuánticos exactos [110]. La comparación de las DCS obtenidas mediante dicho tratamiento con las calculadas mediante el SQM-CC completa nuestro estudio sobre el mecanismo de reacción del sistema que nos ocupa. Completaremos nuestra discusión, como hemos venido haciendo a lo largo de todo este capítulo, incluyendo resultados MPPST.

En la Fig. 4.12 comparamos las DCS estadísticas con las exactas, para la reacción  $\text{H} + \text{O}_2(v = 0 - 3, j = 1) \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  a una energía total de 0.7661 eV y en la superficie XXZLG. Los autores de la Ref. [110] concluyeron que los picos

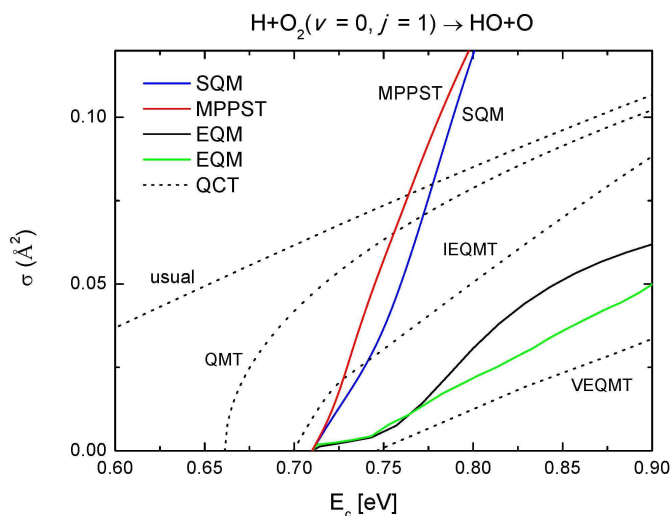


Figura 4.11: ICS (en  $\text{\AA}^2$ ) calculada cerca del umbral de reacción, en la superficie DMBEIV, utilizando métodos estadísticos y diversas variantes de trayectorias cuasi-clásicas. Ver texto para más detalles.

pronunciados que aparecían en las regiones *forward* y *backward* podrían ser consecuencia de la formación de un complejo intermedio. Aún así, la asimetría encontrada en las distribuciones angulares respecto de la dirección *sideways* llevó a determinar que los picos anteriormente mencionados no tenían un origen completamente estadístico. Nuestra comparación en la Fig. 4.12 muestra, sin embargo, que a pesar de las discrepancias existentes en los casos más asimétricos ( $v = 1$  y  $v = 2$ ), la descripción proporcionada por el SQM y la MPPST no es mala. En general, la descripción estadística de la zona *sideways* es bastante buena y, para  $v = 1$  y  $v = 2$ , el valor que proporciona el SQM para el máximo en  $\theta \approx 0$  está en bastante buen acuerdo con el resultado exacto. La discrepancia más significativa se encuentra cuando la reacción se inicia desde el estado  $\text{O}_2(v = 0, j = 1)$ : el resultado SQM es claramente mayor, con unos picos *forward* y *backward* de magnitud muy diferente a la predicha por los cálculos exactos y la MPPST. Es importante notar, tal y como se ha indicado en el eje de ordenadas de la Fig. 4.12, que el valor de la distribución angular es prácticamente despreciable debido a la proximidad del umbral de reacción.

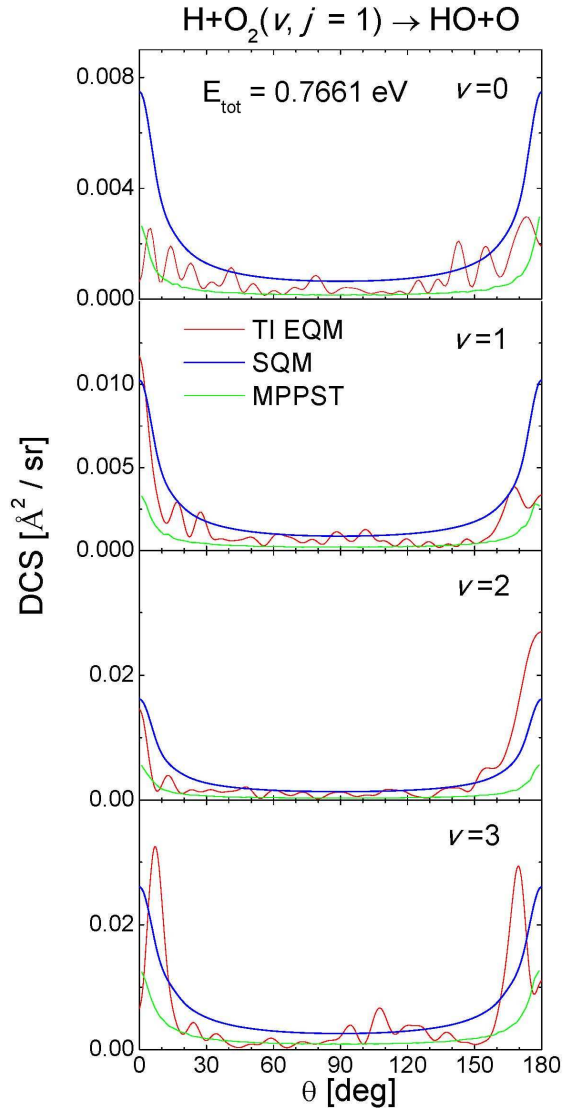


Figura 4.12: DCS calculadas en la superficie XXZLG para  $E_{\text{tot}}=0.7661 \text{ eV}$ . Los resultados exactos han sido tomados de la Ref. [110].

Una comparación similar para una energía ligeramente superior,  $E_{\text{tot}} = 0.7761 \text{ eV}$ , se muestra en la Fig. 4.13 para el proceso  $\text{H} + \text{O}_2(\nu = 3, j = 1)$ . A esta energía, la DCS es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la representada en la Fig. 4.12 para el mismo estado rovibracional del

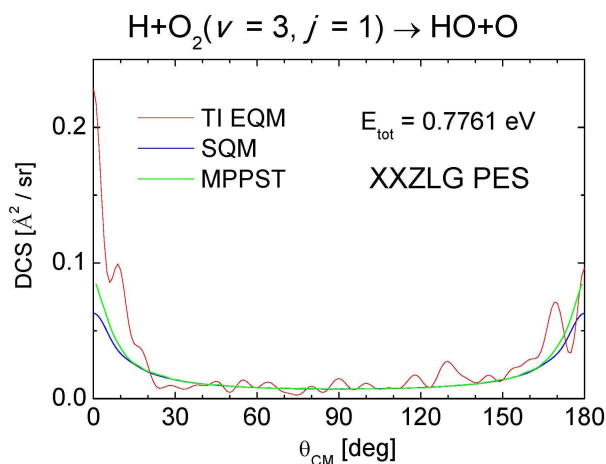


Figura 4.13: DCS calculadas en la superficie XXZLG para  $E_{\text{tot}}=0.7761 \text{ eV}$ . Los resultados exactos han sido tomados de la Ref. [110].

reactivo. Las diferencias entre los dos métodos estadísticos son ahora menores que en caso de  $E_{\text{tot}} = 0.7661 \text{ eV}$ . La relación 2.2:1 que se encuentra entre los picos *forward* y *backward* de las distribuciones angulares exactas no puede ser descrita por el SQM. Por el contrario, el SQM proporciona una buena descripción de la región *sideways* y la intensidad del pico *backward* presentadas en [110].

## 5. La reacción $O+OH$

### 5.1. Introducción

$O + OH$ , prototipo de reacción entre radicales pequeños, juega un papel importante en numerosos procesos atmosféricos, interestelares y de combustión. Así, es considerado como paso fundamental en la destrucción del ozono atmosférico [134, 135]. De igual forma, es reponsable de la mayor parte del oxígeno molecular existente en las nubes interestelares densas. Precisamente, la abundancia de  $O_2$  [136] en dichos medios ha suscitado un creciente interés, ya que, observaciones recientes han revelado que la presencia de dicho complejo es notablemente menor de lo predicho por los modelos de química interestelar más utilizados comunmente [137].

Mientras que la contante de reacción está bien caracterizada en el rango de 250–1000 K [138], a temperaturas bajas existen aún cuestiones por resolver. Por ejemplo, la constante de reacción medida por Carty [139] y colaboradores (entre 39 y 142 K) es mucho más baja que la que proporciona la extrapolación de las medidas anteriores, hechas entre 150 y 500 K [140, 141].

La reacción  $O + OH \rightarrow H + O_2$  es exotérmica, sin barrera y transcurre a través de un pozo de potencial relativamente profundo. Es por ello un proceso candidato a ser estudiado mediante técnicas estadísticas. A lo largo de los años se han realizado numerosos cálculos de ICS y de constantes de reacción mediante este tipo de métodos y muchos autores han discutido sobre la posibilidad de encontrar, o no, efectos estadísticos en esta colisión. Rai y Truhlar [142] realizaron el primer cálculo usando la teoría variacional del estado de transición (VTST) con la PES de Melius-Blint (MB). Sus resultados sobrestimaban significativamente la constante de reacción experimental en el intervalo 200–1000 K. Atribuyeron las discrepancias a bajas temperaturas a la excesiva atracción de la parte de largo alcance de la superficie MB mien-

tras que, a altas temperaturas, las adjudicaron al recruzamiento del estado de transición. Siguiendo estos resultados, Miller utilizó QCT en la misma PES y obtuvo buen acuerdo con el experimento [9]. Concluyó que la mayor parte de la discrepancia encontrada con VTST se debía a efectos no estadísticos, como el recruzamiento de la superficie que divide el estado de transición por parte de trayectorias que se disocian en O + OH después de haberse formado el complejo HO<sub>2</sub>. Más aún, Miller propuso un método híbrido en el cual la constante de reacción VTST se multiplica por la probabilidad QCT de recruzamiento y obtuvo muy buen acuerdo con los resultados experimentales. Esta fue la primera evidencia de un cuello de botella en el espacio de fases que inhibe el proceso de reacción.

Usando las PES DMBEII y DMBEIII [143], Quintales [130] y colaboradores llevaron a cabo cálculos QCT, observando una redisociación hacia reactivos (en adelante disociación RR) significativamente menor que la reportada por Miller. Troe realizó un cálculo estadístico de la constante de reacción térmica en buen acuerdo con medidas de laboratorio, usando el modelo estadístico de canales adiabáticos (SACM) junto con un factor de recruzamiento [144]. Encontró una probabilidad de RR mucho menor que la obtenida por Miller a temperaturas bajas, atribuyendo dicha diferencia al potencial MB, más estrecho en la región H + O<sub>2</sub> que el potencial modelo utilizado en SACM. Para temperaturas altas (por encima de 1000 K), la probabilidad de RR SACM es similar a la de Miller. Utilizando PES más realistas, se han encontrado, usando SACM y QCT [146, 147], los mismos efectos de RR. La conclusión extraída de este último trabajo es que no hay evidencia de comportamiento no estadístico.

En las investigaciones llevadas a cabo por Miller y Garrett [120] usando las PES DMBEIV y MB se concluyó que los efectos no estadísticos reducen la constante de reacción térmica aproximadamente en un factor dos, independientemente de la temperatura considerada (siempre dentro del intervalo entre 250 y 5500 K). Este hecho fue confirmado por Lin y colaboradores [97] utilizando un modelo estadístico basado en la propagación de paquetes de onda, en la misma PES. En dicho caso se encontró que la constante de reacción estadística era aproximadamente dos veces mayor que la obtenida en trabajos anteriores, cuánticos [148] y de QCT [149] entre 200 y 1000 K. Finalmente,

mediante cálculos EQM [109, 150] se ha obtenido una RR significativa en la PES XXZLG [105, 150].

Se sabe que el complejo  $\text{HO}_2$  tiene una vida media larga, de aproximadamente 1–10 ps [101, 116, 125, 151]. El estudio cuántico de la disociación unimolecular  $\text{HO}_2 \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$  en la PES DMBEIV muestra un acuerdo cualitativo con la predicciones de la teoría de matrices aleatorias para sistemas completamente irregulares, sugiriendo un reparto de la energía totalmente aleatorio [108]. Aún así, un análisis llevado a cabo en las PES XXZLG [108, 152] y RKHS-v [153], muestra cierta regularidad en el espacio de fases, en oposición a lo encontrado en la PES DMBEIV. Por lo tanto, el sistema  $\text{HO}_2$  parece ser un caso intermedio entre comportamiento regular y caótico.

Mientras que la mayoría de los trabajos previos sobre la reacción  $\text{O} + \text{OH}$  han intentado evaluar y corregir efectos no estadísticos en la constante de reacción, en el presente capítulo hemos elegido investigar en detalle la dinámica. Para ello, mostraremos comparaciones entre resultados EQM, SQM, PST y QCT, calculados en la superficie XXZLG [154].

Los cálculos SQM-CC han sido llevados a cabo mediante el procedimiento explicado en el capítulo anterior, dividiendo la base rotacional en distintos subconjuntos. Los valores del radio de captura que definen la región en la cual se supone que existe el complejo son también los empleados anteriormente [106].



## 5.2. Probabilidades de reacción

En la Fig. 5.1 se muestran las funciones de opacidad, calculadas para la reacción  $\text{O} + \text{OH}(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ , usando métodos EQM, QCT, PST y SQM. El intervalo de energías considerado es de 1–500 meV. Nótese que, por un lado, los valores máximos de la probabilidad de reacción son muy diferentes a energías bajas. A medida que aumentamos dicha energía, los máximos de la PST y del SQM tienden al mismo valor, mientras que el máximo encontrado mediante QCT es considerablemente menor. Esto revela una fuerte discrepancia entre las predicciones dinámicas y las estadísticas. A

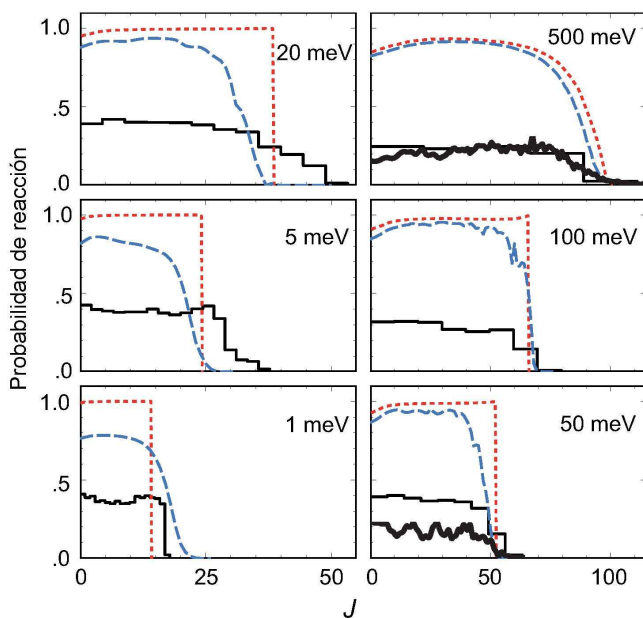


Figura 5.1: Funciones de opacidad calculadas mediante los métodos SQM (azul), QCT (negro), PST (rojo) y EQM (para 50 y 500 meV) para el proceso  $\text{O} + \text{OH}(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ . Los cálculos se han llevado a cabo para varias energías de colisión, indicadas en cada panel.

energías bajas, los cálculos PST muestran que el flujo estadístico de RR es prácticamente nulo comparado con el correspondiente flujo reactivo. Como consecuencia, la probabilidad de reacción es casi siempre uno, excepto para  $E_c = 500$  meV, en donde ya no es despreciable el efecto estadístico de RR. Los

cálculos SQM muestran el mismo comportamiento a energías altas mientras que, en el rango de energías bajas, el valor máximo de la probabilidad decrece a medida que disminuye la energía. La diferencia entre PST y SQM puede ser debida al potencial empleado ya que la PST utiliza un potencial isotrópico promedio y el SQM emplea la PES XXZLG, cuya parte de largo alcance no es isotrópica.

Las bajas probabilidades de reacción que se obtienen en los cálculos QCT son un reflejo del gran número de trayectorias que se redisocian volviendo hacia el canal de reactivos después de haber formado el complejo intermedio. La comparación con las funciones de opacidad estadísticas revela que la mayoría de redisociaciones tipo RR son no estadísticas.

Las funciones de opacidad exactas [113], calculadas para  $E_c = 500$  y  $50$  meV, se muestran en los paneles de la derecha, superior e inferior, respectivamente. Es notable la buena comparación entre QCT y EQM obtenida para  $E_c = 500$  meV. Por el contrario, el cálculo QCT proporciona una probabilidad RR menor que la EQM para  $E_c = 50$  meV.

El acuerdo entre los cuatro métodos en cuanto al valor máximo de  $J$  es bastante bueno, excepto en el intervalo 5–20 meV, donde el valor QCT es significativamente mayor que los estadísticos. La diferencia QCT-PST es debido a las diferentes PES utilizadas. La superficie XXZLG es más atractiva que la usada por la PST cuando la distancia entre reactantes está entre 3 y 8 Å. Por lo tanto, los cálculos QCT generan un valor más alto del parámetro de impacto reactivo. Las diferencias encontradas entre QCT y SQM nos han resultado sorprendentes debido a que ambos métodos emplean la misma PES. Pensamos que la discrepancia puede deberse a las dificultades que tiene la QCT a la hora de describir procesos a energías bajas. Para estas energías de colisión, las bajas probabilidades QCT pueden ser cuestionadas porque la energía vibracional de los reactantes que siguen trayectorias RR puede ser menor que el ZPE. Por lo tanto, dichas trayectorias incrementarían la probabilidad porque se tendría más energía disponible para el movimiento de retroceso. Si se calculan las probabilidades QCT con métodos que resuelvan el problema del ZPE, se observa un aumento considerable de dichas probabilidades (los resultados numéricos no se muestran aquí). Aunque esto está en buen acuerdo con los

resultados estadísticos mostrados en la Fig. 5.1, no sucede lo mismo cuando comparamos esta QCT corregida con los resultados EQM. De esta forma, la nueva probabilidad QCT sobrepasa a la exacta para  $E_c = 500$  meV, pero sucede lo contrario para  $E_c = 50$  meV. Por lo tanto, las correcciones para evitar el problema del ZPE en los cálculos QCT no mejoran las comparaciones con los resultados exactos.

Hay dos tipos de trayectorias RR, dependiendo de cuál sea el lado de la molécula OH que es golpeado por el átomo de oxígeno. La Fig. 5.2 muestra una trayectoria típica RR cuando en la colisión se ve envuelto el lado O de la molécula de OH. Cuando ocurre el encuentro entre el átomo de oxígeno y el OH, se produce un rebote que vuelve a mandar al sistema al canal de reactivos. También encontramos que dicho rebote acelera la rotación del OH. Por lo tanto, una pequeña cantidad de energía de colisión se transforma en energía rotacional. Esta pérdida de energía de colisión ralentiza el movimiento de retroceso y permite que el potencial de largo alcance vuelva a acercarse a los reactivos para que colisionen de nuevo. Como consecuencia de esto, la trayectoria consta de varios rebotes cuasielásticos separados por movimientos de vibración muy amplios. Tales trayectorias pueden acabar en un evento no reactivo, tal y como se muestra en la Fig. 5.2, o en uno reactivo si una cantidad suficiente de energía traslacional se transfiere a los otros modos del movimiento.

El origen de dichos rebotes cuasielásticos debe ser buscado en las características de la PES. La Fig. 5.3 muestra un corte bidimensional de la PES para el cual el ángulo internuclear OOH es  $\sim 105^\circ$ . Puede observarse que la aproximación del átomo de O prácticamente no cambia la distancia de equilibrio del OH. Esta característica se conserva en un gran intervalo angular ( $60$ - $140^\circ$ ), que corresponde aproximadamente al cono de aceptación [155] para el cual el potencial no presenta barrera. Por lo tanto, los caminos de aproximación favorecidos son aquellos en los que se conserva la distancia de equilibrio del OH. Otras características del sistema HO<sub>2</sub> que favorecen la aparición de rebotes cuasielásticos son: (i) el ángulo de *skewness* es pequeño (ver Fig. 5.3), por lo que la pared repulsiva en la zona de corto alcance tiende a devolver al sistema al canal de reactivos y (ii) las frecuencias de vibración del O-O y del

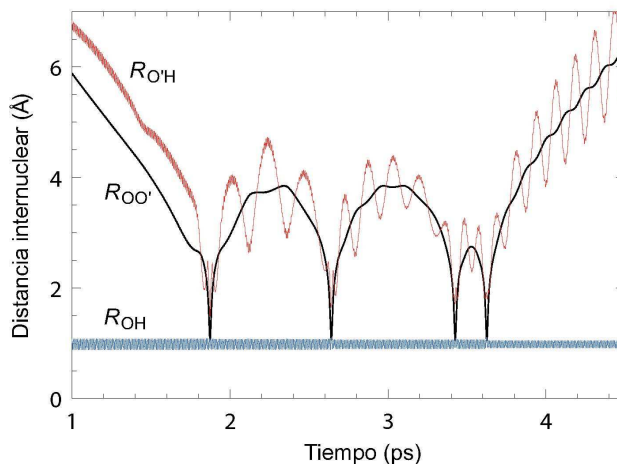


Figura 5.2: Ejemplo de trayectoria no reactiva con un complejo de vida larga para la colisión  $O' + OH$  a una energía de colisión de 10 meV.

O–H son muy diferentes, lo cual es causa de ralentización en la IVR. Por lo tanto, siempre que el estado inicial del OH sea  $v = 0$  y  $j = 0$ , el evento más probable será el rebote cuasielástico entre el O y el OH.

El segundo tipo de trayectorias RR tiene lugar cuando el átomo de oxígeno golpea en el lado del OH en el que está el hidrógeno. Estas trayectorias han sido observadas y estudiadas por Davidsson y Nyman en la PES DMBEIII [147] y pasan a través del pozo poco profundo correspondiente a la configuración lineal O–H–O [144, 150].

Ambos tipos de trayectorias RR son características de la existencia de un complejo de vida larga. La parte esencial de dicho proceso es la ausencia de IVR. La energía de colisión es apenas transferida a los otros modos, lo que produce el fenómeno poco usual de una colisión no reactiva asociada con un complejo de vida larga. Aunque esto corresponde a una dinámica no estadística, no quiere decir que la reacción sea completamente no estadística. Cuando se sobrepasa el cuello de botella, el sistema puede estar sujeto a IVR.

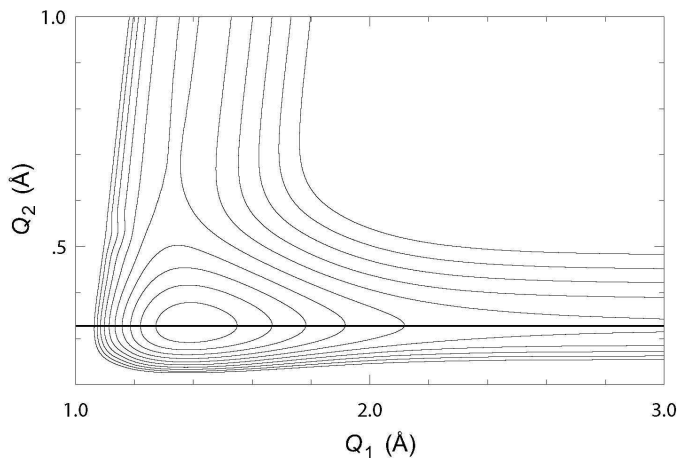


Figura 5.3: Diagrama de contornos para la PES XXZLG considerando un ángulo internuclear OOH de  $105^\circ$ . Los contornos están separados por 0.5 eV.  $Q_1$  y  $Q_2$  son las coordenadas *skew*. Para cualquier valor de  $Q_1$  se observa que el mínimo del potencial se obtiene para un valor de  $Q_2$  prácticamente constante.

### 5.3. Secciones eficaces rovibracionales

En la Fig. 5.4 mostramos las ICS para cada estado vibracional de los productos. Como las probabilidades de reacción estadísticas y dinámicas son bastante diferentes entre sí en intensidad, hemos escalado las ICS para poder compararlas mejor. El escalado de las ICSS estadísticas puede ser entendido como una manera empírica de incluir el fenómeno de las trayectorias RR en los cálculos estadísticos. El factor de escalado debe ser dependiente de la energía porque la probabilidad de reacción depende de ésta. Hemos utilizado un factor de escalado de 0.5 hasta la energía de colisión de 50 meV y uno de 0.3 para energías superiores a ésta. Con dicho escalado, la Fig. 5.4 muestra un buen acuerdo cualitativo entre todos los métodos e incluso acuerdo cuantitativo para las energías de colisión de 100 y 500 meV.

Hemos aplicado el mismo factor de escalado a todas las secciones eficaces mostradas en las Figs. 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8. Las ICS exactas se conocen para los estados  $v' = 2$  y 3 para las energías de colisión de 10, 20 y 30 meV. Estas secciones eficaces se comparan, en las Figs. 5.4 y 5.5, con las calculadas

mediante SQM, QCT y PST. Las diferencias observadas en las distribuciones rotacionales son más grandes para  $v' = 2$  y  $3$  que para  $v' = 0$ . Tomando los resultados exactos como referencia, observamos que las distribuciones PST y QCT son demasiado calientes, mientras que las SQM están más próximas al cálculo EQM. Para  $v' = 3$ , las distribuciones QCT se extienden a niveles rotacionales aún mayores que en la PST. Cuando la energía de colisión es de 10 meV, el estado rovibracional más alto permitido es  $v' = 3$  y  $j' = 24$ , mientras que la población QCT se extiende hasta  $j' = 32$  (dicho problema puede corregirse utilizando el procedimiento *gaussian binning*).

La Fig. 5.6 muestra las ICS rotacionales para cada estado vibracional de los productos. De nuevo se observa un buen acuerdo cuantitativo entre las ICS calculadas por todos los métodos. Una diferencia interesante entre las distribuciones PST y las SQM es que las primeras muestran, para  $E_c = 1$  meV, un máximo aplanado. Por el contrario, esto no sucede en la correspondiente distribución SQM. La forma de las distribuciones rotacionales estadísticas viene determinada por las ligaduras que tienen los momentos angulares de los productos debido a la conservación de la energía y del momento angular. De esta forma, la población rotacional no incrementa cuando  $j'$  es mayor que el momento angular total máximo,  $J_{max}$ . Como el  $J_{max}$  SQM es distinto al  $J_{max}$  PST, las correspondientes ligaduras sobre  $j'$  son diferentes.

Las DCS totales y las correspondientes a los estados finales  $v' = 2$  y  $3$  están representadas en las Figs. 5.7 y 5.8. Se observa un buen acuerdo entre todos los métodos, especialmente en la DCS total calculada a energías altas. Todas las DCS totales exhiben simetría *forward-backward*, típica, como se ha comentado numerosas veces, de una dinámica de formación de complejos intermedios de vida larga. También se observan picos estrechos en las regiones *forward* y *backward*. Para  $v' = 2$  y  $3$ , los picos presentan cierta asimetría, especialmente en el caso EQM.

Por otro lado ha sido comprobado que, para una reacción átomo-diátomo en la que éste último se encuentra en su estado rotacional fundamental, la conservación de la paridad de la función de onda hace que aparezcan los picos *forward* y *backward* [131]. Este es un efecto puramente cuántico que no puede ser reproducido por cálculos PST ni QCT. Aún así, recientemente ha sido

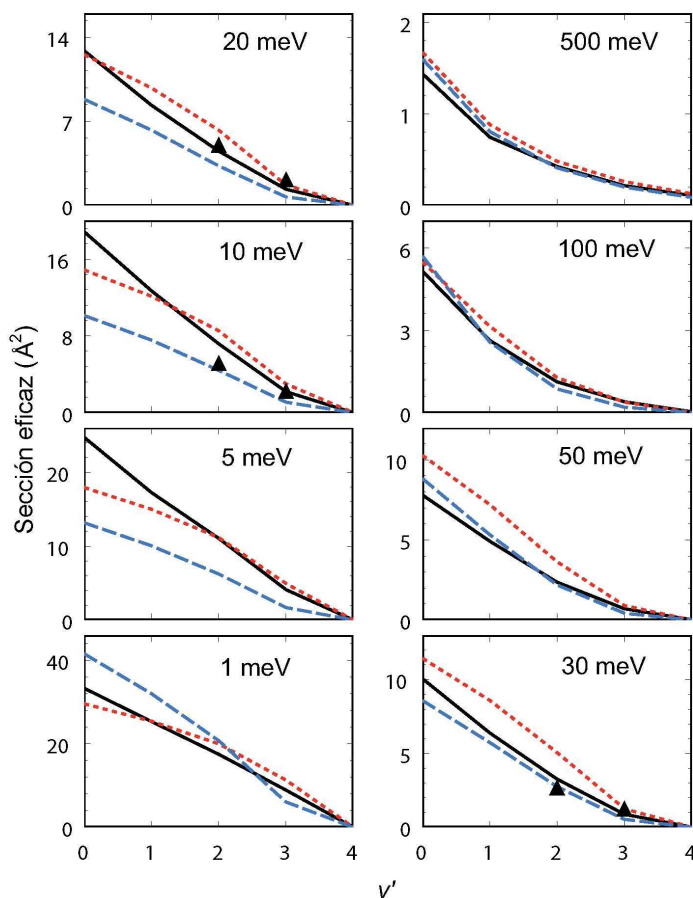


Figura 5.4: ICS vibracionales calculadas para diferentes energías de colisión mediante SQM (azul), PST (rojo), QCT (negro) y EQM (triángulos negros) para el proceso  $O + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow H + O_2(v')$ .

implementado en la PST una corrección que tiene en cuenta la conservación de la paridad. De igual forma, F. J. Aoiz y colaboradores han desarrollado un método estadístico basado en la QCT que incluye, de manera natural, dicha conservación [132]. Dicha PST corregida ha sido aplicada, entre otros, al sistema  $C + H_2$ , reportando excelentes resultados en comparación con métodos exactos [131]. Las DCS PST se muestran en la Fig. 5.7 con y sin corrección de paridad, pudiéndose apreciar claramente el efecto de ésta última. Sin la corrección, las DCS PST no presentan picos de polarización mientras que,

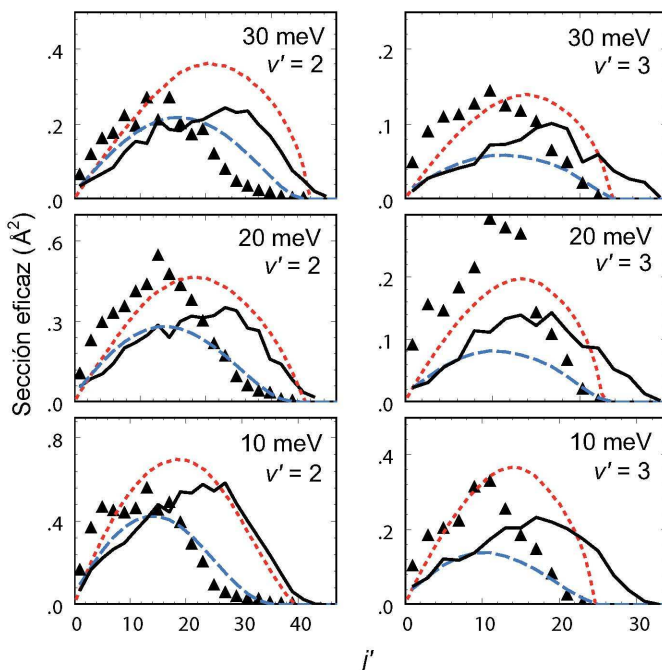


Figura 5.5: ICS rotacionales calculadas para diferentes energías de colisión mediante SQM (azul), PST (rojo), QCT (negro) para el proceso  $O + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow H + O_2(v' = 2, 3, j')$ .

introduciendo la corrección, los picos aparecen. Las DCS SQM también presentan dichos picos, resultado esperable de un método cuántico. Más aún, las DCS PST corregidas y las SQM exhiben formas muy similares.

Si asumimos que la reacción es estadística, tal y como sugieren la simetría observada en las DCS y la forma de las distribuciones rotacionales, las DCS QCT deberían ser similares a las PST sin corregir. Sorprendentemente, las DCS QCT exhiben marcados picos de polarización. Dicha aparente discrepancia puede ser entendida en base a: (i) una dinámica no estadística o (ii) el hecho de que la PST y QCT utilicen diferentes PES. La hipótesis (i) parece no ser válida puesto que se contradice con la simetría encontrada en las DCS. En cuanto a la verificación (o no) de la segunda hipótesis, lo primero que debemos es notar que el  $J_{max}$  QCT es considerablemente mayor que el PST para energías de entre 1 hasta 20 meV. Debido a que la polarización de las DCS



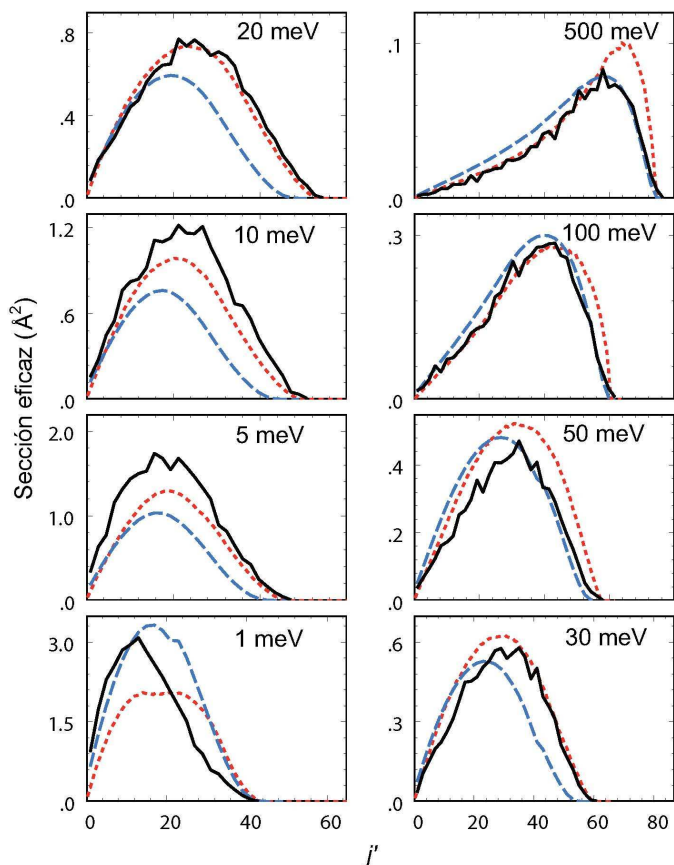


Figura 5.6: ICS rotacionales calculadas para diferentes energías de colisión mediante SQM (azul), PST (rojo), QCT (negro) para el proceso  $O + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow H + O_2(v' = 0, j')$ .

está ligada, entre otras cosas, a dicho parámetro [93], no parece descabellado buscar las discrepancias observadas entre las DCS PST sin corregir y las QCT en las diferencias existentes en el  $J_{max}$  obtenido por ambos métodos. Para comprobar esta opción, se aumentó artificialmente hasta 18 el valor del  $J_{max}$  para la PST para  $E_{col} = 1\text{meV}$  (esto puede hacerse modificando directamente el coeficiente  $C_6$ ) y se comparó con la DCS QCT, cuyo  $J_{max}$  es, para la misma energía, también de 18. Dicha comparación se muestra en la Fig. 5.9. Nótese que el incremento de  $J_{max}$  tiene muy poco efecto en la polarización de las

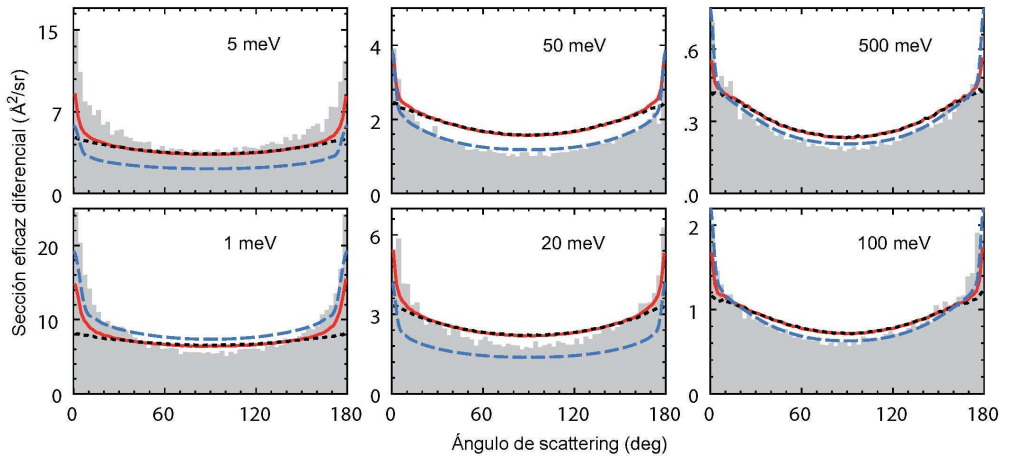


Figura 5.7: DCS totales calculadas con QCT (histograma), SQM (azul), PST con corrección de paridad (rojo) y sin él (negro) para el proceso  $O + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow H + O_2$ . Ver texto para más detalles.

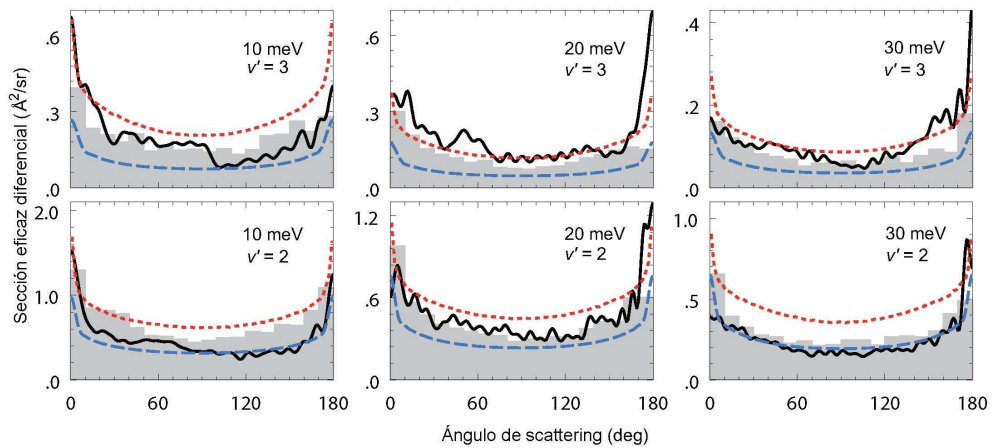


Figura 5.8: DCS totales calculadas con QCT (histograma), SQM (azul), PST con corrección de paridad (rojo) y EQM (negro) para el proceso  $O + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow H + O_2(v' = 2, 3)$ .

DCS. Esto indica que los picos de polarización no son consecuencia del  $J_{max}$  superior correspondiente a los cálculos QCT. Por lo tanto podría pensarse que

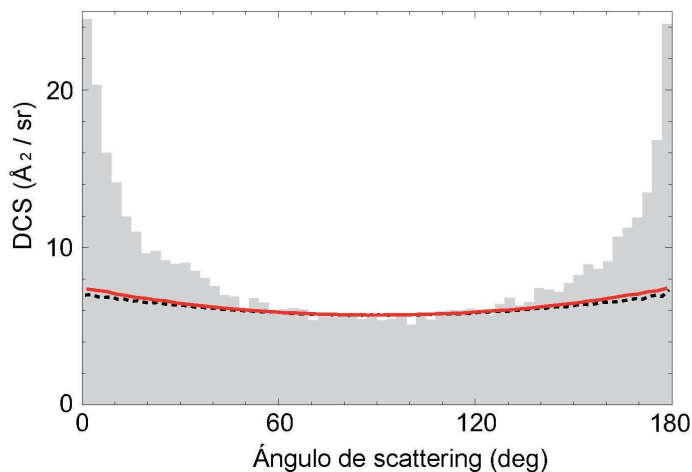


Figura 5.9: DCS totales calculadas mediante QCT (histograma), PST sin corrección de paridad (negro) y dicha PST con  $C_6$  aumentado artificialmente (rojo) para el proceso  $O + OH(v = 0, j = 0) \rightarrow H + O_2$  y  $E_{col} = 1\text{meV}$ .

son debidos a algún efecto no estadístico, aunque dicha afirmación contrasta con la simetría encontrada en las DCS. Este resultado no sería del todo excepcional debido a que algo similar ha sido observado en la reacción  $Si + O_2$  [156]. En dicho proceso, debido a la transición a medida que aumenta  $j$  y/o  $E_c$ , se pasa de tener DCS no simétricas a DCS simétricas.

## 6. La reacción $O(^1D)+HCl$

### 6.1. Introducción

El oxígeno atómico en el estado singlete,  $O(^1D)$ , es altamente reactivo frente a la mayor parte de las moléculas estables. Esta alta reactividad es debida a la configuración electrónica de capa abierta y a la elevada energía electrónica de dicho estado, lo que permite, unido al carácter químico divalente del  $O$ , insertarse en un enlace químico sin barrera de reacción. La inserción se manifiesta como un pozo de potencial profundo en la PES del estado fundamental. En la Fig. 6.1 se muestra un esquema de la energética de las reacciones  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH(ClO) + Cl(H)$  ( $\Delta H_0^0 = -6.0$  kcal/mol (-0.26 eV) para  $ClO+H$  y  $\Delta H_0^0 = -44.4$  kcal/mol (-1.92 eV) para  $OH+Cl$ ). Ambos procesos han

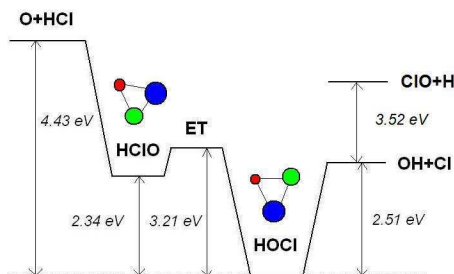


Figura 6.1: MEP para el proceso  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ .

sido ampliamente estudiados en el pasado. El gran número de experimentos en condiciones térmicas ha permitido la medida de las distribuciones rotacionales de los fragmentos de  $OH$  [157, 158, 159, 160]. Las distribuciones vibracionales medidas resultan invertidas, con máximos en  $v' = 3$  y  $4$  [159, 160]. También se

ha estudiado experimentalmente la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH(v' = 4, N' = 6) + Cl$  ( $N$  está relacionado con el número cuántico rotacional diatómico,  $j$ ) a una energía de colisión media de 0.55 eV [161]. Se encontró una distribución angular con picos intensos principalmente en la zona *backward* y, en menor medida, en la *forward*. También se observó la práctica ausencia de *scattering* en la región *sideways*. P. Casavecchia y colaboradores [10] midieron, utilizando CMB, la distribución angular de ClO y el espectro de tiempo de vuelo para la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$  a una energía de colisión de 0.529 eV. Las DCS observadas resultaron simétricas respecto a la zona *sideways*, siendo este hecho interpretado como consecuencia de dos mecanismos de reacción diferentes: uno directo, dando lugar al pico *backward* y otro de inserción, que proporcionaría la simetría *forward-backward*.

Sólo recientemente se han podido realizar experimentos en los que se ha medido la distribución angular de los productos en la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ . T. Suzuki y colaboradores [11, 162] han obtenido secciones eficaces diferenciales triples en el sistema CM determinando la distribución angular y de velocidades del átomo de Cl producido. La asimetría *forward* y *backward* que presentan las distribuciones angulares depende de la energía de colisión considerada (desde  $E_c = 0.1821$  eV hasta  $E_c = 0.2775$  eV). Las DCS son más simétricas a energías bajas, presentando más intensidad en el pico *forward* cuando aumentamos la energía [162]. Una de las observaciones experimentales más relevante fue la ausencia de diátomos de OH en estados vibracionales y rotacionales fríos. En particular, no se detectó traza alguna de los estados  $v' = 0, 1$  y  $j' = 0 - 15$  asociados con las velocidades más altas para el átomo de Cl.

Recientemente han sido calculadas varias PES para el estado fundamental singlete  $^1A'$ . M. -L. Hernández y colaboradores [163] produjeron una PES global basada en cálculos de estructura electrónica de diferente nivel. Esta PES fue refinada tiempo más tarde [164] y denotada por H2, resultando apropiada para describir, mediante cálculos QCT, los experimentos llevados a cabo por el grupo de Perugia [10]. Aparte de esta superficie, J. M. Bowman y colaboradores han producido una PES (PSB1) [165], posteriormente mejorada (PBS2) [166]. Finalmente, S. Nambu y colaboradores han calculado también las PES

correspondientes a los dos estados excitados más bajos,  $1^1A'$  y  $2^1A'$  [167].

Una característica común a todas estas superficies es que el estado fundamental  $1^1A'$  tiene dos pozos de potencial profundos: uno de  $\sim 4.4$  eV y otro de  $\sim 1.94 - 2.05$  eV (medido desde la asíntota de  $O(^1D) + HCl$ ). En la Fig. 6.2 se ha representado dicha región de la superficie H2. Nótese la presencia de los dos pozos de potencial.

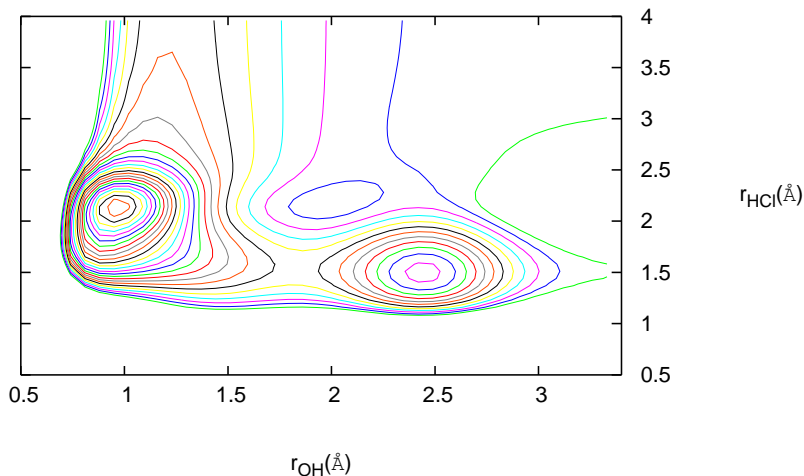


Figura 6.2: Representación de la zona de doble pozo en la PES H2 en coordenadas internas.

La existencia de este doble pozo profundo, así como la alta exoenergicidad del sistema (1.92 eV) y la cinemática pesado-ligero-pesado (H-L-H, *heavy-light-heavy*), hacen enormemente difícil llevar a cabo cálculos mecanocuánticos exactos en este sistema. En particular, el gran número de ondas parciales y el tamaño de la base necesarios para estudiar la reacción ha hecho que se haya estudiado principalmente mediante metodología QCT [162, 163, 164, 168, 169, 170, 171, 172, 173]. Los cálculos EQM se han restringido, bien a  $J = 0$  o, utilizando diferentes aproximaciones, a  $J > 0$  [174, 175, 176, 177, 178, 179, 180].

Uno de los aspectos investigados ha sido la posible participación de PES excitadas en la dinámica de la reacción. Investigaciones recientes sobre las DCS, tanto teóricas como experimentales, concluyen que la reacción de formación de OH transcurre principalmente a través del estado electrónico fundamental

para energías de colisión menores que 0.2819 eV [162].

En este capítulo estudiaremos primeramente la dinámica de la reacción de formación de OH a una  $E_c = 0.26$  eV en las superficies PBS2 y H2 [181]. Aunque estas dos superficies tienen características similares, dan lugar a algunas diferencias interesantes en la dinámica. Así, en la PES PBS2, las distribuciones vibracionales del OH están invertidas picando en  $v' = 3$  [171] (en acuerdo con el experimento publicado en [157, 158]). Dicho pico se encuentra, para la PES H2, en  $v' = 2$  [164]. Sin embargo, para el canal  $ClO + H$  se obtienen distribuciones de energía traslacional equivalentes en ambas PES [164, 171].

A pesar de que las distribuciones vibracionales para el canal  $OH + Cl$  están invertidas, en varios estudios se afirma que la inserción del átomo de oxígeno en el enlace H-Cl, formando un complejo intermedio de vida corta, es el principal mecanismo de reacción [157, 158, 160, 168]. En realidad, la dinámica de la reacción viene fuertemente condicionada por la existencia del doble pozo, que provoca la aparición de más de un mecanismo de reacción posible. En diversos estudios llevados a cabo mediante métodos QCT se encontró que las trayectorias que exploraban el pozo más profundo, correspondiente al isómero HOCl, estaban asociadas a la inserción mencionada anteriormente. Por el contrario, las trayectorias que visitaban el pozo HClO, menos profundo, daban lugar a la unión entre el átomo de oxígeno y el diátomo HCl [173]. De esta forma, los autores de la Ref. [173] concluyeron que, aunque la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$  tiene lugar al menos a través del pozo de potencial más profundo, para tiempos de colisión suficientemente cortos, el mecanismo subyacente no puede ser simplemente descrito como un proceso de inserción mediado por la formación de un complejo triatómico de vida media suficientemente larga.

La mera existencia del doble pozo y su posible relación con una descripción de la dinámica de la reacción mediante tratamientos estadísticos ha suscitado un gran interés a lo largo de estos últimos años. Uno de los primeros ejemplos lo podemos encontrar en la Ref. [157], en la que se aplica la PST para comparar las distribuciones rotacionales medidas en el canal  $OH + Cl$ . Las desviaciones encontradas respecto al comportamiento estadístico se atribuyeron a la fragmentación del complejo HClO antes de que se produjese la equipartición de la

energía. A una conclusión similar se llegó en la Ref. [160], en la que se compararon resultados experimentales con métodos PST. Aunque la distribución vibracional de los fragmentos de OH es típica de un mecanismo de reacción no estadístico, no sucede lo mismo con las correspondientes distribuciones rotacionales. Dichas distribuciones se simularon mediante algoritmos estadísticos tipo Monte Carlo, encontrándose que reproducían con bastante exactitud los resultados experimentales mostrados en [157]. De manera cualitativa, H. Kohguchi y colaboradores emplearon un modelo de complejo osculante para explicar la preferencia *forward* encontrada para las DCS medidas cuando aumentaba la energía [162]. Es importante mencionar que los cálculos QCT más recientes llevados a cabo en la PES de S. Nambu y colaboradores [167] no describen muchas de las características encontradas en las DCS en el estudio presentado en el grupo de T. Suzuki [11, 162].

En este capítulo se estudiará la dinámica de la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$  a una energía de colisión de 0.26 eV, la cual corresponde a los experimentos publicados en [11]. Mostraremos cálculos SQM-CC y los compararemos con métodos QCT, SQCT y, como ya se ha mencionado, con resultados experimentales recientes. El propósito de este estudio es doble: por un lado se pretende averiguar hasta que punto nos encontramos frente a una reacción estadística y, por otro lado, contrastar los resultados experimentales con las predicciones teóricas encontradas en las superficies H2 y PBS2. El capítulo se completará con un estudio de la dinámica en función de la energía de colisión.

## 6.2. Detalles numéricos

Al igual que en el capítulo anterior, hemos encontrado que, debido al gran número de estados rovibracionales del OH ( $v', j'$ ) y del ClO ( $v'', j''$ ), el cálculo de las probabilidades de captura en dichos canales resulta computacionalmente muy costoso. Por ello hemos seguido un procedimiento similar al mostrado para el caso de la reacción  $H + O_2$ , consistente en calcular dichas probabilidades de captura utilizando un número de estados rotacionales limitado. Hemos realizado cálculos SQM-CC para ambos canales, mostrando las diferencias existentes entre las probabilidades de captura calculadas utilizando todos los estados rotacionales necesarios y las obtenidas utilizando un subconjunto reducido de



éstos.

En particular, en la Tabla 6.1 se muestran, para  $E_c = 0.26$  eV, comparaciones entre las probabilidades de captura calculadas para diferentes estados rovibracionales ( $v', j', \Omega' = 0$ ) del OH variando el momento angular total,  $J$ . En la Tabla 6.2 mostramos una comparación similar para el otro canal de productos, ClO + H.

Tabla 6.1: Comparación, para  $E_c = 0.26$  eV, entre las probabilidades de captura para diferentes estados ( $v', j', \Omega' = 0$ ) del OH calculados para varios  $J$  con el método SQM-CC. Se han empleado los suconjuntos  $[0, 10]$  and  $[0, 16]$ . Véase el texto para más detalles.

$J$	$v' = 0, j' = 3$		$v' = 1, j' = 10$		$v' = 2, j' = 0$		$v' = 3, j' = 10$	
	$[0, 10]$	$[0, 16]$	$[0, 10]$	$[0, 16]$	$[0, 10]$	$[0, 16]$	$[0, 10]$	$[0, 16]$
0	0.97405	0.99679	0.95612	0.99272	0.97414	0.98775	0.96766	0.96924
5	0.99449	0.99923	0.95613	0.99278	0.97449	0.98794	0.96820	0.96932
10	0.99357	0.99910	0.95936	0.99276	0.97584	0.98796	0.96955	0.97003
15	0.99362	0.99910	0.95962	0.99290	0.97672	0.98796	0.97029	0.97049
20	0.99344	0.99908	0.95921	0.99299	0.97736	0.98607	0.97066	0.96977
25	0.99364	0.99909	0.95746	0.99208	0.97558	0.98430	0.97007	0.96829

Tabla 6.2: Como en la Tabla 6.1, pero en este caso la comparación es entre las probabilidades de captura, para  $J = 10$ , para el canal ClO( $v'' = 0, j''$ ) + H. Los cálculos SQM se han hecho utilizando los subconjuntos  $[0, 60]$  y  $[0, 30]$ .

	$[0, 60]$	$[0, 30]$
$(j'' = 10, \Omega'' = 0)$	0.75670	0.74898
$(j'' = 15, \Omega'' = 0)$	0.63444	0.62360
$(j'' = 20, \Omega'' = 0)$	0.59845	0.58865
$(j'' = 29, \Omega'' = 0)$	0.50260	0.48954
$(j'' = 30, \Omega'' = 0)$	0.48562	0.27304

Es importante notar que, en general, el acuerdo entre las probabilidades de captura calculadas utilizando todos los estados rotacionales dados y las correspondientes al caso en que se use únicamente un subconjunto reducido

de estos, es significativo. La diferencia más importante que encontramos entre dichas probabilidades se encuentra en los extremos de los subconjuntos de los estados considerados.

En la Tabla 6.3 se muestran los radios de captura utilizados en el cálculo SQM para los tres canales químicos diferentes, junto con los estados rotacionales empleados para formar la base correspondiente.

Tabla 6.3: Parámetros del cálculo SQM para los tres posibles canales: O+HCl, Cl+OH and H+ClO. En la segunda y tercera columna mostramos los valores del radio de captura,  $R_c$  y del radio máximo considerado en la propagación,  $R_{max}$  (medidos en Å). En la cuarta columna se muestra la secuencia de diferentes estados rovibracionales utilizados en el cálculo.

	$R_{cap}$	$R_{max}$	$j_{max}$	$[0, j_1], [j_1 + 1, j_2], \dots, [j_i, j_{max}]$
O+HCl	2.5	5.8	20	[0, 20]
Cl+OH	2.3	3.4	32	[0, 10], [11, 21], [22, 32]
H+ClO	2.4	9.7	86	[0, 30], [31, 61], [62, 86]

## 6.3. Estudio del canal OH + Cl a $E_c = 0.26$ eV

### 6.3.1. Secciones eficaces rovibracionales

Las ICS resueltas vibracionalmente para la reacción  $O(^1D) + HCl(v = 0, j = 0) \rightarrow OH(v') + Cl$ , calculadas a  $E_c = 0.26$  eV, se muestran en la Fig. 6.3 para los canales de formación de OH y de ClO. Una de las características más interesantes encontradas para el caso del canal OH + Cl es la distinta forma que muestran las distribuciones QCT dependiendo de la superficie utilizada. Aunque la inversión vibracional está siempre presente, el máximo depende de la PES considerada. Así, el pico varía de  $v' = 2$  a  $v' = 3$  según se considere la superficie H2 o PBS2, respectivamente. Para el canal ClO + H se observa una distribución vibracional monótonamente decreciente para ambas PES, aunque la diferencia entre las correspondientes intensidades es notable.

Las predicciones estadísticas, también mostradas en la Fig. 6.3, no se desvían mucho de las QCT en la PES H2. Como era de esperar, las distribuciones vibracionales para el canal OH + Cl no pueden ser reproducidas ni por el

SQM ni por el SQCT. El acuerdo entre los métodos estadísticos y la QCT es todavía peor en el caso de la superficie PBS2. Nótese que los cálculos SQCT proporcionan resultados muy similares independientemente de la superficie considerada.

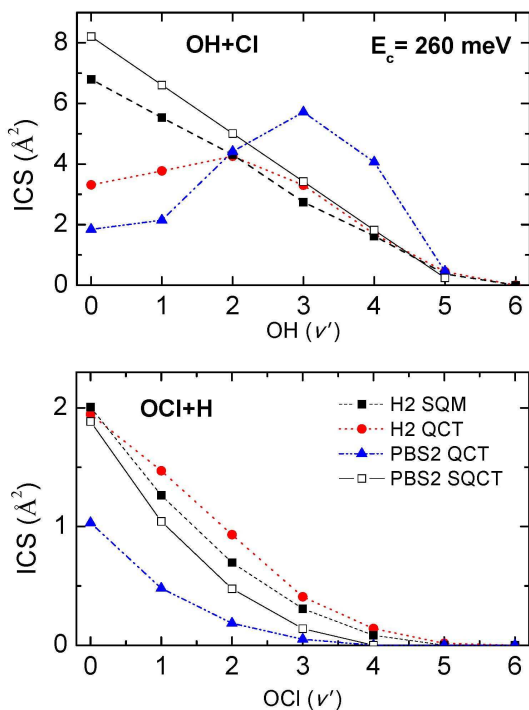


Figura 6.3: Distribuciones vibracionales calculadas para el canal  $OH + Cl$  (panel superior) y  $ClO + H$  (panel inferior) mediante métodos SQM, QCT y SQCT, en las superficies H2 y PBS2.

El acuerdo entre las distribuciones vibracionales SQM y QCT en la superficie H2 es bastante mejor en el caso del canal  $ClO + H$  debido a que no existe inversión vibracional aunque, como ya se comentó, las intensidades difieren en ambas PES. Es interesante notar que las predicciones SQCT en la superficie PBS2 se aproximan más a los resultados SQCT en la otra superficie que a los resultados QCT en la PBS2.

En la Tabla 6.4 se muestra una comparación entre métodos estadísticos y

dinámicos para la ICS, obtenida sumando sobre todos los estados vibracionales de los productos. A pesar de la diferencias observadas en las distribuciones rotacionales del OH, los valores de la ICS total no son demasiado sensibles a la superficie empleada en el cálculo QCT. El SQM predice una ICS más alta que la QCT. Esto parece ser consecuencia del exceso encontrado por el SQM en la población para OH ( $v' = 0, 1$ ) en comparación con la QCT. Las ICS calculadas por el SQM y la QCT para el canal  $\text{ClO} + \text{H}$  en la PES H2 son bastante próximas, como muestra la Tabla (6.4). La desviación del valor QCT obtenido en la superficie PBS2 es notable y difiere en un factor 3 respecto del calculado en la PES H2. Esta característica confirma que la principal diferencia entre ambas PES reside en la topología de los dos pozos, que no son explorados por ninguno de los métodos estadísticos.

Los resultados QCT en la PES PBS2 (Tabla 6.4) muestran un buen acuerdo con estudios previos clásicos y cuánticos exactos en la misma PES [171, 175]. Es interesante notar que el tratamiento estadístico proporciona una ICS total, para el canal  $\text{ClO} + \text{H}$ , bastante próxima a los resultados QCT. Por otro lado, en el caso del canal  $\text{OH} + \text{Cl}$ , las predicciones estadísticas se desvían algo en la PES H2 y fallan totalmente en la PBS2.

Tabla 6.4: ICS en  $\text{\AA}^2$  calculadas a  $E_c = 0.26 \text{ eV}$  con los métodos QCT, SQM y SQCT en las PES H2 y PSB2 PES para ambos canales.

	H2 QCT	H2 SQM	H2 SQCT	PSB2 QCT	PSB2 SQCT
Cl+OH	16.8	21.4	20.94	18.6	25.3
H+ClO	4.9	4.3	4.2	1.7	3.5

En la Fig. 6.4 se muestran las distribuciones rotacionales para cada estado vibracional del OH. Se observa que dichas distribuciones son rotacionalmente calientes, exhibiendo las intensidades más altas para los estados rotacionalmente excitados. Es digno de mención, sin embargo, que, en la superficie PBS2, las distribuciones presentan un carácter bimodal. Estos rasgos son consistentes con lo máximos observados en las distribuciones vibracionales representadas en la Fig. 6.3. La principal diferencia entre las distribuciones rotacionales calculadas mediante la QCT en ambas superficies es la ausencia de población en

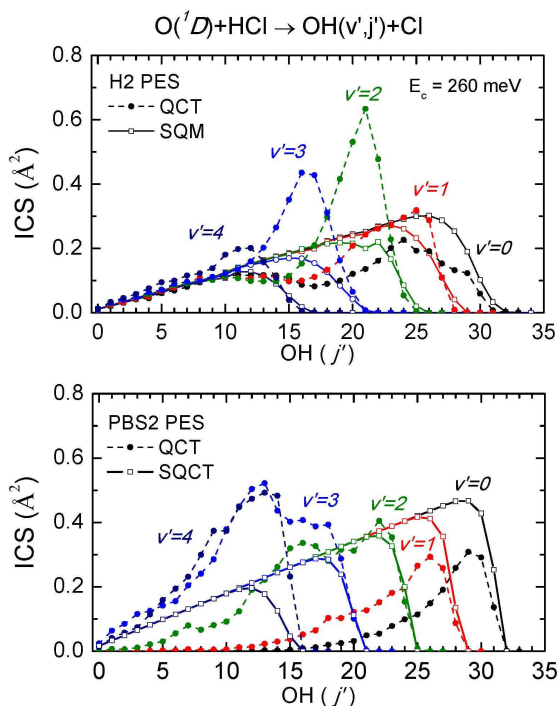


Figura 6.4: Distribuciones rotacionales calculadas para el canal  $OH + Cl$  mediante métodos SQM, QCT y SQCT, en las superficies H2 y PBS2 (panel superior e inferior, respectivamente).

los estados rotacionalmente bajos de  $v' = 0$  y  $v' = 1$  en la PES PBS2. Los estados  $j'$  bajos aparecen sólo en los casos  $v' = 3$  y  $v' = 4$ . Además, dichos estados dan lugar a ICS más altas que en la PES H2. Esto implica que el OH sólo aparecerá en estados con considerable excitación interna.

Las distribuciones rotacionales predichas por el SQM y el SQCT son las esperadas para un tratamiento estadístico; las poblaciones crecen gradualmente con  $j'$  hasta un máximo para, a continuación, decaer debido a la conservación de la energía y del momento angular. Los resultados SQM describen correctamente las distribuciones correspondientes a los estados  $OH(v' = 4)$  y  $OH(v' = 5)$  (este último no se muestra en la Fig. 6.4).

La aplicación del modelo SQCT en la superficie PBS2 proporciona distri-

buciones rotacionales que, además de ser más altas, están en bastante buen acuerdo con los resultados obtenidos en la PES H2.

Por completitud, en la Fig. 6.5 mostramos las distribuciones rotacionales correspondientes al canal  $ClO + H$ . Las predicciones estadísticas y dinámicas están en bastante buen acuerdo. Es notable la concordancia existente entre los cálculos SQM y los QCT en la superficie H2. Por el contrario, en la PES PBS2, los resultados QCT se desvían considerablemente del comportamiento estadístico.

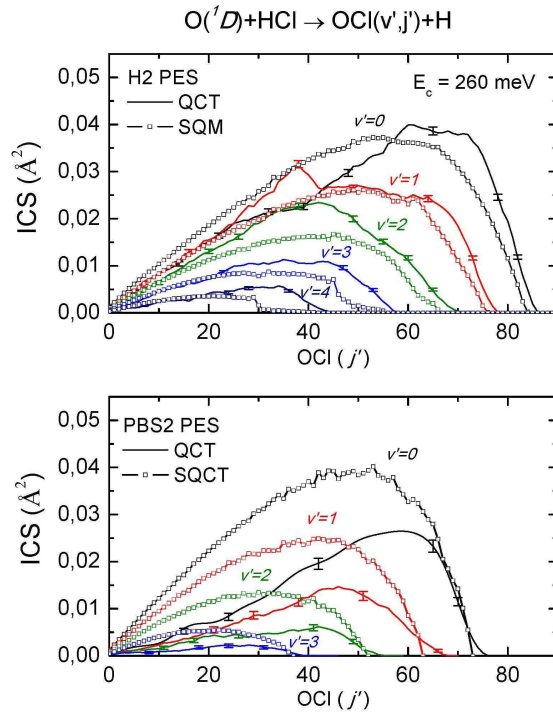


Figura 6.5: Distribuciones rotacionales calculadas para el canal  $ClO + H$  mediante métodos SQM, QCT y SQCT, en las superficies H2 y PBS2 (panel superior e inferior, respectivamente).

### 6.3.2. Secciones eficaces diferenciales

Uno de los observables investigados en [11] es la DCS para la reacción  $O(^1D) + HCl(v = 0, j = 0) \rightarrow OH + Cl$ . En la Fig. 6.6 mostramos la comparación de la DCS experimental con los resultados SQM y QCT en las superficies consideradas en este capítulo. La distribución experimental ha sido normalizada de tal forma que su valor coincide con el de la DCS teórica para  $\theta = 90^\circ$ .

Las distribuciones QCT exhiben un pico pronunciado en la región *forward*, lo cual está claramente en oposición a la simetría *forward-backward* implícita en el modelo estadístico. Más aún, el valor SQM predicho en la PES H2, para  $\theta = 0^\circ$  (véase el recuadro ampliado de la Fig. 6.6), es menor que el correspondiente al cálculo QCT en la misma superficie, pero resulta ser más cercano al calculado en la PES PBS2. La comparación con el experimento muestra que el resultado QCT en la PES PBS2 está en mejor acuerdo general, con la única excepción en la zona *forward*. En la distribución experimental, la razón entre las DCS de las zonas *forward* y *backward* es aproximadamente 1.6, significativamente menor que las obtenidas mediante QCT.

La ligera asimetría observada en la DCS experimental fue interpretada por los autores de la Ref. [11] como indicativa de la existencia de un complejo osculante de vida media más corta que la correspondiente a un complejo intermedio. Aún así, la comparación con el SQM muestra un acuerdo suficientemente bueno como para conceder alguna importancia al mecanismo de formación de dicho complejo. La única desviación notable se encuentra en el pico *backward*, donde la sección eficaz estadística es considerablemente mayor.

Por otra parte, la investigación de la DCS llevada a cabo en [11] incluye un análisis detallado de la misma en función de los distintos intervalos de velocidad del átomo de Cl expulsado,  $w_{Cl}$ . Para simular dichos resultados, hemos asociado a cada velocidad del Cl un estado del diátomo de OH. De esta forma, mediante conservación de la energía se tiene

$$E_{\text{tot}} = E_c + \Delta D_0 + E_{v,j} = E'_{\text{trans}} + E_{v',j'}, \quad (6.1)$$

donde  $\Delta D_0 = -\Delta H_0^0$  es la diferencia entre las energías de disociación de los productos y reactivos medidas desde sus respectivas energías de punto

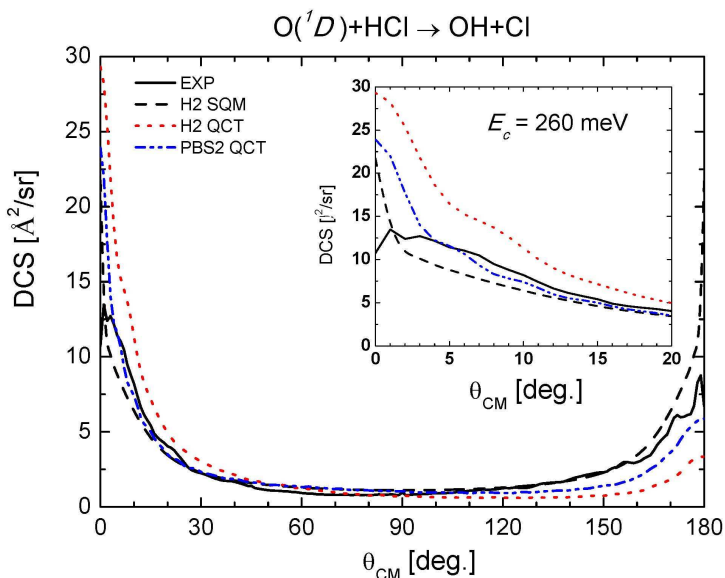


Figura 6.6: Comparación entre las DCS experimentales, estadísticas (SQM) y clásicas (QCT), calculadas en las superficies H2 y PBS2 a  $E_c = 0.26 \text{ eV}$  para la reacción  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$ . Ver texto para más detalles.

cero,  $E'_{trans}$  es la energía cinética asociada al átomo de Cl,  $E_{v,j}$  y  $E'_{v',j'}$  son las energías internas del HCl y del OH, respectivamente, calculadas desde sus valores del punto cero. Una vez hecha la asociación  $w_{\text{Cl}} \leftrightarrow \text{OH}(v', j')$ , hemos construido la DCS en cierto intervalo de velocidades sumando las DCS correspondientes a los estados  $(v', j')$  del OH.

En la Fig. 6.7 mostramos la comparación entre experimento y cálculos SQM y QCT en los tres intervalos de velocidad: bajo (0-580 m/s), medio (580-1170 m/s) y alto (1170-1750 m/s). Podemos observar una variación gradual en las DCS, pasando de una distribución marcadamente *forward* (paneles de la izquierda) hasta una prácticamente simétrica (paneles de la derecha) a medida que  $w_{\text{Cl}}$  aumenta. Nótese que el límite superior de velocidades considerado en [11] excluye necesariamente algunos estados rovibracionales del OH, específicamente  $(v' = 1, j' = 0 - 14)$ , que corresponden a  $w_{\text{Cl}} > 1750 \text{ m/s}$ . Las DCS teóricas han sido normalizadas a los correspondientes resultados experimentales utilizando la misma ICS total (integrando a todos los ángulos de



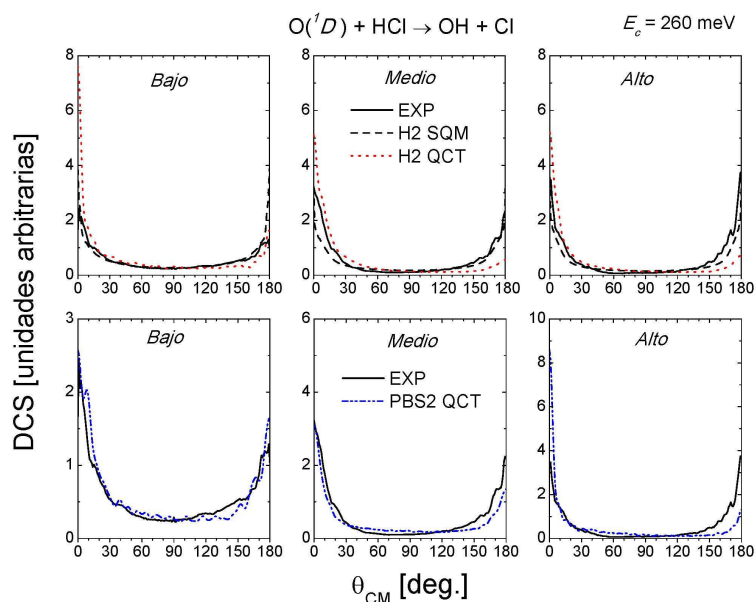


Figura 6.7: DCS calculadas para diferentes velocidades de salida del átomo de Cl, tal y como se definen en [11]. Los paneles superior e inferior muestran la comparación experimento-SQM-QCT y QCT-experimento en la superficies H2 y PBS2, respectivamente.

*scattering* y multiplicando por  $\sin\theta$ ). El panel superior muestra la comparación SQM-QCT-experimento en la PES H2. En el panel inferior se muestra la correspondiente comparación utilizando la PES PBS2. En la PES H2, los cálculos clásicos sobrestiman las DCS experimentales, mientras que el SQM proporciona una correcta descripción del experimento, tanto mejor cuanto más alta es la velocidad del Cl. Por el contrario, en los intervalos de velocidad bajo y medio, los cálculos clásicos en la superficie PBS2 están es muy buen acuerdo con el experimento.

### 6.3.3. Distribuciones de velocidad

La detección experimental de las velocidades de retroceso del átomo de Cl,  $w_{Cl}$ , permitió a T. Suzuki y colaboradores [11] obtener densidades de probabilidad en función de dicha magnitud. En esta tesis hemos calculado, mediante el SQM, dichas distribuciones de probabilidad y las hemos comparado tanto

con las obtenidas experimentalmente como con las estimaciones QCT.

Hemos determinado las distribuciones de velocidad (normalizadas) del  $w_{\text{Cl}}$  a partir de las secciones eficaces resueltas en el estado final,  $\sigma(v', j')$ , mediante la ecuación

$$P(w_{\text{Cl}}) = \sum_{v', j'} \frac{\sigma(v', j')}{\sigma_R} N \exp \left[ -\frac{(w_{\text{Cl}} - w_{v', j'})^2}{\Delta w^2} \right], \quad (6.2)$$

donde  $\sigma_R$  es la ICS total reactiva para la formación de OH,  $N$  es la constante de normalización,  $M$  es la masa total de los productos,

$$w_{\text{Cl}} = \left[ \frac{2 m_{\text{OH}}}{m_{\text{Cl}} M} E'_{\text{trans}} \right]^{1/2}, \quad (6.3)$$

y

$$w_{v', j'} = \left[ \frac{2 m_{\text{OH}}}{m_{\text{Cl}} M} (E_{\text{tot}} - E_{v', j'}) \right]^{1/2}. \quad (6.4)$$

Es importante señalar que la anchura de las funciones gaussianas,  $\Delta w$ , que aparecen en la Ec. 6.2 la hemos considerado constante para todo intervalo de velocidades.

En la Fig. 6.8 se puede observar que en la distribución experimental predominan las velocidades del intervalo denominado medio, con una menor contribución de velocidades superiores a 1170 m/s o inferiores a 580 m/s. El máximo de la distribución QCT coincide con el experimental para ambas superficies, aunque el acuerdo es notable en el caso de la PES PBS2. La distribución correspondiente a la superficie H2 muestra una contribución de los átomos de Cl con velocidades más altas que no aparece en el experimento. La diferencia entre estos resultados QCT puede ser fácilmente explicada a la vista de las distribuciones rotacionales representadas en la Fig. 6.4. La discrepancia encontrada en las  $P(w_{\text{Cl}})$  según la PES considerada tiene su origen en las poblaciones de los estados internos de OH con el menor contenido energético (que, por otra parte, corresponden a velocidades del átomo de Cl mayores). En particular, las poblaciones encontradas para los estados  $\text{OH}(v' = 0, j' \leq 25)$  y  $\text{OH}(v' = 1, j' \leq 21)$  (asociadas a átomos de Cl con  $w_{\text{Cl}} > 1170 \text{ m/s}$ ) tienen secciones eficaces en absoluto despreciables en la PES H2. Por el contrario, en

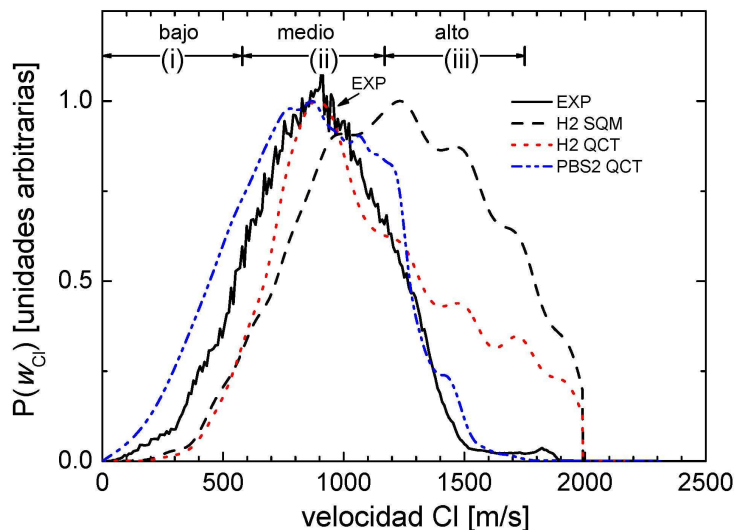


Figura 6.8: Comparación entre la distribución experimental de velocidades del Cl y los resultados SQM y QCT en las superficies H2 y PBS2 para  $E_c = 0.26$  eV. Los distintos intervalos de velocidad están definidos en la parte superior. Ver texto para más detalles.

la PES PBS2, los estados  $OH(v' = 0, j' \leq 15)$  no están poblados, por lo cual las velocidades de Cl altas están ausentes.

El resultado SQM, por otra parte, se desvía considerablemente del experimento. El máximo de la función  $P(w_{Cl})$  se desplaza hacia velocidades mayores que las publicadas en [11] e incluso que el predicho por la QCT en la misma PES (H2). Además, es notable la sobrestimación de la distribución de velocidad a partir de 1170 m/s.

El análisis de los resultados experimentales llevado a cabo en [11] incluye el estudio de la distribución de probabilidad de la energía interna del OH en función del ángulo de *scattering* CM. Nosotros hemos transformado dicha distribución, pasando a comparar distribuciones de velocidad del Cl en vez de distribuciones de energía del OH. Los resultados para los casos  $0^\circ < \theta_{CM} < 30^\circ$  (panel superior),  $30^\circ < \theta_{CM} < 150^\circ$  (panel intermedio) y  $150^\circ < \theta_{CM} < 180^\circ$  (panel inferior) se representan en la Fig. 6.9. El máximo de la distribución experimental  $P(w_{Cl}, \Theta_{CM})$  varía ligeramente de 900 m/s en la región *forward*

a  $\sim 1100 \text{ m/s}$  en la *backward*. En general, la forma de la distribución se man-

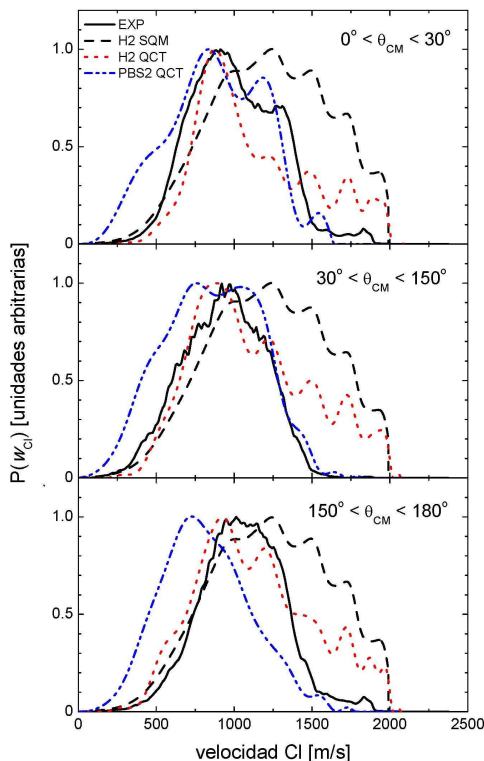


Figura 6.9: Como la Fig. 6.8 pero para diferentes ángulos de *scattering*:  $0^\circ < \theta_{CM} < 30^\circ$  (panel superior),  $30^\circ < \theta_{CM} < 150^\circ$  (panel intermedio) y  $150^\circ < \theta_{CM} < 180^\circ$  (panel inferior).

tiene igual a la representada en la Fig. 6.8 salvo por la aparición de un máximo secundario, en el intervalo  $0^\circ < \theta_{CM} < 30^\circ$ , alrededor de  $1500 \text{ m/s}$ . La descripción QCT es razonablemente buena en ambas PES para todo intervalo angular considerado excepto en lo referente al desplazamiento observado en el máximo para la PES H2, que no tiene contrapartida experimental. El SQM sigue adoleciendo de los mismos problemas.

Concluiremos esta sección presentando las DCS no sólo en función del ángulo de *scattering* CM, sino también de la velocidad del átomo de cloro,  $w_{\text{Cl}}$ . Para

ello se empleará la expresión

$$P(\theta, w_{\text{Cl}}) = \frac{1}{\sigma_R} \frac{d\sigma_R}{d\omega dw_{\text{Cl}}} = \frac{1}{\sigma_R} \sum_{v',j'} \left( \frac{d\sigma}{d\omega} \right)_{v',j'} \quad (6.5)$$

$$\cdot N \exp \left[ -\frac{(w_{\text{Cl}} - w_{v',j'})^2}{\Delta w^2} \right],$$

donde  $d\omega$  denota el elemento de ángulo sólido.

Los resultados comparativos obtenidos para las superficies H2 y PBS2 se muestran en la Fig. 6.10. La perspectiva tridimensional permite distinguir las principales diferencias dinámicas existentes entre ambas superficies. La sección eficaz obtenida en la PES PBS2 está caracterizada por un pico prominente en la zona *forward* para aproximadamente  $w_{\text{Cl}} = 1000$  m/s y por un máximo, esta vez menos pronunciado, para velocidades menores, en la dirección *backward*. En la PES H2, la correspondiente DCS tiene también un pico de gran intensidad en la zona *forward*, presentando estructuras secundarias que se extienden a mayores velocidades en dicho ángulo de *scattering*. Por otro lado, la componente *backward* es mucho menos pronunciada en esta PES, estando además distribuida en un intervalo más ancho de velocidades. La diferencia más notable entre los resultados en ambas PES es la ausencia de átomos de Cl expulsados con velocidades mayores que  $\sim 1500$  m/s en la superficie PBS2, mientras que, en la H2, la intensidad de átomos de Cl que pueden alcanzar las velocidades más altas permitidas por la conservación de la energía no es en absoluto despreciable.

La comparación entre los mapas polares teóricos y la transformada de Abel del experimento [11] es directa. En el mapa experimental (ver Fig. 6.11), el máximo en la zona *forward* está centrado alrededor de 1000 m/s, muriendo la señal en aproximadamente 1700 m/s. Dichos resultados están totalmente en consonancia con los obtenidos por el método QCT en la superficie PBS2, en oposición a lo mostrado para la PES H2.

Por completitud, el mapa polar obtenido mediante el SQM en la PES H2 se muestra en la Fig. 6.12. Tal y como era de esperar, el SQM falla no únicamente en cuanto a lo que a la equiprobabilidad *forward-backward* se refiere, sino también en la predicción de átomos de Cl con velocidades cercanas al límite

cinemático.

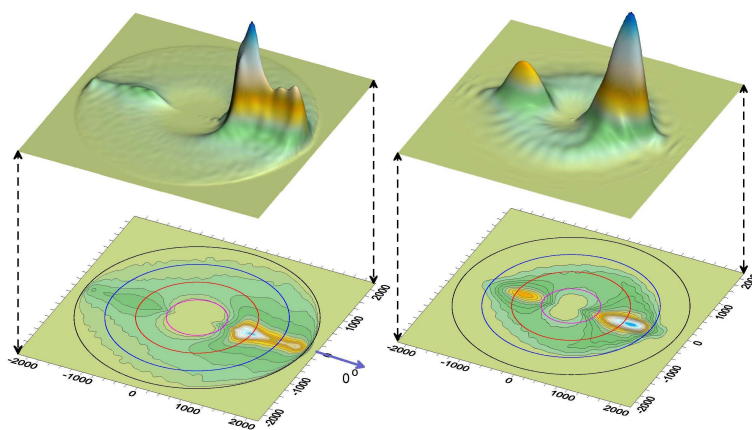


Figura 6.10: Mapas polares y representación tridimensional de las DCS en función de la velocidad del átomo de Cl para la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ . La figura muestra la comparación entre los resultados QCT obtenidos en las PES H2 (izquierda) y PBS2 (derecha), calculados a  $E_c = 0.26$  eV. Los círculos representan límites en la velocidad de los átomos de Cl: 500 m/s (magenta), 1000 m/s (rojo), 1500 m/s (azul) y 2000 m/s (negro).

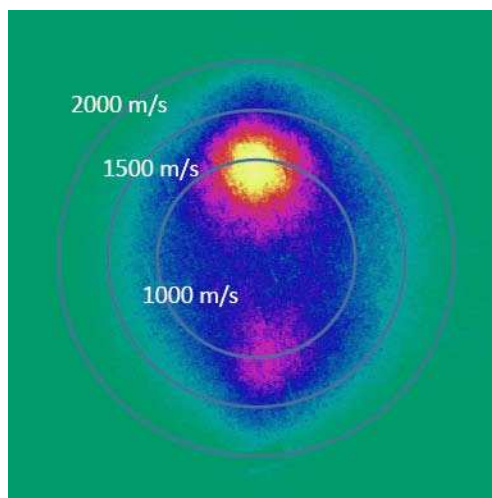


Figura 6.11: Proyección bidimensional de la distribución tridimensional de velocidades de los átomos de Cl (por cortesía del Prof. T. Suzuki, Chemical Dynamics Laboratory, RIKEN).

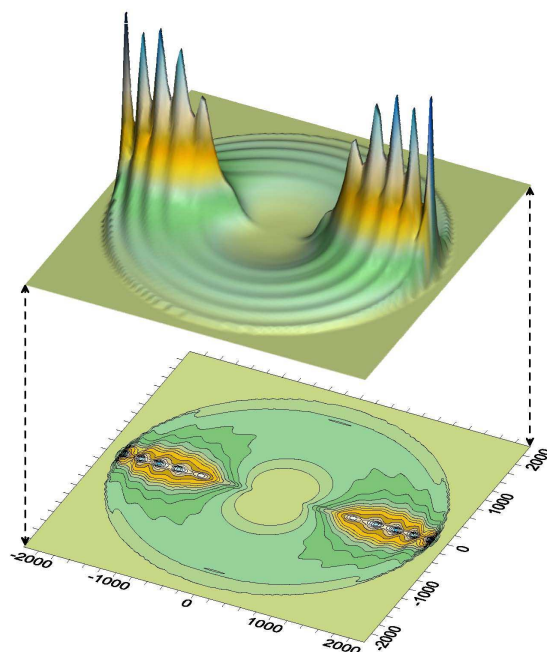


Figura 6.12: Como la Fig. 6.10 pero para el resultado SQM obtenido en la superficie H2.

Llegados a este punto resulta pertinente comparar la topología de ambas PES para intentar explicar las diferencias dinámicas observadas. Las reacciones en las que intervienen dos átomos pesados (H) y uno ligero (L) se describen mejor usando coordenadas internas de Jacobi en el canal HH-L. En nuestro caso, representaremos distintos cortes de la PES  $ClO + H$  para una secuencia de diferentes distancias internucleares,  $r_{ClO}$ . La idoneidad de esta elección de coordenadas está garantizada por la diferente escala de tiempo asociada al movimiento del átomo ligero respecto del movimiento relativo del más pesado. En la Fig. 6.13 las coordenadas  $X$  e  $Y$  son  $R_X = R \cos \gamma$  y  $R_Y = R \sin \gamma$ , donde  $R$  es la distancia H-ClO medida desde el átomo de H al CM del átomo de Cl y  $\gamma$  es el correspondiente ángulo de Jacobi. El panel izquierdo y derecho

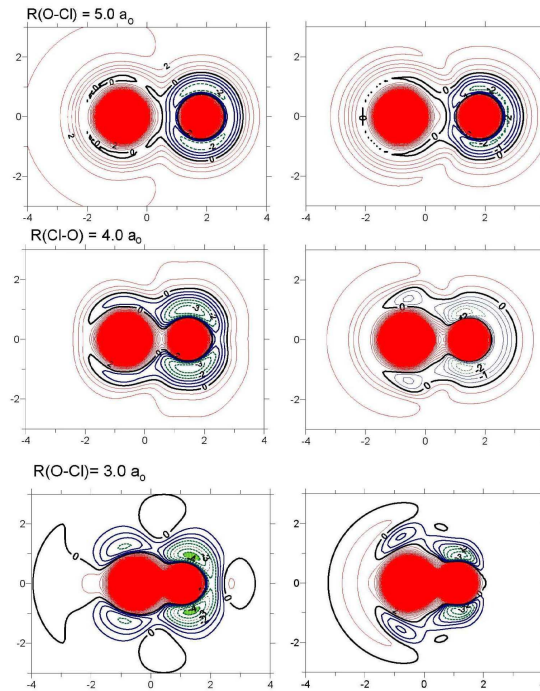


Figura 6.13: Contornos de las superficies PBS2 (paneles de la izquierda) y H2 (paneles de la derecha) para diferentes valores de la distancia Cl–O (medida en bohr). La escala de energías se refiere al mínimo del canal de entrada para cada PES. Los contornos rojos indican energías positivas y los azules indican energías negativas pero por encima del límite asintótico del  $OH + Cl$ . Los contornos verde oscuro (línea de puntos) indican energías por debajo del valle de salida  $OH + Cl$ . Los contornos están separados por 0.5 eV.

representan, respectivamente, diversos cortes del potencial para varias distancias Cl–O en las superficies H2 y PBS2. La escala de energías está referida al mínimo de la PES en la zona asintótica en la que O y HCl están separados. En este sistema, la dinámica de la reacción puede ser visualizada como aproximación y subsecuente alejamiento del átomo de O respecto del átomo de Cl a lo largo del eje  $X$ . La reacción puede describirse como una secuencia sucesiva de fotografías en las que el átomo de H está rondando alrededor del enlace Cl–O.

Inicialmente, para distancias Cl–O suficientemente grandes ( $r_{ClO} > 6a_0$ ), el átomo de H puede rotar libremente alrededor del de Cl al cual está inicialmente



unido. A medida que el átomo de O se aproxima ( $r_{ClO} = 5a_0$ ), el átomo de H está obligado a moverse en ciertas regiones alrededor de los átomos de Cl u O. Nótese, en este punto, la diferencia entre ambas PES: como la zona repulsiva alrededor del Cl es menor en la PES H2, la transferencia del átomo de hidrógeno puede tener lugar a distancias mayores. A medida que el átomo de O se aproxima al de Cl ( $r_{ClO} = 4a_0$ ), aparece el doble pozo en la PES H2. En la superficie PBS2, el pozo HClO no está tan bien definido como en la H2, pareciendo más bien una extensión del pozo ClOH, que es considerablemente más profundo. A distancias todavía menores ( $r_{ClO} = 3a_0$ ), las diferencias entre las dos PES se hacen aún más apreciables: el átomo de H se puede mover más libremente y está más deslocalizado en la PES PBS2 que en la H2. Por lo tanto, la probabilidad de que el átomo de H se transfiera desde el lado del Cl hacia el del O, es mayor en la PES PSB2 (lo que implica una mayor ICS respecto a la calculada en la PES H2, como se muestra en la Tabla 6.4). La mayor deslocalización del átomo de H en la PES PBS2 hace que, a medida que el Cl y el O se van separando, su movimiento se vaya transformando en rotación y vibración de la molécula de OH, únicamente limitado por conservación de la energía. Por lo tanto, como el H llevará más energía en la PES PBS2, será más probable encontrar niveles vibracionalmente más elevados del OH en la dicha PES. Aquellas moléculas de OH que estén en estados vibracionales bajos se formarán con un alto contenido energético rotacional. Por el contrario, en la PES H2, el movimiento vibracional del átomo de H está más ligado y el pozo HClO está más definido. El resultado es la formación de OH en estados vibrotacionales poco excitados.

Tal y como se ha comentado, la mayoría de las trayectorias no pueden ser descritas como colisiones directas. Lo que sucede de manera efectiva es que el Cl–O vibra varias veces antes de que los átomos se separen. El análisis de los resultados en la PES PBS2 indica que las moléculas de OH con  $v' = 0, 1$  visitan ambos pozos, mientras que, para mayores  $v'$ , la contribución de las trayectorias confinadas en el pozo ClOH va siendo más importante.

Argumentos similares pueden explicar el decrecimiento tan significativo de la reactividad que se observa en la superficie PBS2 para el canal ClO + H. En esta PES, el análisis de las trayectorias muestra que la formación de ClO es

consecuencia únicamente de las que visitan ambos pozos, en contraste con lo que sucede en la PES H2. Las colisiones que dan lugar a la formación de ClO en la PES PBS2 pueden ser consideradas como el resultado de trayectorias de vida larga en las cuales el H escapa del pozo ClOH, dejando unidos a los dos átomos pesados.

Aunque la aplicación del SQM en esta reacción y la correspondiente comparación con resultados QCT y experimentales muestra que el mecanismo dista mucho de ser considerado como de formación de un complejo intermedio de vida larga, la relación entre las intensidades *forward* y *backward* observada en la DCS experimental [11] es lo suficientemente pequeña como para comparar mejor con el SQM que con la QCT. Por lo tanto, parece razonable cuestionarse si dicho comportamiento se mantendrá a medida que la energía de colisión varíe. Se ha encontrado que las DCS experimentales son simétricas cuando la energía de colisión decrece de 0.2775 a 0.1821 eV [162]. La comparación que aquí hemos mostrado entre SQM y experimento, aún correspondiendo al caso más asimétrico, no es mala. Por otra parte, las distribuciones de energía traslacional que se muestran en [162] no parecen indicar que un posible mecanismo de formación de complejo intermedio adquiriera mayor importancia cuando la energía cambia.

Un asunto más interesante es por qué los cálculos estadísticos se desvían de las predicciones de la QCT en el caso de la superficie PBS2. La respuesta radica en el tiempo de colisión de la reacción, que no parece ser suficientemente largo para permitir la completa aleatorización de todas las propiedades escalares y vectoriales. En la Fig. 6.14 se muestran las distribuciones de tiempo de colisión calculadas en ambas superficies. Los resultados en la PES H2 muestran que difícilmente se pueden encontrar trayectorias que vivan más de 800 fs, siendo el tiempo de vida media de  $\sim 260$  fs. Por el contrario, la curva correspondiente a la PES PBS2 no presenta un decrecimiento tan suave como el observado en la H2, dando lugar a un tiempo de vida media de  $\sim 700$  fs. Las trayectorias que están asociadas a la cola de la distribución visitan ambos pozos y la reacción tiene lugar después de varias vibraciones del enlace ClO mientras que el átomo de H está rondando alrededor de los más pesados. Por lo tanto, es de esperar que dichas trayectorias sigan un comportamiento estadístico. Resulta,

pues, sorprendente, que el tratamiento SQCT no reproduzca en absoluto las distribuciones rovibracionales cuasiclásicas, tal y como se ha mostrado en las Figs. 6.3 y 6.4 (paneles inferiores).

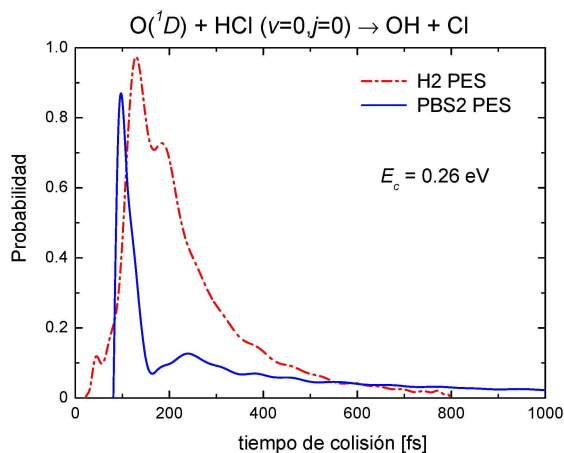


Figura 6.14: Comparación entre las distribuciones de tiempos de colisión, calculadas en las PES H2 (en rojo) y PBS2 (en azul) para la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$  a  $E_c = 0.26$  eV.

#### 6.4. Estudio de los productos ClO y OH en función de la energía

En esta sección extenderemos nuestro estudio de la reacción  $O(^1D) + HCl$  teniendo en cuenta los dos posibles canales de productos. Además, consideraremos distintas energías de colisión para ver en qué medida afecta a la dinámica del sistema. Como en secciones anteriores, compararemos el método estadístico utilizado en esta tesis, el SQM, con cálculos QCT, TDWP y SQCT. Cuando sea posible, compararemos nuestras predicciones con resultados experimentales. En lo que resta de capítulo, todos los cálculos se han realizado en la PES H2.

### 6.4.1. Probabilidades de reacción

Para estudiar la posible dependencia del mecanismo de reacción con la energía hemos comenzado estudiando las probabilidades de reacción para distintos valores del momento angular total,  $J$ . En la Fig. 6.15 mostramos dichas probabilidades para la reacción  $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$  en los casos  $J = 0, 10, 20$  y  $30$ . La descripción que proporcionan los distintos métodos es prácticamente similar, en todo el intervalo de energías considerado, para  $J = 0$  y  $10$ . Sin embargo, en los casos  $J = 20$  y  $30$ , en los que la barrera centrífuga va adquiriendo importancia, el umbral de reacción está desplazado hacia energías inferiores en el cálculo TDWP.

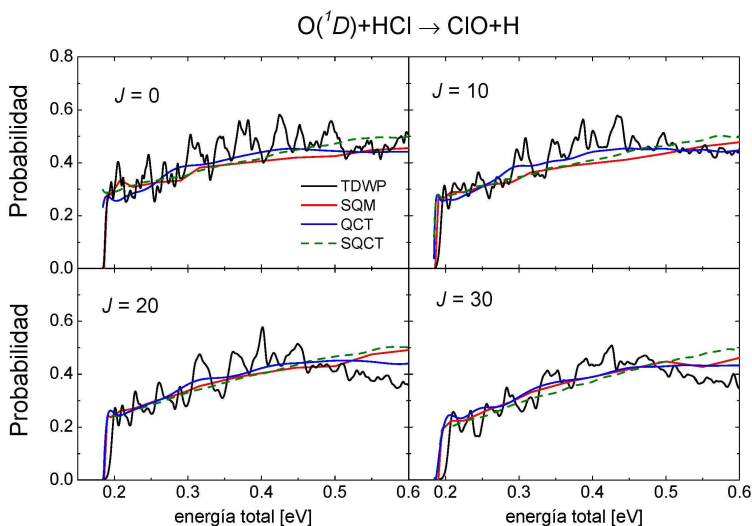


Figura 6.15: Probabilidades de reacción en función de la energía para el proceso  $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$  para  $J = 0, 10, 20$  y  $30$ .

La buena descripción proporcionada por los métodos estadísticos en el canal de formación de ClO en todo el intervalo de energías considerado, para diferentes  $J$ , refuerza la idea de que la dinámica que conduce a la formación de dichos productos está ligada a la existencia de cierto complejo intermedio.

Por el contrario, tal como se ha venido comentando a lo largo de todo este capítulo, el canal de formación de OH presenta mayores problemas a la hora de poder ser descrito mediante tratamiento estadístico alguno. Esta característica

se confirma a la luz de los resultados representados en la Fig. 6.16. En ella mostramos una comparación similar a la expuesta en la Fig. 6.15; esto es,  $P(J = 0, 10, 20 \text{ y } 30)$  para distintas energías.

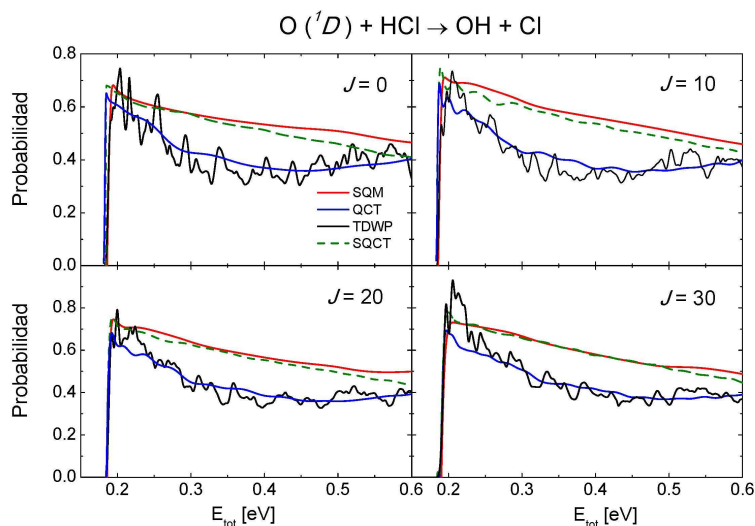


Figura 6.16: Como la Fig. 6.15 pero para el proceso  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ .

En este caso, las diferencias entre los resultados proporcionados por los métodos estadísticos y dinámicos no son demasiado elevadas en todo el rango energético considerado. Además, extrapolando los resultados mostrados en la Fig. 6.16, parece que los primeros pudieran tender a los segundos a medida que va aumentando la energía, sobre todo a partir de 0.6 eV. Nótese que en este caso el umbral de reacción se describe correctamente, no habiéndose encontrado problemas en el cálculo TDWP excepto alguna ligera desviación, apenas apreciable, en el caso  $J = 30$ .

Podemos completar nuestro estudio sobre las probabilidades de reacción mostrando las funciones de opacidad, calculadas para ambos canales, a las energías totales de 0.316, 0.368 y 0.715 eV (se han escogido estas energías, y no otras, para poder comparar nuestros cálculos con los resultados experimentales publicados en [10, 162]). En la Fig. 6.17 se muestran dichas funciones para el canal  $ClO + H$ . Nótese observada entre SQM, QCT y SQCT para las tres energías consideradas que extiende, para mayores valores de  $J$ , la mo-

da en la Fig. 6.15. Los resultados SQM y SQCT están en muy buen acuerdo, si bien se observan ligeras diferencias a medida que vamos considerando energías más altas. Aunque el tremendo coste computacional no nos permite extender la comparación con el cálculo TDWP para todo valor de  $J$ , es notable señalar que la tendencia general es correctamente descrita cuando empleamos las aproximaciones estadísticas.

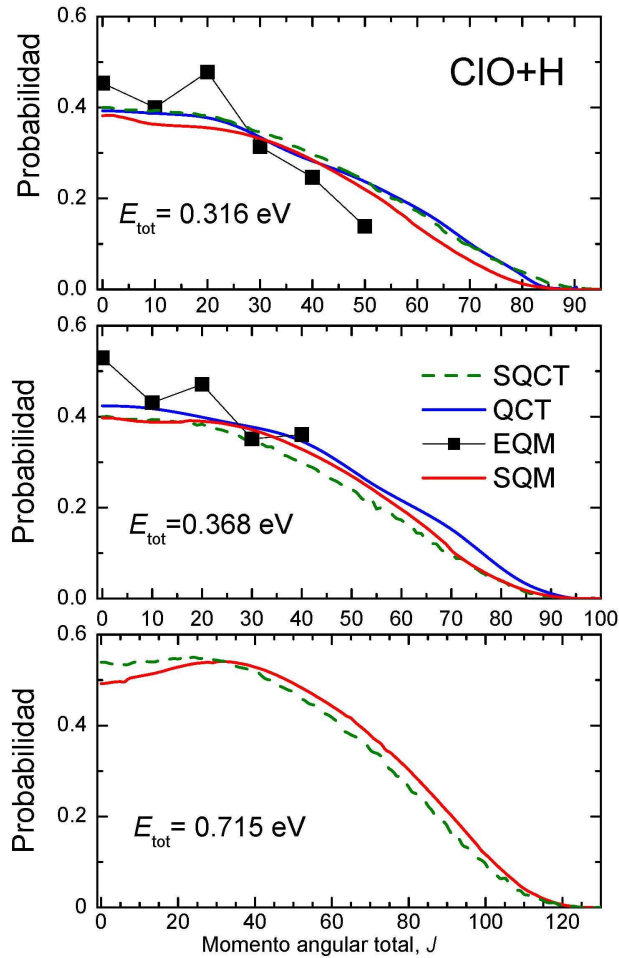


Figura 6.17: Funciones de opacidad calculadas para el proceso  $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$ , a una energía total de 0.316, 0.368 y 0.715 eV, mediante los tratamientos SQM, SQCT, QCT y TDWP.

Las correspondientes funciones  $P(J, E_{tot})$ , calculadas para el canal  $OH + Cl$ ,

se muestran en la Fig. 6.18. En dicho canal, las pequeñas diferencias observadas entre SQM y SQCT en el caso anterior, desaparecen prácticamente.

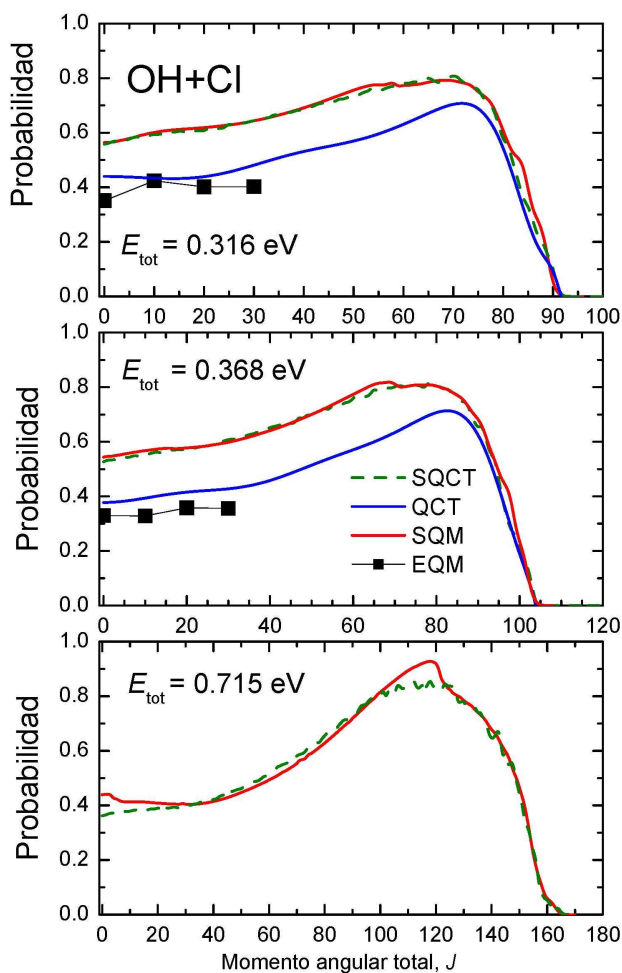


Figura 6.18: Como la Fig. 6.17 pero para el proceso  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$ .

Es interesante notar que, a pesar de que las barreras centrífugas crecen paulatinamente a medida que  $J$  aumenta, se observa un incremento en la reactividad para el canal de formación de OH. Este comportamiento es debido al brusco descenso que se muestra en la  $P(J)$  en el canal  $ClO + H$ . Recordemos que las probabilidad de reacción se calcula como el producto de la probabilidad de captura en el canal de entrada por el cociente entre la probabilidad de captura para el canal de productos considerado y la suma de

dichas probabilidades para todo los canales abiertos. De esta forma, aunque la probabilidad de captura para el canal OH + Cl disminuya con  $J$ , el hecho de que la correspondiente al canal ClO + H lo haga más rápidamente, conduce al crecimiento monótono observado en la  $P(J, E_{tot})$  de la Fig. 6.18. Obviamente, para un valor de  $J$  suficientemente elevado, las barreras centrífugas cierran la reacción.

Podemos obtener más información sobre la reacción que nos ocupa calculando la ICS. De esta forma, según la Ec. 2.56, obtenemos los resultados mostrados en la Fig. 6.19.

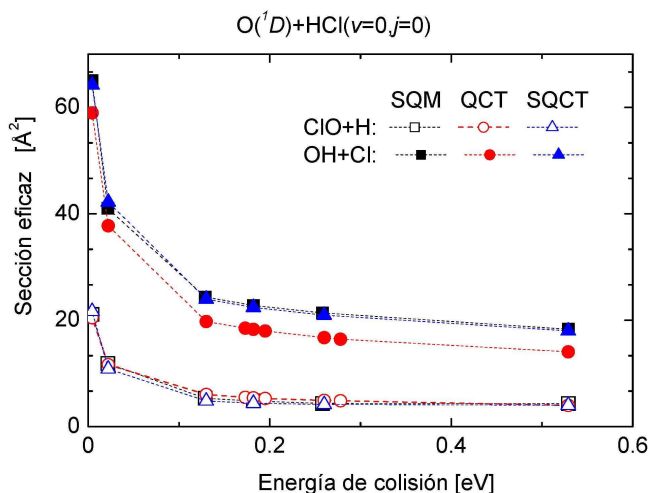


Figura 6.19: ICS calculada para los procesos  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$  y  $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$  con los métodos SQM, SQCT y QCT.

A la vista de la figura deducimos que nos encontramos frente a una reacción sin barrera. El acuerdo observado entre las secciones eficaces confirman que el canal ClO + H puede ser descrito mediante tratamientos estadísticos, al menos a este nivel en el que estamos promediando sobre todos los números cuánticos finales. Para el canal OH + Cl, aunque hay acuerdo cualitativo, las diferencias estadístico-dinámicas encontradas en la ICS permanecen prácticamente constantes para todo el intervalo de energías considerado, sobre todo a partir de una energía de colisión de 0.1 eV. Esto vuelve a indicar que en el canal de formación de OH, los mecanismos de reacción directos juegan un



papel relevante.

### 6.4.2. Secciones eficaces rovibracionales

En esta sección comenzamos mostrando, para una energía total de 0.368 eV, la comparación entre las ICS rovibracionales obtenidas mediante los tratamientos estadísticos SQM y SQCT. Como puede observarse en la parte superior de la Fig. 6.20, ambos métodos proporcionan resultados similares para las distribuciones vibracionales del canal  $ClO + H$ , con el consiguiente decaimiento monótono como corresponde a un proceso estadístico. Las diferencias

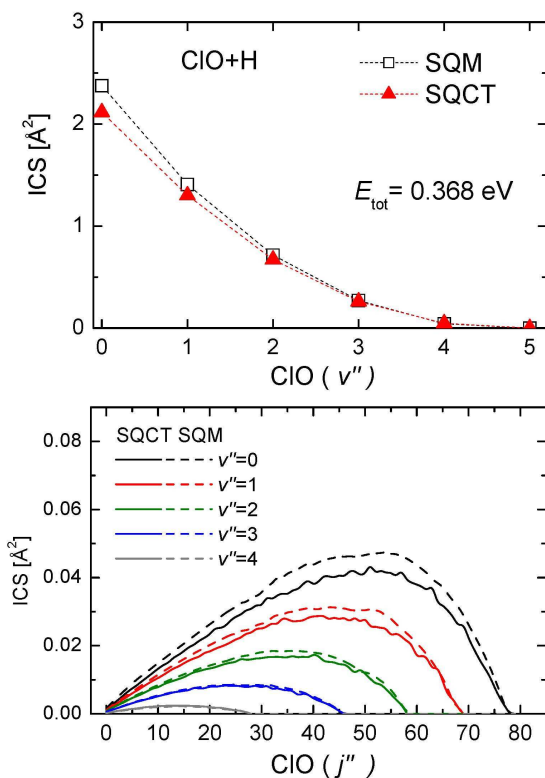


Figura 6.20: Comparación entre las secciones eficaces rovibracionales calculadas a  $E_{tot} = 0.368$  eV para la reacción  $O(^1D) + HCl(v = 0, j = 0) \rightarrow ClO + H$  mediante tratamientos SQM y SQCT.

entre los resultados SQM y SQCT son algo mayores en el caso de fragmentos

vibracionalmente poco excitados. Esta situación se hace todavía más patente en el caso de las distribuciones rotacionales, mostradas en el panel inferior de la misma figura.

Para el canal de formación de OH, como puede observarse en la Fig. 6.21, ambos métodos proporcionan de nuevo resultados prácticamente indistinguibles el uno del otro.

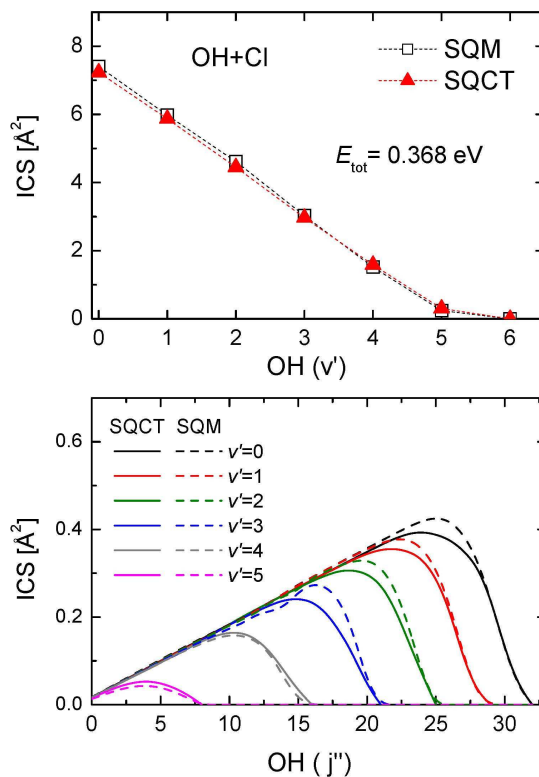


Figura 6.21: Comparación entre las secciones eficaces rovibracionales calculadas a  $E_{tot} = 0.368 \text{ eV}$  para la reacción  $O(^1D) + HCl(v = 0, j = 0) \rightarrow OH + Cl$  mediante tratamientos SQM y SQCT.

La figuras anteriores no proporcionan información concluyente sobre la dinámica en ambos canales de productos. De las comparaciones mostradas en estas figuras sólo podemos concluir que la importancia del efecto túnel es prácticamente nula a la energía considerada. Esto es debido a que, por un lado, los métodos SQM y SQCT se diferencian únicamente en el tipo de *objetos* que se

propagan (funciones de onda y trayectorias, respectivamente) y por otro lado, a que el SQCT incorpora correctamente la energía del punto cero y la conservación de la paridad. Por lo tanto, la única diferencia entre ambos métodos es la posible existencia de efecto túnel a través de barreras de potencial. Por dicho motivo hemos querido comparar las distribuciones rovibracionales calculadas con el SQM y con la QCT debido a que este último método proporciona una descripción dinámica global (es decir, para realizar el cálculo se tiene en cuenta la PES completa) del proceso. En la Fig. 6.22 mostramos la compa-

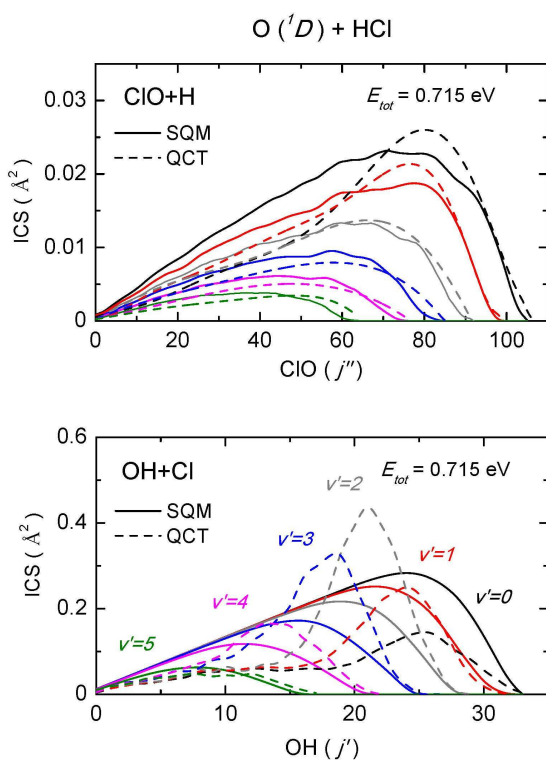


Figura 6.22: Comparación entre las secciones eficaces rovibracionales calculadas a  $E_{tot} = 0.715 \text{ eV}$  para la reacción  $O(^1D) + HCl(v = 0, j = 0)$  mediante tratamientos SQM y QCT.

ración entre las ICS rovibracionales estadísticas y dinámicas. Tal y como se comentó al respecto de la Fig. 6.4, las distribuciones rotacionales correspondientes al canal  $CIO + H$  se pueden describir razonablemente bien mediante

el SQM, sobre todo a medida que aumenta la excitación vibracional del ClO (panel superior). Por el contrario, para el canal OH + Cl, las diferencias entre QCT y SQM son de nuevo muy apreciables. Por lo tanto, podemos concluir que, a nivel rovibracional, existen diferencias evidentes entre ambos canales de productos para toda energía considerada (y en la PES H2).

### 6.4.3. Secciones eficaces diferenciales

Para finalizar este capítulo, y con ello el estudio de la reacción que nos ocupa, en la Figs. 6.23 y 6.24 se muestran las DCS calculadas, para ambos canales de productos, a una  $E_{tot}$  de 0.368 y de 0.715 eV, respectivamente. En el panel superior de la Fig. 6.23 podemos observar la comparación entre las distribuciones angulares clásicas (QCT), estadísticas (SQM y SQCT) y experimentales (esta última tomada de la referencia [162]) obtenidas para la reacción de formación de OH. La relación experimental encontrada entre las intensidades de los picos *forward* y *backward* es de aproximadamente 1.5, en principio no excesivamente grande para que dicho resultado pudiera ser reproducido mediante el SQM o el SQCT. Sin embargo, tal y como se muestra en la figura, no parece ser este el caso. Aunque los cálculos estadísticos coinciden en todo el intervalo angular, sobrestiman las mencionadas intensidades. Sin embargo, es notable señalar que, tanto el SQM como el SQCT, describen correctamente la región angular intermedia. No sucede así con el cálculo QCT, que muestra una fuerte preferencia por la formación de productos en la región *forward*, mientras que predice una menor intensidad para ángulos de *scattering* mayores de  $90^\circ$ .

En el panel inferior de la Fig. 6.23 se muestra la comparación entre los resultados teóricos en el canal ClO + H. En este caso, observamos ciertas diferencias entre SQM y SQCT. El resultado del cálculo SQM permanece por encima del correspondiente SQCT en todo el intervalo angular excepto en la zona *sideways*. No hemos encontrado explicación para este hecho. A la luz de las distribuciones rovibracionales mostradas para ambos canales en la Figs. 6.20 y 6.21, es difícil entender las discrepancias encontradas entre ambos métodos (aunque no son demasiado considerables). Una posible solución podría consistir en resolver las secciones eficaces también según el número cuántico de helicidad y buscar posibles diferencias entre las predichas por

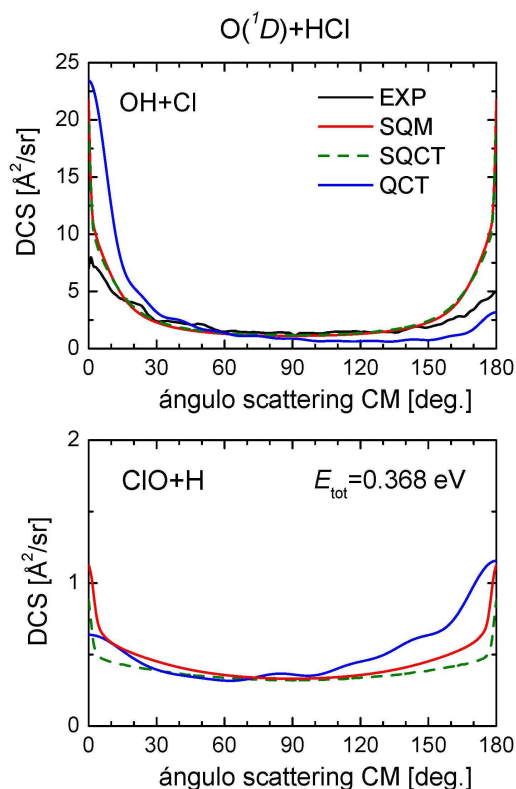


Figura 6.23: Comparación entre DCS calculadas a  $E_{tot} = 0.368$  eV para la reacción  $O(^1D) + HCl(v = 0, j = 0)$  mediante tratamientos SQM, QCT y SQCT. En el canal  $OH + Cl$  (panel superior) se muestra también la comparación con el experimento publicado en [162].

ambos métodos.

Respecto a la distribución angular QCT notemos que, en este canal, el máximo se encuentra en la región *backward*, en oposición a lo observado en el panel superior de la figura, correspondiente al otro canal. Además, la relación entre intensidades *forward-backward* es aproximadamente de 0.5, mientras que para el canal  $OH + Cl$  era cercana a 11.

Aunque a partir de la Fig. 6.24 se puede deducir prácticamente lo mismo que de la Fig. 6.23, la notable comparación que se observa en el canal  $ClO + H$  entre SQM, QCT y experimento, para  $E_{tot} = 0.715$  eV, reafirma el hecho de considerar al canal de formación de  $Cl$  como un canal estadístico.

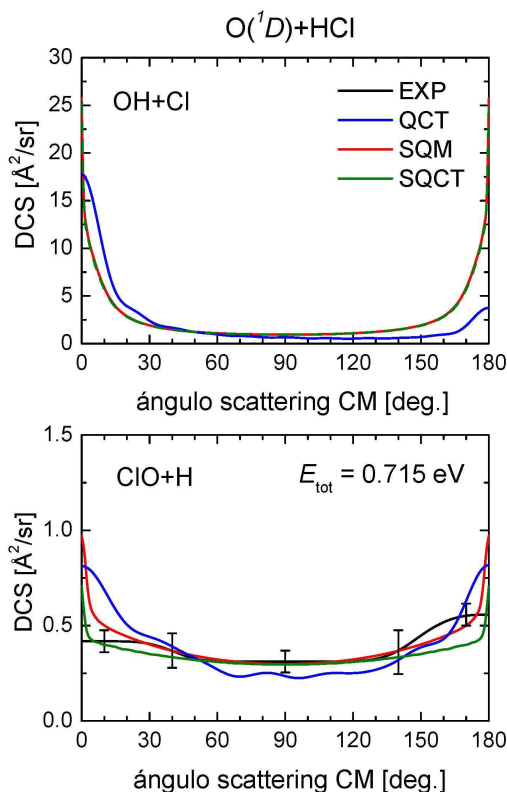


Figura 6.24: Comparación entre DCS calculadas a  $E_{tot} = 0.715$  eV para la reacción  $O(^1D) + HCl(v = 0, j = 0)$  mediante tratamientos SQM y QCT. En el canal ClO + H (panel inferior) se muestra también la comparación con el experimento publicado en [10].

Llegados a este punto uno estaría tentado a concluir que el canal OH + Cl no es estadístico, mientras que el de ClO + H sí lo es. Aunque dicha afirmación puede rebatirse parcialmente a la luz de las comparaciones entre las DCS experimentales publicadas en el experimento de T. Suzuki y colaboradores [11] (véase la Fig. 6.6), la inversión vibracional observada en el canal de formación de OH es un fuerte argumento a favor de dicha conclusión.



## 7. La reacción $O(^3P)+HCl$

### 7.1. Introducción

La reacción de átomos de oxígeno en su estado fundamental,  $O(^3P)$ , con moléculas de  $HCl$  es importante en química atmosférica [182]. En la alta atmósfera, entre 30 y 25 km de altitud, la fotodisociación del ozono produce átomos de oxígeno que reaccionan con  $HCl$ , siendo este proceso una fuente importante de átomos de cloro en dicha región. Es de esperar que, en esta reacción, en la que se transfiere un átomo muy ligero (hidrógeno), se manifiesten algunos fenómenos intrínsecamente cuánticos, tales como efecto túnel. Es una reacción prácticamente termoneutra, con  $\Delta H_0^0 \sim 0.95$  kcal/mol (0.041 eV). En la Fig. 7.1 está esquematizado el MEP correspondiente a la PES S4 de B. Ramachandran [183]. La superficie presenta dos pequeños pozos de Van der Waals, uno en el canal de reactivos y otro en el de productos (de profundidades 0.07 eV y 0.22 eV, respectivamente). La altura del estado de transición es de unos 0.4 eV sobre reactivos.

La reacción ha sido investigada experimentalmente en muchas ocasiones, la mayoría de las veces con objeto de determinar las constantes de velocidad de reacción [184]. También se han realizado experimentos con estados vibracionalmente excitados del  $HCl$ , observándose una mayor reactividad en dichos casos [185] en comparación con el proceso con  $HCl$  en su estado fundamental. Además,  $O(^3P) + HCl(v, j) \rightarrow OH(v', j') + Cl$  fue la primera reacción átomo-diátomo en la que se realizó un experimento estado-a-estado [12, 186]. En dicho experimento, R. N. Zare y colaboradores midieron distribuciones rovibracionales de  $OH$  producidas a partir de la colisión del átomo  $O(^3P)$  con el diátomo  $HCl(v = 2, j = 1, 6, 9)$ .

Tras estos primeros trabajos experimentales han sido muchos los estudios teóricos dedicados a comprender la dinámica de la presente reacción. Así, por



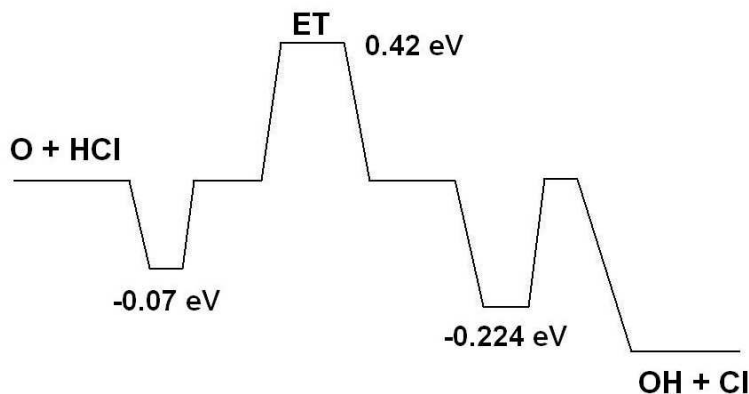


Figura 7.1: MEP para el proceso  $O(^3P) + HCl \rightarrow OH + Cl$  en la PES S4 [183]. Nótese la ausencia de pozos de potencial profundos que pudieran dar cuenta de la formación de un complejo intermedio. ET denota el estado de transición.

ejemplo, mediante tratamientos estadísticos y de QCT se ha sido capaz de reproducir las distribuciones rotacionales para el canal  $OH(v' = 1)$  [183, 187]. Recientemente se han obtenido ICS rotacional y vibracionalmente resueltas en ambos canales mediante cálculos mecanocuánticos exactos [188].

El mecanismo de reacción de este proceso, así como de otros que involucran la colisión de un átomo de oxígeno en su estado electrónico fundamental con un diátomo  $HX$ , donde  $X$  denota un elemento halógeno, ha sido objeto de un vivo debate [86]. Por un lado, se han reproducido distribuciones rotacionales para el canal  $OH(v' = 1)$  mediante técnicas estadísticas, pero por otro lado se sabe que no existe pozo de potencial profundo que pueda dar lugar a la formación de complejo intermedio alguno.

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

## 7.2. Resultados

Los cálculos exactos que se van a presentar han sido realizados utilizando el código ABC de *scattering* reactivo desarrollado por D. Skouteris y colabo-

radores [189]. Se han utilizado canales de reactivos y productos con energías internas inferiores a 2.4 eV (medidas desde el fondo del valle de reactivos, es decir, desde el canal  $O + HCl(r_e)$ , donde  $r_e$  es la distancia de equilibrio del diátomo) y con números rotacionales inferiores o iguales a  $j_{max}=18$ . Para integrar las ecuaciones acopladas se ha dividido la coordenada radial en 125 sectores, entre 4.3 y 16.0  $a_0$ . Se han considerado valores de la helicidad inferiores o iguales a  $\Omega_{max}=5$ . Todos los valores adoptados son consistentes con los empleados en [190].

Respecto a los cálculos estadísticos, se han elegido radios de captura de 10  $a_0$  y 12  $a_0$  para el canal de reactivos y de productos, respectivamente.

Tanto en los cálculos exactos como estadísticos se ha utilizado la PES S4 desarrollada por B. Ramachandran [183]. Aunque existen cálculos realizados en una nueva versión de la PES S4, que denotaremos por RP [188, 191], ambas superficies difieren únicamente en la región intermedia entre reactivos y productos y pueden ser consideradas como dinámicamente equivalentes [188].

### 7.2.1. Secciones eficaces integrales

Uno de los principales propósitos de esta sección es calcular las distribuciones rotacionales para la reacción  $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1, 6, 9) \rightarrow OH(v', j') + Cl$  mediante el SQM. La comparación de estos cálculos con experimentos [12, 186] y con cálculos EQM [188] se muestra en la Fig. 7.2.

Los resultados estadísticos reproducen considerablemente bien las distribuciones rotacionales para la formación de  $OH(v' = 1)$ , sobre todo cuando la reacción se inicia con HCl en su estado rotacional  $j = 1$ . La distribución correspondiente a  $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 9) \rightarrow OH(v' = 1, j') + Cl$  es la única en la que el SQM sobrestima ligeramente el resultado experimental. En el panel de la izquierda se observa que no hay ninguna evidencia de comportamiento estadístico en las distribuciones observadas para el caso  $O(^3P) + HCl(v = 2, j) \rightarrow OH(v' = 0, j') + Cl$ . El buen acuerdo existente entre el SQM y el experimento para el canal  $OH(v' = 1)$  contrasta con el fallo del método exacto utilizado en [188] para reproducir las distribuciones rotacionales. Es interesante señalar que en [188] se sugirió, como causa de estas discrepancias, posibles deficiencias en la zona que separa reactivos de produc-

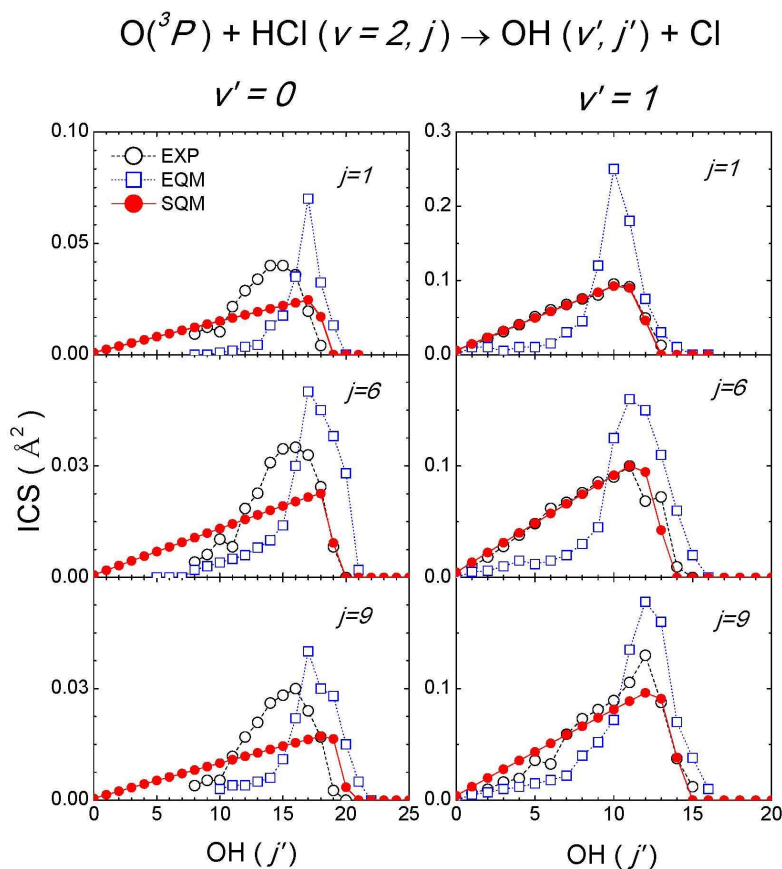


Figura 7.2: Distribuciones vibro-rotacionales para la reacción  $O(^3P)+HCl(v = 2, j) \rightarrow OH(v', j') + Cl$  calculadas a  $E_c=0.198$  eV. Los paneles de la derecha muestran el canal de producción de fragmentos vibracionalmente excitados y los de la izquierda muestran el canal de fragmentos  $OH(v' = 0)$ . Los resultados experimentales se muestran en blanco, los estadísticos en rojo y los exactos en azul.

tos en la nueva PES utilizada (RP). Si esto fuese cierto, el SQM, al ignorar la región intermedia de la PES, no estaría sufriendo dichas deficiencias.

Hay que notar que los resultados presentados en la Fig. 7.2 se han normalizado de tal forma que  $\sum_{j'} \sigma_{v'}^{SQM}(j') = \sum_{j'} \sigma_{v'}^{EXP}(j')$  para cada estado  $v'$ , siguiendo [183]. Por el contrario, para normalizar los resultados experimentales y los exactos, se han considerado ambos canales vibracionales, esto es,  $\sum_{j'} \sigma_{v'=0}(j') + \sum_{j'} \sigma_{v'=1}(j') = 1$ . Si adoptamos esta última normalización,

los resultados obtenidos por el SQM están lejos de reproducir la inversión vibracional  $\text{OH}(v' = 1)/\text{OH}(v' = 0)$  medida en el experimento.

El SQM no sólo reproduce correctamente las distribuciones rotacionales para el canal del OH vibracionalmente excitado. Además, según muestra la Fig. 7.3, se ha encontrado que es capaz de reproducir la ICS mecanocuántica exacta calculada por T. Xie y colaboradores [188] en el caso  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}(v = 2, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 1, j') + \text{Cl}$ .

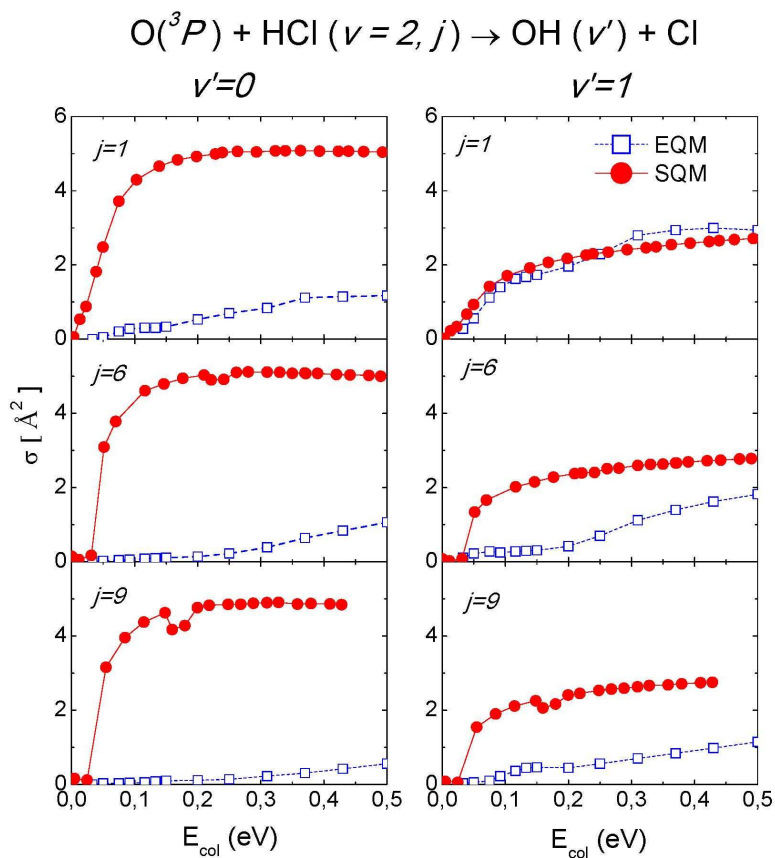


Figura 7.3: ICS para la reacción  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}(v = 2, j) \rightarrow \text{OH}(v', j') + \text{Cl}$  en función de la energía colisional. Los resultados estadísticos se muestran en rojo y los exactos en azul.

En la Fig. 7.3 se observa que el SQM sobrestima todas las ICS calculadas de forma EQM, salvo en el canal de producción de  $\text{OH}(v' = 1)$  cuando el

HCl está rotacionalmente excitado en  $j = 1$ . Además, a medida que aumenta dicha excitación rotacional, el resultado del cálculo estadístico se va alejando del exacto. Es interesante señalar que, aunque en mucho menor grado, las distribuciones rotacionales estadísticas que se muestran en la Fig. 7.2 para  $OH(v' = 1)$  tienden a concordar ligeramente peor con el experimento también a medida que aumenta la excitación rotacional del diátomo de HCl. Como era de esperar, a la luz de los resultados mostrados en la Fig. 7.2, la ICS estadística calculada para el canal  $OH(v' = 0)$  sobrestima considerablemente la exacta para todo el rango de energía considerado.

### 7.2.2. Probabilidades de reacción

Una prueba de consistencia interna para confirmar la bondad del cálculo estadístico mostrado en la Fig. 7.3 consiste en calcular probabilidades de reacción EQM para distintos valores del momento angular total,  $J$ , para ambos canales de productos y para todas las excitaciones rotacionales iniciales del HCl.

Mediante el mencionado código ABC hemos calculado probabilidades de reacción EQM para valores del momento angular total  $J = 0, 10$  y  $30$ . Como puede observarse en la Fig. 7.4, las probabilidades exactas muestran, sobre todo para  $J = 0$ , numerosas resonancias en ambos canales. Una estructura similar fue encontrada en las probabilidades de reacción acumuladas, discutida en [190]. Las probabilidades estadísticas calculadas para el canal  $OH(v' = 0)$  sobrestiman las exactas en todo el rango de energía considerado, y para los tres valores de  $J$  estudiados, salvo para  $E \sim 1.4$  eV. Estos resultados son plenamente consistentes con los obtenidos para la ICS en el canal  $OH(v' = 0)$  mostrados en la Fig. 7.3.

En el panel de la derecha de la Fig. 7.4 se presenta la comparación entre probabilidades de reacción exactas y estadísticas calculadas para el canal  $OH(v' = 1)$ . Como puede observarse en el panel superior, el resultado SQM concuerda razonablemente bien, proporcionando un valor promedio de la estructura resonante existente en la probabilidad EQM para  $J = 0$ . Además, a medida que  $J$  va aumentando, el acuerdo entre SQM y EQM va mejorando paulatinamente. Dada la relevancia de las contribuciones a la ICS de las ondas

parciales asociadas a valores de  $J$  elevados, esta mejora al crecer  $J$  explica que la ICS estadística correspondiente a  $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1) \rightarrow OH(v' = 1, j') + Cl$  mostrada en la Fig. 7.3 reproduzca, en todo el intervalo de energía considerado, el cálculo exacto.

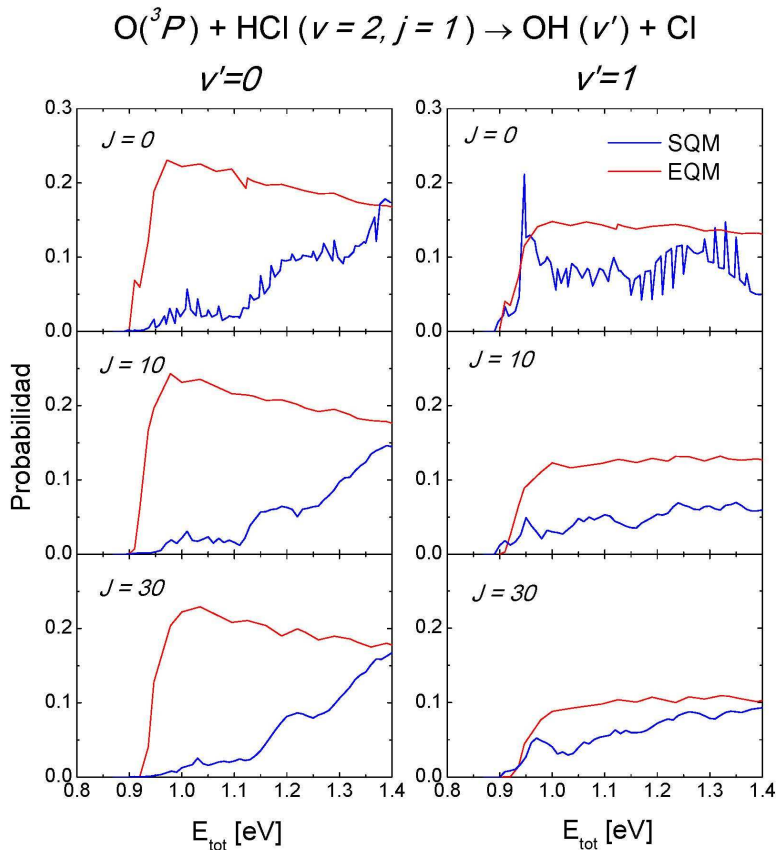


Figura 7.4: Probabilidades de reacción para el proceso  $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1) \rightarrow OH(v' = 1, j') + Cl$  en función de la energía total. Los resultados estadísticos se muestran en rojo y los exactos en azul.

La posibilidad de reproducir parcialmente resultados, tanto experimentales como EQM, para ciertas colisiones estado-a-estado en la reacción  $O(^3P) + HCl$ , reaviva el debate existente sobre la dinámica que rige dicha reacción. El hecho de que el SQM sea capaz de reproducir las ICS sólo para ciertos estados rovibracionales iniciales del HCl podría tener su explicación en la posible presencia

de cuasipotenciales o pozos de potencial dinámicos, que correlacionasen únicamente ciertos estados iniciales y finales. La existencia de dichas características dinámicas para la PES S4 para algunos procesos estado-a-estado concretos de la reacción  $O(^3P)+HCl$  [192] ya se analizó en el pasado, por lo que es plausible que nos encontremos de nuevo frente a una situación similar. Los autores de la referencia [192] interpretaron alguna de las características más relevantes de la dinámica de la reacción  $O(^3P)+HCl(v=0) \rightarrow OH(v'=0)+Cl$  en base a transiciones no adiabáticas en zonas de cruces evitados que se observan entre las curvas adiabáticas de energía potencial. En particular, asociaron la existencia de picos en la probabilidad de reacción, para  $J=0$ , a resonancias Feshbach originadas en los cuasipotenciales formados conectando diabáticamente las curvas de potencial.

Siguiendo esta línea, hemos investigado la reacción en cuestión analizando las curvas adiabáticas de potencial en función de la coordenada radial hipersférica,  $\rho$ , en la región que se muestra en la Fig. 7.5.

La inspección de la Fig. 7.5 muestra la existencia de uno de estos cuasipotenciales, cuyo mínimo se encuentra alrededor de  $\rho = 8a_0$ . También se puede apreciar la presencia de otros pozos dinámicos, si bien de menor profundidad, en las regiones de  $\rho = 9.5a_0$  y  $10a_0$  para una energía total mayor. Es posible ajustar la curva que representa el cuasipotencial en el que estamos interesados mediante la siguiente expresión analítica:

$$V(\rho) = f(\rho) \cdot V_M(\rho) + (1 - f(\rho))V_p(\rho) \quad (7.1)$$

donde  $V_M(\rho)$  corresponde a una función tipo Morse,

$$V_M(\rho) = D(1 - e^{-\alpha(\rho - \rho_{eq})})^2 + D_e, \quad (7.2)$$

$V_p(\rho)$  es un polinomio de quinto grado:

$$V_p(\rho) = c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2 + c_3\rho^3 + c_4\rho^4 + c_5\rho^5, \quad (7.3)$$

y  $f(\rho)$  es una función que sirve para unir de forma suave ambas expresiones,

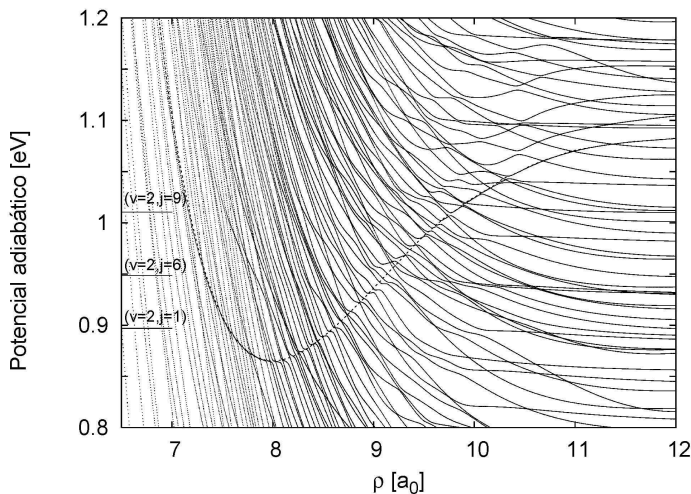


Figura 7.5: Curvas adiabáticas de potencial para la reacción  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}$  (según la PES S4 [183]) entre  $6.5a_0 < \rho < 12a_0$  para un rango energético entre 0.8 y 1.2 eV. Las energías se miden desde el mínimo del potencial del HCl. El pozo dinámico formado conectando diabáticamente las curvas de potencial se muestra con línea discontinua. Los niveles  $\text{HCl}(v = 2, j = 1, 6, 9)$  también se muestran en la figura.

pudiéndose escribir como

$$f(\rho) = -\frac{1}{\rho_0 - \rho_1}\rho - \frac{\rho_1}{\rho_0 - \rho_1}, \quad (7.4)$$

donde  $\rho_0$  y  $\rho_1$  son parámetros ajustables. En la Tabla 7.2.2 se muestran los parámetros considerados para las anteriores expresiones.

Siguiendo la Ref. [192], hemos calculado los estados ligados y cuasiligados que sustenta el potencial definido mediante la Ec. 7.1, para posteriormente compararlos con el perfil de la probabilidad de reacción para la reacción  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}(v = 2, j = 1)$ . Los resultados se muestran en la Fig. 7.6.

En la Tabla (7.2.2) se muestra la comparación entre la posición de los principales picos de la probabilidad de reacción para  $J = 0$  y los niveles de energía obtenidos mediante diagonalización del cuasipotencial. En la Fig. 7.6 puede observarse que hay cierto número de picos a los que no se puede asignar ningún



$V_M(\rho)$		$V_p(\rho)$	$f(\rho)$		
D (eV)	0.34	$c_0$ (eV)	-18.724	$\rho_0(a_0)$	9.59
$\alpha(a_0^{-1})$	0.61	$c_1$ (eV $a_0^{-1}$ )	6.72188	$\rho_1(a_0)$	9.61
$D_e$ (eV)	0.86519	$c_2$ (eV $a_0^{-2}$ )	-0.9066881		
$\rho_{eq}(a_0)$	8	$c_3$ (eV $a_0^{-3}$ )	0.0606453		
		$c_4$ (eV $a_0^{-4}$ )	-0.00200713		
		$c_5$ (eV $a_0^{-5}$ )	$2.62522 \cdot 10^{-5}$		

Tabla 7.1: Parámetros utilizados en la representación analítica del cuasipotencial representado en la Fig. 7.5.

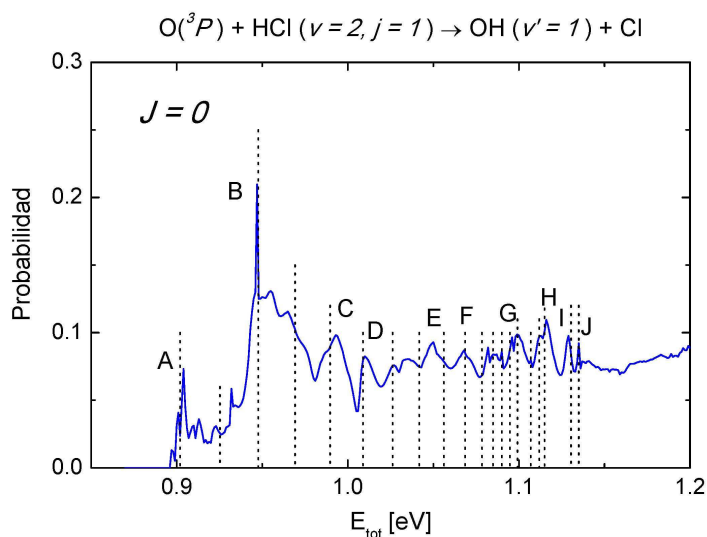


Figura 7.6: Probabilidad de reacción para el proceso  $O(^3P) + HCl(v=2, j=1) \rightarrow OH(v'=1) + Cl$  y  $J=0$ . Las posiciones de algunos de los estados ligados del cuasipotencial se han marcado con líneas verticales. Los picos más relevantes de la probabilidad de reacción se han denotado con letras mayúsculas. Véase el texto para más detalles.

estado ligado específico. Asimismo, también hemos obtenido estados ligados que aparentemente no describen ningún pico de la probabilidad de reacción (estos casos no han sido incluidos en la tabla (7.2.2)).

Podemos concluir que la estructura de resonancias encontrada en la probabilidad de reacción tiene su origen en los estados ligados del cuasipotencial

Pico	Posición (eV)	nivel de energía (eV)
	0.897	0.878
A	0.904	0.902
	0.923	0.925
B	0.947	0.948
	0.963	0.969
C	0.993	0.990
D	1.010	1.009
	1.035	1.042
E	1.050	1.056
F	1.068	1.069
	1.082	1.078
	1.085	1.085
	1.090	1.090
	1.096	1.095
G	1.099	1.099
	1.107	1.107
	1.112	1.112
H	1.116	1.115
I	1.130	1.130
J	1.135	1.135

Tabla 7.2: Comparación entre la posición de los picos encontrados en la probabilidad de reacción para el proceso  $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1) \rightarrow OH(v' = 1) + Cl$  con los niveles de energía asociados a estados ligados y cuasiligados obtenidos mediante digonalización del cuasipotencial representado en la Fig. 7.6.

mostrado en la Fig. 7.5. En particular es interesante notar la existencia de un pico muy intenso para una energía total de 0.95 eV (pico B) que, a la vista de los resultados mostrados en la Tabla (7.2.2), parece corresponder a uno de los autoestados del potencial dinámico. Más aún, la probabilidad calculada para el proceso  $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 6) \rightarrow OH(v' = 1) + Cl$  (con  $J = 0$ ), muestra un pequeño pico precisamente alrededor de esa energía, cercana al correspondiente umbral. Los niveles de energía que están por encima de aproximadamente 1.1 eV, el límite de disociación obtenido para el cuasipotencial  $V(\rho)$  (ver Fig. 7.5), corresponderían a estados estrictamente cuasiligados. Dicho límite se hace patente observando la congestión de niveles y de picos resonantes de la Fig. 7.6 cuando nos aproximamos a 1.1 eV.

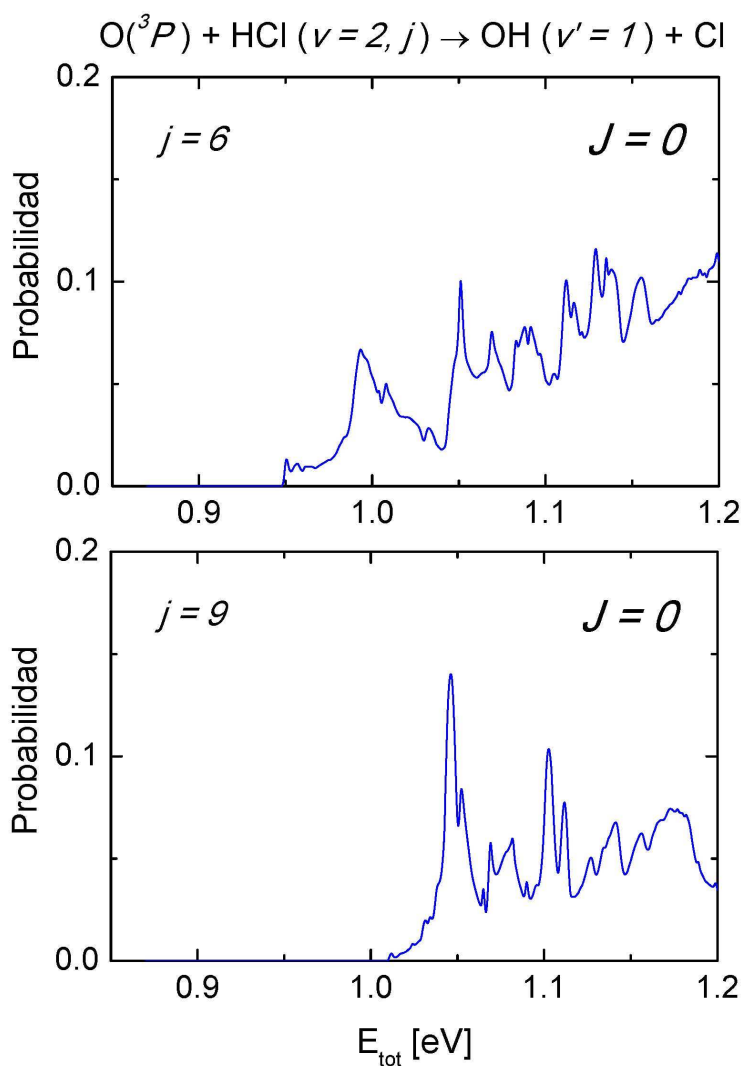


Figura 7.7: Reacción iniciada desde el estado  $HCl(v = 2, j = 6)$  (panel superior) y  $HCl(v = 2, j = 9)$  (panel inferior).

Finalmente, es interesante notar que el posible efecto que tiene el pozo dinámico sobre las probabilidades de reacción parece ser distinto cuando consideramos estados iniciales más excitados rotacionalmente. Como se muestra en la Fig. 7.7, no es hasta  $\sim 1.1$  eV cuando las probabilidades de reacción para

---

los estados iniciales  $\text{HCl}(v = 2, j = 6)$  y  $\text{HCl}(v = 2, j = 9)$  comienzan a estar dominadas por la existencia de resonancias. La falta de acuerdo entre la posición de tales resonancias y los estados ligados y cuasiligados calculados para el potencial  $V(\rho)$  sugiere la existencia de un mecanismo de reacción totalmente distinto en este caso. Además, cuando superamos una energía total aproximadamente igual a la correspondiente al pico F, es de esperar que los efectos de interferencia causados por los diferentes cuasipotenciales que aparecen a partir de dicha energía tengan cierta relevancia.



## 8. Resumen y Conclusiones

En la presente tesis se ha estudiado la dinámica de las reacciones  $\text{H} + \text{O}_2$ ,  $\text{O} + \text{OH}$ ,  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}$  y  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}$  mediante métodos mecanocuánticos exactos (dependientes e independientes del tiempo) y estadísticos.

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



1. Respecto a los resultados estadísticos, hemos encontrado que el SQM reproduce en promedio la probabilidad de reacción para  $J = 0$  hasta  $E_c = 1.15$  eV. La desviación de la predicción estadística a partir de dicha  $E_c$  es debida a la apertura del canal  $\text{OH}(v' = 1)$ . Se ha observado una reactividad considerable en los estados rotacionalmente excitados del diátomo de OH en su estado vibracional fundamental.

Se ha encontrado que el aumento repentino de las funciones de opacidad alrededor de  $J = 40$  es debido al fallo de la aproximación CS. Se han realizado cálculos acoplando todos los canales, teniendo que limitar el número de estados rotacionales del  $\text{O}_2$ . Se ha observado que dicho procedimiento proporciona unas propabilidades de captura muy próximas a las obtenidas mediante el cálculo completo. Aún así, el resultado SQM es siempre superior al exacto.

2. Las probabilidades de reacción exactas (calculadas mediante TDWP) hasta  $J = 15$  son de mayor magnitud que las obtenidas por otros autores. Incentivados por dicho resultado, hemos calculado las probabilidades asociadas a todas las ondas parciales. Aún así, finalmente hemos obtenido una ICS exacta del mismo orden de magnitud que la obtenida por otros grupos de investigación. Hemos observado que dicha ICS es con-

siderablemente menor que la observada experimentalmente en todo el intervalo de energías.

3. A pesar de esto, para  $E_c = 1.6$  eV, la distribuciones rotacionales estadísticas reproducen con fidelidad las medidas experimentales para el estado OH ( $v' = 1$ ).

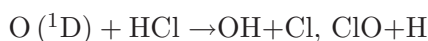
#### H + O<sub>2</sub> → OH + O (XXZLG PES)

1. Se ha observado una disminución de la reactividad total respecto de la calculada en la PES DMBEIV para  $J = 0$  y  $E_{col} > 1.15$  eV. Del mismo modo, hemos encontrado que la probabilidad de reacción para formar estados rotacionalmente excitados del diátomo de OH con  $v' = 0$  es considerablemente menor en la nueva PES que en la anterior. Las desviaciones del resultado SQM respecto del exacto son apreciables incluso para valores bajos del momento angular total,  $J$ .
2. Se ha observado que el umbral de reacción es de  $\sim 0.71$  eV, a diferencia del encontrado en la PES anterior, siendo éste de  $\sim 0.8$  eV. Utilizando la misma técnica de división en diferentes conjuntos de estados rotacionales del O<sub>2</sub>, hemos calculado la sección eficaz integral en la zona cercana al umbral para los estados iniciales O<sub>2</sub>( $v = 0 - 3, j = 1$ ). La comparación entre los resultados SQM y los resultados exactos es lo suficientemente buena como para suponer que el mecanismo de formación de complejo intermedio juega cierto papel en la presente reacción.
3. Se han calculado las secciones eficaces diferenciales para los procesos iniciados en los estados O<sub>2</sub>( $v = 0 - 3, j = 1$ ) para las energías de colisión de 0.7661 y 0.7761 eV, observando un buen acuerdo entre nuestros resultados estadísticos y los exactos. En particular, el SQM reproduce correctamente la simetría *forward-backward* predicha para el caso O<sub>2</sub>( $v = 1, j = 1$ ) mediante metodología exacta.

#### O + OH → H + O<sub>2</sub>

1. Hemos estudiado el proceso de retroceso hacia reactivos que ocurre debido la existencia de un cuello de botella en el espacio de fases que inhibe la transferencia de energía entre los enlaces H-O y O-O.

2. En particular, observamos que las probabilidades de reacción calculadas mediante el SQM coinciden con las obtenidas mediante PST. Por el contrario, hemos observado discrepancias notables respecto a las predichas por el método QCT. En particular, para energías bajas, el valor del  $J$  máximo,  $J_{max}$ , para el que se tiene probabilidad de reacción no nula es mayor en el caso QCT. Este desacuerdo se achaca a posibles deficiencias del método cuasiclásico a energías bajas. Las correcciones introducidas para subsanar la cuestión del punto de energía cero no resuelven dicho problema. El examen de los cálculos dinámicos indica que las bajas probabilidades de reacción observadas son consecuencia del elevado número de trayectorias que se dirigen hacia el canal de reactivos antes de formar ningún complejo intermedio.
3. Mediante el SQM se han calculado las ICS para el proceso iniciado en el estado rovibracional fundamental en un amplio intervalo de energías. Dichas ICS se ha escalado con un factor dependiente del rango de energía considerado para tener en cuenta el efecto de redispersión hacia reactivos. Las discrepancias encontradas entre las distribuciones rotacionales SQM y PST son debidas al diferente  $J_{max}$  obtenido utilizando los distintos métodos. Por otro lado, las distribuciones vibracionales estadísticas reproducen fielmente los cálculos exactos, tanto mejor cuanto mayor es la energía considerada.
4. Hemos estudiado las DCS para varias energías. En particular, hemos observado la necesidad de incluir la conservación de la paridad de la función de onda en los cálculos PST para reproducir los picos pronunciados presentes en las DCS exactas y estadísticas.
5. La reacción tiene lugar en dos pasos. Durante el primero, el sistema es atrapado en una pequeña región del espacio de fases y la distribución de energía vibracional intramolecular es muy lenta. Si finalmente se consigue transferir algo de energía a la vibración del OH, comienza el segundo paso en el que la mencionada redistribución es efectiva. Hemos observado que la probabilidad de que se produzca este segundo paso es pequeña.





1. El estudio para una energía de colisión de 0.26 eV revela que la posición del máximo en la inversión vibracional calculado en el canal OH + Cl depende de la PES considerada, siendo  $v' = 2$  y  $v' = 3$  en la PES H2 y PSB2, respectivamente. Tal y como era de esperar, el SQM sólo reproduce la cola de la distribución. Sin embargo, el decrecimiento monótono observado en el canal ClO + H es correctamente descrito por el método estadístico. Se ha observado que la población de los estados  $v' = 0, j' < 15$  y  $v' = 1, j' < 15$  es prácticamente nula en la superficie PBS2. La comparación SQM-QCT para las distribuciones rotacionales corrobora la bondad del SQM para reproducir resultados dinámicos en el canal de formación de ClO.
2. Mediante el SQM hemos calculado, en la PES H2, la DCS para la formación de OH, mostrando un excelente acuerdo con resultados experimentales recientes. Hemos extendido dicha comparación resolviendo la DCS en función de la velocidad del átomo de Cl producido, observando que, a medida que aumenta su velocidad de salida, la distribución angular se vuelve más simétrica. Nuestros resultados reproducen fielmente las distribuciones angulares experimentales en todo el rango de velocidades considerado. La distribución de velocidades del Cl, sin embargo, no puede ser reproducida por el SQM en la superficie H2. En particular, cálculos QCT han sido capaces de reproducir dicha distribución en la PES PBS2. Hemos detectado que las diferencias en las distribuciones rotacionales calculadas en ambas PESs son las responsables del diferente comportamiento observado para la distribución de velocidades del Cl.
3. Se ha llevado a cabo un estudio detallado de la reacción en un amplio intervalo de energías. Hemos calculado las probabilidades de reacción de formación tanto de ClO como de OH. Para el primero de los canales, los resultados obtenidos con el SQM están, en promedio, en buen acuerdo con métodos exactos de propagación de paquetes de onda. Para el canal de producción de OH, sin embargo, las predicciones estadísticas resultan ser algo mayores que las exactas.
4. Las funciones de opacidad calculadas para ambos canales mediante los

métodos SQM y SQCT concuerdan con mucha precisión. Las correspondientes probabilidades obtenidas con el método QCT proporcionan resultados similares al estadístico sólo en el canal de formación de ClO. Debido al gran número de ondas parciales necesarias para converger la sección eficaz, así como al número de estados rotacionales del OH y ClO, hemos utilizado la división del cálculo SQM en diferentes intervalos, cada uno de ellos con una base de estados rotacionales con menos elementos que la total.

5. Para todo el intervalo de energías considerado, la ICS total calculada con el SQM coincide satisfactoriamente con la predicha mediante el cálculo dinámico cuasiclásico para el canal ClO + H. Por el contrario, para el canal OH + Cl se ha observado una diferencia entre el resultado SQM y el QCT.
6. Se ha calculado la DCS total para  $E_c = 0.368$  y  $0.715$  eV. En el primero de los casos y para el canal de formación de OH, la DCS calculada con el SQM sobrestima las intensidades *forward* y *backward* experimentales, aunque predice con notable acierto la distribución en la región *sideways*. La correspondiente distribución QCT es demasiado intensa en *forward* e inferior a la experimental en *backward*. En el canal ClO + H, por el contrario, los resultados SQM y QCT son similares en toda la región angular exceptuando la zona *forward*, en la que el SQM predice más intensidad. En el segundo de los casos la comparación con el experimento es para el canal ClO + H. En dicho canal, tanto los métodos estadísticos como el QCT reproducen con notable precisión la distribución experimental publicada.



1. Mediante el SQM hemos logrado reproducir las distribuciones rotacionales exactas y experimentales para el proceso iniciado en  $\text{HCl}(v = 2, j = 1, 6, 9)$  y terminando en  $\text{OH}(v' = 1, j')$ . En particular, se ha observado un excelente acuerdo entre la sección eficaz obtenida por otros autores y la calculada mediante el SQM para el proceso  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}(v = 2, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 1, j' = 1) + \text{Cl}$ . Aunque dicho resultado no era de esperar

puesto que, en principio, la reacción considerada es directa, las probabilidades de reacción EQM que hemos calculado tienden a las obtenidas por el SQM a medida que consideramos más ondas parciales.

2. Se ha observado la existencia de un pozo de potencial dinámico (cuasi-potencial) en el rango de energías de interés (entre 0.8 y 1.2 eV). Hemos calculado los estados ligados y cuasiligados sustentados por dicho cuasipotencial, comparándolos con la estructura resonante encontrada para  $J = 0$  en la probabilidad de reacción exacta para la reacción  $\text{O}(^3\text{P}) + \text{HCl}(v = 2, j = 1) \rightarrow \text{OH}(v' = 1, j' = 1) + \text{Cl}$ . Hemos observado una correlación entre las posiciones de dichas resonancias y las de los mencionados estados, concluyendo que la aparente validez del modelo SQM para reproducir aspectos de la dinámica de la reacción parece radicar en la existencia del pozo dinámico.

# A. Breve introducción a la teoría formal de scattering

Aunque los resultados de este apéndice son generales y aplicables a cualquier tipo de problema de *scattering* (colisiones entre partículas, dispersión de luz por moléculas...), es conveniente tener en mente que en esta tesis se aborda el caso de las colisiones átomo-diátomo.

## A.1. Definición de la matriz S

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

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

$$i\hbar\partial_t\Psi(t) = H\Psi(t), \tag{A.1}$$

viene dada por

$$\Psi_{Sch}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\Psi, \tag{A.2}$$

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

representa como

$$\Psi_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}\Psi_{Sch}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\Psi. \quad (\text{A.3})$$

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

$$i\hbar\partial_t\Psi_I(t) = H_I(t)\Psi_I(t), \quad (\text{A.4})$$

con

$$H_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t}. \quad (\text{A.5})$$

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

$$\Psi_I(t) = U_I(t, t_0)\Psi_I(t_0), \quad (\text{A.6})$$

con

$$U_I(t, 0) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t}e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \quad (\text{A.7})$$

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

Si definimos la asíntota entrante (saliente), como

$$\phi_{in,out} = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \Psi_I(t) = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} U_I(t, 0)\Psi = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \Psi, \quad (\text{A.8})$$

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

$$\begin{aligned} \Psi &= \lim_{t \rightarrow \infty} U_I^\dagger(t, 0) \phi_{in} = \lim_{t \rightarrow \infty} U_I(0, t) \phi_{out} \\ &= \Omega_+ \Phi_{in} = \Omega_- \Phi_{out} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

donde  $\Omega_{\pm}$  son los operadores de Møller.

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

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

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

$$S = \Omega_{-}^{\dagger}\Omega_{+}. \quad (\text{A.10})$$

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

Como  $\Omega_{\pm}^{\dagger}\Omega_{\pm} = 1$  pero  $\Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger} \neq 1$  se tiene que, en general,  $S^{\dagger}S \neq 1$  y  $SS^{\dagger} \neq 1$ . Cuando  $H$  no sustente estados ligados,  $S$  será unitario (el lector interesado en la formulación precisa de éste y otros problemas relacionados, como la *completitud asintótica* puede consultar textos más formales y matemáticamente más rigurosos [16, 17]). Supongamos que, en efecto,  $H$  no sustenta tales estados. Entonces, la unitariedad de  $S$  tiene como interpretación física la conservación de la energía en el proceso:

$$\begin{aligned} E_{in} &= \langle\phi_{in}|H_0|\phi_{in}\rangle \\ E_{out} &= \langle\phi_{out}|H_0|\phi_{out}\rangle \\ &= \langle\phi_{in}S^{\dagger}|H_0|S\phi_{in}\rangle \\ &= \langle\phi_{in}S^{\dagger}|SH_0|\phi_{in}\rangle \\ &= E_{in}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

La matriz de *scattering* contiene toda la información acerca del proceso,

relacionando estados entrantes con estados salientes según

$$\phi_{out} = S \phi_{in}. \quad (\text{A.12})$$

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

$$P_{|\Phi\rangle \rightarrow |\Psi\rangle} = |\langle \Psi | \Omega_-^\dagger \Omega_+ | \Phi \rangle|^2 = |\langle \Psi | S | \Phi \rangle|^2, \quad (\text{A.13})$$

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

## A.2. Simetrías de la matriz S

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

$$S = \lim_{t \rightarrow \infty} U_I(t, 0)^\dagger \cdot \lim_{t \rightarrow -\infty} U_I(0, t), \quad (\text{A.14})$$

quedando de esta manera patente, a la vista de la ec. (A.7), que  $S$  depende del operador Hamiltoniano del que se deriva la dinámica del sistema. Entonces  $S$  será invariante bajo las mismas transformaciones que  $H$  (en particular bajo inversión temporal); luego, como  $S_{ij}$  representa la amplitud de probabilidad de, partiendo de un estado  $\Phi_i$  llegar a otro estado  $\Phi_j$ , se cumple el principio de reversibilidad microscópica, esto es,  $S_{ij} = S_{ji}$ .

De igual manera que existe una ecuación de continuidad para la carga que expresa la conservación de ésta en procesos electromagnéticos y una ecuación de continuidad para la masa en hidrodinámica, igualmente tenemos en mecánica cuántica la correspondiente ecuación que expresa la conservación del flujo

de partículas en un proceso de *scattering*. Esta conservación está íntimamente relacionada con el carácter unitario del operador  $S$ , tal y como veremos a continuación. Más aún, si el operador  $S$  no fuera unitario, esto implicaría que en el proceso de colisión se formarían o destruirían nuevas partículas (esta pérdida de unitariedad se pone de manifiesto cuanto se trata el problema de formación de complejos intermedios en reacciones átomo-diátomo).

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

$$j_{in}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{in}^*(\mathbf{r}, t) \frac{\mathbf{p}_{in}}{\mu} \phi_{in}(\mathbf{r}, t)], \quad (\text{A.15})$$

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

$$j_{in}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{in}^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar k_{in}}{\mu} \phi_{in}(\mathbf{r}, t)], \quad (\text{A.16})$$

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

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

$$j_{out}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{out}^*(\mathbf{r}, t) \frac{\hbar k_{in}}{\mu} \phi_{out}(\mathbf{r}, t)]. \quad (\text{A.17})$$

Haciendo uso de la ec. (A.12) se tiene

$$j_{in}(\mathbf{r}, t) = \Re[\phi_{out}^*(\mathbf{r}, t) S^\dagger \frac{\hbar k_{in}}{\mu} S \phi_{out}(\mathbf{r}, t)]; \quad (\text{A.18})$$

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



### A.3. Matrices $T$ y $K$

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

$$\begin{aligned} S &= I - 2iT & (\text{A.19}) \\ K &= -\frac{T}{I - iT} = i\frac{I - S}{I + S} \end{aligned}$$

Hay que notar que la unitariedad de  $S$  implica que  $K$  es hermítico. Una expresión equivalente a la ec. (A.19) es [17]

$$S - I = 2iK + iK(S - 1), \quad (\text{A.20})$$

conocida como *ecuación integral de Heitler*.

## B. Los métodos PST y QCT

Debido a que en esta tesis hemos comparado sistemáticamente los resultados obtenidos mediante el SQM con los correspondientes a la PST y QCT, en este apéndice resumiremos brevemente el fundamento y la metodología correspondientes a dichos métodos. La razón por la que optar por un método clásico (o cuasiclásico) en lugar de utilizar un método mecano-cuántico exacto es meramente práctica. El tiempo de cálculo necesario para llevar a cabo un cálculo exacto es mucho mayor que para su contrapartida clásica. De hecho, este tiempo aumenta con el momento angular total, lo que imposibilita para estos casos la posibilidad de utilizar metodología exacta.

### B.1. Introducción a la PST

#### B.1.1. Generalidades

La PST es una teoría clásica estadística mediante la que se puede predecir la distribución de los productos en una reacción química. Se asume pérdida de memoria de las condiciones iniciales del proceso, exceptuando las necesarias para que se satisfagan las leyes de conservación.

La sección eficaz  $\sigma$  se determina en el límite en que las trayectorias pasan mucho tiempo en la región del estado de transición antes de dirigirse a reactivos o productos. Por lo tanto, podemos factorizar la sección eficaz de reactivos a productos,  $\sigma(i \rightarrow f)$ , como el producto de dos contribuciones: (i) la sección eficaz para formar el complejo intermedio a partir de los reactivos y (ii) la probabilidad de que dicho complejo se disocie dando lugar a los productos de reacción. La aproximación estadística se introduce considerando que las únicas características que definen al complejo son la energía ( $E$ ) y el momento angular total ( $J$ ) junto con sus proyecciones ( $M$ ). De esta forma, la sección

eficaz de expresará como

$$\sigma(i \rightarrow f) = \sum_{J,M} \sigma(i \rightarrow J, M) P(f|J, M), \quad (\text{B.1})$$

donde  $\sigma(i \rightarrow J, M)$  es la sección eficaz para formar el complejo desde los reactivos y  $P(f|J, M)$  es la probabilidad de disociación de éste hacia los productos.

### B.1.2. Formulación

Consideremos una colisión átomo-diátomo en la que  $j$  es el número cuántico rotacional del diátomo y  $2j+1$  el número de estados que hay para un mismo  $j$ . Como  $J$  y  $M$  se conservan podemos aplicar la condición de equilibrio detallado

$$g_i(k_i^2/\pi) \sigma(i \rightarrow f) = g_f(k_f^2/\pi) \sigma(i \rightarrow f), \quad (\text{B.2})$$

donde  $g_i$  o  $g_j$  denotan la degeneración de los estados inicial y final. Mediante un sencillo reordenamiento de los términos se obtiene

$$\sigma(i \rightarrow J, M) = \frac{\pi}{(g_i k_i^2)} N(J, M) P(f|J, M). \quad (\text{B.3})$$

En la ecuación anterior,  $P(f|J, M) = N(f|J, M)/N(J, M)$ ,  $N(f|J, M)$  es la probabilidad de que el complejo se disocie hacia los productos y  $N(J, M) = \sum_f N(f|J, M)$  es el número total de estados del complejo (la suma se extiende para todos los estados tanto de reactivos como de productos). La expresión final que se obtiene para la sección eficaz es

$$\sigma(i \rightarrow f) = (\pi/(g_i k_i^2)) \sum_{J,M} \frac{N(i|J, M) N(f|J, M)}{N(J, M)}. \quad (\text{B.4})$$

Llegados a este punto el problema está formalmente resuelto y únicamente queda calcular el número de estados del complejo que se forman tanto desde reactivos como de productos. El número de estados puede ser numéricamente estimado mediante cálculos Monte Carlo de integrales en el espacio de fases. Los detalles pueden verse en [193]. En dichos cálculos, la vibración diatómica está cuantizada mientras que la rotación y traslación son tratadas clásicamen-

te. Normalmente se considera un potencial de interacción isótropo en cada canal, de la forma  $V(R) = -\frac{C_6}{R^6}$ .

Para un estudio detallado del origen y formulación de ésta y otras teorías estadísticas, el lector interesado puede consultar los trabajos de Pechukas y Light [73, 74].

### B.1.3. Modificaciones recientes a la PST

#### Conservación de la paridad

Como se ha podido comprobar en capítulos anteriores, en reacciones átomo-diátomo en las que se forma un complejo intermedio de vida larga, los cálculos cuánticos (tanto exactos como estadísticos) predicen DCSs con picos muy pronunciados en las zonas *forward* y *backward*. Por el contrario, los cálculos clásicos (tanto QCT como PST) son incapaces de reproducir dicha característica. Bonnet y colaboradores han mostrado recientemente [131, 195] cómo se puede recuperar el mencionado efecto cuántico si se tiene en cuenta la conservación de la paridad en los métodos clásicos (en particular en la PST).

Consideremos una reacción átomo-diátomo  $A + BC$  y utilicemos la notación habitual para denotar los números cuánticos asociados a los reactivos y productos. Cuando se calcula  $N(J, M)$  hay que imponer la conservación de la paridad en el siguiente sentido: únicamente hay que tener en cuenta los estados para los cuales  $(-1)^J = (-1)^{(j'+l')}$ .

Por un lado, en el capítulo 2 mostramos cómo los picos observados en las DCSs estadístico-cuánticas eran debidos a los estados con  $\Omega' = 0$ . Por otro lado, en la referencia [195] puede observarse una disminución de aproximadamente un factor 2 en la sección eficaz cuántica para el caso  $\Omega' = 0$  cuando no se tiene en cuenta la conservación de la paridad. De esta forma, Bonnet y colaboradores introdujeron *ad hoc* dicho factor 2 en la ICS clásica cuando  $\Omega' = 0$  (dicho factor no se considera cuando  $\Omega' \neq 0$ ), justificando dicha corrección en un trabajo posterior [131].

## MPPST

El método MPPST consiste en una implementación de la PST que tiene en cuenta, de manera aproximada, las anisotropías del potencial en los canales asintóticos [194]. En vez de aproximar la energía potencial de interacción entre fragmentos separados mediante las contribuciones isotropas de largo alcance, éstas son reemplazadas por las energías potenciales *ab initio* promediadas respecto a los ángulos de Jacobi en las regiones atractivas.

## B.2. Introducción al método QCT

### B.2.1. Generalidades

Normalmente, la masa de los núcleos es suficientemente grande como para poder describir su movimiento con mecánica clásica; el problema surge en reacciones donde los efectos puramente cuánticos, tales como el efecto túnel o las interferencias, juegan un papel dominante (problemas que, por otro lado, también están presentes en la PST). Además, la mecánica clásica no tiene en cuenta en punto de energía cero ni la conservación de la paridad. Aún así, el método QCT suele proporcionar resultados fiables en tanto en cuanto no nos encontremos frente a una de las situaciones descritas anteriormente.

### B.2.2. Procedimiento de cálculo

Básicamente, el método QCT consiste en: (i) las moléculas se preparan en estados energéticos internos cuánticos (discretos); (ii) se resuelven las ecuaciones de movimiento imponiendo ciertas condiciones iniciales (propagación de la trayectoria); (iii) se analizan los resultados (imponiendo artificialmente cierta cuantización en los estados finales); (iv) se calculan los observables de interés.

### Ecuaciones de Hamilton

Si definimos el Lagrangiano del sistema como  $L(q, \dot{q}) = T - U$ , donde  $T$  y  $U$  son, respectivamente, la energía cinética y potencial del sistema (considerando sistemas conservativos no relativistas). Las coordenadas y velocidades

generalizadas vienen denotadas por  $(q, \dot{q})$  ( $\dot{q} \equiv \frac{d}{dt}$ ). Las ecuaciones

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i},\end{aligned}\tag{B.5}$$

con  $i = 1, \dots, 3N$ , se conocen como ecuaciones de Hamilton. Los momentos generalizados  $p_i$  se definen según  $p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ .

Las  $6N$  ecuaciones diferenciales de primer orden dadas por la ecuación (B.5), con  $H = T + U$ , son la base de los cálculos de trayectorias clásicas. Es interesante notar que el número de ecuaciones puede reducirse si se trabaja en otro sistema de coordenadas. En general, y como es habitual, el CM se moverá libremente, por lo que el problema se reducirá a solucionar  $6N - 6$  ecuaciones acopladas.

### Condiciones iniciales

Antes de integrar las ecuaciones del movimiento de Hamilton para propagar la trayectoria, es necesario especificar ciertas condiciones iniciales de la trayectoria. Estos valores iniciales se pueden expresar en función de un conjunto de parámetros que caracterizan dicha trayectoria. Estos parámetros son (para un sistema A + BC): el parámetro de impacto (definido como la componente  $y$  de la coordenada relativa inicial), los ángulos polar y azimutal (indicando la orientación del eje internuclear BC), la orientación inicial del momento angular de BC y la fase inicial de vibración del diátomo BC.

La información que proporciona una única trayectoria no es representativa del proceso químico ya que se refiere únicamente a unas condiciones iniciales. Por tanto, se requiere propagar un número estadísticamente significativo de trayectorias. Como es imposible conocer a priori las condiciones iniciales ideales para simular un proceso, se intenta seleccionarlas de tal manera que, con un número limitado de trayectorias, se obtenga un resultado razonable de la reactividad del proceso.

Una vez se han obtenido las ecuaciones del movimiento y se han generado las condiciones iniciales de la trayectoria, el siguiente paso es propagarla. Hay una gran variedad de algoritmos disponibles para resolver numéricamente el

conjunto de ecuaciones (B.5) imponiendo las condiciones iniciales mencionadas [196]. El proceso que más tiempo consume es el cálculo de la energía potencial y sus derivadas. Por tanto, el método de integración escogido debe permitirnos mantener un compromiso entre robustez numérica y rapidez. Usualmente, los integradores más utilizados para estudiar reacciones químicas son el método *Runge-Kutta* de cuarto orden y el *Adams-Moulton*.

### Análisis de resultados

Una vez que la trayectoria finaliza, el siguiente paso es identificar los productos. Esto resulta inmediato al comparar las tres distancias internucleares porque una resulta ser mucho más pequeña que las otras dos. Una vez identificados los productos, la siguiente etapa consiste en llevar a cabo su correspondiente análisis. Esto es, debemos conocer su estado energético para ver si se trata de productos en un estado ligado, disociativo, etc.

En primer lugar podemos conocer la energía cinética relativa total del sistema, observándose que la energía se conserva a lo largo de la trayectoria:

Una vez obtenidos  $\dot{q}_A$ ,  $\dot{q}_B$  y  $\dot{q}_C$ , a partir de la definición de CM de AB puede calcularse  $\dot{q}_{AB}$ . De esta manera, la energía translacional relativa de productos es

$$T_{C-AB} = \frac{1}{2}m_C\dot{q}_C^2 + \frac{1}{2}(m_A + m_B)\dot{q}_{AB}^2. \quad (\text{B.6})$$

El momento angular del diátomo AB es otra propiedad importante y se calcula a partir de la expresión clásica

$$\mathbf{j}_{AB} = q_A \times \mathbf{p}_A + q_B \times \mathbf{p}_B. \quad (\text{B.7})$$

Además, el momento angular total del sistema respecto del CM de ABC se conserva, luego

$$\mathbf{J}_{ABC}(0) = \mathbf{L}_{A-BC}(0) + \mathbf{j}_{BC}(0) = \mathbf{L}_{C-AB}(\infty) + \mathbf{j}_{AB}(\infty) = \mathbf{J}_{ABC}(\infty). \quad (\text{B.8})$$

La conservación de la energía implica

$$E = T_{A-BC} + E_{BC}^{int} = T_{C-AB} + E_{AB}^{int} + \Delta_e, \quad (\text{B.9})$$

donde  $T_{A-BC}$  es la energía interna traslacional relativa de reactivos,  $E_{BC}^{int}$  la energía interna del reactivo en el estado  $v, j$  y  $\Delta_e$  es la diferencia entre las energías de disociación de reactivos y productos (es decir, la exoenergicidad o endoenergicidad de la reacción).

Las energías internas de los reactivos se calculan a partir del desarrollo de Dunham truncado

$$E_{vj} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v j(j+1), \quad (\text{B.10})$$

con

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{B.11})$$

donde  $B_e$  es la constante rotacional de equilibrio y  $\alpha_e$  es la constante de acoplamiento vibración-rotación [197].

La energía rotacional de los productos viene dada por la diferencia entre el mínimo de la curva de potencial efectivo y el mínimo clásico de potencial de la molécula producto, esto es:

$$E_{AB}^{rot} = \text{mín} \left( U(r_{AB}) + \frac{\mathbf{j}_{AB}^2}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right) - U(r_e, AB), \quad (\text{B.12})$$

donde  $r_e$  es la distancia de equilibrio de AB.

La energía vibracional de la molécula producto es la diferencia entre la energía interna y la rotacional.

Para asociar las energías vibracional y rotacional a estados cuánticos se utilizan las expresiones

$$j' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4\mathbf{j}_{AB}^2}{\hbar^2}} \quad (\text{B.13})$$

y

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi\hbar} \int_{\rho_+}^{\rho_-} \sqrt{2\mu_{AB} \left( E_{AB}^{int} - V(r_{AB}) - \frac{\mathbf{j}_{AB}^2}{2\mu_{AB}r_{AB}^2} \right)} dr_{AB}, \quad (\text{B.14})$$

donde los puntos de retorno del potencial efectivo para la energía interna,  $\rho_{\pm}$ , se determinan numéricamente. En general, como los valores de los números



cuánticos obtenidos no son números enteros, dichos valores se hacen corresponder a los enteros más próximos.

### Cálculo de otros observables de interés

La probabilidad de reacción se define como

$$P_r(i) = \frac{N_r(i)}{N_{tot}(i)}, \quad (\text{B.15})$$

donde  $N_r(i)$  y  $N_{tot}(i)$  son el número de trayectorias reactivas y totales, respectivamente. El conjunto de parámetros ( $i$ ) puede ser la energía, el parámetro de impacto, etc.

Por ejemplo, para un determinado parámetro de impacto,  $b$ , la función opacidad se expresa como

$$P_r(b) = \frac{N_r(b)}{N_{tot}(b)}. \quad (\text{B.16})$$

La ICS puede obtenerse mediante

$$\sigma_r(b) = \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N_{tot}}, \quad (\text{B.17})$$

siendo  $b_{max}$  el máximo valor de  $b$  para el que se produce la reacción.

## C. Publicaciones

En este apéndice se presenta una lista con las publicaciones de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis.

- *Time dependent and statistical calculations on the  $H + O_2$  reaction.*  
P. Bargueño, T. González-Lezana, P. Larrégaray, L. Bonnet y J. -C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1127 (2007).
- *On the features of statistical behaviour of the  $O(^3P) + HCl(v = 2, j = 1, 6, 9) \rightarrow OH + Cl$  reaction.*  
P. Bargueño, J. M. Alvariño y T. González-Lezana, *Eur. Phys. J. D*, **47**, 181 (2008).
- *Study of the  $H + O_2$  reaction by means of quantum mechanical and statistical approaches: The dynamics on two different potential energy surfaces.*  
P. Bargueño, T. González-Lezana, P. Larrégaray, L. Bonnet, J. -C. Rayez, M. Hankel, S. C. Smith y J. H. M. Meijer, *J. Chem. Phys.*, **128**, 244308 (2008).
- *On the differential cross sections ins complex-forming atom-diatom reactive collisions.* P. Bargueño y T. González-Lezana, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems. Dynamics, Spectroscopy, Clusters and Nanostructures*, Springer, **20**, 47 (2009).
- *On the statistical behavior of the  $O + OH \rightarrow H + O_2$  reaction: A comparison between quasiclassical trajectory, quantum scattering and statistical calculations.*

M. Jorfi, P. Honvault, P. Bargueño, T. González-Lezana, P. Larrégaray, L. Bonnet y P. Halvick, *J. Chem. Phys.*, **130**, 184301 (2009).

- *The Dynamics of the  $O(^1D) + HCl \rightarrow OH + Cl$  Reaction at a 0.26 eV Collision Energy: A Comparison between Theory and Experiment.*

P. Bargueño, P. G. Jambrina, J. M. Alvariño, M. L. Hernández, F. J. Aoiz, M. Menéndez, E. Verdasco y T. González-Lezana, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 14237 (2009).

- *Título por confirmar.*

P. Bargueño, P. G. Jambrina, J. M. Alvariño, M. L. Hernández, F. J. Aoiz, M. Menéndez, E. Verdasco, M. Hankel y T. González-Lezana, en preparación (2010).

A continuación se enumeran otras publicaciones que no están directamente relacionadas con el tema central de la tesis.

- *Effect of cosmological neutrinos on discrimination between the two enantiomers of a chiral molecule.*

P. Bargueño e I. Gonzalo, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **36**, 171 (2006).

- *The role of supernova neutrinos on molecular homochirality.* P. Bargueño y R. Pérez de Tudela, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **37**, 253 (2007).

- *Could dark matter or neutrinos discriminate between the enantiomers of a chiral molecule?*

P. Bargueño, A. Dobado e I. Gonzalo, *Europhys. Lett.*, **82**, 13002 (2008).

- *Constraining long-range parity violation in gravitation using high-resolution spectroscopy of chiral molecules.*

P. Bargueño y R. Pérez de Tudela, *Phys. Rev. D*, **78**, 102004 (2008).

- *Detection of parity violation in chiral molecules by external tuning of electroweak optical activity.*

P. Bargueño, I. Gonzalo y R. Pérez de Tudela, *Phys. Rev. A*, **80**, 012110 (2009).

- *Parity violation and critical temperature of non-interacting chiral molecules.*  
P. Bargeño, I. Gonzalo, R. Pérez de Tudela y S. Miret-Artés, *Chem. Phys. Lett.*, **483**, 204 (2009).
- *Towards the detection of parity symmetry breaking in chiral molecules.*  
I. Gonzalo, P. Bargeño, R. Pérez de Tudela y S. Miret-Artés, *Chem. Phys. Lett.*, enviado (2009).
- *Mikheev-Smirnov-Wolfenstein effect in chiral molecules.*  
P. Bargeño, R. Pérez de Tudela e I. Gonzalo, *Int. J. Quantum. Chem.*, aceptado (2010).
- *Subcritical temperature in Bose-Einstein condensates of chiral molecules.*  
P. Bargeño, R. Pérez de Tudela, S. Miret-Artés e I. Gonzalo, *Phys. Rev. Lett.*, enviado (2010).



# Bibliografía

- [1] <http://nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1986/index.html>
- [2] <http://nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1999/index.html>
- [3] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [4] D. J. Douglas y J. C. Polanyi, *Chem. Phys.*, **16**, 1 (1976).
- [5] D. S. Perry y J. C. Polanyi, *Chem. Phys.*, **12**, 419 (1976).
- [6] R. D. Coombe y G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **59**, 251 (1973).
- [7] K. Kleinermanns y R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, **80**, 1440 (1984).
- [8] M. J. Bronikowski, R. Zhang, D. J. Rakestraw *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 7 (1989).
- [9] J. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, **84**, 6170 (1986).
- [10] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 34 (1991).
- [11] H. Kohguchi y T. Suzuki, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 1250 (2006).
- [12] D. J. Rakestraw, K. G. McKendrick y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7341 (1987).
- [13] J. O. Hirschfelder, H. M. Eyring y B. Topley, *J. Chem. Phys.*, **4**, 170 (1936).
- [14] H. M. Hulbert y J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **111**, 276 (1943).

- 
- [15] W. H. Hu y G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **125**, 132301 (2006).
- [16] J. R. Taylor, *Scattering Theory*, John Wiley & Sons (1972).
- [17] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, 2<sup>nd</sup> ed., Dover (2002).
- [18] D. C. Clary y J. P. Henshaw, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **84**, 333 (1987).
- [19] A. M. Arthurs y A. Dalgarno, *Proc. Roy. Soc., London*, **A256**, 540 (1960).
- [20] R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **60**, 633 (1974).
- [21] R. N. Zare, *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons (1986).
- [22] J. Z. H. Zhang, *Theory and Applications of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific (1999).
- [23] D. E. Manolopoulos, *Ph. D. thesis*, chapter 5.
- [24] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6425 (1986).
- [25] F. Mrugala y D. Secrest, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5954 (1983).
- [26] B. R. Johnson, *J. Comput. Phys.*, **13**, 445 (1973).
- [27] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York (1965).
- [28] C. Leforestier, R. H. Bisselong, C. Cerjan *et al.*, *J. Comput. Phys.*, **94**, 59 (1991).
- [29] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1823 (1974).
- [30] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9552 (2002).
- [31] E. J. Rackham, F. Huarte-Larrañaga y D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 356 (2001).
- [32] T. González-Lezana, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 29 (2007).

- 
- [33] N. Bohr, *Nature*, **137**, 144 (1936).
- [34] E. P. Wigner, *Am. J. Phys.*, **23**, 371 (1955).
- [35] G. Breit y E. P. Wigner, *Phys. Rev.*, **49**, 519 (1936).
- [36] V. Weisskopf, *Phys. Rev.*, **52**, 295 (1937).
- [37] V. Weisskopf y D. H. Ewing, *Phys. Rev.*, **57**, 472 (1940).
- [38] H. L. Bradt y D. J. Tendam, *Phys. Rev.*, **72**, 1117 (1947).
- [39] B. T. Feld, *Phys. Rev.*, **75**, 1115 (1949).
- [40] P. H. Stelson y C. Goodman, *Phys. Rev.*, **82**, 69 (1951).
- [41] E. R. Graves y L. Rosen, *Phys. Rev.*, **89**, 343 (1953).
- [42] B. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **81**, 184 (1951).
- [43] B. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **92**, 1245 (1953).
- [44] R. M. Eisberg y G. Igo, *Phys. Rev.*, **93**, 1039 (1954).
- [45] R. M. Eisberg, *Phys. Rev.*, **97**, 739 (1954).
- [46] S. Fernbach, R. Serber y R. M. Eisberg, *Phys. Rev.*, **75**, 1352 (1949).
- [47] R. Serber, *Phys. Rev.*, **72**, 1114 (1947).
- [48] H. A. Bethe, *Phys. Rev.*, **57**, 1125 (1940).
- [49] L. Wolfenstein, *Phys. Rev.*, **82**, 690 (1951).
- [50] W. Hauser y H. Feshbach, *Phys. Rev.*, **87**, 366 (1952).
- [51] J. J. Griffin, *Phys. Rev.*, **116**, 107 (1959).
- [52] G. E. Gorson, A. E. Larsh y T. Sikkeland, *Phys. Rev.*, **118**, 1610 (1960).
- [53] G. E. Gorson, A. E. Larsh, T. Sikkeland *et al.*, *Phys. Rev.*, **120**, 1341 (1960).
- [54] V. E. Viola Jr., D. Thomas y G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **129**, 2710 (1963).



- [55] E. A. Wolicky, D. H. Holmgren, R. L. Johnston *et al.*, *Phys. Rev.*, **116**, 1585 (1959).
- [56] J. J. Leigh y J. M. Blair, *Phys. Rev.*, **121**, 246 (1961).
- [57] G. C. Morrison, *Phys. Rev.*, **121**, 182 (1961).
- [58] B. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **98**, 49 (1955).
- [59] V. F. Weisskopf, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 174 (1957).
- [60] R. M. Eisberg y N. M. Hintz, *Phys. Rev.*, **103**, 645 (1956).
- [61] R. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **97**, 224 (1955).
- [62] D. R. Herschbach, *Disc. Faraday Soc.*, **33**, 149 (1962).
- [63] D. R. Herschbach, Nobel lecture, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1221 (1987).
- [64] W. B. Miller, S. A. Safron y D. R. Herschbach, *Disc. Faraday Soc.*, **44**, 108 (1967).
- [65] D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **55**, 233 (1973).
- [66] D. D. Parrish y D. R. Herschbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6133 (1973).
- [67] L. D. Doverspike, R. L. Champion y T. L. Bailey, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4385 (1966).
- [68] D. O. Ham y J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **48**, 939 (1967).
- [69] S. Stolte, A. E. Proctor y R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4990 (1976).
- [70] J. C. Whitehead y R. Grice, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **55**, 320 (1973).
- [71] J. C. Keck, *J. Chem. Phys.*, **29**, 410 (1958).
- [72] R. B. Bernstein *et al.*, *Proc. Roy. Soc. London*, **274**, 427 (1963).
- [73] J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3221 (1964).

- [74] P. Pechukas, J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3821 (1964).
- [75] J. C. Light y J. Lin, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3209 (1965).
- [76] J. Lin y J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2545 (1966).
- [77] P. Pechukas, J. C. Light y C. Rankin, *J. Chem. Phys.*, **44**, 794 (1966).
- [78] J. C. Light, *Discuss. Faraday. Soc.*, **44**, 14 (1967).
- [79] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **52**, 543 (1970).
- [80] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2216 (1976).
- [81] E. Pollak y P. Pechukas, *J. Chem. Phys.*, **70**, 325 (1979).
- [82] E. Pollak y R. D. Levine, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2990 (1980).
- [83] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **50**, 931 (1969).
- [84] R. D. Levine, *Discuss. Faraday. Soc.*, **44**, 82 (1967).
- [85] P. A. Elofson, K. Rynefors y L. Holmild, *Chem. Phys.*, **90**, 347 (1984).
- [86] L. Holmlid y P. A. Elofson, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **84**, 95 (1987).
- [87] P. A. Elofson y L. Holmlid, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 112 (1990).
- [88] P. Bargueño, J. M. Alvariño y T. González-Lezana, *Eur. Phys. J. D*, **47**, 181 (2008).
- [89] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 589 (2000).
- [90] E. Rackham, T. González-Lezana, y D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **119**, 12895 (2003).
- [91] P. Bargueño y T. González-Lezana, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems. Dynamics, Spectroscopy, Clusters and Nanostructures*, Springer, **20**, 47 (2009).

- [92] P. J. Bruusaard y H. Tolhoek, *Physica*, **23**, 955 (1957).
- [93] D. A. Case y D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.*, **64**, 4212 (1976).
- [94] D. A. Case y D. R. Herschbach, *Mol. Phys.*, **100**, 109 (2002).
- [95] S. K. Kim y D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **84**, 159 (1987).
- [96] J. Hahn, L. Krasnoperov, K. Luther *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1997 (2004).
- [97] S. Y. Lin, E. J. Rackham y H. Guo, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1534 (2006).
- [98] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1076 (1993).
- [99] A. J. H. Meijer y E. M. Goldfield, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5404 (1998).
- [100] R. Fei, X. S. Zheng y G. E. Hall, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2541 (1997).
- [101] J. Dai y J. Z. H. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6898 (1996).
- [102] M. R. Pastrana, L. A. M. Quintales, J. Brandao *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8073 (1990).
- [103] A. J. H. M. Meijer y E. M. Meijer, *J. Chem. Phys.*, **110**, 870 (1999).
- [104] M. A. Bajeh., E. M. Goldfield, A. Hant *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 3359 (2001).
- [105] C. Xu, D. Xie, D.H. Zhang *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 244305 (2005).
- [106] P. Bargueño, T. González-Lezana, P. Larrégaray *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1127 (2007).
- [107] S. Y. Lin, H. Guo, P. Honvault *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23641 (2006).
- [108] S. Y. Lin, H. Guo y P. Honvault, *J. Chem. Phys.*, **125**, 091103 (2006).
- [109] S. Y. Lin, Z. Sun. H. Guo *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 602 (2008).

- [110] P. Honvault, S. Y. Lin, D. Xie *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 5349 (2007).
- [111] M. Hankel, S. C. Smith y A. J. H. M. Meijer, *J. Chem. Phys.*, **127**, 064316 (2007).
- [112] C. Xu, D. Xie, D. H. Zhang *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 244305 (2005).
- [113] S. Y. Lin, H. Guo, P. Honvault *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **128**, 014303 (2008).
- [114] A. J. Dobbyn, M. Stumpf, H. -M. Keller *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **102**, 5867 (1995).
- [115] K. Song *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **103**, 8891 (1995).
- [116] A. J. Dobbyn *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **104**, 8357 (1996).
- [117] P. Larrégaray, L. Bonnet y J.-C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1577 (2002).
- [118] L. Bonnet y J.-C. Rayez, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9318 (1997).
- [119] P. Larrégaray, L. Bonnet y J.-C. Rayez, *J. Chem. Phys.*, **114**, 3349 (2001).
- [120] J. A. Miller y B. C. Garrett, *Int. J. Chem. Kinet.*, **20**, 2725 (1997).
- [121] C. -Y. Yang y J. Klippenstein, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7287 (1995).
- [122] P. Bargueño, T. González-Lezana, P. Larrégaray *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **128**, 244308 (2008).
- [123] D. E. Skinner, T. C. Germann y W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3828 (1998).
- [124] A. J. H. M. Meijer y E. M. Goldfield, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2811 (2001).
- [125] R. T. Pack, E. A. Butcher y G. A. Parker, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9310 (1993).

- [126] R. T. Pack, E. A. Butcher y G. A. Parker, *J. Chem. Phys.*, **102**, 5998 (1995).
- [127] K. Kessler y K. Kleinermanns, *J. Chem. Phys.*, **97**, 374 (1992).
- [128] S. Seeger, V. Sick, H. -R. Volpp *et al.*, *Isr. J. Chem.*, **34**, 5 (1994).
- [129] G. Nyman, *Chem. Phys.*, **173**, 159 (1993).
- [130] L. A. M. Quintales, A. J. C. Varandas y J. M. Alvarino, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4552 (1988).
- [131] L. Bonnet, P. Larrégaray y J.-C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 3228 (2007).
- [132] F. J. Aoiz *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **126**, 161101 (2007).
- [133] M. J. Pilling y P. W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, Oxford (1995).
- [134] P. O. Wennberg, R. C. Cohen, R. M. Stimpfle *et al.*, *Science*, **266**, 398 (1994).
- [135] M. E. Summers, R. R. Conway, D. R. Siskind *et al.*, *Science*, **277**, 1967 (1997).
- [136] J. H. Black y P. L. Smith, *Astrophys. J.*, **277**, 562 (1984).
- [137] B. Larsson, R. Liseau, L. Pagani *et al.*, *Astron. Astrophys.*, **466**, 999 (2007).
- [138] D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 757 (2005).
- [139] D. Carty, A. Goddard, S. P. K. Kohler *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3101 (2006).
- [140] M. J. Howard y I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **77**, 997 (1981).

- [141] I. W. M. Smith y D. W. A. Stewart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 3221 (1994).
- [142] S. N. Rai y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **79**, 6046 (1983).
- [143] A. J. C. Varandas, J. Brandao y L. A. M. Quintales, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3732 (1988).
- [144] J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3485 (1986).
- [145] L. B. Harding, A. I. Maergoiz, J. Troe *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **113**, 11019 (2000).
- [146] J. Troe y V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3621 (2001).
- [147] J. Davidsson y G. Nyman, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2407 (1990).
- [148] T. C. Germann y W. H. Miller, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6358 (1997).
- [149] A. J. C. Varandas, J. Brandao y M. R. Pastrana, *J. Chem. Phys.*, **96**, 5137 (1992).
- [150] C. Xu, D. Xie, P. Honvault *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 024304 (2007).
- [151] V. A. Mandelshtam, T. P. Grozdanov y H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **103**, 10074 (1995).
- [152] C. Xu, B. Jiang, D. Xie *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 10353 (2007).
- [153] D. Xie, C. Xu, T. -S. Ho *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **126**, 074315 (2007).
- [154] M. Jorfi, P. Honvault, P. Bargaño *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **130**, 184301 (2009).
- [155] R. D. Levine y R. B. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 467 (1984).
- [156] F. Dayou, P. Larreégaray, L. Bonnet *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **128**, 174307 (2008).
- [157] A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5393 (1980).
- [158] E. J. Kruus, B. I. Niefer y J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, **88**, 985 (1988).

- [159] C. R. Park y J. R. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 230 (1989).
- [160] Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8330 (1993).
- [161] A. J. Alexander, M. Brouard, S. P. Rayner *et al.*, *Chem. Phys.*, **207**, 215 (1996).
- [162] H. Kohguchi, T. Suzuki, S. Nambu *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 818 (2008).
- [163] M. L. Hernández, C. Redondo, A. Laganá *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **105**, 2710 (1996).
- [164] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 589 (2000).
- [165] S. Skokov, K. A. Peterson y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2662 (1998).
- [166] K. A. Peterson, S. Skokov y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7446 (1999).
- [167] S. Nambu, M. Aoyagi, H. Kamisaka *et al.*, *J. Theor. Comput. Chem.*, **1**, 263 (2002).
- [168] R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5510 (1984).
- [169] A. Laganá, G. Ochoa de Aspuru y E. García, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17139 (1995).
- [170] J. M. Alvariño, A. Bolloni, M. L. Hernández *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 10199 (1998).
- [171] K. M. Christoffel, *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 275 (1999).
- [172] J. M. Alvariño, A. Rodríguez, A. Laganá *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 299 (1999).
- [173] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **119**, 7871 (2003).

- [174] S. Y. Lin, K. -L. Han y J. Z. H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 122 (2000)
- [175] M. Bittererova y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1 (2000).
- [176] H. Kamisaka, H. Nakamura, S. Nambu *et al.*, *J. Theor. Comput. Chem.*, **1**, 275 (2002).
- [177] H. Kamisaka, H. Nakamura, S. Nambu *et al.*, *J. Theor. Comput. Chem.*, **1**, 285 (2002).
- [178] H. Yang, K. -L. Han, S. Nambu *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7947 (2008).
- [179] V. Piermarini, A. Laganá y G. G. Balint-Kurti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4515 (2001).
- [180] S. Y. Lin y S. C. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 229 (2002).
- [181] P. Bargaño, P. G. Jambrina, J. M. Alvariño *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 14237 (2009).
- [182] H. S. Johnstons, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 1 (1992).
- [183] B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, **112**, 3680 (2000).
- [184] K. Mahmud, J.-S. Kim y A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2994 (1990).
- [185] R. G. MacDonald, C. B. Moore, *J. Chem. Phys.*, **68**, 513 (1978).
- [186] R. Zhang, W. J. van der Zande, M. J. Bronikowski *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2704 (1991).
- [187] F. J. Aoiz, L. Bañares, J. F. Castillo *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1149 (1999).
- [188] T. Xie, J. Bowman, J. W. Duff *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 014301 (2005).
- [189] D. Skouteris, J. F. Castillo y D. E. Manolopoulos, *Comput. Phys. Commun.*, **133**, 128, (2000).



- 
- [190] T. Xie, D. Wang, J. M. Bowman *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **116**, 7461 (2002).
- [191] B. Ramachandran y K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9590 (2003).
- [192] K. Nobusada, H. Nakamura, Y. Lin *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1018 (2000).
- [193] P. Larrégaray, L. Bonnet y J. -C. Rayez, *J. Chem. Phys.*, **110**, 1552 (2006).
- [194] P. Larrégaray, L. Bonnet y J. -C. Rayez, *J. Chem. Phys.*, **127**, 084308 (2007).
- [195] L. Bonnet, P. Larrégaray y J.-C. Rayez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 3951 (2006).
- [196] L. Lapidus y J. H. Seinfeld, *Numerical solutions of ordinary differential equations*, Academic Press, New York (1971).
- [197] I. N. Levine, *Espectroscopía molecular*, Editorial AC, Madrid (1980).