

Universidad de Salamanca
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Física

Superficies de Energía Potencial MRCI y
Dinámica de las Reacciones Químicas
 $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow HF(^1\Sigma^+) + O(^3P, ^1D, ^1S)$

MEMORIA

presentada por

Susana Gómez Carrasco

para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas,

dirigida por:

Dr. José María Alvariño Herrero[†]

Dr. Miguel Paniagua Caparrós*

Dr. Alfredo Aguado Gómez*

[†]Grupo de Dinámica Molecular. Departamento de Química Física (USAL)

*Departamento de Química Física Aplicada (UAM)

Este trabajo se llevó a cabo en el Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y en el Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid. Fue dirigido por los Doctores José María Alvariño Herrero, Miguel Paniagua Caparrós y Alfredo Aguado Gómez, Catedrático y Titulares, respectivamente, en dichos Centros. Se agradece el uso de medios materiales de los proyectos de investigación PB98-0281-C02-01 de la D.G.E.S.I.C. y BQU2002-04462-C02-01 de la D.G.I., así como la beca predoctoral FPI FP99-06582300 de la que la firmante ha sido beneficiaria.

Índice general

1. Introducción.	5
2. Superficies de energía potencial	19
2.1. Desarrollo Born-Oppenheimer: fundamentos	20
2.2. Métodos de cálculo <i>ab initio</i>	24
2.3. Ajuste de los valores <i>ab initio</i> del potencial.	35
2.3.1. Sistemas de coordenadas y propiedades de simetría.	36
2.3.2. Metodología general.	37
2.3.3. Términos de dos cuerpos $V_{AB}^{(2)}$	38
2.3.4. Términos de tres cuerpos $V_{ABC}^{(3)}$	39
3. Dinámica de reacciones químicas	43
3.1. Introducción.	43

3.2. Dinámica clásica: método de trayectorias cuasi-clásicas.	47
3.2.1. Ecuaciones de Hamilton.	48
3.2.2. Integración de las ecuaciones del movimiento.	51
3.2.3. Colisión clásica, secciones eficaces y coeficientes de velocidad.	52
3.2.4. Promedio estadístico y selección de los parámetros iniciales.	62
3.2.5. Análisis de productos.	66
3.2.6. Otras propiedades reactivas: distribuciones estadísticas de productos.	69
3.3. Dinámica cuántica: método de paquetes de ondas.	74
3.3.1. Elección de las coordenadas y sistema de referencia	76
3.3.2. Paquete de onda inicial	80
3.3.3. Métodos de base frente a métodos de malla.	81
3.3.4. Términos de energía cinética radial y términos angulares	85
3.3.5. Propagación del paquete de onda: método de Chebyshev	88
3.3.6. Funciones absorbentes	90
3.3.7. Análisis de productos	91
3.3.8. Estereodinámica química	100
4. Resultados I: cálculos <i>ab initio</i> y superficies	103

4.1. Cálculos <i>ab initio</i>	103
4.1.1. Átomos y fragmentos diatómicos	103
4.1.2. Triátomo	110
4.2. Superficies tripletes	112
4.2.1. Superficie ${}^3A''$ fundamental	112
4.2.2. Primera superficie ${}^3A''$ excitada	130
4.2.3. Superficie ${}^3A'$ fundamental	140
4.3. Superficies singletes	154
4.3.1. Superficie ${}^1A'$ fundamental	156
4.3.2. Primera superficie ${}^1A'$ excitada	165
4.3.3. Segunda superficie ${}^1A'$ excitada	172
4.3.4. Superficie ${}^1A''$ fundamental	179
4.3.5. Primera superficie ${}^1A''$ excitada	186
5. Resultados II: dinámica adiabática sobre las superficies tripletes	195
5.1. Cinética en el estado $1\ {}^3A''$	195
5.2. Resonancias en la superficie $1\ {}^3A''$	200
5.3. Efecto rotacional y estereodinámica en el estado $1\ {}^3A''$	216

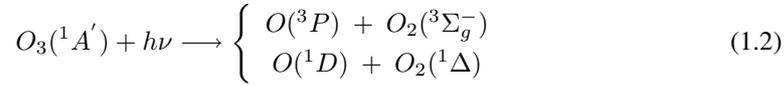
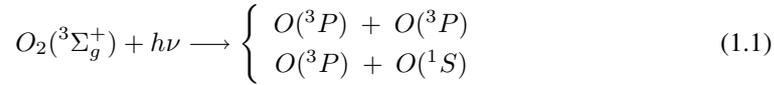
5.4. Dinámica sobre las superficies excitadas $2^3A''$ y $1^3A'$	226
6. Conclusiones	233
A. Sistemas de referencia	243

Capítulo 1

Introducción.

El conocimiento de los procesos químicos que ocurren en la atmósfera es fundamental, ya que ésta influye directamente sobre la vida en la Tierra.

En la atmósfera terrestre existen una gran cantidad de moléculas que contienen oxígeno [1]. En la troposfera, la primera capa atmosférica que rodea la tierra, de aproximadamente unos diez kilómetros de espesor, el oxígeno atómico existente se encuentra mayoritariamente en su estado fundamental, 3P . La siguiente capa de la atmósfera, la estratosfera, está situada entre los quince y cincuenta kilómetros de altura; en ella, son importantes las reacciones en las que intervienen especies electrónicamente excitadas. Es en esta región donde las moléculas, y entre ellas el ozono, disocian con mayor facilidad bajo la acción de la radiación solar UV. Las especies metaestables generadas en estos procesos fotolíticos son especialmente activas como reactivos ya que, debido a que sus tiempos de vida media son relativamente largos, del orden de ≈ 150 s para el $O(^1D)$, tienen una alta probabilidad de usar su exceso de energía para intervenir en una gran variedad de procesos químicos. Por ejemplo, reacciones fotolíticas de ese tipo que ocurren en esta región son las siguientes:

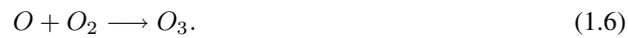


El oxígeno atómico generado en dichas reacciones, tanto en su estado fundamental como en sus estados excitados, es particularmente reactivo y puede seguir reaccionando con otras especies.

El creciente interés medioambiental y la importancia de la investigación en este campo han quedado reflejados en la concesión del Premio Nobel de Química en 1995 a P. Crutzen, M. J. Molina y F. S. Rowland por sus estudios sobre química atmosférica y en particular sobre los procesos de formación y destrucción del ozono en la estratosfera [2]. La importancia del ozono radica en su función como filtro de la radiación solar. Bajo la acción de la radiación UV, el oxígeno molecular disocia en dos átomos de oxígeno libres que, a su vez, pueden reaccionar con oxígeno molecular generando ozono:



La ruptura fotolítica de la molécula de ozono, a longitudes de onda comprendidas entre 240 y 320 nm, genera de nuevo oxígeno molecular y un átomo de oxígeno libre. Este átomo de oxígeno puede regenerar el ozono por combinación con otra molécula de oxígeno



Por otro lado, procesos de degradación de ozono tales como la combinación de un átomo de oxígeno y una molécula de ozono también se dan de forma natural en la atmósfera



Por tanto, el equilibrio natural de formación-destrucción del ozono es de suma importancia ya que es el que regula su concentración en la atmósfera terrestre. Pero este equilibrio, de importancia vital, puede verse alterado por la presencia de otras sustancias generalmente fabricadas por el ser humano. El proceso de degradación del ozono de la ecuación (1.7) es lento pero se acelera por la presencia en la atmósfera de compuestos, tales como especies halogenadas u óxidos de nitrógeno, entre otros, que actúan como catalizadores.

La investigación en las reacciones entre átomos de oxígeno y haluros de hidrógeno, $O + HX$ (X =halógeno), ha experimentado un creciente interés en los últimos años. Estas reacciones son, de hecho, relevantes para entender el papel que juegan los compuestos halogenados en los ciclos de reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera [3, 4].

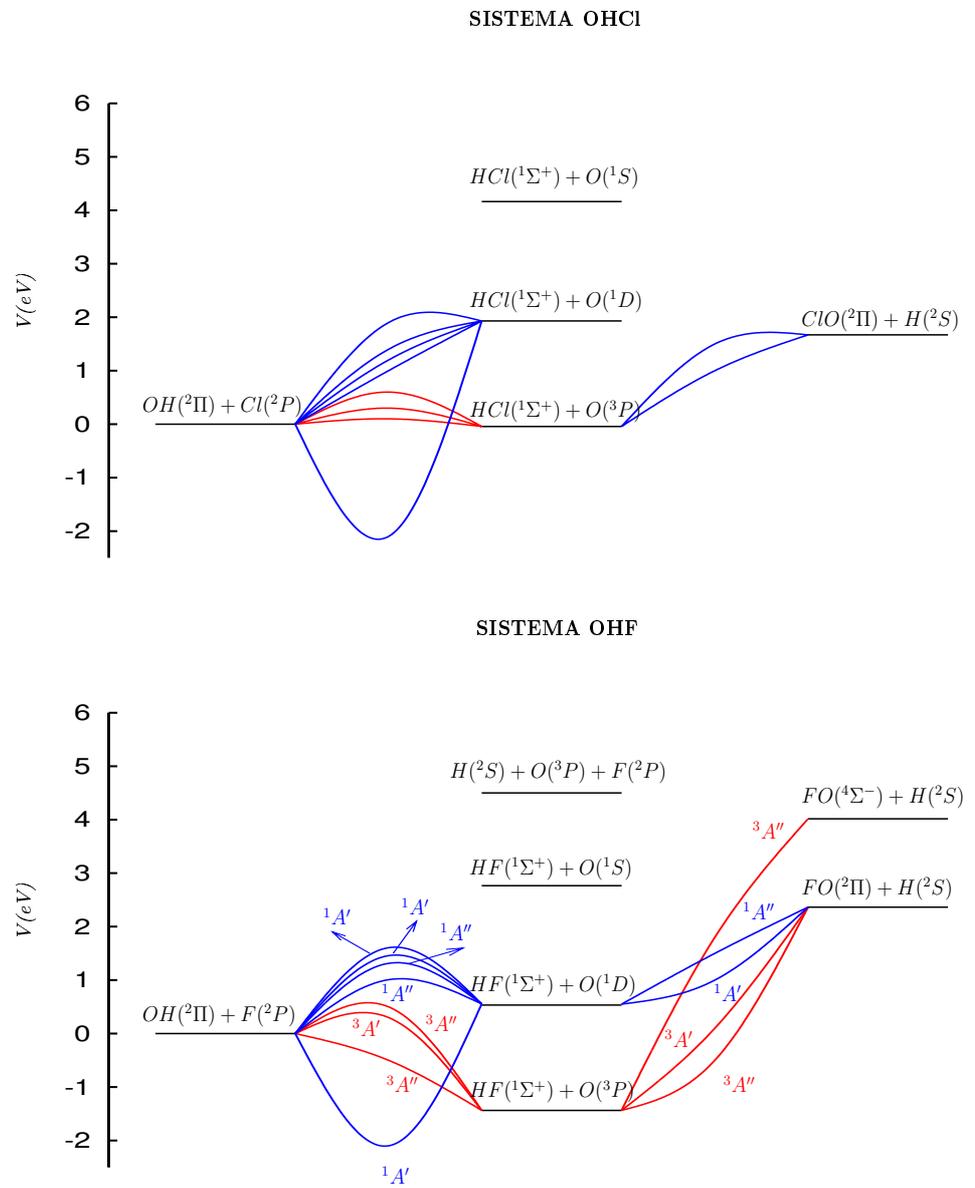
La introducción de dos técnicas experimentales, los haces moleculares que datan de 1954 [5] y la quimiluminiscencia infrarroja introducida en 1958 [6], ha contribuido sustancialmente a desplazar el centro de atención de los experimentos de cinética macroscópica y termodinámica hacia la física de las reacciones químicas a nivel molecular, dando lugar a la creación de la *dinámica de las reacciones químicas*. Con los avances tecnológicos comienza a ser posible obtener información detallada a nivel molecular de algunas reacciones bimoleculares en fase gaseosa. Las modernas técnicas de láseres permiten la preparación de los reactivos y, posteriormente la detección de los productos, en estados cuánticos bien definidos, así como la medida de secciones eficaces, distribuciones de energía entre los diferentes grados de libertad de los fragmentos, distribuciones angulares, alineamiento y orientación de los fragmentos, correlaciones de momentos angulares, etc. Igualmente, la investigación teórica en el desarrollo y aplicación de métodos para el estudio a nivel molecular de sistemas químicos ha experimentado un importante avance.

Un estudio teórico detallado a nivel molecular de los sistemas OHX (X = halógeno) puede iniciarse comentando su complejidad electrónica debida, entre otras cosas, a que involucra especies de capa abierta. En la *Fig. 1.1* se muestran los diagramas de correlación cualitativos para los sistemas particulares $OHCl$ y OHF . Tres canales de disociación son posibles $X + OH$, $O + HX$ y $H + XO$. Independientemente del halógeno, simplemente ya de los fragmentos $OH(^2\Pi) + X(^2P)$ en sus estados fundamentales derivan 12 estados singletes y tripletes, de los cuales, 3 estados tripletes, $^3\Sigma^-$ y $^3\Pi$ en el grupo puntual de simetría $C_{\infty v}$, correla-

cionan con la asíntota $O(^3P) + HX(^1\Sigma^+)$ en sus estados fundamentales. Respecto al tercer canal, el estado $^3\Pi$ correlaciona con $XO(^2\Pi) + H(^2S)$, el estado fundamental de la molécula XO, mientras que el otro estado triplete, $^3\Sigma^-$, conecta con un estado excitado de la molécula XO. Por otro lado, 5 estados singletes, $^1\Sigma^+$, $^1\Pi$ y $^1\Delta$, correlacionan con el primer estado excitado del átomo de oxígeno $O(^1D) + HX(^1\Sigma^+)$. De estos estados singletes, el estado $^1\Pi$ correlaciona con el canal $XO(^2\Pi) + H(^2S)$ y el resto con estados excitados de XO. El resto de los estados que proceden de $OH(^2\Pi) + X(^2P)$ conectan con estados excitados repulsivos de la molécula HX. Del segundo estado excitado del átomo de oxígeno y la molécula HX en su estado fundamental, $O(^1S) + HX(^1\Sigma^+)$, deriva un único estado singlete $^1\Sigma^+$ que correlaciona con un estado excitado de la molécula OH. Las energías relativas entre los tres canales de disociación dependen, evidentemente, de la naturaleza del halógeno. Una característica interesante, común a los sistemas OHX tal y como se muestra en la Fig. 1.1, es la existencia de un profundo pozo de geometría angular y simetría $^1A'$, en el grupo puntual C_s , que corresponde al estado fundamental de dichos sistemas.

De los miembros de la familia OHX (X=halógeno), el OHCl ha sido el sistema más extensamente estudiado. La dinámica de las reacciones $O(^3P, ^1D) + HCl(^1\Sigma^+)$ ha sido objeto de numerosos estudios tanto experimentales como teóricos. Estos estudios incluyen medidas de velocidades resueltas en los estados de los reactivos [7, 8, 9, 10, 11], medidas de secciones eficaces totales estado a estado [12, 13], etc. Las primeras investigaciones teóricas sobre esta reacción, anteriores a los años noventa, se llevaron a cabo sobre superficies de energía potencial (PES) construidas bajo la suposición de que la barrera de la reacción correspondía a una geometría colineal O–H–Cl [14, 15, 16, 17]. En 1989, Gordon *et al.* determinaron que el punto silla de menor energía se encontraba en una geometría angular del O–H–Cl sobre el estado $^3A''$ más bajo. Posteriormente, Koizumi, Schatz y Gordon (KSG) construyeron la primera superficie realista para el estado $^3A''$ [18]. Cálculos mecanocuánticos sobre dicha superficie indicaron que la barrera de la reacción resultaba ser demasiado baja. En 1999, Ramachandran *et al.* [19] publicaron una nueva superficie conocida como S4. Los cálculos *ab initio* revelaron la existencia de profundos mínimos de van der Waals tanto en el canal de reactivos como en el de productos de la reacción $O(^3P) + HCl$. Los cálculos de trayectorias cuasi-clásicas que se realizaron sobre la superficie S4 reprodujeron bastante bien los resultados experimentales de secciones eficaces totales estado a estado así como distribuciones

Figura 1.1: Diagramas de correlación cualitativos de los sistemas OHCl y OHF.



rotacionales de OH, etc., de Zare y su grupo [12, 13]. Sin embargo, cálculos de Skokov *et al.* [20, 21] y Nobusada *et al.* [22] indicaron que todavía la barrera resultaba ser demasiado baja y estrecha. Más recientemente, con el fin de solventar dichas deficiencias, Ramachandran *et al.* [23] han presentado nuevas superficies $^3A''$ y $^3A'$ para la reacción $O(^3P) + HCl$. Al igual que la superficie S4, la nueva superficie $^3A''$ también presenta dos pozos, uno en el canal de reactivos y otro en el canal de productos. Cálculos cuánticos [24] utilizando estas superficies han permitido obtener constantes de velocidad en buen acuerdo con los datos experimentales.

Igualmente, la dinámica de las reacciones $O(^1D) + HX$ ($X = Cl, Br$) también ha sido ampliamente investigada tanto experimental [25, 26, 27, 28, 29, 30] como teóricamente [31, 32, 33, 34, 35], en parte en el grupo de Salamanca.

Otra serie de estudios sobre estos sistemas se han dirigido a investigar de forma más directa las proximidades de la región del estado de transición. Dentro de este grupo se encuentran, entre otros, los procesos de fotoeliminación. Estos procesos consisten en la extracción de electrones en compuestos aniónicos del tipo AHB^- y proporcionan un camino para explorar una región especialmente importante de una superficie de energía potencial, el estado de transición, que es la zona de la superficie de energía potencial donde tiene lugar el cambio químico. Por tanto, los estudios que sondan esa zona ofrecen la posibilidad de llegar a entender las fuerzas microscópicas que gobiernan el curso de una reacción química. Este tipo de experimentos permite explorar la región del estado de transición correspondiente a la reacción bimolecular del sistema neutro $A + HB \longrightarrow AH + B$. Esta técnica espectroscópica es complicada debido a que el tiempo de vida media del estado de transición es muy pequeño ($10^{-15} - 10^{-12}$ s). Además, la región del estado de transición debe ser accesible de una manera suficientemente bien definida para asegurar que lo que se observa está asociado realmente con esa estructura. El fundamento de esta espectroscopía de fotoeliminación se encuentra en que si la geometría del anión estable es parecida a la del estado de transición del sistema neutro, se podría preparar el complejo de estado de transición inestable de una manera bien definida. El grupo de D. Neumark [36] ha estudiado varias reacciones de transferencia de hidrógeno $A + HB \longrightarrow AH + B$, vía fotoeliminación del anión AHB^- . Si la geometría del anión es tal que se consigue un buen solapamiento con la región del estado de transición neutro, entonces el análisis de las progresiones vibracionales revelará información acerca de la espectroscopía y la dinámica del complejo neutro AHB , y a partir de estos datos,

se puede obtener información de la superficie de energía potencial en las proximidades de la región del estado de transición. Experimentos e investigaciones teóricas de este tipo se han realizado para una gran variedad de sistemas como IHI, CH₃OHF, C₂H₅OHF y OHX(X=F, Cl) [36, 37], entre otros, a partir de sus correspondientes aniones. Los experimentos de fotoeliminación permiten, por otro lado, probar la superficie de energía potencial que gobierna la dinámica de estas reacciones de intercambio de hidrógeno y analizar las resonancias por una vía alternativa a los procesos colisionales.

Por otro lado, como hemos indicado anteriormente, la forma más estable de estos sistemas corresponde a una estructura angular HOX de simetría ¹A' (ver Fig. 1.1). Existe un interés especial en la espectroscopía y fotoquímica de estos compuestos HOX, debido a su importancia atmosférica. Numerosos estudios teóricos se han centrado en la estructura, constantes espectroscópicas, análisis de campos de fuerzas anarmónicos y en la obtención de superficies de energía potencial precisas del estado fundamental de la molécula HOX(X = F, Cl, Br) [38, 39] para reproducir, por ejemplo, los espectros de absorción infrarroja experimentales [40, 41, 42, 43], espectros de absorción UV/visible [44] o analizar los procesos de redistribución intramolecular de energía vibracional (IVR) [45].

Además de la complejidad de los procesos O + HX, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, por el hecho de involucrar especies de capa abierta, hay que tener en cuenta el efecto de las masas sobre el comportamiento dinámico del sistema. Una de las características dinámicas más interesantes de estas reacciones es que son del tipo *Heavy-Light-Heavy* (HLH), es decir, reacciones en las que un átomo ligero se intercambia entre dos átomos pesados. Esta especial combinación de masas se manifiesta en los cálculos dinámicos con la aparición de estructuras resonantes en la probabilidad de reacción asociadas a estructuras cuasiligadas de naturaleza HLH.

El presente trabajo se centra en el miembro más ligero de la familia OHX, el sistema OHF. Esta elección se debe a que, a diferencia del resto, ha sido un sistema mucho menos estudiado tanto experimental como teóricamente. Por otro lado, el hecho de ser el sistema más ligero de la familia permite obtener superficies de energía potencial de alta precisión pues dicho cálculo sería muy costoso, desde el punto de vista computacional, para el Cl, Br o I debido al elevado número de electrones.

A continuación se describe cronológicamente la investigación experimental y teórica precedente sobre el sistema OHF y, en particular, se analizan las características de las superficies de energía potencial que se han ido desarrollando para este sistema.

La existencia del ácido hipofluoroso (HOF) fue confirmada en 1968 por Noble y Pimentel [46], a partir de los espectros de infrarrojo de matrices de nitrógeno sólido que contenían una mezcla de H₂O y F₂.

El desarrollo en 1971 de un método de preparación [47] de ácido hipofluoroso en cantidades de miligramos hizo posible la medición de algunas propiedades físicas de este compuesto.

En 1972, a partir de los espectros de infrarrojo [46, 48] en matrices sólidas y de microondas [49] en fase gaseosa de HOF y DOF, se determinaron [50] las frecuencias fundamentales de vibración de HOF y DOF: 3578.5, 1354.8 y 889.0 cm⁻¹ para HOF; 2643.5, 1003.9 y 891.1 cm⁻¹ para DOF.

En 1973 se observó el efecto Zeeman rotacional [51] en la molécula HOF. Se comparó la anisotropía en la susceptibilidad magnética del HOF con la del HOH y FOF y se obtuvo también el momento dipolar eléctrico del HOF.

Las primeras superficies de energía potencial analíticas para las moléculas triatómicas HOX (X=F, Cl, Br, I) fueron obtenidas por Murrell *et al.* [52] en 1979. Se construyeron a partir de los datos espectroscópicos existentes [46, 49, 50, 53, 54, 55] para estos compuestos utilizando una forma funcional basada en un desarrollo multi-cuerpo [56, 57, 58, 59].

La reacción F(²P) + OH(²II) ha sido estudiada en experimentos de cinética de forma indirecta, entendiéndose por indirecta el hecho de que el reactivo OH fuese generado a partir de la reacción previa, F + H₂O. En 1981, Sloan *et al.* [60] realizaron un estudio utilizando quimiluminiscencia infrarroja. El experimento se llevó a cabo en las siguientes condiciones termalizadas iniciales: para el OH, número cuántico vibracional $v=0$ y temperatura rotacional $T_{rot} = 300 K$. La temperatura traslacional F–OH fue de 300 K. El radical OH era generado

en la pre-reacción



seguida de



Con el fin de medir el HF naciente, el experimento se llevó a cabo bajo determinadas condiciones de relajación detenida (*arrested relaxation*) que procuraban evitar la relajación vibracional del producto HF. Debía asegurarse, además, que el OH producto de la reacción (1.8) prácticamente no tuviera excitación interna. Midieron el espectro de emisión de la molécula HF producto y obtuvieron distribuciones de población rovibracional, $P(v', j')$, y vibracional, $P(v')$. Estos resultados experimentales serán posteriormente comentados con mayor detalle y comparados con los obtenidos en este trabajo.

Para interpretar los resultados experimentales Sloan y colaboradores también realizaron cálculos *ab initio* usando interacción de configuraciones multirreferencial (MRDCI) [61, 62, 63] con dos bases monoeléctricas diferentes, $4 - 31G$ y DZP . Limitaron los cálculos únicamente a configuraciones colineales para los estados tripletes, $^3\Pi$ y $^3\Sigma^-$, y dos de los estados singletes, $^1\Delta$ y $^1\Pi$, mientras que el tercer estado singlete, que presenta un pozo profundo correspondiente a la estructura HOF angular, se calculó con simetría C_s . Los autores justificaron su aproximación colineal basándose en superficies de energía potencial anteriormente obtenidas por Howard, McLean y Lester [64] para la reacción opuesta análoga $O(^3P, ^1D) + H_2 \longrightarrow OH(^2\Pi) + H(^2S)$. Para los estados $^3\Pi$ y $^1\Pi$, correspondientes a la abstracción $O \cdots H \cdots H$, las barreras energéticas más bajas según Howard *et. al.* se encontraban en configuraciones colineales. Sin embargo, no encontraron barrera en la superficie $^1A'$ correspondiente a la inserción del $O(^1D)$ en el enlace H-H con la formación resultante del pozo angular del H_2O . Sloan y sus colaboradores adoptaron estos resultados para el sistema OHF. El procedimiento de ajuste de las superficies consistió en un Morse rotante (RMCS).

Debido a que en el experimento de Sloan *et. al.* los reactivos $F(^2P)$ y $OH(^2\Pi)$ se termalizan antes de reaccionar, el canal de productos $O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$ es inaccesible ya que se encuentra a 11 kcal mol^{-1} sobre el canal de reactivos. Demostraron que las superficies singletes $^1\Pi$ y $^1\Delta$, a diferencia de la superficie $^1A'$, no se cruzaban con las superficies triple-

tes y, por lo tanto, no participaban en la reacción que producía $O(^3P)$. La barrera energética encontrada para las superficies $^3\Pi$ y $^3\Sigma^-$ fue de 12.4 y 10.1 kcal mol⁻¹, respectivamente. La existencia de estas barreras tan altas llevó a deducir a Sloan *et al.* que la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \longrightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$ debía tener lugar mediante una transición no adiabática (*cruce entre sistemas, ISC*) de la superficie $^1A'$ a las superficies tripletes.

En general, las reacciones en fase gaseosa en las que átomos de flúor arrancan átomos de hidrógeno de moléculas pequeñas suelen ser altamente exoérgicas, como es el caso de la reacción que nos concierne. El HF formado en dichas reacciones suele estar vibracionalmente excitado y la distribución vibracional suele no ser estadística [65]. Sin embargo, Sloan *et al.* concluyeron que la distribución vibracional del HF en la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \longrightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$ era prácticamente estadística.

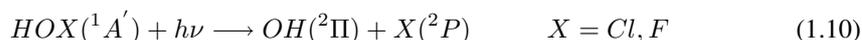
Kornweitz y Persky [66] construyeron superficies de energía potencial LEPS semiempíricas de tres centros para los sistemas $F + H_2O$ y $F + OH$. Estas superficies semiempíricas se construyeron para reproducir los datos cinéticos [67, 68] al igual que las distribuciones vibracionales de productos [60, 69] existentes. Realizaron cálculos de trayectorias para ambas reacciones. Las condiciones iniciales tanto para el H_2O como para el OH fueron un número cuántico vibracional $v = 0$ y una distribución termalizada para el número cuántico rotacional, j . El intervalo de energías de colisión barrido fue de 0.004 a 0.35 eV. La distribución calculada para la reacción $F + OH$ es $HF(v'=0):HF(v'=1)=0.86:0.14$. No existen valores experimentales en la literatura para la distribución en este caso pero, sin embargo, se estima que es prácticamente estadística [60, 69], lo cual está en muy buen acuerdo con sus cálculos.

En 1983, Walther y Wagner [67] obtuvieron, para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \longrightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$, coeficientes de velocidad $k(T)/\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1} = 9.8 \times 10^{-11} \exp(-245 \text{ K}/T)$ en experimentos de flujo. Una energía de activación tan pequeña sería compatible con la elevada exoergicidad de la reacción pero no implicaría necesariamente una barrera de energía potencial.

Existen también, por otro lado, algunos cálculos *ab initio* Hartree-Fock SCF sobre la estructura [70, 71, 72, 52], funciones de energía potencial armónicas [73] y anarmónicas [74] del $HOF(^1A')$. Halonen y Ha [39] obtuvieron, en 1988, la estructura de equilibrio y un

campo de fuerza anarmónico del HOF combinando los resultados *ab initio* y experimentales existentes hasta entonces.

Por lo que respecta a la fotoquímica, el papel de los compuestos HOX (X=halógeno) en la química atmosférica es fuertemente dependiente de la velocidad de fotólisis [3, 4]. Esta velocidad viene determinada por la sección eficaz de absorción a longitudes de onda $\lambda > 300$ nm, ya que la radiación solar de longitudes de onda inferiores a ese valor en las capas de la atmósfera por debajo de los 50 km de altura se ve fuertemente atenuada debido a la fotoabsorción de moléculas de ozono. En contraste con el HOCl, del que existen varios trabajos experimentales y teóricos sobre secciones eficaces de fotoabsorción [75, 76, 77, 78, 79] en la región del UV, no existen muchos trabajos sobre espectros de fotoabsorción para el HOF. Únicamente existía un espectro experimental [80] de 1983 y, teóricamente, un trabajo realizado por S. Nambu *et al.* [81] en 1989 en el que estudiaban el proceso de fotoabsorción



a partir de cálculos *ab initio* de curvas de energía potencial no muy precisos y momentos dipolares de transición.

En 1991, Bradforth *et al.* [36] simularon el espectro de fotoeliminación del OH^- obtenido experimentalmente [36]. Utilizaron para ello la superficie de energía potencial del OHF neutro calculada por Sloan *et al.* [60]. Sobre esta superficie, que era colineal, propagaron la función vibracional del estado fundamental del anión utilizando paquetes de onda. La simulación dinámica fue bidimensional (colineal). Aunque el espectro teórico obtenido reflejaba las características básicas del espectro experimental, presentaba, aún así, algunas deficiencias que se atribuyeron a la superficie de energía potencial del compuesto neutro.

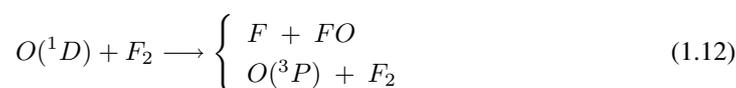
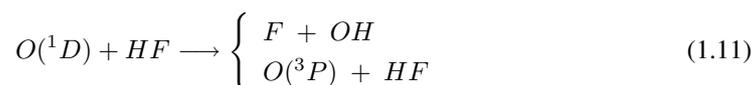
Posteriormente, en 1999, Dixon y Tachikawa [82] obtuvieron nuevas superficies de energía potencial *ab initio* para OHF y OH^- colineales. Estas PES se obtuvieron mediante un método de cálculo perturbacional Møller-Plesset (MP4) y una base de funciones monoeléctricas 6-31++G(d,p) para el sistema neutro y 6-31++G(2d,p) para el anión. Únicamente, se llevó a cabo dinámica de paquetes de onda sobre la superficie $^3\Pi$ del sistema neutro partiendo de los estados vibracionales fundamental y cuatro primeros estados excitados del anión. El resultado fue una mejora en la simulación del espectro experimental de fotoeliminación del

anión pero, aun así, seguía presentando algunas deficiencias.

Una de las primeras motivaciones de este tipo de estudios fue el hecho de poder observar experimentalmente *resonancias reactivas*. Cálculos mecanocuánticos sobre una superficie de energía potencial para la reacción $H + H_2$ realizados por Truhlar y Kuppermann [83] y Levine [84] revelaron la presencia de una estructura oscilante en la probabilidad de reacción en función de la energía traslacional. Esta estructura se atribuyó [85, 86] a la existencia de estados cuasi-ligados. Posteriormente, se encontraron resonancias en cálculos de colisiones colineales de la reacción $F + H_2$ [87, 88, 89, 90]. Igualmente, Pollak [91] y Bondi *et al.* [92] encontraron resonancias muy estrechas debidas a estados de vida media muy grande en el estudio de reacciones heavy-light-heavy (HLH) tales como $Cl + HCl$ o $I + HI$.

A este tipo de reacciones HLH pertenece la reacción que nos concierne, $F + OH$, en la que un átomo ligero se intercambia entre dos átomos pesados, por lo que podrían aparecer estructuras resonantes también en esta reacción. Cuando la superficie de energía potencial se representa usando coordenadas pesadas en masa y coordenadas *skew*, ésta presenta una curvatura muy pronunciada al progresar desde el valle de reactivos al valle de productos, debido a esta combinación de masas HLH. Esta situación introduce también importantes restricciones cinemáticas. Todas estas características del sistema se analizarán con mayor detalle posteriormente cuando se presenten los resultados dinámicos.

Finalmente, otras investigaciones experimentales se han ocupado del estudio de la desactivación de átomos de oxígeno excitado $O(^1D)$ por fluoruros. Reacciones con ramificación (*branching*) tales como



han sido estudiadas experimentalmente por Sorokin *et al.* [93] utilizando métodos de resonancia magnética de láser (LMR) a temperatura ambiente. Obtuvieron constantes de velocidad totales y específicas para cada canal.

Esta memoria se estructura de la siguiente manera: En el capítulo 2 se describe brevemente la aproximación de Born-Oppenheimer, que es fundamental para manejar el concepto de superficie de energía potencial. Seguidamente se presenta el método de cálculo utilizado en la obtención *ab initio* de las superficies de energía potencial y el método de ajuste de los puntos *ab initio* a una función analítica. También se comentan las posibles fuentes de error y futuras mejoras. En el capítulo 3 se describen las dos metodologías (cuasi-clásica y cuántica) utilizadas en el estudio dinámico de la reacción $F + OH$. En el capítulo 4 se explican los detalles de los cálculos *ab initio* y las características topológicas de las superficies de energía potencial obtenidas. El capítulo 5 se dedica a la presentación de los resultados obtenidos en las simulaciones dinámicas, se analizan las características de estos sistemas de tipo HLH y su relación con las estructuras de las PESs. Se comparan los resultados teóricos con los datos experimentales disponibles. Finalmente, en el capítulo 6 se resumen los resultados y las conclusiones obtenidas.

Capítulo 2

Superficies de energía potencial

La investigación en el campo de las colisiones intermoleculares se caracteriza por una fuerte interdependencia entre la teoría y el experimento. Su objetivo consiste en alcanzar una descripción detallada y cuantitativa de dichos procesos desde primeros principios [94].

Desde el punto de vista teórico, la forma ideal de aproximarse al problema dinámico parte de la obtención de las *superficies de energía potencial*. El concepto de (hiper)superficie de energía potencial es, sin duda, fundamental [95] para comprender gran parte de las ramas de la química (cinética, espectroscopía, ...). Los mínimos de una PES corresponden a geometrías de equilibrio, mientras que los puntos silla o estados de transición juegan un papel importante en la determinación de los coeficientes de velocidad de las posibles reacciones químicas que pueden ocurrir en una superficie.

Los procesos químicos elementales podrían dividirse en tres grupos [96]: "En un primer grupo estarían incluidos aquellos en los que no existe cambio ni en el estado electrónico ni en la naturaleza química de las partículas que colisionan ... En un segundo grupo podrían incluirse aquellos procesos que no conllevan cambio en el estado electrónico pero sí en la composición química ... y el tercer grupo comprendería el resto de los procesos que implican cambio en el estado electrónico". Los procesos en los que se conserva o cambia el estado elec-

trónico se conocen como *electrónicamente adiabáticos* o *electrónicamente no adiabáticos*, respectivamente.

La teoría moderna de los procesos electrónicamente adiabáticos se sustenta en el trabajo de Born y Oppenheimer [97], y posteriormente de Born [98] y Born y Huang [99] que desarrollaron las bases para la separación de los movimientos electrónico y nuclear, analizando también los términos de acoplamiento entre dichos movimientos. Esta separación se conoce con el nombre de *aproximación de Born-Oppenheimer* (BO) y está basada, cualitativamente, en que la diferencia de masa entre núcleos y electrones hace esperar que los primeros se muevan mucho más lentamente que los últimos. Desde la época de Born y Oppenheimer, el método ha sido ampliado y generalizado de varias maneras, pero es la base de la mayoría de las aplicaciones de la mecánica cuántica a las moléculas. En la aproximación BO, los términos de interacción entre diferentes estados electrónicos se consideran nulos. En aquellos casos en los que la aproximación BO no sea aceptable, será necesario un tratamiento multisuperficie.

Únicamente bajo la aproximación BO tiene sentido hablar de PES. Una PES describe la variación de la energía electrónica total de un sistema químico en función de las coordenadas de posición de los núcleos que lo constituyen.

2.1. Desarrollo Born-Oppenheimer: fundamentos

Consideremos un sistema molecular, en ausencia de campos externos, formado por N núcleos. Designaremos las coordenadas electrónicas como \mathbf{r} y las coordenadas nucleares como \mathbf{R} . Usando unidades atómicas y coordenadas escaladas en masa en las que todas las distancias se escalan a la misma masa reducida M , la ecuación no relativista de Schrödinger para el sistema se puede escribir simbólicamente como

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.1)$$

En la ecuación (2.1), la Laplaciana se extiende sobre todas las coordenadas nucleares ($3N$). El Hamiltoniano electrónico, $\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, incluye la energía cinética electrónica y las

interacciones electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo. En la aproximación BO se utiliza el hecho de que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, es decir, $1/M$ es pequeño, para obtener un tratamiento aproximado que ha sido la base de prácticamente toda la teoría molecular hasta la fecha.

En primer lugar, el Hamiltoniano electrónico, $\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, se trata como un operador en el espacio electrónico que depende paramétricamente de \mathbf{R} y se obtiene su conjunto completo de autofunciones $\phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, (donde j es un número cuántico que define el estado electrónico), y sus autovalores $U_j(\mathbf{R})$:

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = U_j(\mathbf{R}) \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde se requiere que las funciones propias $\phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ estén normalizadas en el espacio electrónico para todo \mathbf{R} , es decir,

$$\int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{jk}. \quad (2.3)$$

Estas funciones propias electrónicas se llaman *funciones de base adiabáticas* para la parte electrónica y forman una base completa. Las soluciones exactas del Hamiltoniano molecular total se pueden expresar, por tanto, como combinación lineal de dichas funciones electrónicas como:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} \psi_j(\mathbf{R}) \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.4)$$

La inserción de la ecuación (2.4) en la ecuación (2.1) conduce a las conocidas *ecuaciones acopladas* para las funciones de onda del movimiento nuclear $\psi_j(\mathbf{R})$:

$$\left\{ -\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + U_j(\mathbf{R}) \right\} \psi_j(\mathbf{R}) + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ -\frac{1}{M} \vec{F}_{jk}(\mathbf{R}) \cdot \nabla - \frac{1}{2M} G_{jk} \right\} \psi_k(\mathbf{R}) = E \psi_j(\mathbf{R}), \quad (2.5)$$

donde

$$\vec{F}_{jk}(\mathbf{R}) = \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}} \phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \langle j(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} | k(\mathbf{R}) \rangle, \quad (2.6)$$

y

$$G_{jk}(\mathbf{R}) = \int \phi_j^*(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}}^2 \phi_k(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv \langle j(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 | k(\mathbf{R}) \rangle. \quad (2.7)$$

El sumatorio de la ecuación (2.5) contiene tanto términos diagonales como no diagonales. El nivel de aproximación depende de cómo se traten estos términos. Los términos no diagonales de $\vec{F}_{jk}(\mathbf{R})$ y $G_{jk}(\mathbf{R})$, denominados *términos de acoplamiento no adiabático* (NACTs, *non-adiabatic coupling terms*), describen la interacción entre los diferentes estados electrónicos y, al igual que las funciones propias electrónicas ϕ_j , dependen de las coordenadas nucleares. Estos términos no diagonales pueden incluir tanto acoplamientos de Coriolis como acoplamientos de derivada radial.

Si ignoramos los términos no diagonales, la ecuación (2.5) se convierte en un conjunto de ecuaciones de Schrödinger desacopladas, una para cada estado electrónico j , con las $U_j(\mathbf{R})$ jugando el papel de funciones de energía potencial nucleares efectivas, es decir, *superficies de energía potencial*. La función de onda total se expresa, en este caso, como el producto de una función de onda electrónica por otra nuclear:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_j(\mathbf{R}) \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Los términos diagonales se conocen como *correcciones adiabáticas* (BOCD, *Born-Oppenheimer Diagonal Corrections*), de ahí que esta aproximación se denomine *adiabática* y las correspondientes superficies de energía potencial sean *adiabáticas*. Esta función de energía potencial adiabática depende de los isótopos debido a la presencia de las masas nucleares en las correcciones adiabáticas. Si además se anulan los términos diagonales, tenemos lo que tradicionalmente se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. El potencial Born-Oppenheimer es, pues, isotópicamente independiente.

En general, las reacciones químicas se desarrollan sobre una única superficie sólo si, de forma simple, la función de onda electrónica puede evolucionar desde la configuración electrónica de reactivos a la de productos en una escala de tiempo que sea rápida comparada con la dinámica nuclear a través del estado de transición [100]. Sin embargo, es bien conocido que existen muchos casos en los que una función de onda como la dada en la ecuación (2.8) no es suficiente y en esos casos es necesario considerar dos o más estados electrónicos para tener una buena aproximación. Por ejemplo, en reacciones ión-molécula, en procesos de transferencia de energía electrónico-vibracional, en procesos de transferencia de carga [101], en procesos fotoquímicos inducidos por luz ultravioleta, o, en general, en cualquier tipo de aplicación en la que dos o más estados electrónicos estén degenerados o prácticamente dege-

nerados en las regiones de interés en el espacio de configuraciones nucleares [102, 103]. Por otro lado, cuando hay una intersección cónica implicada en la dinámica, la forma sencilla de la ecuación (2.8) pudiera ser una buena aproximación pero hay que tener en cuenta el fenómeno de la fase geométrica [104] del Hamiltoniano en la representación adiabática que hace que la función de onda electrónica, $\phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, no sea univalente.

En una revisión sobre colisiones moleculares no adiabáticas [105], se indica que no solamente las reacciones que implican especies electrónicamente excitadas y reacciones ión-molécula pueden ser no adiabáticas, sino también reacciones con especies en sus estados fundamentales a temperatura ambiente. Esto indica la importancia de considerar la posibilidad de la no adiabaticidad en el estado de transición de cualquier reacción química con una barrera a lo largo de la coordenada de reacción.

En resumen, la representación adiabática se define siempre por diagonalización de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger de forma que la matriz de potencial es diagonal en dicha representación (por ejemplo, en un modelo de dos estados, $U_{11}(\mathbf{R})$ y $U_{22}(\mathbf{R})$ son las superficies de energía potencial adiabáticas y los términos no diagonales son nulos $U_{12}(\mathbf{R}) = U_{21}(\mathbf{R}) = 0$). La función de onda electrónica adiabática puede cambiar su carácter a través del estado de transición. En la representación diabática, se definen unas nuevas superficies de energía potencial, $V_{11}(\mathbf{R})$ y $V_{22}(\mathbf{R})$, que presentan la característica de no cambiar su carácter electrónico en todo el espacio de configuraciones nucleares. Los términos de acoplamiento cinético son, ahora, necesariamente pequeños pero, sin embargo, como las superficies diabáticas no son funciones propias del Hamiltoniano electrónico, la matriz de potencial no es diagonal. La magnitud de los términos no diagonales de acoplamiento de potencial, $V_{12}(\mathbf{R})$ y $V_{21}(\mathbf{R})$, determina la dinámica nuclear en la representación diabática.

Con todo, este trabajo se sitúa en el marco de la química adiabática, como primer paso para llevar a cabo un tratamiento multisuperficie posterior, dada la complejidad del sistema OHF.

En definitiva, el estudio teórico a nivel molecular de los procesos, ya sean o no reactivos, requiere el conocimiento de las superficies de energía potencial del sistema estudiado. Por tanto, muchos experimentos tanto espectroscópicos como de colisiones o cinéticos, están

dirigidos a obtener información de ciertas zonas características de las superficies de energía potencial. Por ejemplo, a partir de los espectros vibrorrotacionales o de los experimentos de colisiones se pueden obtener detalles de las PES. Recíprocamente, el experimento también obtiene información de la teoría. Por tanto, el conocimiento de las superficies de energía potencial resulta fundamental.

Dedicaremos este capítulo a describir el método de cálculo *ab initio* utilizado, así como el método de ajuste de las PES.

2.2. Métodos de cálculo *ab initio*

La precisión de los cálculos de estructura electrónica puede variar significativamente con la geometría molecular. A este respecto, dos criterios generales de error son comunes al describir la precisión de los cálculos de las energías y de las diferencias de energías: la precisión *química* y la precisión *espectroscópica*. Estos términos significan, por acuerdo general, ≈ 1 kcal/mol (≈ 1.6 mE_h ≈ 0.044 eV) y ≈ 1 cm⁻¹ (≈ 1.6 μE_h ≈ 0.0044 eV), respectivamente. Obviamente, es mucho más sencillo alcanzar precisión química o espectroscópica para las energías relativas que para las absolutas. Precisión espectroscópica y química en las energías absolutas se ha alcanzado únicamente para algunos sistemas prototipo [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112] pero aún no se ha alcanzado en una superficie global para un sistema molecular triatómico con elementos más pesados que el H o el He. Afortunadamente, no estamos interesados en las energías absolutas sino en las diferencias de energías y, en este caso, si además los errores en cada término de la diferencia son similares se cancelarán en gran medida.

Un aspecto que hay que tener en cuenta a la hora de construir una PES es el tipo de información experimental que dicha superficie pretende interpretar. Por ejemplo, la espectroscopía vibracional generalmente muestrea una zona restringida de la superficie, así que, para el cálculo de los espectros vibrorrotacionales bastaría con obtener la región de la superficie en la vecindad del mínimo. En ese caso, no suele ser necesario considerar otras zonas de la superficie (reactivos, productos); además, el uso de una única PES generalmente suele ser

una buena aproximación.

Sin embargo, cuando se pretende obtener superficies de energía potencial, tanto fundamental como excitadas, para el estudio de procesos reactivos donde se rompen y se forman nuevos enlaces químicos, es necesario explorar el espacio de configuraciones nucleares más allá de las proximidades de los mínimos. Los requisitos para estos potenciales son más estrictos y, además, normalmente es necesario tener en cuenta más de una superficie, por ejemplo, la reacción $O(^3P) + HF$ implica tres superficies de energía potencial, sin tener en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Esto obliga a elegir una metodología de cálculo adecuada para describir correctamente todas las regiones de la superficie de forma que las diferencias de energía entre las distintas zonas sean correctas con el fin de alcanzar la precisión química deseada. La obtención de una superficie fiable y realista no es una tarea fácil, con el problema añadido, además, de que el resultado colisional es altamente sensible a las características de la PES.

A nivel teórico, se han desarrollado procedimientos de obtención de superficies de energía potencial *ab initio* en los que, simultáneamente, se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica y se obtienen las derivadas de la energía en los puntos de integración al tiempo que se resuelven las ecuaciones de movimiento de los núcleos. Una de las desventajas que tiene este procedimiento de *dinámica directa* es su elevado coste en tiempo de cálculo. La alternativa es, por tanto, obtener una función explícita de potencial y usarla posteriormente en el estudio de la dinámica molecular. Éste es nuestro marco de trabajo.

Enfrentarse al cálculo de una superficie de energía potencial conlleva resolver la ecuación (2.2) de Schrödinger electrónica (no relativista, independiente del tiempo) donde el operador Hamiltoniano, \hat{H}_{el} , está dado por

$$\hat{H}_{el} = V_{nn} + \sum_{\mu} h_{\mu} + \sum_{\mu < \nu} g_{\mu\nu}. \quad (2.9)$$

En unidades atómicas tenemos que,

$$V_{nn} = \sum_{AB} Z_A Z_B / r_{AB}, \quad (2.10)$$

$$h_{\mu} = -\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2 - \sum_A Z_A/r_{A\mu} \quad (2.11)$$

y

$$g_{\mu\nu} = 1/r_{\mu\nu}. \quad (2.12)$$

Los subíndices latinos representan núcleos, mientras que los griegos representan electrones. El término V_{nn} representa el potencial de los núcleos que es una constante bajo la aproximación BO de núcleos fijos.

Para sistemas de interés químico, la ecuación (2.2) no tiene solución analítica exacta así que se deben introducir aproximaciones. En un cálculo variacional, las dos aproximaciones fundamentales son: el truncamiento del espacio de una y de N partículas. Es decir, la primera aproximación consiste en la elección de una *base de funciones monoeléctricas* adecuada para representar ϕ_j y, por otro lado, la elección de un *método* robusto de cálculo que incluya la mayor parte de la correlación electrónica.

En cuanto a la base, existe un acuerdo general en que las funciones de tipo gaussiano (GTF) y las de tipo Slater (exponenciales) (STF) son las más adecuadas para cálculos de estructura electrónica. Contrariamente a las STFs, las GTFs no describen correctamente las cúspides de las funciones de onda electrónicas en los núcleos ni tampoco decaen adecuadamente como $\exp(-\xi r)$ a largas distancias. Sin embargo, las integrales con gaussianas se calculan mucho más fácilmente que con funciones de Slater lo que permite aumentar el número de funciones primitivas gaussianas disminuyendo las deficiencias tanto a distancias cortas como largas. Así que las GTFs son las más utilizadas en los cálculos de estructura electrónica y son las que hemos utilizado en este estudio. Con todo, también se trabaja en el desarrollo de programas de estructura electrónica con otros tipos de bases [113, 114].

Por otro lado, es deseable que la base permita, de una manera sistemática, aproximarse al límite de base completa (CBS, *complete basis set*). Las bases que más éxito tienen a este respecto son la familia de bases consistentes en correlación (*cc*) de Dunning y colaboradores [115, 116, 117]. Son consistentes en correlación en el sentido de que cada base disminuye la energía una determinada cantidad. Estas bases se designan como (*aug*)-*cc-p(C)VnZ* ($n = D, T, Q, 5, \dots$), donde (*aug*) indica que se incluyen funciones difusas, (*C*) que se añaden fun-

ciones para describir la correlación de core, y n es el *número cardinal* de la base. El número cardinal representa el mayor armónico esférico que incluye la base. Afortunadamente, la convergencia en la energía resulta ser bastante sistemática; sin embargo, para otras propiedades como geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales, etc., no ocurre lo mismo.

Basadas en el uso de las bases *cc*, (*aug*)-*cc-p(C)VnZ*, se pueden encontrar en la literatura [118, 119, 120] varias fórmulas propuestas para la extrapolación de la energía en función del número cardinal n . En nuestro caso, hemos utilizado una forma funcional desarrollada por Woon y Dunning [121] dada por

$$E(n) = E_{CBS} + be^{-(n-1)} + ce^{-(n-1)^2} \quad (2.13)$$

donde los parámetros E_{CBS} , b y c se determinan ajustando los valores obtenidos con varias bases. Esta expresión se ha utilizado para estimar la precisión de la base finalmente elegida y los resultados se presentan más adelante.

En cuanto al método de cálculo, se define [122] la energía de correlación, E_{corr} , como la diferencia entre la energía exacta no relativista, E_{exact} , y la energía límite (con una base completa) obtenida en un cálculo Hartree-Fock, E_{HF} , de un sistema dado, es decir,

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}. \quad (2.14)$$

La energía de correlación, E_{corr} , varía mucho en función de la región de las PES. La correlación de Fermi deriva del principio de antisimetría de Pauli y no forma parte de la energía de correlación definida en la ecuación (2.14). Esta energía de correlación ya se incluye en un cálculo Hartree-Fock. A este nivel, se contempla un potencial interelectrónico promedio y, por tanto, no se incluye la correlación instantánea entre el movimiento de los electrones. Por su parte, la correlación dinámica (DC) [123], refleja las interacciones instantáneas de los electrones y suele ser la mayor contribución a la energía de correlación. Por último, la correlación no dinámica (NDC) se origina cuando una aproximación monodeterminantal no es adecuada para describir un estado electrónico.

Hay varias estrategias computacionales para incluir DC y NDC. A través de una vía monorreferencial, la NDC junto con la DC se tienen en cuenta mediante técnicas *coupled-cluster* (CC), teoría de perturbaciones (PT) o mediante técnicas de *interacción de configuraciones*.

En los métodos *multiconfiguracionales o multirreferenciales* (MC/MR), la NDC se tiene en cuenta ya en la función de referencia de orden cero, y la DC se añade mediante interacción de configuraciones multirreferencial (MRCI). Las técnicas MR CC o MR PT son menos comunes.

Los métodos MRCI son las herramientas más poderosas para calcular propiedades moleculares y superficies de energía potencial precisas. En comparación con otros métodos que están basados en estados de referencia monodeterminantales, las funciones de onda MRCI conducen a una descripción global de las superficies más equilibrada. En los métodos MRCI, la función de onda de referencia, Ψ_n , se construye como una combinación lineal de funciones de configuración de estado (CSF, *configuration state function*), Φ_I ,

$$\Psi_n = \sum_I c_I^n \Phi_I. \quad (2.15)$$

La energía asociada a dicha Ψ_n se obtiene como la raíz n -ésima de la ecuación secular

$$\det |H_{IJ} - E S_{IJ}| = 0 \quad (2.16)$$

donde los elementos H_{IJ} y S_{IJ} de las matrices hermíticas \mathbf{H} y \mathbf{S} se definen según

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | H_{el} | \Phi_J \rangle \quad (2.17)$$

$$S_{IJ} = \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle. \quad (2.18)$$

Estas CSFs son combinaciones lineales de determinantes de Slater y funciones propias de espín que satisfacen las condiciones de simetría de la función de onda total.

El objetivo de estos métodos consiste en minimizar la energía de una función de onda de la forma de la ecuación (2.15) con respecto a los coeficientes $\{c_I^n\}$ del desarrollo CI y a los orbitales moleculares $\{\psi_i\}$ a partir de los cuales se construyen las configuraciones $\{\Phi_I\}$. Además, resulta conveniente elegir las funciones Φ_I ortonormales (donde, en ese caso, \mathbf{S} es la matriz unidad)

$$\sum_s (c_I^n)^2 = 1 \quad \text{y} \quad \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ}. \quad (2.19)$$

Ya que el elemento matricial H_{IJ} se anula si Φ_I y Φ_J son de diferente simetría, el uso de la simetría divide el problema del cálculo de estados electrónicos de un sistema molecular en

problemas más pequeños cada uno de una determinada simetría. Una CSF se puede escribir de la forma

$$\Phi_{I\lambda}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = A \epsilon_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Theta_\lambda(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \quad (2.20)$$

donde \mathbf{x}_μ representa las coordenadas espaciales (\mathbf{r}_μ) y de espín (σ_μ) del electrón μ , y A es el operador antisimetrizador. ϵ_I es un producto de N orbitales espaciales $\psi_i(\mathbf{r})$, y Θ_λ es una función propia de espín N -electrónica. Los orbitales espaciales $\psi_i(\mathbf{r})$ usados para construir la parte espacial de una CSF se seleccionan de un conjunto común de orbitales $\{\psi_i, i = 1, 2, \dots, m\}$ que se eligen generalmente ortonormales, pertenecientes cada uno de ellos a una representación irreducible del grupo puntual de la simetría espacial de la molécula. Esto facilita la adaptación a la simetría de las CSFs. A su vez, estos orbitales espaciales $\psi_i(\mathbf{r})$ se construyen como combinación lineal de otras funciones de base monoeléctricas $\{\chi_p, p = 1, 2, \dots, m'\}$,

$$\psi_i = \sum_{p=1}^{m'} \chi_p C_{pi} \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (2.21)$$

que, en nuestro caso, están centradas en los átomos. La etapa principal de un cálculo CI y la que generalmente consume más tiempo es la evaluación de los elementos matriciales H_{IJ} . Conviene elegir los orbitales $\{\psi_i\}$ ortogonales, en cuyo caso los elementos matriciales se pueden escribir como

$$\langle \Phi_I | H_{el} | \Phi_J \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} \gamma_{ij}^{IJ} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} \Gamma_{ijkl}^{IJ} \quad (2.22)$$

donde

$$h_{ij} = \langle \psi_i(\mathbf{r}_1) | h_1 | \psi_j(\mathbf{r}_1) \rangle \quad (2.23)$$

$$g_{ijkl} = \langle \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_k(\mathbf{r}_2) | g_{12} | \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_l(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (2.24)$$

y los coeficientes γ_{ij}^{IJ} y Γ_{ijkl}^{IJ} dependen de los acoplamientos orbitales y de espín entre las CSFs Φ_I y Φ_J .

Desde el punto de vista teórico sería deseable incluir en la función de onda total todas las CSFs que se pueden obtener a partir de un conjunto de funciones de base monoeléctricas dado (FCI, *full interaction configuration*). Sin embargo, esto resulta impracticable en la

mayoría de los casos. Por este motivo, el problema reside en elegir un criterio para seleccionar las configuraciones relevantes. Además, el efecto de la selección de configuraciones en propiedades no energéticas como los momentos dipolares o de transición es difícil de predecir. De forma general, el objetivo de cualquier técnica de selección de configuraciones [62] consiste en distinguir, de forma cuantitativa, entre las configuraciones que contribuyen de forma importante a la función de onda electrónica total y las que no. Igualmente es importante obtener una predicción lo bastante precisa de cualquier error que pueda ocurrir al omitir las configuraciones rechazadas en el proceso de selección, particularmente para ser capaces de llevar a cabo una estimación fiable de la contribución a la energía de dichas configuraciones no incluidas. Esta selección no es siempre sencilla y suele llevarse a cabo utilizando un procedimiento perturbativo.

Sin embargo, la importancia de las configuraciones puede cambiar rápidamente sobre la superficie, lo que hace necesaria la incorporación del conjunto de todas las configuraciones que son importantes en las diferentes regiones de la superficie para evitar problemas de discontinuidades en el tratamiento teórico. La forma más rigurosa es emplear la técnica conocida como CASSCF [124, 125, 126] (*complete active space self consistent field*) que se emplea con frecuencia en la investigación de superficies de energía potencial de estados electrónicamente excitados. En esta técnica, los orbitales se dividen en tres subespacios: inactivos, activos y secundarios. Se construyen todas las posibles configuraciones o CSFs que se obtienen al distribuir los electrones activos entre los orbitales activos, con la condición de satisfacer los requerimientos de simetría y de espín de la función de onda total. Por tanto, dentro del espacio activo, una función de onda CASSCF es una función de onda FCI. Pero ahora la dificultad de la selección de configuraciones se sustituye por la de seleccionar los orbitales activos. Una vez se tienen las configuraciones de referencia, la función de onda CI se construye generando las simples y dobles excitaciones respecto a las mismas. Pese a su simplicidad conceptual, el problema del CASSCF es que el número de CSFs crece muy rápidamente con el número de orbitales activos. Igualmente, el tamaño del desarrollo CI y el esfuerzo computacional se multiplican en función del número de configuraciones de referencia. Por tanto, es esencial obtener funciones de onda multiconfiguracionales (MCSCF) de una manera rápida y eficiente.

Hasta no hace mucho, el principal cuello de botella de los cálculos CASSCF era cons-

truir, manejar y guardar los ficheros que contenían toda la información de los desarrollos de configuraciones. Esto limitaba enormemente tanto el número de configuraciones como el número de orbitales activos, en función del número de electrones y de la simetría del sistema. Para poder llevar a cabo cálculos CASSCF para desarrollos mayores se debe, en primer lugar, usar un procedimiento de optimización que converja rápidamente y requiera el menor número de pasos de CI directo y, en segundo lugar, que evite la construcción de la matriz Hamiltoniana. Un método MCSCF eficiente ha sido desarrollado por Knowles y Werner [127] basado en las ideas de Siegbahn [128]. Este método no sólo reduce el esfuerzo computacional y el número de operaciones de entrada/salida, sino que también permite manejar funciones de onda CASSCF mucho mayores.

La mayoría de los procedimientos MCSCF están basados en transformaciones exponenciales $\mathbf{U} = \exp(\mathbf{R})$ de los orbitales, donde \mathbf{R} es una matriz antisimétrica de parámetros variacionales independientes [129, 130, 131]. Es decir, el objetivo es minimizar una función de onda de la forma de la ecuación (2.15) con respecto a los coeficientes CI $\{c_I^n\}$ y a los orbitales $\{\psi_i\}$ a partir de los cuales se construyen las configuraciones $\{\Phi_I\}$, bajo las condiciones de ortonormalidad de la ecuación (2.19).

Como en otros procedimientos MCSCF, los coeficientes CI se varían directamente bajo la condición de ortonormalidad $\sum_I c_I^n c_I^m = \delta_{nm}$ mientras que los cambios de los orbitales moleculares $\{\psi_i\}$ se describen mediante una transformación unitaria

$$|\psi'_i\rangle = \sum_r |\psi'_r\rangle U_{ri} \quad (2.25)$$

donde \mathbf{U} viene dada por

$$\mathbf{U}(\mathbf{R}) = \exp(\mathbf{R}) = \mathbf{1} + \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{R}\mathbf{R} + \dots \quad \text{con} \quad \mathbf{R} = -\mathbf{R}^\dagger. \quad (2.26)$$

La aproximación más sencilla basada en esta formulación consiste en aproximar la energía E a una función de segundo orden en \mathbf{R} y en los cambios de los coeficientes CI. La minimización de esta función aproximada conduce a un sistema de ecuaciones lineales. Este método, conocido como Newton-Raphson (NR), converge únicamente cuando se parte de un punto próximo a la solución, pero presenta muchos problemas de convergencia en otros casos.

Para evitar los problemas debidos al pequeño radio de convergencia del método NR,

Werner y Meyer (WM) [132, 133] propusieron usar un funcional de la energía $E^{(2)}$ corregido a segundo orden en $\mathbf{T} = \mathbf{U} - \mathbf{1}$. Este procedimiento está basado, entonces, en la minimización directa de la aproximación a la energía de segundo orden

$$E^{(2)} = \sum_n W_n \sum_{IJ} H_{IJ}^{(2)} c_I^n c_J^n = \sum_n W_n E_n \quad (2.27)$$

donde $H_{IJ}^{(2)}$ es la matriz Hamiltoniana precisa hasta segundo orden en los cambios orbitales $|\Delta\psi_i\rangle = |\psi'_i\rangle - |\psi_i\rangle$, W_n son factores de peso arbitrarios y \mathbf{c}^n son los vectores de los coeficientes de los n estados electrónicos optimizados que deben cumplir la condición de ortonormalidad

$$\sum_I c_I^n c_I^m = \delta_{nm} \quad (2.28)$$

El Hamiltoniano de segundo orden, $H_{IJ}^{(2)}$, en términos de \mathbf{T} y \mathbf{U} viene dado por

$$H_{IJ}^{(2)} = \sum_{ij} h_{ij}^{(2)} \gamma_{ij}^{IJ} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij | kl)^{(2)} \Gamma_{ijkl}^{IJ}, \quad (2.29)$$

con

$$h_{ij}^{(2)} = (\mathbf{U}^\dagger \mathbf{h} \mathbf{U})_{ij}, \quad (2.30)$$

y

$$\begin{aligned} (ij | kl)^{(2)} &= - (ij | kl) + (\mathbf{U}^\dagger \mathbf{J}^{kl} \mathbf{U})_{ij} + (\mathbf{U}^\dagger \mathbf{J}^{ij} \mathbf{U})_{kl} \\ &+ (1 + \tau_{ij}) (1 + \tau_{kl}) (\mathbf{T}^\dagger \mathbf{K}^{ik} \mathbf{T})_{jl} \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde τ_{ij} es el operador de permutación que intercambia las etiquetas i y j , \mathbf{h} es el Hamiltoniano monoeléctrico y \mathbf{J}^{kl} y \mathbf{K}^{kl} son los operadores de Coulomb y de intercambio generalizados en la base de orbitales moleculares. γ_{ij}^{IJ} y Γ_{ijkl}^{IJ} son los coeficientes de acoplamiento y únicamente dependen de la estructura de las configuraciones $\{\Phi_I\}$.

Variando la aproximación de la energía de segundo orden $E^{(2)}$ de la ecuación (2.27) con respecto a \mathbf{U} y $\{\mathbf{c}^n\}$, bajo la condición de ortonormalización de la ecuación (2.28) y a $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}$, se llega a las condiciones estacionarias [127, 134, 135] dadas por un conjunto de ecuaciones acopladas no lineales que se resuelven de forma iterativa para los n estados optimizados.

Aunque este método presenta un radio de convergencia mayor que el método NR, sigue teniendo algunos problemas de convergencia cuando el punto de partida se encuentra lejos de la solución.

El método propuesto por Knowles y Werner (KW) [127] trata de eliminar los problemas del procedimiento de WM. Para un conjunto de coeficientes CI dado, el método de KW es equivalente al de WM, sin embargo, difiere en la optimización de los coeficientes CI y de las rotaciones de los orbitales al incluir términos de acoplamiento hasta órdenes mayores, lo que conduce a una mejora drástica de la convergencia con un esfuerzo computacional adicional pequeño. Los detalles del procedimiento pueden verse en las ref. [127, 134, 135].

Otra ventaja adicional de este método es la posibilidad de optimizar la energía promedio de varios estados (SA-CASSCF, *state-averaged complete active space self consistent field*) [127, 134] con la posibilidad de asignar un peso a estos estados. Esto resulta útil para obtener un conjunto común de orbitales moleculares para sucesivos cálculos CI. Además, puede evitar los problemas de convergencia generalmente encontrados en los cálculos MCSCF de estados excitados conocidos como *root flipping*.

Finalmente, debe quedar claro, que el método CASSCF no es una herramienta adecuada para incluir efectos de DC en las moléculas. Este método debe ser usado para obtener funciones de onda con un comportamiento disociativo adecuado, pero la DC se debe obtener con un tratamiento de interacción de configuraciones.

Una vez que se tiene un conjunto de configuraciones de referencia procedentes del cálculo CASSCF, se generan todas las simples y dobles excitaciones respecto de las mismas. Construida la matriz CI, sus valores y vectores propios se podrían obtener, en principio, utilizando métodos estándar de diagonalización. Sin embargo, este procedimiento que se conoce como *CI tradicional*, tan sólo es viable en el caso de moléculas pequeñas y con un número pequeño de orbitales como para poder mantener en la memoria del ordenador todas las integrales bielectrónicas e igualmente los elementos de la matriz Hamiltoniana. Además, el proceso de acceder a toda esa información consume también mucho tiempo de cálculo. En cuanto la dimensión del problema aumenta, este procedimiento resulta prohibitivo. La inclusión de todas las simples y dobles excitaciones ha sido posible gracias al desarrollo de un método iterativo

que evita construir y guardar explícitamente la matriz Hamiltoniana. Este método se conoce como *CI directo* y fue propuesto por Roos [136]. En cada iteración se multiplica la matriz Hamiltoniana \mathbf{H} por un vector de prueba $\mathbf{C}^{(k-1)}$ generando otro vector, $\sigma^{(k)}$,

$$\sigma^{(k)} = \mathbf{H}\mathbf{C}^{(k-1)}. \quad (2.32)$$

Se construye una nueva función de prueba a partir del vector $\sigma^{(k)}$ y el procedimiento se repite hasta convergencia. Este vector $\sigma^{(k)}$ se obtiene a partir de las integrales mono- y bi-electrónicas y los coeficientes de acoplamiento. Los coeficientes de acoplamiento, que dependen únicamente de la estructura de las configuraciones, se suelen almacenar en un fichero. En resumen, con este método se evita construir la matriz \mathbf{H} con los consiguientes problemas de almacenamiento y de transferencia de datos.

Pero, a pesar de este progreso, el método está limitado por el hecho de que el tamaño del desarrollo de configuraciones y del fichero donde se guardan los coeficientes de acoplamiento aumenta rápidamente con el número de configuraciones de referencia.

Más recientemente, se ha desarrollado [135] un nuevo procedimiento conocido como icMRCI (*internally contracted MRCI*) que hace posible llevar a cabo cálculos MRCI de mayores dimensiones que los anteriores. Esta mejora computacional se debe, en primer lugar, al uso de un esquema de contracción interna [137, 138, 139] con el fin de reducir el número de parámetros variacionales de la función de onda MRCI y, en segundo lugar, a la utilización de un método eficiente para recalcular los coeficientes de acoplamiento cada vez que son necesarios incluso para cálculos con un número muy grande de configuraciones de referencia, lo que evita completamente el fichero donde se guardaban estos coeficientes.

Todos los cálculos de estructura electrónica que se presentan en este estudio se han realizado con el paquete de programas MOLPRO [140] desarrollado por Werner *et al.* en el cual están implementadas las técnicas computacionales descritas anteriormente.

2.3. Ajuste de los valores *ab initio* del potencial.

Una vez que tenemos los puntos *ab initio*, el siguiente paso es el ajuste de dichos puntos a una función analítica. Esta función debe ser elegida de forma que reproduzca lo mejor posible las características de la PES.

Con el fin de facilitar esta elección, se ha definido una serie de requisitos [141] que las funciones de ajuste deben cumplir:

- Debe respetar las propiedades de simetría de la molécula a la que corresponde.
- Debe ser suave y proporcionar una descripción precisa de la molécula en aquellas geometrías donde existe información experimental. Por ejemplo, para una colisión átomo–diátomo, la función debe describir correctamente los canales de reactivos y productos y las regiones de fuerte interacción donde los átomos están cercanos unos de otros y especialmente las configuraciones donde la molécula es enlazante respecto a los canales asintóticos.
- Debe tener un comportamiento razonable en las zonas de las que no se posee información experimental ni teórica.
- Debe converger a la superficie exacta a medida que se disponga de más datos.
- Debe indicar dónde es necesario calcular más puntos.
- Finalmente, debe tener el mínimo carácter *ad hoc*.

A lo largo de los años se ha investigado ampliamente en el desarrollo de técnicas de ajuste tanto para problemas monodimensionales como multidimensionales [141]. Por ejemplo, existe una gran cantidad de formas funcionales para ajustar potenciales monodimensionales que están basados en desarrollos de Dunham [142, 143, 144]. Otras funciones que han sido muy utilizadas y que extraen información de las fuerzas intermoleculares a partir de propiedades de transporte y espectroscópicas son los potenciales de Lennard-Jones [145] y Morse [146]. Para potenciales multidimensionales se han empleado, por ejemplo, desarrollos de polinomios de Legendre [147] o procedimientos de interpolación usando splines 2D y

3D [148, 149, 150]. London, Eyring, Polanyi y Sato propusieron una función conocida como LEPS [151, 152, 153] que ha sido aplicada a una gran cantidad de sistemas. Sin embargo, esta función no es suficientemente precisa y algunas veces produce estructuras espúreas [154]. La aproximación conocida como DIM (*diatomics-in-molecules*) fue propuesta por Kuntz [155]. Al igual que LEPS, DIM funciona bien en las regiones donde no hay datos *ab initio* pero, sin embargo, es inadecuada para otros casos [156]. La función analítica propuesta por Wall y Porter [157] conocida como RMCS (*rotated-morse-curve-spline*) está basada en la idea de considerar una reacción química como una transformación de una curva de Morse en otra al ir de reactivos a productos. Otra función que ha sido muy usada se debe a Sorbie y Murrell (SM) [56]. Se basa en la idea intuitiva de descomponer el potencial en términos de varios cuerpos. Presenta la característica de incorporar la simetría del sistema al usar *coordenadas adaptadas a la simetría*. Esta función también presenta el problema de generar estructuras no deseadas en zonas en las que no hay suficientes datos. Para solventar dicho problema se ha recurrido a un artificio *ad hoc* que consiste en la adición o sustracción de una función gaussiana, pero este procedimiento también conlleva problemas [158]. Se propuso [159] otra forma funcional BO (*bond order*) basada en la idea BEBO (*bond-energy-bond-order*) [160] y aplicada a varios sistemas [159, 161, 162]. Sin embargo la función BO presenta un comportamiento incorrecto a distancias cortas.

2.3.1. Sistemas de coordenadas y propiedades de simetría.

La energía potencial es una función que depende de las posiciones relativas de los núcleos entre sí, es decir, de las $3N - 6$ coordenadas internas, es independiente de la posición del sistema respecto de un sistema externo de referencia. Este conjunto de coordenadas viene condicionado por las *propiedades de simetría* del sistema.

En vez de utilizar coordenadas internas podríamos utilizar las distancias internucleares como variables para la representación de la energía potencial. Sin embargo, aunque para moléculas con un número de núcleos, N , menor o igual a cuatro, el número de distancias internucleares es $3N - 6$, para $N > 4$ ese número excede este valor, lo cual, si bien no plantea problemas formales, aumenta la complejidad de los ajustes al aumentar el número de átomos

del sistema.

La ventaja de utilizar distancias internucleares es que éstas son invariantes respecto a los grupos de simetría correspondientes a la traslación, rotación tridimensional e inversión y, por tanto, la función energía potencial también será invariante respecto a las operaciones de dichos grupos. El grupo de simetría (G) que contiene aquellas operaciones de simetría que no cambian el Hamiltoniano nuclear puede expresarse como producto directo de grupos más pequeños

$$G = T \otimes R_3 \otimes C_i \otimes S_n, \quad (2.33)$$

donde T es el grupo de traslación, R_3 es el grupo de rotación tridimensional, C_i es el grupo de inversión, y S_n es el grupo de permutación de n objetos.

Como ya hemos dicho, uno de los requisitos que debe cumplir la forma funcional a utilizar es el de hacer que el potencial sea simétrico respecto al intercambio de las coordenadas de dos núcleos idénticos. La función SM mencionada anteriormente satisface esta exigencia usando *coordenadas adaptadas a la simetría*. Otro método ha sido propuesto por Paniagua, Aguado y Tablero [163] y consiste en aplicar el operador de Young correspondiente a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo de permutaciones S_n , con lo que se obtienen *funciones adaptadas a la simetría* previas al ajuste del potencial. Este método utiliza distancias internucleares y es el que se ha usado para el ajuste de todas las superficies que se presentan en este trabajo.

2.3.2. Metodología general.

El método usado, al igual que otros, se basa en la idea intuitiva de expresar el potencial de un sistema formado por N núcleos como suma de contribuciones de varios cuerpos de la forma:

$$V_{A,B,C,\dots,N} = \sum_A \binom{N}{1} V_A^{(1)} + \sum_{AB} \binom{N}{2} V_{AB}^{(2)} + \sum_{ABC} \binom{N}{3} V_{ABC}^{(3)} + \dots + \sum_{ABC\dots} \binom{N}{N} V_{ABC\dots N}^{(N)}, \quad (2.34)$$

donde las sumas se extienden sobre todos los átomos para los términos de orden uno, $V_A^{(1)}$, sobre todas las moléculas diatómicas para los términos de dos cuerpos, $V_{AB}^{(2)}$, etc..

En general, los términos de orden uno corresponden a la energía de los átomos en el estado electrónico correspondiente. Tomamos como cero de energías la suma de la energía de los átomos cuando se encuentran infinitamente separados, es decir, cuando el sistema se encuentra totalmente disociado. Los términos de orden dos corresponden a la energía potencial de las moléculas diatómicas y son los únicos términos en los que se incluye la repulsión nuclear. El resto de términos tienen en cuenta las interacciones entre tres, cuatro o más átomos. La ventaja de este desarrollo está en que, si se imponen ciertas restricciones, se obtienen los límites de disociación correctos (canales), es decir, se conecta suavemente la región de fuerte interacción con las asíntotas de una forma físicamente razonable.

Hay que destacar que este desarrollo sólo es válido cuando una única superficie es suficiente para representar el potencial de interacción en la región de interés.

2.3.3. Términos de dos cuerpos $V_{AB}^{(2)}$.

La forma funcional elegida para el término de dos cuerpos [164] debe ajustarse al comportamiento de una curva de energía potencial para una molécula diatómica, es decir, debe ser tal que tienda a infinito a distancias internucleares cortas mientras que tiende a un valor finito, correspondiente a la energía de disociación de la molécula, para valores grandes de dicha distancia.

Con este fin, este potencial se ha expresado como suma de dos contribuciones

$$V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = V_{corto} + V_{largo}, \quad (2.35)$$

de tal forma que el potencial de corto alcance debe cumplir:

$$\lim_{R_{AB} \rightarrow 0} V_{corto} \rightarrow \infty. \quad (2.36)$$

Una posibilidad es utilizar la forma funcional de un potencial de Coulomb apantallado

$$V_{corto} = c_0 \frac{e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}}{R_{AB}} \quad \alpha_{AB}, c_0 > 0. \quad (2.37)$$

El potencial a largas distancias se representa mediante un desarrollo en serie de orden L

$$V_{largo} = \sum_{i=1}^L c_i \rho_{AB}^i, \quad (2.38)$$

de tal forma que este potencial se anule cuando la distancia internuclear tienda a cero o a infinito y donde las funciones ρ_{AB} elegidas son las introducidas por Rydberg [165]:

$$\rho_{AB}(R_{AB}) = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(l)} R_{AB}} \quad \beta_{AB}^{(l)} > 0 \quad \text{y} \quad l = 2, 3, \quad (2.39)$$

que permiten realizar ajustes de gran precisión.

Los parámetros lineales c_i ($i = 0, 1, \dots, L$) y los no lineales α_{AB} y $\beta_{AB}^{(2)}$ se determinan en el ajuste de los valores *ab initio* de los fragmentos diatómicos calculados con la misma base que la usada para los átomos en el sistema triatómico y con el mismo procedimiento *ab initio*. Para evitar problemas de consistencia en tamaño, los fragmentos diatómicos se han calculado como triátomo manteniendo el tercer átomo a una distancia larga (supermolécula).

2.3.4. Términos de tres cuerpos $V_{ABC}^{(3)}$.

El término de tres cuerpos se expresa también como un desarrollo polinomial de orden M en las mismas variables ρ_{AB} , ρ_{AC} y ρ_{BC} que las utilizadas para representar el término de largo alcance del potencial de dos cuerpos de la ecuación (2.39) con $l=3$ y es de la forma

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^M d_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \quad i + j + k \leq M. \quad (2.40)$$

El término de tres cuerpos debe anularse en todos los límites de disociación y cuando al menos una de las distancias internucleares se acerque a cero. Esta última condición no se contempla en anteriores funciones de energía potencial tales como SM [56] o BO [159], pero es necesario permitir que a distancias internucleares cortas la energía potencial sea, únicamente, una contribución del potencial repulsivo de los potenciales diatómicos. Para ello hay que imponer una serie de restricciones

$$i + j + k \neq i \neq j \neq k. \quad (2.41)$$

La primera condición en la ecuación (2.41) se puede obtener si consideramos la situación de un átomo (por ejemplo el C) alejándose de los otros dos. En este caso las distancias R_{AC} y R_{BC} tienden a infinito y, por tanto, las funciones de Rydberg serán cero. Para que se anule un

término cualquiera de los que aparecen en la suma de la ecuación (2.40), ni j ni k se pueden anular a la vez ($j + k \neq 0$), o lo que es lo mismo, $i + j + k \neq i$. De igual forma se obtienen las otras restricciones.

Los parámetros lineales d_{ijk} y los no lineales $\beta_{AB}^{(3)}$, $\beta_{AC}^{(3)}$ y $\beta_{BC}^{(3)}$ se determinan a partir del ajuste de los valores *ab initio* del sistema triatómico menos la suma de los potenciales diatómicos en las correspondientes distancias internucleares.

Además, si el sistema posee núcleos idénticos, existe una simetría evidente en la ecuación (2.40). Esto implica restricciones adicionales en los parámetros lineales y no lineales, lo que hace que sean necesarios un menor número de parámetros en el ajuste global. Para sistemas de tres átomos existen tres posibles casos, A_3 , A_2B y ABC .

Para el primer caso, A_3 , hay que aplicar el operador de Young correspondiente a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo de permutaciones de tres cuerpos S_3 , para conseguir que el término de tres cuerpos sea simétrico con respecto a dichas permutaciones. Este operador (sin normalizar) puede expresarse como:

$$\omega_{A_3}^{[3]} = \sum_P^{3!} P, \quad (2.42)$$

donde el sumatorio se realiza sobre todas las posibles permutaciones.

De esta forma, la ecuación (2.40) se reduce a:

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^{M, \text{ diferentes FAS}} d_{ijk} \omega_{A_3}^{[3]} \left[\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \right], \quad (2.43)$$

donde el efecto del simetrizador $\omega_{A_3}^{[3]}$ sobre la función producto $\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k$, es generar *funciones adaptadas a la simetría* (FAS) como combinación de funciones producto. Como consecuencia hay que añadir la condición de que la suma de la ecuación anterior se realice sobre todas las FAS diferentes. Una consecuencia evidente en este caso es que el número de parámetros no lineales se reduce a uno, ya que $\beta_{AB}^{(3)} \equiv \beta_{AC}^{(3)} \equiv \beta_{BC}^{(3)}$.

En este caso es fácil comprobar que sustituir la ecuación (2.40) por la (2.43) es equivalente a imponer una serie de restricciones a los coeficientes d_{ijk} del desarrollo en (2.40). El

simetrizador (no normalizado) es:

$$\omega_{A_3}^{[3]} = \sum_P^{3!} P = (A)(B)(C) + (C)(AB) + (A)(BC) + (B)(AC) + (ACB) + (ABC) \quad (2.44)$$

donde (\dots) designa una permutación cíclica.

La aplicación del simetrizador a la función producto $\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k$, genera las funciones adaptadas a la simetría:

$$\omega_{A_3}^{[3]} [\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k] = \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^i \rho_{AC}^k \rho_{BC}^j + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^k \rho_{AC}^j \rho_{BC}^i + \rho_{AB}^k \rho_{AC}^i \rho_{BC}^j + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^k \rho_{BC}^i. \quad (2.45)$$

Evidentemente, utilizar el desarrollo (2.43) con las FAS es análogo a utilizar la ecuación (2.40) con la restricción de que los coeficientes d_{ijk} tomen el mismo valor para todas las permutaciones de los índices ijk .

Conviene tener en cuenta que si algunos de los exponentes son iguales, esta ecuación se simplifica. En el caso de dos exponentes iguales (por ejemplo $i = j \neq k$)

$$\omega_{A_3}^{[3]} [\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k] = 2 (\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^i \rho_{AC}^k \rho_{BC}^i + \rho_{AB}^k \rho_{AC}^i \rho_{BC}^i), \quad (2.46)$$

y si $i = j = k$,

$$\omega_{A_3}^{[3]} [\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^i] = 6 (\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^i). \quad (2.47)$$

Si la molécula es del tipo AB_2 , la ecuación (2.40) se reduce a:

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^{M, \text{ diferentes FAS}} d_{ijk} \omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]} [\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k], \quad (2.48)$$

donde, en el producto del operador de Young $\omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]}$, el operador $\omega_{B_2}^{[2]}$ actúa sobre los átomos equivalentes B y C

$$\omega_A^{[1]} \omega_{B_2}^{[2]} = (A) \sum_P^{2!} P = (A) [(B)(C) + (BC)]. \quad (2.49)$$

Las expresiones para las funciones adaptadas a la simetría son, si $i \neq j$

$$\omega_A^{[1]}\omega_{B_2}^{[2]} \left[\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \right] = \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k, \quad (2.50)$$

que, cuando $i = j$, se reduce a

$$\omega_A^{[1]}\omega_{B_2}^{[2]} \left[\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k \right] = 2\rho_{AB}^i \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k. \quad (2.51)$$

En este caso, utilizar el desarrollo (2.43) es análogo a utilizar la ecuación (2.40) con la restricción de que los coeficientes d_{ijk} tomen el mismo valor para todas las permutaciones de los índices ij . Además, el número de parámetros no lineales se reduce a dos: $\beta_{AB}^{(3)} \equiv \beta_{AC}^{(3)}$ y $\beta_{BC}^{(3)}$.

En el caso de moléculas tipo ABC se tiene que el operador de Young $\omega_A^{[1]}\omega_B^{[1]}\omega_C^{[1]}$ se reduce al operador unidad $(A)(B)(C)$, por lo que cada una de las funciones producto $\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k$ están ya adaptadas a la simetría del sistema.

Por último, citar que este procedimiento de ajuste ha sido extendido a cuatro y cinco cuerpos por los mismos autores [166, 167] y se está trabajando en sistemas de mayor número de átomos.

Capítulo 3

Dinámica de reacciones químicas

3.1. Introducción.

La pérdida de información en los experimentos de cinética química, debida al promedio térmico, hace que éstos sean intrínsecamente menos interesantes desde un punto de vista teórico que los experimentos llevados a cabo en condiciones de colisiones aisladas (experimentos a nivel microscópico). Nuestro interés se centra, por tanto, en la *colisión individual* como acto elemental de una reacción.

Una colisión puede dar lugar o no a reacción química, colisión reactiva o no reactiva, respectivamente. La colisión reactiva conlleva un cambio en la composición de las partículas que chocan, con ruptura y formación de nuevos enlaces. En una colisión no reactiva, a su vez, puede que ni la energía cinética relativa de las partículas que chocan ni la energía interna de los colisionantes varíe (colisión elástica) o, por el contrario, puede modificarse e invertirse en excitar modos internos de los fragmentos (colisión inelástica). Para el estudio de una reacción química a nivel molecular hay que tener en cuenta que los tres tipos de choques concurren en el tiempo y en el espacio. La Dinámica Molecular (DM) es la ciencia que se ocupa del estudio detallado de la colisión molecular, y en particular, la Dinámica Química (DQ) de la

colisión reactiva. La reacción química es un proceso intrínsecamente de no equilibrio y el reconocimiento y explotación de esta realidad ha dado lugar al nacimiento y consolidación de la DQ [168, 169]. En la DQ se estudia, por tanto, la reacción química elemental aislada tanto desde un punto de vista experimental como teórico.

La forma más directa de entender una reacción individual sería poder observar cómo tiene lugar [170]. Con este propósito el grupo de Zewail fue pionero en la técnica de femtoquímica [171] mediante el uso de láseres ultrarrápidos que producen pulsos de luz de picosegundos con una duración de femtosegundos.

Pero la técnica experimental por excelencia de la DQ es la de *haces moleculares cruzados*. El elemento central es una cámara de difusión¹ (*scattering*) donde tiene lugar la colisión entre los dos haces [173, 174, 175]. Debido a la baja densidad de los haces creados, las colisiones dentro del haz son despreciables. En estos experimentos es posible controlar la velocidad de las partículas de los haces. Igualmente, es posible seleccionar el estado energético y la orientación de las moléculas en la fuente de haces moleculares utilizando láseres y campos eléctricos y magnéticos [176]. El análisis de los productos de colisión se realiza en un detector rotante (generalmente, sólo en el plano de los haces). La determinación del estado energético de los productos se realiza por combinación de técnicas tales como medidas de 'tiempo de vuelo' (TOF), fluorescencia inducida por láser (LIF), láseres de bombeo-prueba, etc.. La información que se obtiene puede ser escalar, como la cantidad de energía distribuida en traslación, rotación o vibración [177], y vectorial como la orientación de los reactivos, etc.. El estudio de los aspectos vectoriales de la dinámica química se conoce como *estereodinámica química* [178]. La distribución angular de productos de una reacción química elemental es convenientemente medida por la sección eficaz diferencial (DCS). Su asimetría es la manifestación más evidente del carácter direccional y anisotrópico de las interacciones químicas.

En resumen, los experimentos de difusión han sido y continúan siendo el centro de atención de muchos estudios experimentales y teóricos en Física Química. La importancia

¹ Siguiendo las recomendaciones de la Comisión de Fotoquímica de la IUPAC, se ha utilizado la traducción del término inglés *scattering* por el de *difusión* en vez de por *dispersión* porque este último se ha empleado ya para definir un fenómeno óptico diferente; ver Ref. [172].

de estos experimentos deriva del hecho de que pueden proporcionar una gran cantidad de información sobre la naturaleza de las interacciones entre las partículas.

Por otro lado, desde un punto de vista teórico, la dinámica de un proceso de colisión molecular se describe en términos exactos por las soluciones de la ecuación de Schrödinger que incluye la energía cinética y las interacciones electrodinámicas de todos los núcleos y electrones de las partículas implicadas. Si las velocidades atómicas relativas son pequeñas y la separación energética entre los estados electrónicos del sistema es grande el proceso se puede considerar adiabático. Entonces, haciendo uso de la separación de Born-Oppenheimer, la ecuación de Schrödinger para la colisión se reduce al problema del movimiento nuclear sobre una superficie de energía potencial. En este caso, la precisión del cálculo mecanocuántico de las propiedades medibles en colisiones moleculares está limitado únicamente por la precisión de la superficie de energía potencial y por el número de funciones de base permitidas en términos de tiempo de cálculo y espacio de almacenamiento.

La superficie de energía potencial representa la energía potencial del sistema como una función de la configuración nuclear a partir de la cual se puede obtener información de las propiedades medibles. Las masas nucleares implicadas controlan el comportamiento cinemático del sistema. Las características de la superficie, como mínimos, barreras energéticas, etc., controlan el comportamiento dinámico de los núcleos. La topología de la superficie también determina la influencia de la energía interna de los reactivos sobre la reactividad. Todos estos factores gobiernan una reacción química. Por supuesto, el alcance de la teoría se encuentra condicionado por la naturaleza de los posibles experimentos, y por el comportamiento de la materia a escala molecular. El primer problema reside en el hecho de que las colisiones moleculares aisladas no pueden observarse, por tanto, la magnitud teórica que permite la comparación con el experimento es la sección eficaz, $\sigma_{ij}(E)$, o área hipotética, a través de la cual una partícula incidente debe pasar, a una energía dada, para llevar a cabo el cambio $i \rightarrow j$ en el sistema.

La pregunta inevitable es si un tratamiento mecanoclásico, computacionalmente más barato, es lo suficientemente preciso. La interacción de la radiación electromagnética con la materia puso en evidencia la naturaleza discreta de las partículas microscópicas. Los efectos cuánticos se observan en la difusión o *scattering* de partículas subatómicas por átomos y mo-

léculas pero, a medida que aumenta el momento de las partículas que colisionan, estos efectos se hacen cada vez menos importantes. Por tanto, en principio, se espera que los efectos cuánticos sean despreciables excepto en procesos en los que se encuentren implicados átomos ligeros. Experimentalmente, en colisiones atómicas de baja energía, se observan oscilaciones en la sección eficaz total en función de la energía de colisión y, sobre todo, en la distribución angular de las partículas dispersadas, íntimamente relacionada con la sección eficaz diferencial. Estas oscilaciones son manifestaciones de fenómenos de interferencias mecano-cuánticas, y están determinadas por la forma real del potencial que gobierna la interacción atómica. Pero, por otro lado, si profundizamos en la naturaleza del promedio de cantidades primitivas para obtener propiedades medibles como secciones eficaces diferenciales tanto en tratamientos clásicos como cuánticos, la posibilidad de usar una metodología clásica resulta más esperanzadora. El promedio en número cuánticos, tales como el momento angular total que no se mide en los experimentos, tiende a enmascarar los efectos cuánticos debido al fenómeno de superposición, que es prácticamente aleatorio en la mayoría de las condiciones experimentales. En experimentos en los que no se especifiquen completamente los estado internos de las partículas que colisionan, es de esperar que el promedio de los efectos cuánticos sea aun mayor. Debido a que el cálculo de coeficientes de velocidades de reacción o de tiempos de relajación implica un promedio térmico sobre un gran número de trayectorias reactivas e inelásticas, respectivamente, estas cantidades son quizás las menos sensibles a errores por el uso de la mecánica clásica, a imprecisiones en la integración de las ecuaciones del movimiento, y a pequeñas imprecisiones de la superficie de energía potencial. Por otro lado, pueden ser extremadamente sensibles a cambios en ciertas características esenciales de la superficie como localización y altura de la barrera, curvatura del camino de reacción, y localización y profundidad de los pozos que puedan existir en la superficie.

Sin embargo, en el caso de procesos en los que todos los canales están clásicamente cerrados pero energéticamente y cuánticamente abiertos la situación puede ser diferente. También en procesos en los que la contribución de otras superficies de energía potencial o efectos túnel sean importantes será necesario un tratamiento cuántico para elucidar el problema.

Las primeras investigaciones teóricas en dinámica de colisiones reactivas se realizaron con cálculos de trayectorias clásicas. Hoy en día, estos estudios y en particular su modificación conocida como trayectorias cuasi-clásicas (QCT) son estándar. Los estudios de trayecto-

rias clásicas son útiles no sólo porque proporcionan secciones eficaces reactivas, distribuciones angulares u otros observables, sino también porque permiten una primera aproximación al encuentro reactivo real. Pero, por otro lado, debe tenerse cuidado de no sobreinterpretar los resultados obtenidos en un estudio de trayectorias.

Una respuesta cuantitativa a la pregunta de los errores introducidos por el uso de la mecánica clásica frente a la mecánica cuántica se debe extraer a partir de la comparación de cálculos paralelos clásicos y cuánticos de una gran variedad de propiedades sobre superficies de energía potencial representativas.

Por tanto, el problema dinámico puede abordarse, por un lado, utilizando una metodología puramente clásica o cuasi-clásica. Pero también deben tenerse en cuenta los efectos cuánticos, tales como la cuantización de los estados internos, fenómenos de interferencias, etc., con la consecuente pérdida del concepto de colisión en el sentido clásico de trayectoria completamente definida. Ambas metodologías son fundamentalmente diferentes.

A continuación pasaremos a describir las dos metodologías utilizadas para el estudio dinámico de la reacción que nos ocupa.

3.2. Dinámica clásica: método de trayectorias cuasi-clásicas.

El método de trayectorias cuasi-clásicas supone que cada uno de los núcleos que forman el sistema químico se mueve de acuerdo a las leyes de la Mecánica Clásica en el campo de fuerzas determinado por la energía potencial del sistema. Por tanto, la evolución de la reacción química desde el estado inicial de reactivos hasta el estado final de productos puede ser determinada simplemente resolviendo las ecuaciones del movimiento de la Mecánica Clásica para los núcleos que forman el sistema. Debido a que la integración de estas ecuaciones se efectúa numéricamente, la elección del sistema de coordenadas a utilizar no reviste la trascendental importancia que tiene en el caso cuántico. La resolución de las ecuaciones de movimiento mecanoclásicas proporciona la posición y velocidad de los núcleos en cada instante del proceso reactivo, por lo que es posible visualizar las trayectorias que siguen las

partículas a lo largo del tiempo. El término *cuasi-clásico* se usa para designar las condiciones iniciales en las que las moléculas se encuentran antes de colisionar. En el método de trayectorias cuasi-clásicas, las moléculas se preparan en estados energéticos internos discretos que corresponden a estados cuánticos de la molécula. Una vez que la trayectoria comienza, esta restricción cuántica se relaja de tal manera que la evolución en el tiempo del sistema se encuentra únicamente gobernada por la Mecánica Clásica. Y, finalmente, una cuantización similar se emplea en el análisis de los estados energéticos internos de los productos.

La obtención de las trayectorias clásicas implica la resolución numérica del conjunto apropiado de ecuaciones del movimiento. En esta sección revisaremos la formulación clásica del problema mecánico de N partículas.

El primer paso para llevar a cabo un cálculo de trayectorias es definir un sistema de coordenadas en las que expresar el Hamiltoniano del sistema. Es conveniente elegir como sistema de referencia un sistema cartesiano fijo en el espacio consistente en N vectores \mathbf{r}_i .

La función de Hamilton de un sistema de N partículas, con masas puntuales m_i , en este sistema de referencia es

$$H = T(\dot{\mathbf{r}}_i) + U(|r_i - r_j|, \dots) \quad (3.1)$$

donde T es la energía cinética y U es la energía potencial que depende únicamente de las posiciones relativas de las partículas. La energía cinética T se puede escribir como

$$T = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2. \quad (3.2)$$

3.2.1. Ecuaciones de Hamilton.

En Mecánica Clásica, la evolución temporal de un sistema puede abordarse según tres métodos de resultados finales obviamente iguales, pero de diferente complejidad.

De acuerdo con la segunda ley de Newton, el vector de posición de la partícula i -ésima

obedece a la ecuación

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i, \quad (3.3)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza que actúa sobre la partícula i .

Suponiendo que las fuerzas son conservativas, es decir, que están dadas por los gradientes de potencial,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U, \quad (3.4)$$

y combinando las ecuaciones (3.3) y (3.4), obtenemos

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} \right) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (3.5)$$

Las ecuaciones (3.5) son las *ecuaciones del movimiento de Newton* y comprenden un conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden en forma cartesiana que podrían usarse para generar las trayectorias deseadas.

Otra alternativa es obtener las trayectorias expresadas en términos de coordenadas generalizadas, $q_i(t)$, resolviendo las *ecuaciones del movimiento de Lagrange*

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (3.6)$$

donde $L(q, \dot{q})$ es la función Lagrangiana. Para sistemas conservativos no relativistas se tiene

$$L(q, \dot{q}) = T - U. \quad (3.7)$$

Por tanto, la ecuación (3.6) con L definido según la ecuación (3.7) forma un conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden aplicable a cualquier sistema de coordenadas.

Aunque estas ecuaciones podrían igualmente resolverse para calcular las trayectorias $\{q_i(t)\}$, generalmente es conveniente transformar a un conjunto de $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden. Para ello usamos el formalismo de Hamilton que permite, además, detectar la presencia de constantes del movimiento.

Las ecuaciones

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}\end{aligned}\quad (i = 1, \dots, 3N). \quad (3.8)$$

se conocen como *ecuaciones de Hamilton*, donde los momentos generalizados p_i se definen según

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \quad (3.9)$$

De esta manera, H es una constante del movimiento, es decir,

$$\frac{dH}{dt} = 0, \quad (3.10)$$

donde H es

$$H = T + U = E \quad (3.11)$$

y E es la energía.

Las $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden dadas por la ecuación (3.8) con H dado por la ecuación (3.11) son la base de los cálculos numéricos de trayectorias moleculares. Este número de ecuaciones diferenciales puede reducirse si se transforma a algún otro sistema de coordenadas. Por ejemplo, si la función energía potencial es independiente de alguna coordenada (coordenada cíclica), el momento conjugado de esa coordenada es una constante del movimiento. La eliminación de cualquier coordenada cíclica reduce el número de ecuaciones acopladas que deben integrarse para obtener cada trayectoria. La función energía potencial es independiente del movimiento del centro de masas del sistema, por tanto, podemos definir, sin perder generalidad, que el centro de masas sea estacionario, o equivalentemente, considerar que nuestro sistema de referencia se mueve con el movimiento uniforme del centro de masas, reduciendo la dimensión del problema a la resolución de $6N - 6$ ecuaciones acopladas.

3.2.2. Integración de las ecuaciones del movimiento.

En Mecánica Clásica, por tanto, el estado de un sistema viene dado por la especificación de $\{q_i, p_i\}$, y la evolución del punto $\{q_i, p_i\}$ en el *espacio físico* supone resolver simultáneamente las ecuaciones del movimiento de Hamilton (3.8).

Estas ecuaciones tienen la forma general,

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{f}[\mathbf{y}(t)] \quad (3.12)$$

donde \mathbf{y} y \mathbf{f} son $6N$ -dimensionales y tienen como elementos

$$\begin{aligned} y_i = q_i, & \quad f_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; & \quad 1 \leq i \leq 3N \\ y_i = p_i, & \quad f_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; & \quad 3N < i \leq 6N \end{aligned} \quad (3.13)$$

Hay una gran variedad de algoritmos [179] disponibles para la integración numérica de sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden. El proceso que más tiempo consume es la evaluación de la energía potencial y sus derivadas, por tanto, el método de integración se debe elegir manteniendo siempre un compromiso entre la robustez del mismo y el número de veces que éste necesite evaluar el potencial. Los integradores más utilizados para los estudios de trayectorias de reacciones químicas son el *método Runge-Kutta-Gill* de cuarto orden y el *método de Adams-Moulton*. La elección de estos métodos se debe a su capacidad para mantener el error de integración muy pequeño a lo largo de toda la trayectoria, aunque, sin embargo, presentan el inconveniente de necesitar un esfuerzo computacional considerable. En general, los métodos de integración pueden clasificarse en métodos de un único paso o de paso múltiple.

El método Runge-Kutta-Gill pertenece al primer grupo. Es un algoritmo autoiniciador y es fácil de programar. Sin embargo, no hace uso de la información de pasos previos de la trayectoria. Por esta razón, este algoritmo se utiliza para iniciar la trayectoria y después la integración se lleva a cabo mediante otros métodos que no son autoinicializantes, es decir, que precisan información de varios pasos atrás.

Por su parte, los métodos de paso múltiple hacen uso de valores de \mathbf{y} de pasos anteriores

y, por tanto, requieren menos evaluaciones de f para un tamaño de paso dado. Estos métodos conocidos como "predictor - corrector", requieren únicamente dos evaluaciones de $f(\mathbf{y})$ en cada paso de tiempo, mientras que el método Runge-Kutta-Gill requiere cuatro evaluaciones. El método de Adams-Moulton de cinco puntos pertenece a este grupo. Existen otros como el método de Milne pero, generalmente se utiliza el método de Adams-Moulton para el cálculo de trayectorias porque el de Milne es inherentemente inestable, es decir, a medida que el número de pasos crece, el error es cada vez mayor en cada paso. Las propiedades de estabilidad del método de Adams-Moulton dependen tanto del tamaño del paso como de la forma de las funciones, $f(\mathbf{y})$, es decir, los gradientes de la superficie de energía potencial.

Comprobación de la precisión de la trayectoria

Si se usa un método predictor-corrector con el mismo orden de truncamiento en cada fórmula, la diferencia entre el valor predicho y el valor corregido se puede usar para estimar el error absoluto. De esta manera el error estimado puede ser monitorizado en cada paso y si este error excede del límite predeterminado, el tamaño de paso se puede ajustar para encontrar un compromiso adecuado entre la precisión y la eficiencia.

Otra indicación del error es la inestabilidad en las constantes de movimiento tales como la energía total o el momento angular total. La variación de la energía total puede ser indicativo de un error de redondeo o de un problema en la programación. Por otro lado, la conservación de la energía total no es necesariamente indicativo de precisión en la trayectoria.

Una comprobación estándar de la precisión de una trayectoria es ejecutar la trayectoria desde el punto final al inicial y comparar con los valores iniciales originales de las coordenadas y momentos.

3.2.3. Colisión clásica, secciones eficaces y coeficientes de velocidad.

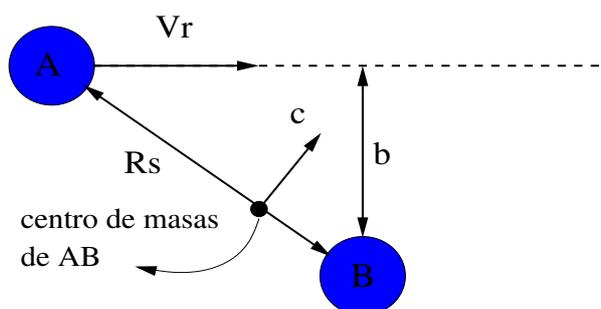
En esta sección vamos a desarrollar las ecuaciones necesarias para obtener los coeficientes de velocidad y secciones eficaces a partir de los resultados de los cálculos de trayectorias

clásicas.

Colisión átomo–átomo

Consideremos, en primer lugar, la colisión entre dos partículas de masas puntuales, A y B, con masas m_A y m_B , una velocidad relativa \mathbf{V}_r , una velocidad del centro de masas \mathbf{c} , y un parámetro de impacto b definido como la distancia perpendicular desde el punto B a la prolongación de \mathbf{V}_r desde A. Estas variables pueden visualizarse en la Fig. 3.1, donde R_s es la separación inicial A–B. Si $f_A(\mathbf{v}_A)$ y $f_B(\mathbf{v}_B)$ son las funciones de densidad de probabili-

Figura 3.1: *Cinématica de la colisión de dos partículas, A y B.*



dad normalizadas que determinan la fracción de moléculas de A y de B que se mueven con velocidades de laboratorio comprendidas en el intervalo $d\mathbf{v}_A$ en \mathbf{v}_A y $d\mathbf{v}_B$ en \mathbf{v}_B , entonces, la fracción de pares de moléculas (A, B) que se encuentran simultáneamente moviéndose con velocidades en los intervalos anteriores viene dada por

$$\delta = f_A(\mathbf{v}_A)f_B(\mathbf{v}_B)d\mathbf{v}_Ad\mathbf{v}_B. \quad (3.14)$$

La velocidad relativa de estos pares es $\mathbf{V}_r = \mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B$.

Para pares (A, B) moviéndose con una velocidad relativa de magnitud V_r y restringidos a parámetros de impacto comprendidos entre b y $b + db$, el volumen de reacción barrido por

unidad de tiempo es

$$\tau = V_r(2\pi b db) \quad (3.15)$$

y el número total dN de tales pares (A, B) por unidad de volumen es

$$dN = \delta N_A N_B \tau \quad (3.16)$$

donde N_A y N_B son las densidades de número de moléculas A y B, respectivamente.

Combinando las ecuaciones (3.14), (3.15) y (3.16), la frecuencia de colisión por unidad de volumen en los intervalos db en b , $d\mathbf{v}_A$ en \mathbf{v}_A y $d\mathbf{v}_B$ en \mathbf{v}_B es

$$dZ_{AB}(V_r, \mathbf{v}_A, \mathbf{v}_B, b) = N_A N_B f_A(\mathbf{v}_A) f_B(\mathbf{v}_B) V_r \times 2\pi b db d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \quad (3.17)$$

Ya que las propiedades de la colisión son independientes del movimiento del centro de masas, es conveniente transformar la ecuación (3.17) en función de las variables independientes de velocidad \mathbf{c} y \mathbf{V}_r . Utilizando el diagrama vectorial de velocidades de Newton presentado en la Fig. 3.2, obtenemos las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_A &= \mathbf{c} + m_B \frac{\mathbf{V}_r}{M} \\ \mathbf{v}_B &= \mathbf{c} - m_A \frac{\mathbf{V}_r}{M} \end{aligned} \quad (3.18)$$

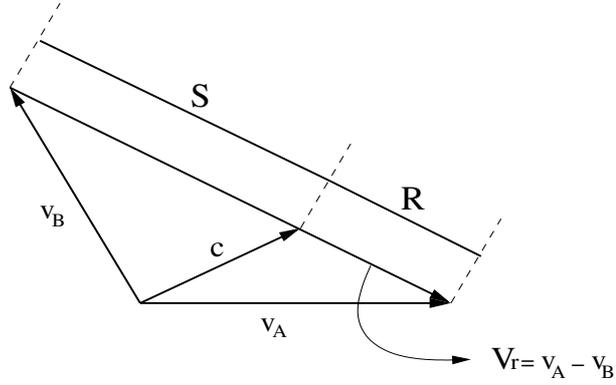
donde $M = m_A + m_B$. Ahora, la ecuación transformada para la frecuencia de colisión A–B es

$$dZ_{AB}(\mathbf{V}_r, \mathbf{c}, b) = N_A N_B F_{AB}(\mathbf{V}_r, \mathbf{c}) V_r \times 2\pi b db d\mathbf{V}_r d\mathbf{c} \quad (3.19)$$

donde F_{AB} es una densidad de probabilidad conjunta definida como

$$F_{AB}(\mathbf{V}_r, \mathbf{c}) d\mathbf{V}_r d\mathbf{c} = f_A(\mathbf{v}_A) f_B(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \quad (3.20)$$

Ahora, debemos considerar la situación experimental para la que queremos calcular la frecuencia de colisión. Debemos deducir o medir la forma apropiada de las funciones de densidad de probabilidad $f_A(\mathbf{V}_r, \mathbf{c})$ y $f_B(\mathbf{V}_r, \mathbf{c})$ para el sistema experimental en cuestión.

Figura 3.2: *Diagrama de Newton para la conversión al sistema de centro de masas.*

Por ejemplo, para sistemas en equilibrio traslacional a una temperatura T ,

$$f_A(\mathbf{v}_A) = (m_A/2\pi kT)^{3/2} \exp(-m_A v_A^2/2kT) \quad (3.21)$$

$$f_B(\mathbf{v}_B) = (m_B/2\pi kT)^{3/2} \exp(-m_B v_B^2/2kT)$$

La sustitución directa de las ecuaciones (3.18) y (3.21) en la ecuación (3.19) conduce a

$$dZ_{AB}(\mathbf{V}_r, \mathbf{c}, b) = \frac{N_A N_B (m_A m_B)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp\left(-\frac{M c^2 + \mu_{AB} V_r^2}{2kT}\right) V_r \times 2\pi b db d\mathbf{V}_r d\mathbf{c} \quad (3.22)$$

donde μ_{AB} es la masa reducida del sistema A–B.

Sea $P_\Lambda(V_r, b)$ la probabilidad de que ocurra, para una trayectoria calculada, un proceso químico Λ en la colisión A–B para dV_r en V_r y db en b . La velocidad de reacción diferencial para este proceso se puede escribir

$$dR_\Lambda(\mathbf{V}_r, \mathbf{c}, b) = P_\Lambda(\mathbf{V}_r, b) dZ_{AB}(\mathbf{V}_r, \mathbf{c}, b) \quad (3.23)$$

Si P_Λ es independiente de \mathbf{c} y de los ángulos polares esféricos de \mathbf{V}_r , θ y ϕ , la integración sobre estas variables,

$$dR_\Lambda(V_r, b) = \frac{N_A N_B (m_A m_B)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} V_r^2}{2kT}\right) V_r^3 \times 2\pi b db dV_r P_\Lambda(V_r, b)$$

$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \, d\phi \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{M(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2)}{2kT}\right] dc_x \, dc_y \, dc_z \quad (3.24)$$

conduce a

$$\begin{aligned} dR_\Lambda(V_r, b) &= N_A N_B \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{AB}}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} V_r^2}{2kT}\right) V_r^3 \\ &\times 2\pi b P_\Lambda(V_r, b) \, db \, dV_r \end{aligned} \quad (3.25)$$

Si consideramos que la probabilidad de reacción se aproxima a cero para algún valor del parámetro de impacto lo suficientemente grande b_M y tratamos el parámetro de impacto como una variable continua, la velocidad total para el proceso Λ es

$$\begin{aligned} R_\Lambda &= N_A N_B \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{AB}}{kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \int_0^{b_M} \exp\left(-\frac{\mu_{AB} V_r^2}{2kT}\right) P_\Lambda(V_r, b) V_r^3 \\ &\times 2\pi b \, db \, dV_r \end{aligned} \quad (3.26)$$

La sección eficaz para el proceso Λ se define

$$S_\Lambda(V_r) = \int_0^{b_M} P_\Lambda(V_r, b) \times 2\pi b \, db \quad (3.27)$$

así que,

$$R_\Lambda = N_A N_B \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{AB}}{kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty S_\Lambda(V_r) \exp\left(-\frac{\mu_{AB} V_r^2}{2kT}\right) V_r^3 \, dV_r \quad (3.28)$$

Colisión átomo–diátomo

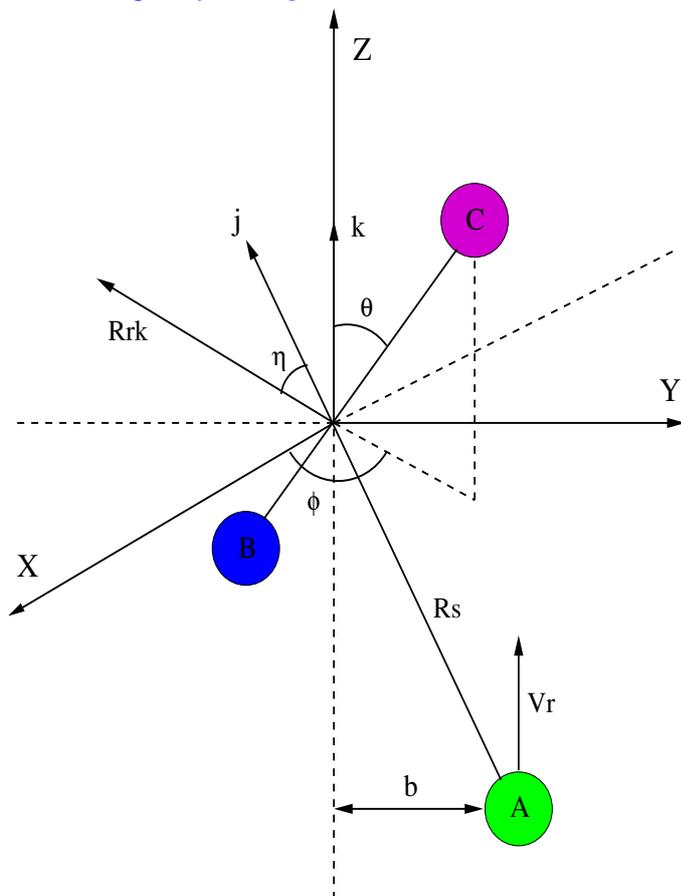
Ya que es el caso que a nosotros nos ocupa, consideraremos ahora la colisión átomo–diátomo $A+BC$. La integración de las ecuaciones diferenciales de Hamilton (3.8) requiere establecer las condiciones iniciales del problema, es decir, los valores iniciales de las coordenadas y momentos de los átomos. Cada conjunto de condiciones iniciales determina unívocamente un proceso de colisión diferente o trayectoria.

En primer lugar vamos a definir, sin perder generalidad, un sistema de referencia tal que el átomo A y el centro de masas del diátomo BC se encuentren en el plano YZ y el átomo A posea una coordenada Z negativa de tal manera que la velocidad relativa \mathbf{V}_r esté dirigida en el sentido positivo a lo largo del eje Z como indica la *Fig. 3.3*. La separación inicial

átomo-diátomo, R_s , viene determinada por la energía potencial del sistema de tal manera que la interacción inicial átomo-diátomo sea despreciable. Por tanto, para dicha colisión entre el átomo A y el diátomo BC en algún estado vibrorrotacional seleccionado (v, j) a una determinada velocidad relativa \mathbf{V}_r , tenemos cinco parámetros de colisión. Estas variables internas son:

- Los dos ángulos de orientación polares del eje internuclear de la molécula BC, θ y ϕ .
- El ángulo η que especifica el plano de rotación de BC, es decir, la orientación del momento angular rotacional de BC. Corresponde al ángulo entre el momento angular \mathbf{j} y un vector de referencia determinado por el vector \mathbf{R}_{BC} y el vector unitario a lo largo del eje Z.
- El ángulo inicial, χ , de la fase vibracional de la molécula BC (definido como cero en el punto de retorno interno y π en el punto de retorno externo).
- Y el parámetro de impacto b .

Todos estos parámetros geométricos se pueden visualizar en la Fig. 3.3.

Figura 3.3: *Parámetros que definen la geometría inicial de la colisión átomo-diátomo.*

Definidos estos parámetros geométricos, pueden determinarse los valores iniciales de las coordenadas y de los momentos de los átomos.

Ya que la traslación del sistema A+BC como un todo es separable de los movimientos internos, la ecuación (3.22) es aplicable al sistema A+BC. Entonces, la frecuencia de colisión con las variables internas comprendidas en los intervalos dV_r en V_r , db en b , $d\theta$ en θ , $d\phi$ en ϕ , $d\chi$ en χ , y $d\eta$ en η para los estados internos vibrorrotacionales v y j tiene la forma

$$\begin{aligned}
dZ_{AB}(V_r, b, \theta, \phi, \chi, \eta, v, j) &= N_A N_B \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{A,BC}}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu_{A,BC} V_r^2}{2kT}\right) \\
&\times V_r^3 dV_r \\
&\times 2\pi b db I_{BC}(\theta, \phi, \chi, \eta, v, j) d\theta d\phi d\chi d\eta dv dj
\end{aligned} \tag{3.29}$$

donde $\mu_{A,BC}$ es la masa reducida A–BC y $I_{BC}(\theta, \phi, \chi, \eta, v, j)$ es la función densidad de probabilidad normalizada para las variables internas de BC. Las distribuciones para ϕ y η son independientes de los valores de otras variables; mientras que la distribución para θ depende de la distancia internuclear R_{BC} , por tanto depende de la fase vibracional χ , y también depende de v y j . Debido a esta última dependencia, que resulta del acoplamiento rotación–vibración que es débil cuando j no es muy grande, en principio lo ignoramos y escribimos I_{BC} de forma factorizada

$$I_{BC}(\theta, \phi, \chi, \eta, v, j) = \Theta(\theta) \Phi(\phi) G(\chi) H(\eta) F(v, j) \tag{3.30}$$

La forma elegida para todas estas distribuciones depende de las condiciones experimentales. Por ejemplo, en un experimento idealizado de haces moleculares que consigue seleccionar perfectamente el estado inicial del haz incidente BC, $F(v, j)$ se representaría por un producto de funciones delta

$$F(v, j) = \delta(v - v_0) \delta(j - j_0) \tag{3.31}$$

donde v_0 y j_0 representan los estados v y j seleccionados, respectivamente.

En un sistema aislado en equilibrio térmico tendremos una distribución de Boltzmann. En el caso clásico, tenemos

$$F(v, j) = (2j + 1) \exp(-E_{vj}/kT)/Q_{v-r} \tag{3.32}$$

donde E_{vj} es la energía vibrorrotacional del estado (v, j) y Q_{v-r} es la función de partición clásica vibro-rotacional,

$$Q_{v-r} = \int_0^\infty \int_0^\infty (2j + 1) e^{(-E_{vj}/kT)} dv dj \tag{3.33}$$

En el caso cuasi-clásico, habría que incluir el factor

$$\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \delta(v-i) \delta(j-k) \quad (3.34)$$

en el término de la derecha de la ecuación (3.32) y en el integrando de la ecuación (3.33).

La probabilidad para la orientación espacial de BC en el intervalo $d\theta$ en θ y $d\phi$ en ϕ es proporcional al ángulo sólido subtendido. Así,

$$\Theta(\theta) \Phi(\phi) d\theta d\phi = \left[\frac{1}{2} \text{sen}\theta d\theta \right] \left[\frac{1}{2\pi} d\phi \right] \quad (3.35)$$

Por otro lado, la orientación de los planos de rotación de un conjunto de moléculas BC en ausencia de campos será isotrópica, así que

$$H(\eta) = \left[\frac{1}{2\pi} d\eta \right] \quad (3.36)$$

Si $P_{\Lambda}(V_r, b, \theta, \phi, \chi, \eta, v, j)$ es la probabilidad de que ocurra el proceso Λ en una trayectoria para la colisión $A+BC$ con los parámetros de colisión comprendidos en los intervalos dV_r en V_r , db en b , $d\theta$ en θ , $d\phi$ en ϕ , $d\chi$ en χ y $d\eta$ en η para las moléculas BC en el estado interno (v, j) , la velocidad diferencial del proceso es

$$\begin{aligned} dR_{\Lambda}(V_r, b, \theta, \phi, \chi, \eta, v, j) = & N_A N_B \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{A,BC}}{kT} \right)^{3/2} \left[\frac{(2j+1) \exp(-E_{vj}/kT)}{Q_{v-r}} dv dj \right] \\ & \times \left[\frac{1}{2} \text{sen}\theta d\theta \right] \times \left[\frac{1}{2\pi} d\phi \right] \\ & \times [G(\chi)d\chi] \left[\frac{1}{2\pi} d\eta \right] \left[\exp\left(-\frac{\mu_{A,BC} V_r^2}{2kT}\right) V_r^3 dV_r \right] \\ & \times [2\pi b db] P_{\Lambda}(V_r, b, \theta, \phi, \chi, \eta, v, j) \end{aligned} \quad (3.37)$$

y, entonces, la velocidad total se obtiene integrando la probabilidad de reacción respecto a todos los parámetros

$$\begin{aligned}
R_\Lambda &= \frac{N_A N_B (2/\pi)^{1/2} (\mu_{A,BC}/kT)^{3/2}}{Q_{v-r}} \int_0^\infty dv \int_0^\infty dj \int_{V_r=0}^\infty \int_{b=0}^{b_M} \\
&\times \int_{\theta=0}^\pi \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} (2j+1) \exp\left(-\frac{E_{vj}}{kT}\right) \left[\frac{1}{2\pi} d\eta\right] \\
&\times [G(\chi)d\chi] \\
&\times \left[\frac{1}{2\pi} d\phi\right] \left[\frac{1}{2} \text{sen}\theta d\theta\right] [2\pi b db] \exp\left(-\frac{\mu_{A,BC} V_r^2}{2kT}\right) V_r^3 dV_r \\
&\times P_\Lambda(V_r, b, \theta, \phi, \chi, \eta, v, j)
\end{aligned} \tag{3.38}$$

donde ρ_+ y ρ_- representa la longitud del enlace BC en los puntos de retorno clásico.

La sección eficaz $S_\Lambda(V_r, v, j)$ para el proceso Λ para una velocidad traslacional relativa V_r y la molécula BC en un estado vibrorrotacional (v, j) es

$$\begin{aligned}
S_\Lambda(V_r, v, j) &= \int_{b=0}^{b_M} \int_{\theta=0}^\pi \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \left[\frac{1}{2\pi} d\eta\right] \\
&\times [G(\chi)d\chi] \left[\frac{1}{2\pi} d\phi\right] \left[\frac{1}{2} \text{sen}\theta d\theta\right] \\
&\times [2\pi b db] P_\Lambda(V_r, b, \theta, \phi, \chi, \eta, v, j)
\end{aligned} \tag{3.39}$$

Si consideramos que, en primera aproximación, las energías rotacionales y vibracionales son separables, entonces se puede definir una sección eficaz promediada rotacionalmente como

$$S_\Lambda(V_r, v) = \int_0^\infty dj (2j+1) \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) S_\Lambda(V_r, v, j)/Q_r \tag{3.40}$$

donde Q_r es la función de partición rotacional,

$$Q_r = \int_0^\infty dj (2j+1) e^{-E_j/kT} \tag{3.41}$$

y E_j se evalúa en la distancia de equilibrio internuclear $(R_{BC})_0$:

$$E_j = j(j+1) \hbar^2 / 2\mu_{BC} (R_{BC})_0 \tag{3.42}$$

La selección cuasi-clásica de j se efectúa introduciendo el factor

$$\sum_{k=0}^{\infty} \delta(j-k) \tag{3.43}$$

en las ecuaciones (3.40) y (3.41). Combinando las ecuaciones (3.38)–(3.40), obtenemos

$$R_{\Lambda} = \frac{1}{Q_v} \int_0^{\infty} dv \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \left[N_A N_B \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{A,BC}}{kT}\right)^{3/2} \times \int_0^{\infty} S_{\Lambda}(V_r, v) \exp\left(-\frac{\mu_{A,BC} V_r^2}{2kT}\right) V_r^3 dV_r \right] \quad (3.44)$$

donde Q_v es la función de partición vibracional

$$Q_v = \int_0^{\infty} dv e^{-E_v/kT} \quad (3.45)$$

La cantidad que se encuentra entre corchetes en la ecuación (3.44) puede identificarse con una velocidad correspondiente a la reacción de moléculas BC en el estado vibracional v . Así que, la velocidad total resulta ser un promedio de Boltzmann de velocidades característica de estados vibracionales específicos de BC.

$$R_{\Lambda} = \frac{1}{Q_v} \int_0^{\infty} dv \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) R_{\Lambda}(v) \quad (3.46)$$

Para una selección cuasi-clásica habría que introducir el factor

$$\sum_{i=0}^{\infty} \delta(v - i) \quad (3.47)$$

en las ecuaciones (3.44)–(3.46).

3.2.4. Promedio estadístico y selección de los parámetros iniciales.

Debe quedar claro, ante todo, que en una simulación no es posible aproximarse ni de lejos al enorme número de colisiones que tienen lugar en un experimento real.

La información que proporciona una única trayectoria no es representativa del proceso químico ya que se refiere únicamente a unas condiciones iniciales. Por tanto, para determinar la reactividad de un proceso es preciso calcular un gran número de trayectorias que correspondan a condiciones iniciales significativas. Sin embargo, es imposible conocer a priori tales condiciones iniciales, por lo que se intenta seleccionarlas de tal manera que, con un número limitado de trayectorias, se obtenga un resultado de la reactividad representativo. Es decir, el método de trayectorias cuasi-clásicas es un método estadístico.

Excepto la distancia inicial átomo-diátomo, R_s , que como ya hemos indicado anteriormente se elige en función de las características de la energía potencial del sistema de tal manera que la interacción entre el átomo y el diátomo sea despreciable, el resto de los parámetros geométricos de la colisión ($b, \theta, \phi, \eta, \chi$) se seleccionan siguiendo un procedimiento aleatorio.

Como hemos visto en la sección anterior, la obtención de propiedades como secciones eficaces o coeficientes de velocidad requiere la evaluación numérica de integrales multidimensionales (ver ecuaciones (3.39) y (3.38)) donde $P_\Lambda(V_r, b, \theta, \phi, \chi, \eta, v, j)$ es la probabilidad de reacción para una colisión especificada por el conjunto correspondiente de parámetros energéticos y geométricos. Por ejemplo, la sección eficaz reactiva se puede expresar clásicamente como producto de una sección geométrica y una probabilidad:

$$S_\Lambda = \pi b_M^2 \langle P_\Lambda \rangle \quad (3.48)$$

El valor promedio de la probabilidad de reacción, $\langle P_\Lambda \rangle$, se determina considerando todas las colisiones con parámetro de impacto $b < b_M$ y con todos los posibles valores del resto de los parámetros de colisión. En la práctica, el valor de b_M se determina empíricamente calculando una serie de trayectorias preliminares. Así, si se considera que el proceso A+BC tiene lugar con una energía de colisión V_r y con un estado vibrorrotacional inicial de la molécula BC(v, j), la sección eficaz reactiva viene dada por

$$S_\Lambda(V_r, v, j) = \pi b_M^2 \langle P_\Lambda(V_r, v, j) \rangle \quad (3.49)$$

y el promedio de la probabilidad de reacción se calcula según:

$$\begin{aligned} \langle P_\Lambda(V_r, v, j) \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3 b_M^2} \\ &\times \int_{b=0}^{b_M} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\eta=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{2\pi} P_\Lambda(b, \theta, \phi, \eta, \chi; V_r, v, j) b \sin\theta \, db \, d\theta \, d\phi \, d\eta \, d\chi \end{aligned} \quad (3.50)$$

Puesto que, dado un campo de fuerzas U , este conjunto de condiciones iniciales determina la trayectoria y su resultado, inelástico, I, o reactivo, R, la función P_Λ es una función booleana que toma el valor de 0 para el caso I y 1 para el caso R. El conjunto de condiciones iniciales de una trayectoria define un punto en el hiperespacio correspondiente y cada nueva trayectoria supone partir de un nuevo punto en dicho espacio. Por tanto, se trata de seleccionar un número

finito de puntos en ese espacio de modo que sean representativos de la realidad experimental y de ahí la naturaleza estadística del método de trayectorias.

En otras palabras, consideremos la integral multidimensional

$$I = \int_{x_k} \cdots \int_{x_2} \int_{x_1} F(\mathbf{x}) w(\mathbf{x}) dx \quad (3.51)$$

donde $F(\mathbf{x})$ es una función multivariable de $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_k)$ y $w(\mathbf{x})$ es una función de peso.

En trayectorias clásicas, la evaluación de estas integrales multidimensionales se lleva a cabo mediante dos métodos: el *método de Monte-Carlo* y el *método Diofantino*. En nuestro caso, la selección de las condiciones iniciales se ha realizado con el primer método.

El método de Monte-Carlo converge a una velocidad que es aproximadamente independiente de la dimensión de la integral. En primer lugar llevamos a cabo una transformación de variables $\mathbf{x} \rightarrow \xi \equiv (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k)$ tal que $0 \leq \xi_i \leq 1$ para todo i . La integral se transforma en

$$I = \int_0^1 \cdots \int_0^1 F(\xi) w(\xi) |\mathbf{J}| d\xi = \int_0^1 \cdots \int_0^1 F(\xi) d\xi \quad (3.52)$$

donde \mathbf{J} es el Jacobiano de la transformación y es igual a $[w(\xi)]^{-1}$. Este método, al igual que otros, aproxima la integral (3.52) a una suma

$$I \approx I' = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F(\eta_i) \quad (3.53)$$

donde η_i es k -dimensional y sus elementos son $(\xi_1^{(i)}, \xi_2^{(i)}, \dots, \xi_k^{(i)})$ con cada $\xi_j^{(i)}$ elegido de forma aleatoria a partir de una distribución uniforme en el intervalo $(0, 1)$.

En el método de trayectorias, la función F corresponde a la probabilidad P_Λ , y, puesto que sólo puede tomar el valor 0 ó 1, la suma (3.53) representa el número de trayectorias reactivas N_r del total de trayectorias N calculadas. Así pues, la sección eficaz reactiva para una energía traslacional inicial V_r y un estado vibrorrotacional de BC (v, j) es:

$$S_\Lambda(V_r, v, j) = \pi b_M^2 \frac{N_r(V_r, v, j)}{N(V_r, v, j)} \quad (3.54)$$

El error de Monte-Carlo derivado del número finito de puntos se puede estimar a partir de la varianza σ^2 de $F(\eta)$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[F(\eta_i) - I']^2}{N(N-1)} \quad (3.55)$$

Independientemente del procedimiento de integración utilizado, ya sea Monte-Carlo o Diofantino, estos métodos requieren la evaluación de un integrando $F(\eta)$ en una serie de puntos de integración designados por un conjunto de vectores η_i de dimensión k . En cada caso es necesario convertir los elementos de estos vectores en los estados iniciales de la trayectoria tal que la ecuación (3.8) se pueda integrar y proporcionar la probabilidad de reacción correspondiente por un procedimiento de Monte-Carlo o Diofantino.

Los elementos ξ_i se seleccionan entre cero y uno de forma aleatoria y se convierten en un conjunto apropiado de valores iniciales de las coordenadas y momentos de una trayectoria utilizando las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} b &= b_M \xi_1^{1/2} \\ \theta &= \arccos(1 - 2\xi_2) \\ \phi &= 2\pi\xi_3 \\ \eta &= 2\pi\xi_4 \\ \chi &= 2\pi\xi_5 \end{aligned} \quad (3.56)$$

En resumen, el método de trayectorias cuasi-clásicas para evaluar la reactividad de un proceso A+BC para unas condiciones energéticas dadas puede dividirse en las siguientes etapas:

1. Selección de los números aleatorios ($\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$)
2. Determinación de los parámetros geométricos.
3. Obtención de los valores iniciales de las coordenadas y momentos.
4. Identificación de los productos y determinación de su distribución energética.

5. Evaluación de las magnitudes que caracterizan la reactividad.

A continuación, comentaremos el análisis de productos que se lleva a cabo una vez concluida una trayectoria.

3.2.5. Análisis de productos.

Debe, en primer lugar, distinguirse entre el análisis de productos de cada trayectoria individual del correspondiente análisis estadístico del bloque de trayectorias que simulan el experimento real.

Se considera que una trayectoria ha finalizado cuando entra en una región del espacio de fase designada como espacio de reactivos o de productos. Después de cada paso de integración se comprueba el valor de las distancias internucleares. La separación crítica R_{si}^0 para designar una configuración producto i (incluyendo la configuración de reactivos, es decir, $i = 0$) debe elegirse lo suficientemente grande para reducir la interacción residual con el resto de los átomos. En resumen, mediante este criterio basado en distancias se designan los canales finales.

Una vez que se han determinado los canales de productos, es necesario obtener su estado energético para conocer si las moléculas se encuentran en un estado ligado, cuasi-ligado o disociativo.

Es evidente que en el cálculo de las propiedades que se van a presentar a continuación se utilizan expresiones formalmente idénticas para el caso inelástico que para el caso reactivo. Consideraremos el canal reactivo C+AB.

Al finalizar una trayectoria, se obtiene un conjunto de valores para las coordenadas y sus momentos conjugados, q_i y p_i , respectivamente.

Energía total

En primer lugar, dado el punto final del espacio fásico de ABC $q_i(\infty), p_i(\infty)$, se evalúa la energía cinética interna relativa total de ABC, $T(\infty)$, y la energía potencial, $U(\infty)$. Se comprueba que la energía se conserva a lo largo de la trayectoria

$$T(\infty) + U(\infty) = T(0) + U(0) \quad (3.57)$$

Traslación relativa de productos

Una vez obtenidos $\dot{q}_A, \dot{q}_B, \dot{q}_C$ puede hallarse \dot{q}_{AB} de la definición de centro de masas de AB

$$m_A \dot{q}_A + m_B \dot{q}_B = (m_A + m_B) \dot{q}_{AB} \quad (3.58)$$

La energía traslacional relativa de productos, T_{C-AB} , se calcula como

$$T_{C-AB} = \frac{1}{2} m_C \dot{q}_C^2 + \frac{1}{2} (m_A + m_B) \dot{q}_{AB}^2 \quad (3.59)$$

Nótese que aunque \dot{q}_C y \dot{q}_{AB} son necesariamente paralelos no son, en general, colineales. La correspondiente distancia, es decir, el parámetro de impacto b al comienzo, determina el momento angular átomo–diátomo, C–AB.

Momento angular

El momento angular de la molécula producto AB es otra propiedad importante y se calcula según la expresión clásica

$$\mathbf{j}_{AB} = q_A \times \mathbf{p}_A + q_B \times \mathbf{p}_B \quad (3.60)$$

Por otro lado, ya que nuestro sistema es mecánicamente cerrado el momento angular total del sistema respecto del centro de masas de ABC también se conserva

$$\mathbf{J}_{ABC}(0) = \mathbf{L}_{A-BC}(0) + \mathbf{j}_{BC}(0) = \mathbf{L}_{C-AB}(\infty) + \mathbf{j}_{AB}(\infty) = \mathbf{J}_{ABC}(\infty) \quad (3.61)$$

Energía interna

Es evidente que la conservación de la energía exige que la energía total de colisión, E , se reparta de modo que

$$E = T_{A-BC} + E_{BC}^{int} = T_{C-AB} + E_{AB}^{int} + \Delta D_e \quad (3.62)$$

donde T_{A-BC} es la energía traslacional relativa de reactivos, E_{BC}^{int} es la energía interna del reactivo BC en el estado (v, j) y se calcula a partir del desarrollo de Dunham truncado a la siguiente expresión

$$E_{vj} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v j(j+1), \quad (3.63)$$

con

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.64)$$

T_{C-AB} es la energía traslacional relativa de productos, E_{AB}^{int} es la energía interna de productos y ΔD_e es la diferencia entre las energías de disociación de la molécula BC de los reactivos y de la molécula AB de los productos, es decir, es la exoergicidad o endoergicidad de la reacción. Así, la energía interna del producto AB se obtiene por diferencia con la energía total del proceso, es decir,

$$E_{AB}^{int} = E^* - T_{C-AB} \quad (3.65)$$

donde $E^* = E - \Delta D_e$ es la energía total disponible para productos.

La separación de la energía interna en sus componentes vibracional y rotacional tiene carácter aproximado debido a la interacción entre ambos movimientos. Sin embargo, es interesante conocer, aunque sea de forma aproximada, las energías vibracionales y rotacionales de la molécula producto. La energía rotacional, E_{AB}^{rot} , viene dada por la diferencia entre el mínimo de la curva de potencial efectivo y el mínimo clásico del potencial de la molécula producto. Así, se tiene:

$$E_{AB}^{rot} = \min \left\{ U(r_{AB}) + \frac{\mathbf{j}_{AB} \mathbf{j}_{AB}}{2\mu_{AB} r_{AB}^2} \right\} - U(r_{e,AB}) \quad (3.66)$$

donde \mathbf{j}_{AB} es el momento angular rotacional del producto AB, $U(r_{AB})$ y $U(r_{e,AB})$ representan el valor del potencial diatómico en la distancia internuclear r_{AB} de la molécula y en

la distancia internuclear de equilibrio, $r_{e,AB}$. El mínimo del potencial efectivo se establece empleando una técnica iterativa de tipo Newton-Raphson.

La energía vibracional de la molécula producto se determina por diferencia entre la energía interna y la energía rotacional, es decir,

$$E_{AB}^{vib} = E_{AB}^{int} - E_{AB}^{rot} \quad (3.67)$$

Por otro lado, es útil asociar las energías vibracional y rotacional de la molécula producto a estados cuánticos. Así, el número cuántico rotacional se establece mediante la expresión:

$$j' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4 \mathbf{j}_{AB} \mathbf{j}_{AB}}{\hbar^2}} \quad (3.68)$$

mientras que el número cuántico vibracional se calcula de la siguiente forma:

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \hbar} \int_{\rho_-}^{\rho_+} \sqrt{2\mu_{AB} \left(E_{AB}^{int} - V(r_{AB}) - \frac{\mathbf{j}_{AB} \mathbf{j}_{AB}}{2\mu_{AB} r_{AB}^2} \right)} dr_{AB} \quad (3.69)$$

donde los puntos de retorno ρ_- y ρ_+ del potencial efectivo para la energía interna E_{AB}^{int} se determinan numéricamente al igual que la integral. Los valores de los *números cuánticos* de la molécula producto v' y j' que se obtienen no son números enteros como corresponde al caso cuántico, sino que varían de forma continua. Ahora bien, puesto que se está considerando el método cuasi-clásico, estos valores continuos se hacen corresponder a los valores de los números cuánticos enteros más próximos.

3.2.6. Otras propiedades reactivas: distribuciones estadísticas de productos.

Una vez se tienen los resultados detallados de cada trayectoria, deben tratarse para obtener propiedades que puedan compararse directamente con la información experimental disponible. El tratamiento es estadístico y, en nuestro caso, las propiedades dinámicas y cinemáticas se representan mediante un *método histográfico* en el cual se distribuyen las N_r trayectorias reactivas correspondientes a un bloque determinado en *cajas* de cierta anchura en la variable independiente de la distribución que se trate. Hemos utilizado cajas iguales. La

decisión de la anchura de las cajas se aplica, desde luego, a las distribuciones de variables continuas, por ejemplo a la función opacidad, $P_\Lambda(b)$, o la función excitación, $S_\Lambda(E_r)$, etc.. Sin embargo, si la distribución se refiere a una variable discreta como serían las distribuciones vibracionales, $P_\Lambda(v')$, o rotacionales, $P_\Lambda(j')$, la discusión no tiene lugar. Se asigna una caja a cada estado energéticamente accesible, *cuantizándose* la distribución continua clásica realmente obtenida.

Como ya hemos visto, una de las propiedades que se puede obtener es la sección eficaz reactiva $S_\Lambda(V_r, v, j)$ dada por la ecuación (3.54). Otra magnitud más detallada es la sección eficaz reactiva de estado a estado $S_\Lambda(V_r, v, j, v', j')$. Se calcula según:

$$S_\Lambda(V_r; v, j, v', j') = \pi b_M^2 \frac{N_r(V_r; v, j, v', j')}{N(V_r, v, j)} \quad (3.70)$$

Esta magnitud indica la reactividad a una energía de colisión determinada cuando los reactivos se encuentran inicialmente en el estado vibrorrotacional (v, j) y la molécula producto se obtiene en el estado (v', j') .

Por otro lado, podemos también obtener las *funciones de reactividad*, es decir, la probabilidad de reacción o cualquier otra propiedad derivada de ella en función de algún parámetro inicial de colisión.

Una función de reactividad importante es la *función excitación*. Representa la dependencia de la sección eficaz reactiva con la energía de colisión. Análogamente, se puede obtener la dependencia de la sección eficaz con las energías vibracionales y rotacionales iniciales.

La *función opacidad*, por su parte, relaciona la probabilidad de reacción con el parámetro de impacto. La estimación se realiza según

$$P_\Lambda(b_i) = \frac{N_r(b_i)}{N(b_i)} \quad (3.71)$$

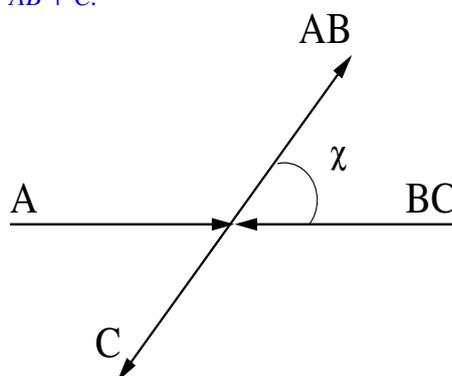
Se puede obtener la sección eficaz reactiva para cada intervalo del parámetro de impacto multiplicando por πb_M^2 . Por tanto, la variación de la sección eficaz con el parámetro de impacto viene dada por

$$\left(\frac{dS_\Lambda}{db} \right)_i = 2\pi \bar{b}_i \frac{N_r(b_i)}{N(b_i)} \quad (3.72)$$

donde \bar{b}_i representa el valor medio de b en la caja i -ésima.

Otra propiedad que proporciona información sobre la dinámica de una reacción es el *ángulo de difusión*, χ , (o de scattering) de la molécula producto. Es el ángulo comprendido entre el vector velocidad del átomo A que colisiona y el vector velocidad de la molécula diatómica producto AB como puede verse en la Fig. 3.4. Este ángulo varía de 0° (colisión hacia adelante o *forward*) a 180° (colisión hacia atrás o *backward*).

Figura 3.4: *Ángulo de difusión del producto AB en el sistema de centro de masas para la reacción $A + BC \rightarrow AB + C$.*



El análisis de los ángulos de difusión permite obtener la *sección eficaz diferencial reactiva* que se compara directamente con las secciones eficaces diferenciales obtenidas en los experimentos de haces moleculares cruzados.

El método de trayectorias cuasi-clásicas permite, además, determinar propiedades cinéticas. Por ejemplo, a partir de la sección eficaz de estado a estado dada por la ecuación (3.70) se puede obtener el *coeficiente de velocidad de estado a estado* promediando sobre las energías traslacionales según una distribución de Maxwell-Boltzmann a una temperatura T_{tr} determinada. Se tiene, entonces,

$$k(T_{tr}; v, j, v', j') = \sqrt{\frac{8k_B T_{tr}}{\pi \mu_{A,BC}}} \pi b_M^2 \frac{N_r(V_r(T_{tr}); v, j, v', j')}{N(V_r(T_{tr}); v, j, v', j')} \quad (3.73)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. Las energías traslacionales se seleccionan aleatoriamente en función de su probabilidad a la temperatura traslacional establecida.

De la misma manera se puede obtener el coeficiente de velocidad para una distribución rotacional de Maxwell-Boltzmann a la temperatura rotacional T_{rot} dada promediando sobre los estados iniciales según

$$k(T_{tr}, T_{rot}; v, v', j') = \sum_j P_j(T_{rot}) k(T_{tr}; v, j, v', j') \quad (3.74)$$

donde $P_j(T_{rot})$ representa la probabilidad de los niveles rotacionales a la temperatura rotacional T_{rot} y viene dada por

$$P_j(T_{rot}) = \frac{(2j+1) e^{-E_{vj}/k_B T_{rot}}}{\sum_j (2j+1) e^{-E_{vj}/k_B T_{rot}}} \quad (3.75)$$

y donde el denominador representa la función de partición rotacional.

Al igual que en el caso de la energía traslacional, los niveles rotacionales que se incluyen en el cálculo de trayectorias se determinan de forma aleatoria en función de su probabilidad.

El coeficiente de velocidad a una temperatura traslacional y rotacional dadas desde un estado vibracional de reactivos a un estado vibracional de productos se obtiene sumando las contribuciones de los estados rotacionales finales, es decir,

$$k(T_{tr}, T_{rot}; v, v') = \sum_{j'} k(T_{tr}, T_{rot}; v, v', j') \quad (3.76)$$

Y, finalmente, el coeficiente de velocidad térmico a una temperatura T se calcula promediando los coeficientes de velocidad anteriores

$$k(T) = \sum_v P_v(T) k(T_{tr}, T_{rot}; v, v'), \quad (3.77)$$

donde la función $P_v(T)$ representa la probabilidad de los niveles vibracionales a la temperatura T y tiene la forma:

$$P_v(T) = \frac{e^{-E_v/k_B T}}{\sum_v e^{-E_v/k_B T}} \quad (3.78)$$

y donde el denominador es la función de partición vibracional.

Así que, en definitiva, un cálculo de trayectorias transforma una función de distribución de reactivos (precolisional) en otra de productos, y esta transformación viene determinada por

la función de energía potencial. Es importante también tener en mente que cuando se discute sobre la influencia de la superficie de energía potencial en las propiedades de colisión, se hace siempre respecto a una distribución de las variables iniciales. Estas distribuciones, junto con las masas de los átomos, la energía total, y la distribución de la energía en los modos internos de los reactivos son factores adicionales que influyen en el resultado colisional. Las características de la superficie no influyen de manera independiente de estas distribuciones, sino al contrario, estos factores están íntimamente relacionados.

3.3. Dinámica cuántica: método de paquetes de ondas.

Una descripción rigurosa y precisa de la dinámica de las reacciones químicas se fundamenta, obviamente, en la teoría cuántica de colisiones. Estos cálculos requieren resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (TD) o independiente del tiempo (TI) [180, 181] con el fin de extraer información dinámica del sistema y, además, proporcionan una forma de comprobar la precisión de una superficie de energía potencial.

La aproximación TI utiliza procedimientos variacionales en los cuales la función de onda se desarrolla en una base de funciones para los estados vibrorrotacionales de reactivos y productos [182].

Los métodos TD [183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190] se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i \hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t). \quad (3.79)$$

Las soluciones formales de la ecuación (3.79), cuando \hat{H} es independiente del tiempo, son los paquetes de ondas que evolucionan con el tiempo

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \Psi(t=0). \quad (3.80)$$

El paquete de ondas a tiempo cero, $\Psi(t=0)$, es una función conocida y localizada en la región asintótica de reactivos. La evolución en el tiempo del paquete $\Psi(t)$ se obtiene aplicando el *operador evolución* en el tiempo, $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$, al paquete inicial $\Psi(t=0)$.

Ambos métodos, TD y TI, presentan ventajas y desventajas y la elección de uno u otro dependerá del tipo de experimento que se pretende interpretar. Una ventaja de los métodos TD es que la representación de $|\Psi(t)|^2$ en función del tiempo proporciona una cierta imagen pictórica de la dinámica de la reacción similar a la obtenida con métodos QCT y que es difícil de obtener usando un método TI. Por otro lado, a diferencia de los métodos TI que calculan la matriz S completa y que requieren un cálculo diferente para cada energía, una propagación del paquete de onda TD conduce a una única columna de la matriz S y permite obtener, en un único cálculo, información sobre un intervalo continuo de energías, aquellas que contribuyen de modo apreciable al paquete propagado [191, 192]. También los métodos TD presentan

ventajas en el tratamiento del continuo, o de múltiples continuos, difíciles de tratar de otro modo. Sin embargo, en procesos cerca de umbrales o que impliquen resonancias de larga vida un cálculo TD requiere tiempos de propagación largos y, por esa razón, un cálculo TI puede ser mucho más eficiente en esos casos. Finalmente, la mayor ventaja de los métodos TD es que, al ser métodos que permiten obtener columnas aisladas de la matriz S , permiten trabajar con productos de vectores por matrices en vez de productos de matrices como ocurre en un cálculo TI. Así, el consumo de tiempo de cálculo en los métodos TI se incrementa como N^3 mientras que en los métodos TD lo hace como N'^2 , donde N es el número de funciones de base y N' es el número de funciones de base o el número de puntos en la malla correspondiente. El uso de la transformada rápida de Fourier permite reducir aún más el coste computacional de los métodos TD. Esta ventaja hace que, hasta ahora, los métodos TD sean los utilizados para los cálculos de más de tres átomos. Por otro lado, la eficiencia de un método TD depende, entre otras cosas, del método de propagación utilizado.

Los cálculos TD permiten la obtención de probabilidades totales de reacción, secciones eficaces y constantes de velocidad partiendo de un estado inicial seleccionado. Para ello se propaga el paquete inicial que se absorbe al principio del canal de productos. De esta manera, se obtiene el flujo total hacia el canal de productos, y todo el cálculo puede realizarse en coordenadas de Jacobi de reactivos. Pero, si lo que se pretende es obtener propiedades estado a estado, el cálculo se complica. Por ejemplo, una posibilidad propuesta por Judson *et. al.* [192, 193] es la de transformar el paquete de onda de las coordenadas de reactivos a las de productos en un estado intermedio de la propagación, ya que, si se utilizasen coordenadas de Jacobi de reactivos para describir el canal de productos el número de funciones de base angulares necesarias haría que el cálculo fuese inabordable. Esta transformación se lleva a cabo cuando el paquete se encuentra localizado en la región del estado de transición, pero suele ser complicada. El paquete debería estar suficientemente bien localizado en el momento del cambio y esto puede requerir una cuidadosa selección del paquete inicial [192, 193, 194]. Aparecerían problemas en el caso de potenciales de largo alcance o en presencia de resonancias de tiempo de vida largo, ya que el paquete podría extenderse por una región muy amplia [192, 193, 194]. Otro método para obtener cantidades de estado a estado que evita la selección del paquete inicial es el llamado “*reactant product decoupling*” (RPD) propuesto por Zhang *et. al.* [195, 196] en 1996. En este método el paquete de onda se absorbe al principio

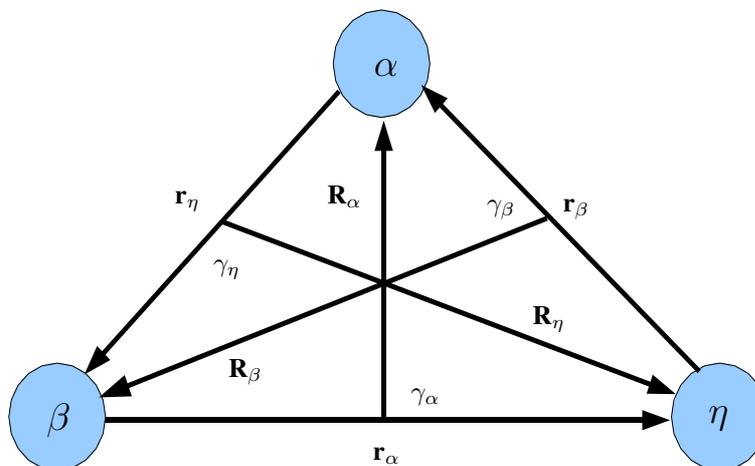
del canal de productos pero, a continuación, se vuelve a emitir en dicho canal y se efectúa la propagación en coordenadas de Jacobi de productos. Aunque la dinámica se efectúa en las coordenadas de Jacobi adecuadas para cada canal sigue teniendo algunos inconvenientes ya que la función absorbida debe almacenarse y transformarse a las nuevas coordenadas lo que resulta computacionalmente caro y, por otro lado, el potencial de absorción puede alterar la función que se transfiere y reducir la precisión. Otra alternativa a las coordenadas de Jacobi es el uso de coordenadas hipersféricas que han sido utilizadas en cálculos TI [197], pero estas coordenadas han resultado más difíciles de aplicar a métodos TD. Otros sistemas de coordenadas que se han utilizado son las coordenadas locales. Lara *et. al.* usaron estas coordenadas [183, 198] para obtener probabilidades de reacción TD estado a estado.

Para la realización de los cálculos cuánticos de paquetes de onda dependientes del tiempo presentados en este trabajo se ha utilizado un programa desarrollado por O. Roncero [199, 200, 201, 202]. La implementación de todo método de paquetes de onda dependiente del tiempo se puede dividir en tres etapas:

- La selección de un conjunto de coordenadas adecuado para el cálculo y la representación del paquete inicial, $\Psi(t = 0)$.
- La propagación en el tiempo del paquete inicial para obtener $\Psi(t)$ utilizando los llamados *propagadores*.
- El análisis del paquete propagado $\Psi(t)$.

3.3.1. Elección de las coordenadas y sistema de referencia

Cuando se realiza un estudio de colisiones reactivas, hay que enfrentarse a varias dificultades. Entre ellas está la elección de un *sistema de coordenadas* en el que representar la función de onda y el *sistema de referencia* en el que realizar los cálculos y, por otro lado, la *dificultad computacional* debido al gran número de estados vibracionales, rotacionales y magnéticos que suelen estar poblados en cada uno de los posibles reordenamientos del sistema.

Figura 3.5: *Conjuntos de coordenadas de Jacobi para un sistema triatómico.*

El problema que presenta la elección de las coordenadas en un proceso reactivo en el que existen varios canales de reordenamiento o fragmentación no es únicamente de tipo formal sino también computacional. Las coordenadas naturales para describir la función de onda asintótica en el canal de fragmentación α son las *coordenadas de Jacobi* correspondientes al reordenamiento α . Estas coordenadas consisten en dos vectores, \mathbf{r} , \mathbf{R} , que representan la distancia internuclear de una diatómica y la distancia del tercer átomo al centro de masas de la diatómica, donde γ es el ángulo entre los dos vectores, respectivamente. Por tanto, la existencia de varios canales de fragmentación requiere el uso de las coordenadas de Jacobi adecuadas para cada uno de los canales. Por ejemplo, para un sistema triatómico, que es el que nos concierne, existen tres posibles canales de fragmentación que llamaremos α , β y η y los correspondientes conjuntos de coordenadas de Jacobi se han representado en la Fig. 3.5.

Por otro lado, ninguno de los tres conjuntos de coordenadas de Jacobi para los tres posibles reordenamientos permite una descripción adecuada de la molécula intermedia ABC durante la reacción. Sería deseable utilizar un conjunto de coordenadas que describiese los diferentes canales por igual. Una buena descripción de todos los canales con un único sistema de Jacobi requeriría mallas muy densas que encarecerían enormemente el cálculo. Aun así, las coordenadas de Jacobi presentan la ventaja de que los operadores de energía cinética de los

diferentes fragmentos están desacoplados, es decir, el operador energía cinética es diagonal.

Otras coordenadas que se podrían utilizar son, por ejemplo, las *coordenadas locales* [183] (llamadas internas en §2.3.1) que para el caso de una molécula triatómica ABC consisten en dos vectores \mathbf{R}_1 y \mathbf{R}_2 que unen el átomo central B con los otros dos átomos y el ángulo comprendido entre dichos vectores. En estas coordenadas el término cinético ya no es separable y aparece un acoplamiento entre coordenadas que persiste aún a distancias infinitas, pero, por otro lado, pueden presentar algunas ventajas cuando únicamente son accesibles dos canales.

Otra alternativa para solventar el problema que tienen las coordenadas de Jacobi a la hora de describir los diferentes reordenamientos es el uso de *coordenadas hiperesféricas* que proporcionan una descripción más *equilibrada* o *democrática* [203, 204].

En este trabajo hemos utilizado coordenadas de Jacobi de reactivos A + BC (F + OH en nuestro caso) para la realización de los cálculos de paquetes de onda. El Hamiltoniano, en estas coordenadas, tiene la forma:

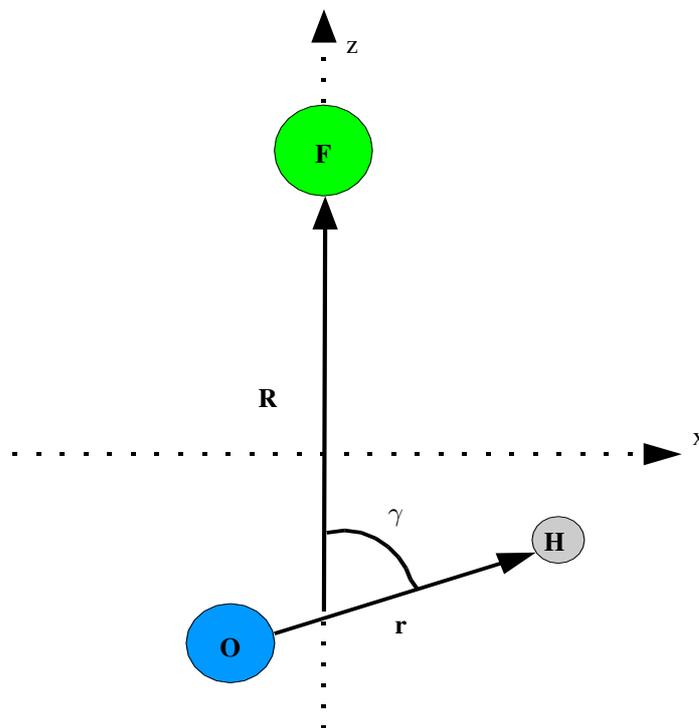
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{2}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} + V(r, R, \gamma) \quad (3.81)$$

donde r es la distancia intermolecular BC, \mathbf{R} es el vector que une el átomo A con el centro de masas de la molécula BC, y γ es el ángulo entre los dos vectores. \mathbf{l} y \mathbf{j} son los operadores de momento angular asociados a \mathbf{R} y \mathbf{r} , respectivamente. μ es la masa asociada a \mathbf{R} y m es la masa asociada a \mathbf{r} . $V(r, R, \gamma)$ representa la energía potencial del sistema. Si \mathbf{J} es el momento angular total tal que $\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{j}$, podemos sustituir \mathbf{l}^2 de la ecuación (3.81) por $\mathbf{l}^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}$.

Hay dos representaciones² muy utilizadas y equivalentes que son la representación *fija en el espacio* (SF, *space-fixed*) y la representación *fija en la molécula* (BF, *body-fixed*). Estos dos sistemas de referencia están relacionados por una rotación dada por los tres ángulos de Euler (ϕ, θ, χ). Es decir, los tres ángulos de Euler especifican la orientación de los ejes del sistema BF respecto del sistema SF. Distinguiremos entre las coordenadas de Jacobi r, R y γ que determinan las posiciones relativas de los núcleos y *coordenadas externas* que son los

²Ver apéndice A

Figura 3.6: Coordenadas de Jacobi de reactivos de la reacción $F+OH$ en el sistema BF de referencia.



tres ángulos de Euler.

En la representación SF, las funciones de base angulares son funciones propias de los operadores $(\mathbf{J}^2, J_Z, \mathbf{j}^2, I^2)$ donde J_Z es la proyección del momento angular total sobre el eje Z del SF. En la representación BF, las funciones de base que se eligen son funciones propias de $(\mathbf{J}^2, J_Z, \mathbf{j}^2, J_z)$ donde el operador I^2 se sustituye por la proyección de \mathbf{J} a lo largo del eje z del BF. El sistema de ejes BF se ha elegido de modo que el eje z coincida con el vector \mathbf{R} y los tres átomos se encuentren en el plano $x - z$ como puede verse en la Fig. 3.6. En este sistema BF considerado, la proyección de \mathbf{J} a lo largo del eje z del sistema de referencia BF coincide con la de \mathbf{j} ya que I es perpendicular a \mathbf{R} . En el apéndice A se dan detalles de esta discusión.

Nosotros trabajamos en el sistema de referencia BF y, en dicho sistema, los momentos

angulares que aparecen en el Hamiltoniano vienen dados por

$$\begin{aligned}
\mathbf{j}^2 &= -\hbar^2 \left\{ \cot\gamma \frac{\partial}{\partial\gamma} + \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2} + \frac{1}{\text{sen}^2\gamma} \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} \right\} \\
\mathbf{J}^2 &= -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - 2 \cos\theta \frac{\partial^2}{\partial\chi\partial\phi} \right) \right\} \quad (3.82) \\
\mathbf{J} \cdot \mathbf{j} &= -\hbar^2 \left\{ (1 - \cot\gamma \cot\theta \cos\chi) \frac{\partial^2}{\partial\chi^2} - \cot\theta \text{sen}\chi \frac{\partial^2}{\partial\chi\partial\gamma} + \cos\chi \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\gamma} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\cot\gamma \cos\chi}{\text{sen}\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\chi} + \frac{\text{sen}\chi}{\text{sen}\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi\partial\gamma} - \cot\gamma \text{sen}\chi \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\chi} \right\}
\end{aligned}$$

3.3.2. Paquete de onda inicial

La función de onda total del sistema se puede escribir como

$$\Psi^{JM_p}(\theta, \phi, \chi, r, R, \gamma, t) = \sum_{\Omega \geq 0}^J W_{M\Omega}^{J_p}(\phi, \theta, \chi) \frac{\Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, R, \gamma, t)}{rR} \quad (3.83)$$

donde las funciones $W_{M\Omega}^{J_p}$ son combinaciones lineales de las matrices de rotación de Wigner [205], D , según

$$W_{M\Omega}^{J_p}(\phi, \theta, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{\Omega 0})}} [D_{M,\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi) + p(-1)^{J+\Omega} D_{M,-\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi)] \quad (3.84)$$

donde la paridad bajo inversión, p , de todas las coordenadas está bien definida (ver Apéndice A). M y Ω son los números cuánticos correspondientes a la proyección del momento angular total \mathbf{J} sobre el eje Z del sistema SF y sobre el eje z del sistema BF, respectivamente.

El paquete de onda a $t = 0$ que se encuentra localizado en la región asintótica donde no hay interacción entre fragmentos se construye por combinación lineal de las funciones propias del Hamiltoniano asintótico. Se define según

$$\Psi^{JM_p}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t = 0) = W_{M\Omega}^{J_p}(\phi, \theta, \chi) P_{j\Omega}(\gamma, 0) \frac{\phi_{v,j}(r)}{r} \frac{G(R)}{R} \quad (3.85)$$

donde $P_{j\Omega}(\gamma, 0)$ son funciones asociadas de Legendre normalizadas, $\phi_{v,j}(r)$ es la parte radial de un estado propio de la diatómica BC (que en nuestro caso es OH) y $G(R)$ es una función gaussiana compleja centrada en el valor inicial R_0 en la región asintótica de reactivos. Los

números cuánticos v, j se refieren, por tanto, a los estados de vibración y rotación inicial del OH antes de la colisión.

Si introducimos la ecuación (3.83) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (3.79) con el Hamiltoniano dado por la ecuación (3.81), premultiplicamos por una función angular $W_{M\Omega}^{Jp}(\phi, \theta, \chi)$ e integramos, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones acopladas

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t)}{\partial t} &= \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2mr^2} + V(r, R, \gamma) \right] \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t) \\ &+ \sum_{\Omega'} \left\langle W_{M\Omega}^{Jp} \left| \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}}{2\mu R^2} \right| W_{M\Omega'}^{Jp} \right\rangle \Phi_{\Omega'}^{JMp}(r, R, \gamma, t) \end{aligned} \quad (3.86)$$

donde el término $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}$ acopla funciones con diferente Ω (*acoplamiento de Coriolis*). En concreto, cada función con cierto valor de Ω está acoplada con las de número cuántico $\Omega \pm 1$, como se verá más adelante. La integración de estas ecuaciones diferenciales de primer orden se lleva a cabo utilizando un método de propagación que veremos en breve. Para resolver las diferentes integrales de la ecuación (3.86) es necesario, en primer lugar, construir un espacio discreto de Hilbert. En el siguiente apartado se explica cómo se lleva a cabo esta discretización.

3.3.3. Métodos de base frente a métodos de malla.

La representación finita del espacio de Hilbert es necesaria para realizar cualquier cálculo numérico. Generalmente se utilizan dos procedimientos: aquellos que emplean un método basado en el uso de *mallas* (*grid*) y los que emplean un número, necesariamente finito, de funciones de base. Es posible que en un mismo problema cada coordenada reciba un trato distinto. Por ejemplo, en el caso del método de propagación de paquetes de onda utilizado en los cálculos de dinámica del presente trabajo, las coordenadas externas se tratan como base mientras que las coordenadas de Jacobi se discretizan en una malla. Los dos procedimientos están íntimamente relacionados. Vamos a reducir la discusión al caso monodimensional.

Para un conjunto finito de funciones de base ortonormales $\{\phi_n(x), (n = 1, \dots, N)\}$

que llamaremos *base espectral*, la función de onda ψ del sistema se desarrolla según

$$\psi(x) = \sum_n a_n \phi_n(x) \quad (3.87)$$

donde los coeficientes del desarrollo están dados por

$$a_n = \langle \phi_n | \psi \rangle = \int \phi_n^*(x) \psi(x) dx. \quad (3.88)$$

En un espacio de Hilbert discreto, las integrales se pueden aproximar por una cuadratura de N puntos, así que los coeficientes a_n del desarrollo de la ecuación (3.87) se pueden escribir como

$$a_n = \sum_\alpha \omega_\alpha \phi_n^*(x_\alpha) \psi(x_\alpha) \quad (3.89)$$

donde ω_α representa el peso de la cuadratura asociado al punto x_α de la malla.

Vamos ahora a definir una base de funciones $\delta_\alpha(x)$ que llamaremos *base discreta* en función de la base espectral $\phi_n(x)$ tal que

$$\delta_\alpha(x) = \sqrt{\omega_\alpha} \sum_n \phi_n^*(x_\alpha) \phi_n(x). \quad (3.90)$$

Si sustituimos la ecuación (3.89) en la ecuación (3.87) obtenemos

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_n \sum_\alpha \omega_\alpha \phi_n^*(x_\alpha) \psi(x_\alpha) \phi_n(x) \\ &= \sum_\alpha \psi_\alpha \delta_\alpha(x) \end{aligned} \quad (3.91)$$

donde

$$\psi_\alpha = \sqrt{\omega_\alpha} \psi(x_\alpha) \quad (3.92)$$

sería la amplitud de la función de onda sobre la función de base α -ésima del espacio de Hilbert discreto.

La ecuación (3.90) puede reescribirse como

$$\delta_\alpha(x) = \sum_n \phi_n(x) L_{n\alpha}^\dagger \quad (3.93)$$

donde

$$L_{n\alpha}^\dagger = \sqrt{\omega_\alpha} \phi_n^*(x_\alpha) \quad (3.94)$$

es un elemento de la matriz de transformación desde la base espectral a la base discreta en el espacio de Hilbert N -dimensional. Ya que la base discreta (DVR, *discrete variable representation*) y la base espectral (FBR, *finite basis representation*) están relacionadas por la transformación unitaria u ortogonal dada por la ecuación (3.94), ambas bases son equivalentes en este espacio N -dimensional y, por tanto, la base discreta $\{\delta_\alpha(x)\}$ es también ortonormal. Las funciones DVR presentan la característica de estar localizadas o concentradas en torno al punto de la malla x_n correspondiente del espacio de coordenadas, pero no son más que la base espectral rotada mediante la transformación unitaria L . Las funciones DVR se pueden considerar como los análogos discretos de las funciones delta de Dirac. Podemos, por ejemplo, ver que la ortogonalidad de las funciones de la base discreta implica que la función $\delta_\alpha(x)$ es nula en todos los puntos x_β de la malla excepto en el punto x_α , es decir:

$$\delta_\alpha(x_\beta) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\sqrt{\omega_\beta}} \quad (3.95)$$

Y si evaluamos la proyección de la función de onda sobre la función α -ésima de la base discreta utilizando la cuadratura se obtiene que, en efecto:

$$\begin{aligned} \psi_\alpha &= \int \delta_\alpha^*(x) \psi(x) dx \\ &= \sum_\beta \omega_\beta \delta_\alpha^*(x_\beta) \psi(x_\beta) \\ &= \sqrt{\omega_\alpha} \psi(x_\alpha) \end{aligned} \quad (3.96)$$

propiedades que nos recuerdan a las de las funciones delta de Dirac. De hecho, las funciones $\{\delta_\alpha(x)\}$ pueden obtenerse como autofunciones al diagonalizar el operador de posición \hat{x} en la base espectral $\{\phi_n(x)\}$. Sus autovalores son precisamente x_α .

Consideremos, ahora, un Hamiltoniano expresado como suma de operadores de energía cinética y potencial

$$H = T + V \quad (3.97)$$

Normalmente, la base espectral se elige de modo que simplifique la evaluación de la energía cinética. Supongamos que la base espectral está formada por autofunciones de dicho término:

- La expresión de la matriz T en la base espectral (llamémosla T^{BE}) será por tanto diagonal, así que bastará con utilizar la transformación dada por la matriz L para pasar a la representación discreta

$$T^{BD} = L T^{BE} L^\dagger \quad (3.98)$$

- En cuanto a la expresión del potencial, lo que se suele hacer a la hora de evaluarlo en la representación discreta, no es calcular directamente sus elementos de matriz, sino *aproximarlo* por sus valores en los puntos de cuadratura, es decir,

$$(V^{BD})_{\alpha\beta} \approx V(x_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \quad (3.99)$$

Esta última aproximación es equivalente a la aproximación de los elementos de matriz de V en la base espectral por medio de una cuadratura

$$\begin{aligned} (V^{BE})_{nm} &= \int \phi_n^*(x) V(x) \phi_m(x) dx \\ &\approx \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \phi_n^*(x_{\alpha}) V(x_{\alpha}) \phi_m(x_{\alpha}) \\ &= (L^\dagger V^{BD} L)_{nm}. \end{aligned} \quad (3.100)$$

En resumen, llamamos representación FBR a la representación en la base espectral, $\phi_n(x)$, con el producto interno definido por la cuadratura, y llamaremos representación DVR a la representación puntual aproximada sobre el conjunto de puntos $\{x_n\}$.

Así que, debido a que una representación en malla del paquete asegura un potencial diagonal, donde únicamente se evalúa en los puntos de la malla, ésta será la forma en la que representaremos las coordenadas de Jacobi del sistema. Usaremos, por tanto, una representación en malla uniformemente espaciada para las coordenadas radiales r y R y un conjunto de puntos de cuadratura Gauss-Legendre γ_k , con pesos asociados ω_k para la malla angular. Por otro lado usaremos una representación de base para los ángulos de Euler.

A continuación vamos a discutir cómo se resuelven los términos radiales y angulares obtenidos en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (3.86).

3.3.4. Términos de energía cinética radial y términos angulares

Consideremos uno de los dos términos radiales de la ecuación (3.86), por ejemplo,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\} \Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, R, \gamma, t). \quad (3.101)$$

Para resolverlo, en primer lugar vamos a desarrollar la función $\Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, R, \gamma, t)$ en una base de funciones cuya derivada segunda es analítica, como por ejemplo $e^{ik_R R}$, donde los coeficientes del desarrollo se obtienen a través de la transformada de Fourier

$$\Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, k_R, \gamma, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-ik_R R) \Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, R, \gamma, t) dR. \quad (3.102)$$

$\Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, k_R, \gamma, t)$ es la representación de la función en el espacio de momentos. La otra representación sería la de posiciones discretizada (DVR) en la que se evalúan los operadores de coordenadas como el potencial, dada por $\Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, R, \gamma, t)$. Es decir, la transformada de Fourier permite ir de la representación de coordenadas a la de momentos según convenga.

La función de onda original se obtiene, por tanto, mediante la transformada inversa de Fourier, esto es,

$$\Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, R, \gamma, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, k_R, \gamma, t) dk_R. \quad (3.103)$$

Si introducimos la ecuación (3.103) en la ecuación (3.101) obtenemos

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, k_R, \gamma, t) dk_R = \\ = \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} k_R^2 \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, k_R, \gamma, t) dk_R \end{aligned} \quad (3.104)$$

y, ahora, para volver al espacio de las coordenadas aplicamos la transformada inversa de Fourier de la función $\Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, k_R, \gamma, t)$ a partir de la ecuación anterior según

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} k_R^2 \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, k_R, \gamma, t) dk_R = \\ = \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} k_R^2 \exp(ik_R R) \\ \times \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-ik_R R') \Phi_{\Omega}^{JM_p}(r, R', \gamma, t) dR' \right\} dk_R \end{aligned} \quad (3.105)$$

Las funciones $\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t)$ se representan en una malla equiespaciada de N puntos en un intervalo $[R_{min}, R_{max}]$

$$R_j = R_{min} + \frac{jL}{N+1} \quad \text{con} \quad 1 \leq j \leq N$$

siendo $L = R_{max} - R_{min}$. En el espacio de los momentos correspondiente se genera, igualmente, una malla de puntos equiespaciada

$$K_j = \frac{2\pi j}{L} \quad \text{con} \quad -N/2 + 1 \leq j \leq N/2.$$

En estas mallas de puntos, las ecuaciones (3.102) y (3.103) se escriben

$$\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, K_j, \gamma, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j'=1}^N \exp[-2i\pi(j-1)(j'-1)] \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R_{j'}, \gamma, t)$$

y

$$\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R_j, \gamma, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j'=-N/2+1}^{N/2} \exp[2i\pi(j-1)(j'-1)] \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, K_{j'}, \gamma, t).$$

De esta manera, la acción del término radial de energía cinética de la ecuación (3.105) en esta representación resulta ser

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t) \right\}_{R=R_j} \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{2\pi} \sum_{j'=-N/2+1}^{N/2} K_{j'}^2 \exp[2\pi i(j-1)(j'-1)] \\ \times \sum_{j''=1}^N \exp[-2\pi i(j-1)(j''-1)] \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R_{j''}, \gamma, t).$$

Esta expresión se puede escribir como el producto de una matriz por un vector según

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t) \right\}_{R=R_j} = \sum_{j''} A_{j,j''} \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t),$$

con

$$A_{j,j''} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{2\pi} \sum_{j'=-N/2+1}^{N/2} K_{j'}^2 \exp[-2\pi i(j-1)(j'-1)] \exp[2i\pi(j''-1)(j'-1)],$$

lo que requiere N^2 operaciones.

Pero el coste computacional de la evaluación de estos términos se ha podido reducir a $N \log N$ mediante el uso de la *transformada rápida de Fourier* [206].

La ecuación (3.102) se puede escribir como

$$\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, k_R, \gamma, t) = \text{fft} \left\{ \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t) \right\},$$

y, ya que $\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, k_R, \gamma, t)$ es la representación de la función $\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t)$ en el espacio de momentos, en esta representación la acción de los términos de derivadas puede evaluarse de modo local. Entonces, la ecuación (3.104) se puede escribir como

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ik_R R) \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, k_R, \gamma, t) dk_R = \\ = \frac{\hbar^2 k_R^2}{2\mu} \text{fft} \left\{ \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t) \right\}. \end{aligned}$$

Ahora, para volver al espacio de las coordenadas aplicamos la transformada inversa de Fourier de la función $\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, k_R, \gamma, t)$ con lo que, en resumen, la evaluación de los términos cinéticos radiales se efectúa de la siguiente manera

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right\} \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t) = \text{fft}^{-1} \left\{ \frac{\hbar^2 k_R^2}{2\mu} \text{fft} \left\{ \Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t) \right\} \right\},$$

es decir, se calcula la transformada de Fourier de la función $\Phi_{\Omega}^{JMp}(r, R, \gamma, t)$, a continuación se multiplica por la energía cinética $\hbar^2 k_R^2 / 2\mu$ que es la operación local en cada punto de la malla en el espacio de momentos y, finalmente, se vuelve al espacio de coordenadas mediante una transformación inversa de Fourier.

Consideremos ahora la evaluación de los términos angulares de la ecuación (3.86). Usaremos las funciones de la expresión (3.84) para los ángulos de Euler y las funciones asociadas de Legendre normalizadas, $\Theta_j^{\Omega}(\gamma)$, para el ángulo γ asociados a un conjunto de puntos de cuadratura de Gauss-Legendre γ_n con pesos ω_n . Como hemos dicho, es conveniente utilizar una representación FBR para los ángulos de Euler y una representación DVR para el ángulo γ ya que el potencial de interacción únicamente depende de γ .

1. En primer lugar se transforma el paquete de onda angular de la representación DVR a

la FBR donde la matriz de transformación viene dada por

$$L_{nj}^{\Omega} = \sqrt{\omega_n} \Theta_j^{\Omega}(\gamma_n). \quad (3.106)$$

2. A continuación, se evalúan los elementos matriciales para los operadores de momento angular según

$$\begin{aligned} \left\langle W_{M\Omega}^{Jp} \Theta_j^{\Omega} | j^2 | W_{M\Omega}^{Jp} \Theta_j^{\Omega'} \right\rangle &= \delta_{\Omega,\Omega'} \hbar^2 j(j+1) \\ \left\langle W_{M\Omega}^{Jp} \Theta_j^{\Omega} | l^2 | W_{M\Omega'}^{Jp} \Theta_j^{\Omega'} \right\rangle &= \delta_{\Omega,\Omega'} \hbar^2 [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] \\ &+ \delta_{\Omega,\Omega' \pm 1} \hbar^2 \sqrt{1 + \delta_{\Omega,0} + \delta_{\Omega',0}} \\ &\times \sqrt{J(J+1) + \Omega\Omega'} \sqrt{j(j+1) + \Omega\Omega'}. \end{aligned} \quad (3.107)$$

3. Finalmente, se deshace la transformación usando la ecuación (3.106).

La segunda expresión de la ecuación (3.107) es la prueba explícita de que el potencial centrífugo (operador l^2) es tridiagonal en los estados Ω , como se adelantó a propósito en la ecuación (3.86).

3.3.5. Propagación del paquete de onda: método de Chebyshev

Una vez que se han elegido las coordenadas y su modo de representación en la que realizar el cálculo, el siguiente paso es la propagación en el tiempo del paquete de ondas. La ecuación (3.80) indica que la evolución de la función de onda viene determinada por la actuación del operador evolución $\exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ sobre dicha función. Si utilizamos un desarrollo de Taylor para el operador evolución tenemos

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) \Psi(t) = \left\{ 1 - \left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) - \frac{1}{2!} \left(\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right)^2 + \frac{i}{3!} \left(\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right)^3 \cdots \right\} \Psi(t) \quad (3.108)$$

Por tanto, cualquier método de propagación requiere saber cómo operar con el operador Hamiltoniano sobre la función de onda para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente

del tiempo. La elección de las coordenadas y su representación condicionarán de forma importante la eficacia y precisión de esta etapa. La discretización espacial limita, además, el espectro de energías a considerar.

La propagación se puede llevar a cabo utilizando una gran variedad de métodos. Actualmente, los más sofisticados y usados para Hamiltonianos independientes del tiempo son el *operador dividido* (*split-operator*) [207, 208], el *método de Chebyshev* [184] y el *método recurrente de Lanczos* [209, 210, 211]. En este trabajo se ha usado el método de Chebyshev y será el que se explique brevemente a continuación. Este método, a diferencia de otros, permite pasos de tiempo largos sin comprometer por ello su exactitud.

La idea original fue de Kosloff [206] quien propuso una forma de propagar la función de onda en el tiempo más eficiente que la dada por la ecuación (3.108). En vez de utilizar un desarrollo de Taylor, propuso utilizar la serie de Chebyshev [206, 212, 213] para desarrollar la exponencial. Esta serie tiene la forma

$$\exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)t}{\hbar}\right) \times \sum_{n=0}^N (2 - \delta_{n0}) J_n\left(\frac{\Delta E t}{2\hbar}\right) P_n(-i\hat{H}), \quad (3.109)$$

donde P_n son los polinomios de Chebyshev de argumento complejo que obedecen a la fórmula de recurrencia

$$P_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm} P_n + P_{n-1} \quad \text{con} \quad P_1 = \Psi(0), P_2 = -i\hat{H}_{norm} P_1. \quad (3.110)$$

\hat{H}_{norm} es el Hamiltoniano renormalizado de tal manera que su espectro se encuentra entre -1 y $+1$ y viene dado por

$$\hat{H}_{norm} = 2 \frac{\hat{H} - \hat{I}\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)}{\Delta E} \quad \text{con} \quad \Delta E = E_{max} - E_{min}. \quad (3.111)$$

J_n son las funciones de Bessel de primera clase de orden n . Estas funciones juegan un papel importante en la convergencia del desarrollo ya que decaen exponencialmente para valores de n mayores que el argumento, $\Delta E t/2\hbar$. Por lo tanto, podemos predecir que el número de términos necesarios para alcanzar una buena convergencia en el desarrollo será aproximada-

mente de sólo unos cuantos más por encima del límite teórico

$$N \approx \frac{\Delta E t}{2\hbar}, \quad (3.112)$$

es decir, que el número de términos necesarios para desarrollar el operador evolución es proporcional al rango, ΔE del espectro del operador Hamiltoniano o sea que, de forma equivalente, N indica el número de operaciones del operador Hamiltoniano que hay que efectuar para propagar el paquete. Por lo tanto, es importante limitar el intervalo en el que el Hamiltoniano esté definido. Esto se puede hacer estableciendo un valor de corte del potencial, V_{max} , de tal forma que si $V > V_{max}$ tomemos $V = V_{max}$. De todas formas, como ya se ha comentado, la discretización espacial limita también el espectro de energías y, por tanto también, el intervalo de energías de los paquetes que queramos representar adecuadamente en la malla elegida.

Por otro lado, el propagador de Chebyshev no es unitario, y por tanto no conserva la energía, lo que puede usarse para estimar el error.

3.3.6. Funciones absorbentes

Uno de los problemas comunes de los cálculos de paquetes de ondas dependientes del tiempo en colisiones reactivas es la reflexión artificial o la transmisión de parte del paquete de ondas al alcanzar el borde de la malla numérica ya que ésta es, obviamente, finita. Una forma de minimizar este problema es usar mallas grandes pero esta solución presenta el inconveniente de encarecer el cálculo. Otra opción es utilizar una malla del tamaño mínimo necesario junto con el uso de *métodos de absorción* para evitar estos problemas.

Heather y Metiu [214] propusieron un método basado en la separación de la dinámica en la región de interacción y en la región asintótica. Para ello, cuando el paquete de ondas $\Psi(q)$ alcanza los límites de la malla se descompone en dos partes: una que se encuentra principalmente en la región de interacción, $\Psi_I(q)$, y otra en la región asintótica, $\Psi_A(q)$, donde q representa las diferentes coordenadas dinámicas. Esta separación (*splitting method*) se efectúa multiplicando el paquete por una función de absorción $f(q)$ que vale 1 en la región de interacción y se anula suavemente hacia 0 a medida que se alcanza la zona asintótica, es

decir,

$$\begin{aligned} \Psi_I(q) &= f(q) \Psi(q) \\ \Psi_A(q) &= (1 - f(q)) \Psi(q) \end{aligned} \quad \text{tal que} \quad \Psi(q) = \Psi_I(q) + \Psi_A(q).$$

En nuestros cálculos, la función utilizada es la siguiente gaussiana

$$f(q) = \begin{cases} \exp\left(-\alpha (q - q_{abs})^2\right) & q > q_{abs} \\ 1 & q < q_{abs} \end{cases}$$

donde q_{abs} es el valor de la coordenada a partir de la cual el paquete se absorbe y el parámetro α indica la pendiente o la suavidad con la que la gaussiana decae del valor 1 a 0 y se optimiza para evitar comportamientos inadecuados. Ya que el propagador $U = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H(q)dt\right)$ es lineal,

$$U \Psi(q) = U (\Psi_I(q) + \Psi_A(q)) = U \Psi_I(q) + U \Psi_A(q),$$

Ψ_I y Ψ_A pueden propagarse de forma independiente un tiempo Δt . Como la parte absorbida $\Psi_A(q)$ únicamente tiene amplitud apreciable en la región donde el potencial es prácticamente constante, se propaga utilizando el Hamiltoniano asintótico, lo que en el caso mono-dimensional equivale a extraer su representación de momentos $\Psi_A(p_i)$ y multiplicarla por $\exp(-ip_i^2 t / 2\hbar\mu)$. La parte $\Psi_I(q)$ se propaga sobre la malla utilizando el Hamiltoniano completo.

Este procedimiento de multiplicación por la función absorbente $f(q)$ seguido de la propagación un Δt se efectúa cada vez que el paquete de onda se aproxima a los bordes de la malla. Por tanto, en cada paso de tiempo, una componente pequeña de la función de onda se añade a $\Psi_A(q)$. Los sucesivos fragmentos $\Psi_A(q)$ extraídos de la propagación en cada paso y propagados con el Hamiltoniano asintótico se van almacenando de modo que, en cualquier instante, la suma de lo que queda en la región de interacción más lo que ha sido absorbido reproduzca el paquete completo propagado, es decir, el paquete total puede ser reconstruido para poder realizar un análisis del resultado de la propagación temporal.

3.3.7. Análisis de productos

Los elementos de la matriz S contienen toda la información de interés sobre una colisión ya que todas las magnitudes relevantes, como probabilidades reactivas, secciones eficaces

diferenciales o integrales, coeficientes de velocidad, etc., pueden determinarse a partir de dichos elementos. El elemento $S_{\alpha\beta}(E)$ representa la amplitud de probabilidad para el proceso $(\beta \leftarrow \alpha)$ y el cuadrado del módulo representa la probabilidad de paso desde el canal α al canal β .

Existen varios métodos diferentes para extraer los elementos de la matriz S a partir de la propagación de paquetes de onda. Algunos de ellos se basan en la expresión de los elementos de la matriz S como *fórmula de flujo*, como *amplitud de colisión* o *función de correlación temporal*. Seguimos insistiendo que la dificultad persistente en los cálculos cuánticos de colisiones reactivas es el problema asociado con la elección de las coordenadas en la propagación del paquete de ondas TD y, dependiendo de las magnitudes a calcular, será más adecuado la utilización de un método de análisis u otro. En este trabajo se ha utilizado el primer método, la matriz S como fórmula de flujo, para la obtención de probabilidades totales de reacción.

Probabilidad total de reacción: método de flujo

Si se quieren obtener las probabilidades totales de reacción habrá que sumar sobre todos los canales de salida β , es decir,

$$\sum_{\beta} |S_{\alpha\beta}(E)|^2,$$

donde α y β representan, con el fin de no recargar la notación, no sólo un canal de fragmentación sino también un conjunto de números cuánticos (v, j, Ω) necesario para designar cada estado de colisión resultante.

Para la obtención de dichas probabilidades de reacción se puede usar el formalismo de flujo [215, 216, 217], según el cual *el flujo de un estado estacionario a través de cualquier hipersuperficie fija es constante* [215].

En primer lugar vamos a considerar las funciones propias independientes del tiempo $\Psi_{\alpha}^{+}(x, E)$ del Hamiltoniano total $H = H_0 + V$, donde H_0 es el Hamiltoniano cuando los fragmentos están completamente separados, situación en la cual la función exacta toma la

forma asintótica

$$\Psi_{\alpha}^{+}(x, E) \stackrel{R_{\alpha}, R_{\beta} \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar^2}} \left\{ \sqrt{\frac{\mu_{\alpha}}{k_{\alpha}}} e^{-ik_{\alpha}R_{\alpha}} |\alpha\rangle - \sum_{\beta} S_{\alpha\beta}(E) \sqrt{\frac{\mu_{\beta}}{k_{\beta}}} e^{ik_{\beta}R_{\beta}} |\beta\rangle \right\}, \quad (3.113)$$

donde E_{β} y $|\beta\rangle$ son los valores y vectores propios de H_0 , respectivamente, que corresponden tanto a reactivos como a productos, $|\alpha\rangle$ es el vector propio inicial para la colisión entrante y

$$k_{\beta} = \sqrt{\frac{2\mu_{\beta}(E - E_{\beta})}{\hbar^2}}. \quad (3.114)$$

La ecuación (3.113) se caracteriza por un flujo entrante por el canal $|\alpha\rangle$ y saliente por el resto de los canales abiertos.

Estas funciones están normalizadas en energía

$$\langle \Psi_{\alpha}^{+}(x, E) | \Psi_{\beta}^{+}(x, E') \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta(E - E')$$

y satisfacen la relación de cierre

$$\sum_{\beta} \int dE |\Psi_{\beta}^{+}(x, E)\rangle \langle \Psi_{\beta}^{+}(x, E)| = \mathbf{1}.$$

Consideremos ahora un paquete de ondas entrante inicial $\Psi_{\alpha}(x, t = 0)$ en el canal asintótico inicial α , que se puede desarrollar en términos de las funciones independientes del tiempo $\Psi_{\alpha}^{+}(x, E)$ que forman un conjunto completo

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha}(x, t = 0) &= \sum_{\beta} \int dE \langle \Psi_{\beta}^{+}(x, E) | \Psi_{\alpha}(x, t = 0) \rangle |\Psi_{\beta}^{+}(x, E)\rangle \\ &= \sum_{\beta} \int dE \delta_{\alpha\beta} a_{\alpha}(E) |\Psi_{\beta}^{+}(x, E)\rangle \\ &= \int dE a_{\alpha}(E) |\Psi_{\alpha}^{+}(x, E)\rangle. \end{aligned}$$

Entonces, el paquete de ondas a tiempo t viene dado por la acción del operador evolución sobre el paquete inicial

$$\begin{aligned}\Psi_\alpha(x, t) &= e^{-iHt/\hbar} \Psi_\alpha(x, t=0) \\ &= \int dE a_\alpha(E) e^{-iEt/\hbar} |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle \\ &= \int dE a_\alpha(E) e^{-iEt/\hbar} |\Psi_\alpha^+(x, E)\rangle.\end{aligned}\quad (3.115)$$

El coeficiente $a_\alpha(E)$ viene dado por

$$\begin{aligned}a_\alpha(E) &= \langle \Psi_\beta^+(x, E) | \Psi_\alpha(x, t=0) \rangle \\ &= \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{\mu_\alpha}{2\pi\hbar^2 k_\alpha}} \int dR_\alpha e^{ik_\alpha R_\alpha} \xi_\alpha(R_\alpha),\end{aligned}$$

es decir, representa el contenido energético del paquete inicial a la energía considerada.

El paquete de ondas inicial se factoriza según $\Psi_\alpha(x, t=0) = \xi_\alpha(R_\alpha) |\alpha\rangle$ donde $\xi_\alpha(R_\alpha)$ es una superposición de ondas entrantes, $e^{ik_\alpha R_\alpha}$, que está localizada en el canal asintótico α de reactivos y que depende de la coordenada traslacional relativa de dicho canal y $|\alpha\rangle$ representa el canal vibrorrotacional inicial $|v_0, j_0, \Omega_0\rangle$, tal que

$$\Psi_\alpha(x, t=0) = \int dE a_\alpha(E) e^{-ik_\alpha R_\alpha} |\alpha\rangle.$$

La densidad de flujo por unidad de energía y tiempo para las ondas entrantes en la zona asintótica R_α^∞ a la energía E es

$$\begin{aligned}\hat{F} \Psi_\alpha(x, t=0) \Big|_E &= \langle \Psi_\alpha^*(x, t=0) | \hat{F} | \Psi_\alpha(x, t=0) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{\mu_\alpha} \text{Im} \left\{ \Psi_\alpha^*(x, t=0) \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \Psi_\alpha(x, t=0) \right\} \\ &= \frac{1}{8\pi\hbar} \left| \int dR_\alpha e^{ik_\alpha R_\alpha} \xi_\alpha(R_\alpha) \right|^2.\end{aligned}$$

La densidad de flujo por unidad de energía y de tiempo en el canal β a la distancia R_β^∞ para la función de onda asintótica independiente del tiempo dada por la ecuación (3.113) viene dada por

$$\hat{F} \Psi_\alpha^+(x, E) = \frac{\hbar}{\mu_\beta} \text{Im} \left[\Psi_\alpha^{+*}(x, E) \frac{\partial \Psi_\alpha^+(x, E)}{\partial R_\beta} \right]_{|\beta\rangle, R_\beta^\infty} = \frac{|S_{\alpha\beta}(E)|^2}{8\pi\hbar},$$

$$(3.116)$$

lo que indica que el flujo es proporcional al elemento de matriz $|S_{\alpha\beta}(E)|^2$.

A partir de la ecuación anterior, el cuadrado del elemento $\alpha\beta$ de la matriz S se puede escribir en función de las funciones independientes del tiempo $\Psi_\alpha^+(x, E)$ según

$$|S_{\alpha\beta}(E)|^2 = \frac{8\pi\hbar^2}{\mu_\beta} \operatorname{Im} \left[\Psi_\alpha^{+*}(x, E) \frac{\partial \Psi_\alpha^+(x, E)}{\partial R_\beta} \right]_{|\beta\rangle, R_\beta^\infty}. \quad (3.117)$$

Pero, lo que queremos es expresar los elementos de la matriz S en función de los paquetes de onda $\Psi_\alpha(x, t)$ que son con los que realmente trabajamos en la práctica. Para ello, premultiplicamos la ecuación (3.115) por $e^{iE't/\hbar}$ e integrando en el tiempo obtenemos

$$\int dt e^{iE't/\hbar} \Psi_\alpha(x, t) = \int dE \int dt a_\alpha(E) e^{-i(E-E')t/\hbar} \Psi_\alpha(x, E),$$

y teniendo en cuenta que

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{-i(E-E')t/\hbar} = \delta(E - E')$$

obtenemos

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha^+(x, E) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{a_\alpha(E)} \int dt e^{iEt/\hbar} \Psi_\alpha(x, t) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{1}{a_\alpha(E)} \int dt e^{iEt/\hbar} e^{iHt/\hbar} \Psi_\alpha(x, t=0) \end{aligned} \quad (3.118)$$

expresión que permite construir estados estacionarios a partir de la propagación de paquetes de ondas.

Sustituyendo la ecuación (3.118) en la ecuación (3.117) tenemos

$$\begin{aligned} |S_{\alpha\beta}(E)|^2 &= \frac{8\pi\hbar^2}{\mu_\beta} \frac{1}{4\pi^2\hbar^2} \frac{1}{|a_\alpha(E)|^2} \operatorname{Im} \left\{ \left[\int dt e^{iEt/\hbar} \langle \beta | \Psi_\alpha(x, t) \rangle \right]^* \right. \\ &\quad \times \left. \left[\int dt e^{iEt/\hbar} \frac{\partial}{\partial R_\beta} \langle \beta | \Psi_\alpha(x, t) \rangle \right] \right\}_{R_\beta^\infty}, \end{aligned} \quad (3.119)$$

donde $|\beta\rangle$ corresponde a un canal $|v', j', \Omega'\rangle$ de salida.

Ahora bien, para obtener la probabilidad de reacción total para un determinado canal de entrada $\alpha = |\alpha_0, \beta_0, \Omega_0\rangle$ habrá que sumar sobre todos los canales β , es decir,

$$P_\alpha^J(E) = \sum_\beta |S_{\alpha\beta}(E)|^2, \quad (3.120)$$

donde J es el momento angular total, que es una constante en cada propagación. Ya que no queremos discernir en productos y teniendo en cuenta que el flujo no depende de la posición de la superficie en la que se realice el análisis, no es necesario, por tanto, irse a la zona asintótica de productos para obtener probabilidades totales de reacción, sino que podemos evaluar el flujo en una zona más cercana. Es decir, no es necesario proyectar el paquete en el canal vibrorrotacional $|\beta\rangle$ de productos y, de esta forma, evitamos transformar el paquete de ondas a coordenadas de productos al igual que disminuimos la malla de puntos de integración reduciendo el coste computacional.

Así que, ya que nosotros trabajamos en coordenadas de Jacobi de reactivos, r , R y γ , podemos obtener la probabilidad de reacción total resuelta en energía $P_{v_0, j_0, \Omega_0}^J(E)$ a partir del flujo total que atraviesa una superficie situada a un valor de r correspondiente a la entrada del valle de productos. Por tanto, la ecuación (3.119) es equivalente a

$$P_{v_0, j_0, \Omega_0}^J(E) = \sum_{v', j', \Omega'} |S_{v', j', \Omega' \leftarrow v_0, j_0, \Omega_0}(E)|^2 = \frac{\hbar^2 k_{v_0, j_0}(E)}{4\pi^2 \mu m} \sum_\Omega \int dR \sin \gamma d\gamma \times \text{Im} \left[\Psi_\Omega^{+*}(r^*, R, \gamma, E) \frac{\partial \Psi_\Omega^+(r, R, \gamma, E)}{\partial r} \Big|_{r^*} \right] \quad (3.121)$$

donde $k_{v_0, j_0}(E)$ viene dado por la ecuación (3.114) y las funciones de onda independientes del tiempo están definidas en la ecuación (3.118).

Sección eficaz total

La *sección eficaz reactiva total* desde un estado inicial (v_0, j_0) de reactivos se puede expresar [218] en función de las probabilidades de reacción

$$\sigma_{v_0, j_0}(E) = \frac{\pi}{k_{v_0, j_0}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{v_0, j_0}^J(E) \quad (3.122)$$

donde

$$k_{v_0, j_0} = \sqrt{\frac{2\mu(E - E_{v_0, j_0})}{\hbar^2}}.$$

Ahora bien, $P_{v_0, j_0}^J(E)$ representa la probabilidad de reacción promediada en las heli-
dades (Ω) para un determinado valor del momento angular total \mathbf{J} y viene dada según

$$P_{v_0, j_0}^J(E) = \frac{1}{2j_{<} + 1} \sum_{\Omega_0 = -j_{<}}^{j_{<}} P_{v_0, j_0, \Omega_0}^J(E) \quad (3.123)$$

donde $j_{<} = \min(j, J)$, mientras que $P_{v_0, j_0, \Omega_0}^J(E)$, dada por la ecuación (3.121), es la proba-
bilidad total de reacción resuelta en energías para el estado inicial v_0, j_0 y Ω_0 .

Pero, además, hay que tener en cuenta que en nuestros cálculos trabajamos con paquetes
de ondas que se caracterizan por tener paridad definida, es decir, son funciones adaptadas a
la paridad y, por tanto, lo que obtenemos realmente son las probabilidades totales de reacción
resueltas en energía, $P_{v_0, j_0, \Omega_0}^{Jp}(E)$, correspondientes a un estado inicial v_0, j_0, Ω_0 y paridad
 p

$$P_{v_0, j_0, \Omega_0}^{Jp}(E) = \sum_{v', j', \Omega'} \left| S_{v', j', \Omega' \leftarrow v_0, j_0, \Omega_0}^{Jp}(E) \right|^2. \quad (3.124)$$

La probabilidad dada por la ecuación (3.121) pueden obtenerse a partir de las probabili-
dades con paridad definida de la ecuación (3.124) según las siguientes expresiones

$$P_{v_0, j_0, \Omega_0 \neq 0}^J(E) = \frac{1}{2} \sum_{v', j'} \sum_{p=\pm 1} \sum_{\Omega' = \Omega'_{min}}^{j'_{<}} \left| S_{v', j', \Omega' \leftarrow v_0, j_0, |\Omega_0|}^{Jp}(E) \right|^2 = \frac{1}{2} \sum_{p=\pm 1} P_{v_0, j_0, |\Omega_0|}^{Jp}(E)$$

$$P_{v_0, j_0, \Omega_0 = 0}^J(E) = \sum_{v', j'} \sum_{p=\pm 1} \sum_{\Omega' = \Omega'_{min}}^{j'_{<}} \left| S_{v', j', \Omega' \leftarrow v_0, j_0, 0}^{Jp}(E) \right|^2 = \frac{1}{2} \sum_{p=\pm 1} P_{v_0, j_0, 0}^{Jp}(E)$$

donde Ω'_{min} es 0 para la paridad $p = (-1)^J$ y 1 para la otra. Por razones similares, tanto los
elementos de la matriz S como las probabilidades de reacción de la segunda expresión sólo
existen para cada J con paridad $(-1)^J$.

Por otro lado, la evaluación de la sección eficaz de la ecuación (3.122) requiere obtener
probabilidades de reacción hasta valores muy grandes de J (por ejemplo, del orden de 110

para el OHF). Además, a medida que J aumenta también lo hace el número de proyecciones Ω que es necesario incluir en los cálculos y, por tanto, también el coste computacional. Estos cálculos exactos son, hoy en día, impracticables así que es necesario recurrir a aproximaciones.

En el sistema de referencia BF en el que trabajamos y en las coordenadas de Jacobi que empleamos, los estados de helicidad diferente Ω se encuentran acoplados por el término $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}$ de la ecuación (3.86) de tal forma que el potencial centrífugo es tridiagonal en los estados Ω como prueba la ecuación (3.107). El uso de estos sistemas de referencia ligados a la molécula puede conducir a un desacoplamiento aproximado entre determinados grados de libertad. A ese respecto, la idea básica de la aproximación *centrífuga súbita* (CSA, *centrifugal sudden approach*) [219, 220, 221] consiste en despreciar cualquier acoplamiento de Coriolis presente en la ecuación (3.86) entre estados de Ω diferente. Como consecuencia, la proyección de \mathbf{j} sobre el eje z del sistema ligado a la molécula (BF), Ω , se conserva. Esta aproximación supone que $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j} \approx -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \chi^2}$, en vez de la expresión dada por la ecuación (3.82). De esta manera, el paquete total de la ecuación (3.83), desarrollado como una combinación lineal de diferentes Ω , se limita a un único valor Ω_0 que se fija como condición inicial y el paquete consta de una única función $W_{M\Omega}^{Jp}(\phi, \theta, \chi)$ a lo largo de la propagación con lo que el coste computacional es equivalente al de un cálculo con $J = 0$. Bajo esta aproximación, el término angular $\langle W_{M\Omega}^{Jp} \Theta_j^\Omega | l^2 | W_{M\Omega'}^{Jp} \Theta_{j'}^{\Omega'} \rangle$ dado por la ecuación (3.107) se reduce a la contribución diagonal $\hbar^2 [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2]$. La supresión del término de acoplamiento parece más justificada al aproximarse Ω al valor de $\pm J$ o $\pm j$, ya que en este caso los acoplamientos son menores. También cabe esperar que la aproximación vaya empeorando a medida que se consideren valores de J crecientes.

Además, es de suponer que esta aproximación sea mejor en procesos reactivos que presenten barrera de modo que la reacción ocurra preferentemente para ondas parciales bajas y reacciones que sean predominantemente directas, ya que es probable que las resonancias sean sensibles a los términos omitidos [220]. Por otro lado, esta aproximación dependerá del eje de cuantización elegido: el acoplamiento será mínimo y, por tanto, la aproximación CS será mejor cuando el eje z del sistema BF coincida con el eje principal de mínima inercia (que está contenido en el plano del sistema).

Otra aproximación que también se utiliza, aunque es algo más grosera que la CS, es la aproximación conocida como *desplazamiento en J* (*J-shifting*) [222, 223]. La idea consiste en una cierta separación adiabática entre la energía en forma de rotación global y la energía traslacional que el sistema puede invertir en superar la barrera. Un aumento del valor de J supondría sustraer energía de la colisión eliminando de algún modo la energía útil para pasar al canal de productos. Así, se puede considerar que la barrera centrífuga $\hbar^2 [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] / 2\mu R^2$ que aparece en la aproximación CS únicamente produciría un desplazamiento en las probabilidades correspondientes a valores menores de J . En consecuencia, se aproxima la probabilidad de reacción por la siguiente expresión

$$P_{v_0, j_0, \Omega_0}^J(E) \approx P_{v_0, j_0}^{J=0}(E - B [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2]) \quad (3.125)$$

donde $B = \hbar^2 / 2\mu R^{\ddagger 2}$, siendo R^{\ddagger} el valor de R en el estado de transición.

Coefficiente de velocidad

Los coeficientes de velocidad de estado a estado [218] implican un promedio térmico únicamente sobre la energía traslacional inicial y se expresan, en función de la sección eficaz de estado a estado, por

$$k_{v', j' \leftarrow v_0, j_0}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} (k_B T)^{-2} \times \int_0^\infty dE_t E_t \exp\left(\frac{-E_t}{k_B T}\right) \sigma_{v', j' \leftarrow v_0, j_0}(E) \quad (3.126)$$

donde E_t es la energía traslacional inicial. Si no se resuelve en estados rotacionales de productos, el coeficiente de velocidad viene dado por

$$k_{v' \leftarrow v_0, j_0}(T) = \sum_{j'} k_{v', j' \leftarrow v_0, j_0}(T) \quad (3.127)$$

y, si tampoco se resuelve en estados vibracionales de productos, el coeficiente de velocidad total a partir del estado inicial v_0, j_0 es

$$k_{v_0, j_0}(T) = \sum_{v' j'} k_{v', j' \leftarrow v_0, j_0}(T). \quad (3.128)$$

Igualmente, este último coeficiente se puede obtener a partir de la sección eficaz total $\sigma_{v_0, j_0}(E)$ según

$$k_{v_0, j_0}(T) = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{\mu k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE_t \exp\left(\frac{-E_t}{k_B T}\right) \sigma_{v_0, j_0}(E) \left(\frac{k_0^2}{\pi} \right). \quad (3.129)$$

Finalmente, la constante de velocidad total se obtiene a través de un promedio de Boltzmann sobre los estados vibrorrotacionales iniciales y viene dado por

$$k(T) = \left[\sum_{v_0, j_0} (2j_0 + 1) e^{-E_{v_0, j_0}/k_B T} \right]^{-1} \sum_{v_0, j_0} (2j_0 + 1) e^{-E_{v_0, j_0}/k_B T} k_{v_0, j_0}(T). \quad (3.130)$$

3.3.8. Estereodinámica química

Los estudios de colisiones moleculares han conseguido caracterizar no sólo las magnitudes escalares (como son el uso y el reparto de la energía), objeto de la dinámica química propiamente dicha, sino también las *magnitudes vectoriales* que describen detalladamente cómo tiene lugar la colisión o la forma en la que los productos se separan [224]. De esta última parte es de lo que se ocupa la *esterodinámica química*.

La influencia de la excitación de los reactivos en la probabilidad de reacción proporciona información sobre la superficie de energía potencial y sobre los mecanismos de reacción. Otra fuente de información es la dependencia de la dinámica de reacción con los vectores velocidad relativa entre reactivos y productos y con los momentos angulares implicados en el proceso.

En este trabajo hemos estudiado el efecto de la excitación inicial de los reactivos en la colisión $F + OH(v_0, j_0)$ poniendo especial atención en la correlación entre el vector velocidad relativa de los reactivos \mathbf{k} y la polarización rotacional del OH. El concepto de polarización se refiere a la posición del vector momento angular respecto a un eje preferencial o de cuantización que puede ser el definido por un campo externo o el vector velocidad relativa \mathbf{k} de los fragmentos que colisionan. En el sistema de referencia BF en el que trabajamos, el vector \mathbf{k} coincide con el eje z de dicho sistema y, por tanto, también asintóticamente con el vector \mathbf{R} . Sin embargo, desde un punto de vista mecano-clásico podríamos referir la polarización

del vector internuclear \mathbf{r} , en vez del vector momento angular \mathbf{j} , respecto del eje preferencial. El concepto de polarización comprende a su vez los de *orientación* y *alineamiento*. Aunque se puede definir con mayor precisión [224], en el contexto de este trabajo el alineamiento se refiere a si el vector \mathbf{r} se encuentra dirigido según el eje preferencial (alineamiento paralelo) o perpendicular a él (alineamiento perpendicular), mientras que la orientación distingue si \mathbf{r} apunta paralela o antiparalelamente respecto a dicho eje preferencial.

Desde un punto de vista cuántico el alineamiento de \mathbf{j} implica una distribución anisotrópica de poblaciones según el valor absoluto de Ω , proyección de \mathbf{j} sobre el eje z BF y la orientación indica una distribución anisotrópica de poblaciones determinada por el valor de Ω .

En nuestro caso, los tres átomos yacen en el plano $x - z$ del sistema BF, que rota en el espacio. Entonces, es relativamente simple determinar, para cada pareja de valores j_0, Ω_0 iniciales, la orientación inicial del eje de la molécula diatómica con respecto al eje z a partir del armónico esférico correspondiente $Y_{j_0 \Omega_0}(\gamma, 0)$. En particular, para $\Omega = j$, la distribución del eje diatómico inicial es predominantemente perpendicular a \mathbf{R} , mientras que es paralela para $\Omega = 0$. Por ejemplo, para $j_0 = 1, \Omega_0 = 0$, \mathbf{r} es prácticamente paralelo a \mathbf{k} , mientras que, por el contrario, para $\Omega_0 = \pm 1$ \mathbf{r} y \mathbf{k} son perpendiculares.

La sección eficaz dada por la ecuación (3.122) proporciona una información isotrópica, promediada en helicidades, correspondiente a un experimento en el que la dirección de \mathbf{j} no se selecciona. Se definen, entonces, las *secciones eficaces dependientes de la helicidad* ($\sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}$) a partir de la probabilidad de reacción de la siguiente manera

$$\sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}(E) = \frac{\pi}{k_{v_0, j_0}^2} \sum_{J=|\Omega_0|}^{\infty} (2J+1) P_{v_0, j_0, \Omega_0}^J(E) \quad (3.131)$$

de tal forma que la sección eficaz total se obtiene como promedio de estas otras

$$\sigma_{v_0, j_0}(E) = \frac{1}{2j_0 + 1} \sum_{\Omega_0=-j_0}^{j_0} \sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}(E). \quad (3.132)$$

A diferencia de la sección eficaz total $\sigma_{v_0, j_0}(E)$ donde se supone que la distribución del vector \mathbf{j} es isotrópica, la información sobre la influencia de la dirección inicial del vector \mathbf{j} respecto del vector velocidad relativa entre reactivos, que coincide con el eje z del sistema de

referencia BF que se utiliza, viene expresada por la sección eficaz dependiente de la helicidad $\sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}(E)$ de la ecuación (3.131). Esta magnitud, por tanto, contiene información valiosa sobre la correlación $\mathbf{k}-\mathbf{j}$ que describe la estereodinámica de las reacciones átomo-diátomo.

Algunas veces es conveniente expresar los $2j_0 + 1$ valores de $\sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}$ como un desarrollo en multipolos de estado, cuyos coeficientes (momentos) proporcionan las contribuciones relativas de la polarización diferente de \mathbf{j}_0 en la reacción [225, 226]. El momento monopolar es proporcional a la sección eficaz total $\sigma_{v_0 j_0}(E)$ y, como ya hemos dicho, corresponde a una distribución isotrópica de \mathbf{j}_0 . El momento cuadrupolar proporciona información sobre el efecto del alineamiento del plano de rotación sobre la reactividad, y definiremos su cantidad proporcional [200]

$$A_{v_0 j_0}(E) = \sum_{\Omega_0} \left[\frac{3 \Omega_0^2}{j_0(j_0 + 1)} - 1 \right] \rho_{v_0, j_0, \Omega_0} \quad (3.133)$$

con $\rho_{v_0, j_0, \Omega_0} = \sigma_{v_0, j_0, \Omega_0} / \sum_{\Omega} \sigma_{v_0, j_0, \Omega}$. Esta cantidad, como se acaba de decir, proporciona información sobre la alineación inicial preferida de \mathbf{j}_0 con respecto a \mathbf{k} en la reacción y es análogo al parámetro de alineamiento rotacional utilizado en fotodisociación [205].

Para valores altos de \mathbf{j}_0 también se puede usar el límite semiclásico en el cual $\cos \theta_j = \Omega / \sqrt{j_0(j_0 + 1)}$ (donde θ_j es el ángulo definido por \mathbf{j}_0 y el eje z), y $A_{v_0, j_0}(E) \propto \langle 2P_2(\cos \theta_j) \rangle$, donde P_2 es el segundo polinomio de Legendre. En el límite semiclásico, A_{v_0, j_0} toma valores entre -1 y 2 . $A_{v_0, j_0} = -1$ y 2 significa que la reacción es más probable cuando \mathbf{j}_0 es perpendicular o paralelo al eje z , respectivamente, mientras que $A_{v_0, j_0} = 0$ significa que la reacción es independiente de Ω .

Capítulo 4

Resultados I: cálculos *ab initio* y superficies

4.1. Cálculos *ab initio*.

4.1.1. Átomos y fragmentos diatómicos

La descripción de átomos con una alta densidad electrónica de valencia, como el O o el F, requiere el uso de bases de gran calidad que incluyan funciones difusas [227]. Por eso, con el propósito de elegir una base adecuada para la realización de todos los cálculos de estructura electrónica, los átomos H, O y F y los fragmentos diatómicos OH, HF y FO se calcularon con la familia de bases aumentadas de Dunning *et al.* [115, 116, 117] consistentes en correlación *aug-cc-pVnZ* o *AVnZ* de tipo triple ($n = T$), cuádruple ($n = Q$) y quíntuple ($n = 5$) zeta. No hemos considerado la utilización de la base doble zeta ($n = D$) porque es bien conocido que no da resultados suficientemente precisos [228, 118]. De esta manera es posible estimar la precisión de la base elegida y el efecto de la adición de funciones de mayor momento angular.

Para evitar problemas de consistencia en tamaño, los fragmentos diatómicos se han calculado con el tercer átomo alejado a una distancia de 15 Å. En la *Fig. 4.1* se presentan los diferentes estados electrónicos calculados para cada diatómica donde se ha tomado como cero de energías el límite de disociación total del sistema en sus estados fundamentales, es decir, $F(^2P) + H(^2S) + O(^3P)$.

Para la molécula OH se han calculado los estados electrónicos que correlacionan con los fragmentos $O(^3P, ^1D, ^1S) + H(^2S)$, es decir, $^2\Pi(2), ^2\Sigma^-, ^2\Sigma^+(2), ^2\Delta, ^4\Pi$ y $^4\Sigma^-$. Las curvas de energía potencial se presentan en el panel *a*) de la *Fig. 4.1*.

Igualmente, para la molécula HF se han calculado los estados electrónicos que correlacionan con $F(^2P) + H(^2S)$, que son $^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^3\Sigma^+$ y $^3\Pi$. Las curvas de energía potencial se presentan en el panel *b*) de la *Fig. 4.1*.

Y, finalmente, los estados que correlacionan con $F(^2P) + O(^3P)$ son $^2\Delta, ^2\Pi(2), ^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-(2), ^4\Delta, ^4\Sigma^-(2), ^4\Sigma^+$ y $^4\Pi(2)$. Las curvas de energía potencial para esta diatómica se presentan en el panel *c*) de la *Fig. 4.1*. Nótese que esta diatómica se encuentra aproximadamente a unos 2 eV por encima del canal OH + F, lo que hace que el canal FO + H se encuentre energéticamente cerrado a las energías de colisión de trabajo.

En la Tabla 4.1 se muestran algunas constantes espectroscópicas *ab initio* de los estados electrónicos fundamentales de los diátomos OH($^2\Pi$), HF($^1\Sigma^+$) y FO($^2\Pi$) calculadas con diferentes bases $AVnZ$ para $n = T, Q, 5$. Se comparan los resultados *ab initio* con los reproducidos por el ajuste y con los valores experimentales. El acuerdo tanto entre los resultados calculados y los experimentales como entre los ajustados y los experimentales es muy bueno, especialmente en las distancias de equilibrio y en las frecuencias fundamentales de vibración. Para las energías de disociación, D_0 , se muestran además los resultados para el límite de base completa (CBS) que se han obtenido utilizando la ecuación (2.13). La obtención de las energías de disociación requiere [229] la utilización de funciones de base de gran calidad, tal y como se observa en la Tabla 4.1. Sin embargo, como estamos interesados en diferencias de energía, la utilización de bases de tamaño medio bien balanceadas, como son las $AVnZ$ de Dunning, permite obtener resultados precisos para las magnitudes de interés, como puede ser la entalpía de la reacción, que comentaremos posteriormente.

Figura 4.1: Curvas de energía potencial MRCI para algunos estados electrónicos de las moléculas OH (panel a), HF (panel b) y FO (panel c) calculados con el tercer átomo a una distancia de 15 Å. El cero de energías corresponde a $F(^2P) + H(^2S) + O(^3P)$. Se representan los puntos *ab initio*, no un ajuste analítico.

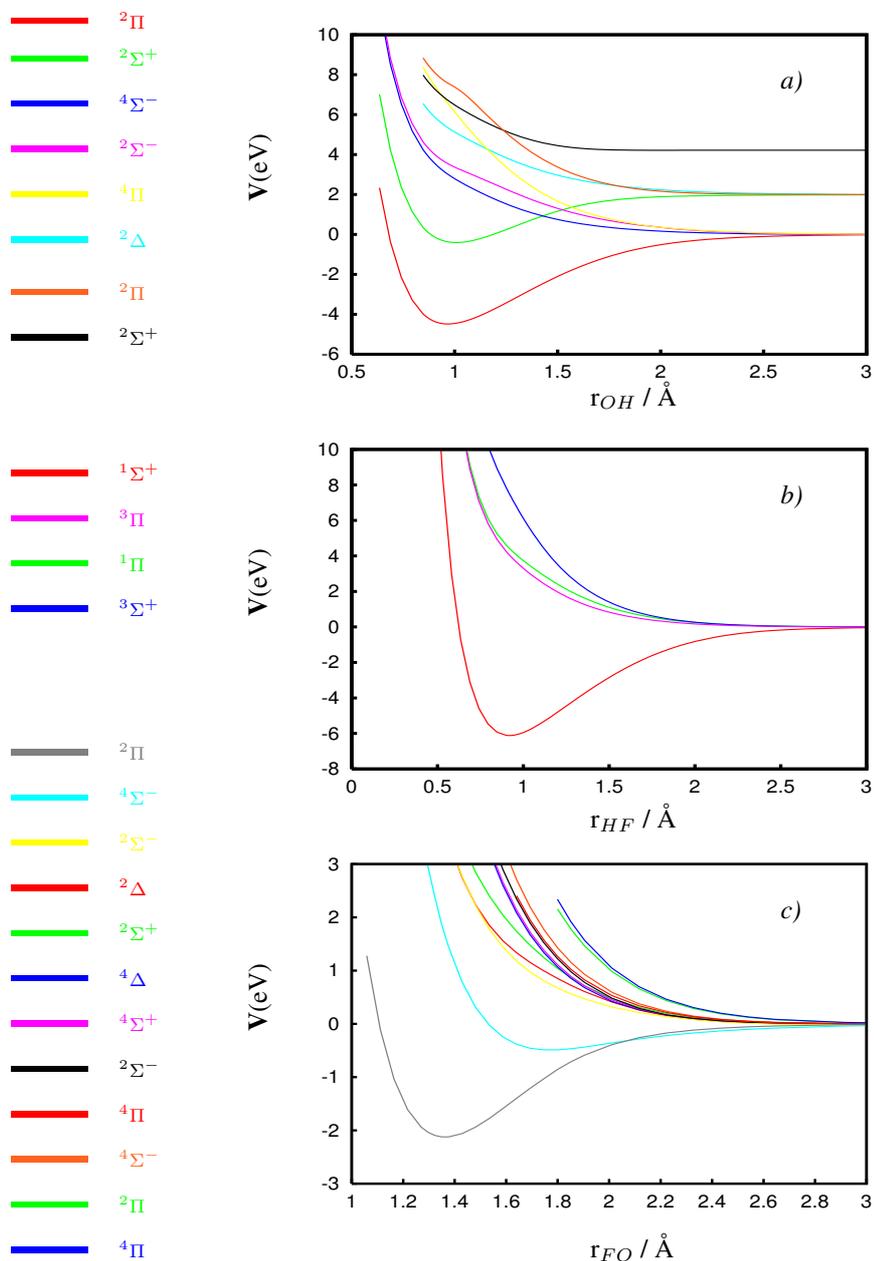


Tabla 4.1: Constantes espectroscópicas de los estados fundamentales de las moléculas OH, HF y FO. Se muestran los resultados calculados (icMRCI+Q) con diferentes bases AVnZ ($n = T, Q, 5$) y la extrapolación a base completa (CBS). Se comparan con los valores obtenidos a partir del ajuste (Ajuste) de los cálculos *ab initio* con la base AVTZ y con los datos experimentales (Exp). Frecuencias armónicas, ω_e , en cm^{-1} , distancias de equilibrio, r_e , en Å y energías de disociación, D_0 , en eV.

	Exp.	AVTZ	AVQZ	AV5Z	CBS	Ajuste
OH($^2\Pi$)						
ω_e	3738 ^a	3723	3740	3735	–	3723
r_e	0.9697 ^a	0.9737	0.9704	0.9705	–	0.9735
D_0	4.392 ^a , 4.415 ^b	4.270	4.327	4.351	4.365	4.270
HF($^1\Sigma^+$)						
ω_e	4138 ^a	4154	4180	4183	–	4170
r_e	0.9168 ^a	0.9165	0.9145	0.9141	–	0.9166
D_0	5.869 ^a	5.685	5.757	5.765	5.769	5.685
FO($^2\Pi$)						
ω_e	1053 ^c	1039	1043	1047	–	1071
r_e	1.3541 ^{c, d}	1.3561	1.3560	1.3543	–	1.3536
D_0	2.235 ^e	2.067	2.134	2.149	2.158	2.070

^aRef. [230]

^bRef. [231]

^cRef. [232]

^dRef. [233]

^eRef. [234]. La barra de error de D_0 para FO es ± 0.098 eV

También se han calculado los niveles y cuantos vibracionales (separación entre un nivel y su contiguo inferior) de los diátomos para los ajustes de los puntos *ab initio* calculados con las tres bases diferentes. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2 y se comparan con los datos experimentales, en aquellos casos en los que hay datos disponibles [235, 236]. En general, se observa una mejora en la precisión al aumentar el número cardinal n pero la variación de los resultados es inferior al propio error del cálculo *ab initio* y del ajuste.

Finalmente, teniendo en cuenta el compromiso entre la precisión y el coste computacional, la base elegida para la construcción de las superficies de energía potencial del sistema OHF ha sido la designada por AVTZ. Nótese que los resultados que se obtienen con esta base son similares a los obtenidos con las bases de mayor tamaño, mientras que el tiempo de cálculo es un orden de magnitud menor. Las funciones extras se optimizaron para reproducir el estado electrónico más bajo del anión. Esta base consiste en una contracción $(6s, 3p, 2d) / [4s, 3p, 2d]$ para el átomo de hidrógeno y $(11s, 6p, 3d, 2f) / [5s, 4p, 3d, 2f]$ para los de oxígeno y flúor. El tamaño de la base es de 141 funciones contraídas a 115 funciones gaussianas.

A diferencia del sistema OHCl en el que la reacción $O(^3P) + HCl(^1\Sigma^+) \rightarrow Cl(^2P) + OH(^2\Pi)$ es prácticamente termoneutra, como se puede observar en el panel superior del diagrama de correlación de la Fig. 1.1, en el sistema OHF la reacción equivalente es altamente endoérgica, por lo cual no es realizable experimentalmente en condiciones "térmicas". Por eso, la reacción que estudiaremos será, al menos en las superficies tripletes, la opuesta, es decir, $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$. El panel inferior de la Fig. 1.1 muestra un diagrama de correlación cualitativo para el sistema OHF de los estados electrónicos que conectan los tres posibles canales de reacción $OH + F$, $HF + O$ y $FO + H$. De los fragmentos $OH(^2\Pi) + F(^2P)$ en sus estados fundamentales derivan 24 estados de simetrías A' y A'' , 6 singletes y 6 tripletes. De estos 24 estados, únicamente tres estados tripletes, dos estados $^3A''$ y un estado $^3A'$, correlacionan con el límite $HF(^1\Sigma^+) + O(^3P)$, mientras que 5 estados singletes, dos estados $^1A''$ y tres estados $^1A'$, correlacionan con $HF(^1\Sigma^+) + O(^1D)$. También se indica en dicha figura la correlación de estos 9 estados con el otro canal posible $FO + H$ en diferentes estados electrónicos. El resto de los estados que derivan de reactivos correlacionan con estados repulsivos de la molécula HF.

Tabla 4.2: Niveles y cuantos vibracionales calculados en cm^{-1} con diferentes bases AVnZ ($n = T, Q, 5$) para las moléculas diatómicas OH, HF y FO en sus estados fundamentales. Comparación con los datos experimentales que están tomados de la Ref. [235] para la molécula HF y de la Ref. [236] para el OH. No existen datos experimentales para la molécula FO.

v	E_v				Cuantos			
	Exp.	AVTZ	AVQZ	AV5Z	Exp.	AVTZ	AVQZ	AV5Z
OH($^2\Pi$)								
0	1851	1843	1847	1852	—	—	—	—
1	5420	5395	5411	5426	3569	3552	3565	3574
2	8824	8784	8822	8836	3404	3389	3411	3410
3	12065	12011	12081	12086	3241	3227	3259	3250
4	15143	15077	15186	15176	3078	3066	3106	3090
5	18058	17981	18135	18104	2915	2904	2948	2928
HF($^1\Sigma^+$)								
0	2051	2065	2059	2056	—	—	—	—
1	6012	6050	6038	6035	3961	3985	3979	3979
2	9802	9860	9853	9852	3790	3810	3815	3817
3	13424	13502	13509	13513	3622	3642	3656	3661
4	16883	16984	17010	17018	3459	3482	3501	3505
5	20182	20309	20360	20370	3299	3325	3350	3352
FO($^2\Pi$)								
0	—	532	528	521	—	—	—	—
1	—	1577	1570	1550	—	1046	1042	1029
2	—	2598	2590	2563	—	1021	1020	1013
3	—	3594	3588	3559	—	996	997	996
4	—	4564	4562	4535	—	970	974	976
5	—	5507	5513	5491	—	943	950	956

Con el fin de evitar posibles discontinuidades en las PESs calculadas, todos los cálculos *ab initio* se han efectuado en el grupo puntual de simetría C_s . El punto de partida de todos ellos ha sido un SA-CASSCF [127, 134], es decir, un cálculo de espacio activo completo promediado en estados. Hemos elegido como espacio activo el constituido por los orbitales moleculares que proceden de los orbitales atómicos de valencia. Las configuraciones de referencia (CSFs) se obtienen distribuyendo los 14 electrones activos en los 9 orbitales moleculares activos. El número de CSFs generado con la base AVTZ (115 funciones de base contraídas) es de 308 para la simetría ${}^3A''$, 322 para ${}^3A'$, 238 para ${}^1A''$ y 302 para la simetría ${}^1A'$. Los dos orbitales moleculares CASSCF de simetría a' más bajos en energía, que corresponden prácticamente a los orbitales $1s$ de los átomos de oxígeno y flúor, se optimizan a nivel CASSCF pero se mantienen siempre doblemente ocupados en todas las configuraciones.

El número de estados incluido en el cálculo SA-CASSCF fue seleccionado, en un primer momento, teniendo en cuenta los estados que correlacionan con los límites asintóticos $O({}^3P, {}^1D) + HF({}^1\Sigma^+)$ de productos, es decir, tres estados ${}^1A'$, dos estados ${}^1A''$, un estado ${}^3A'$ y dos estados ${}^3A''$. Con este número de estados para la función CASSCF se calculó el estado fundamental de simetría ${}^3A''$. Sin embargo, este número de estados resultó ser demasiado pequeño para describir todos los estados electrónicos de interés tanto singletes como tripletes en algunas zonas de la superficie donde otros estados excitados de dichas simetrías debían tenerse en cuenta. De hecho, como ya hemos indicado en otro momento, una de las razones que hacen atractivo este sistema, tanto desde el punto de vista de la estructura electrónica como de la posterior inclusión de efectos no adiabáticos en la dinámica, es el hecho de que implica especies de capa abierta y, por tanto, son varios los estados electrónicos que están degenerados en los canales asintóticos de reactivos y productos, con la complicación añadida de que esta degeneración es diferente en dichos canales. Esta degeneración en los canales de entrada/salida debe describirse correctamente. Por otro lado, la región del estado de transición, resultado de cruces evitados entre estados electrónicos, debe igualmente estar bien descrita. La naturaleza de los estados próximos a la zona del estado de transición puede llegar a ser compleja especialmente en sistemas con átomos con afinidades electrónicas grandes, donde la presencia de estados de transferencia de carga puede llegar a ser importante. Por tanto, deben tenerse en cuenta todos los estados que estén involucrados en esta región con el

fin de describir correctamente la forma y localización de la barrera del estado de transición. Por esta razón, fue necesario analizar el número de estados a incluir en la función CASSCF y, finalmente, se eligió un número lo suficientemente grande como para que los multipletes asintóticos se mantuviesen degenerados y no se produjesen discontinuidades en la superficie. Tras varias pruebas, la selección final fue seis $^1A'$, cinco $^1A''$, cinco $^3A'$ y cinco $^3A''$. En esencia, el método SA-CASSCF minimiza el promedio de las energías MCSCF para cada uno de los estados en cuestión, es decir,

$$E^{SA-MCSCF} = \sum_{i=0}^n \omega_i E_i,$$

donde ω_i es un factor de peso constante para el estado i . Este es el procedimiento utilizado en los cálculos de estructura electrónica presentados en este trabajo, pero otra alternativa consistiría en asignar pesos ω_i variables a cada estado en función de las diferencias energéticas entre estados con el fin de pesar los estados electrónicos relevantes en cada región de la PES. Este procedimiento, propuesto recientemente por Werner *et. al.*, se conoce como DW-CASSCF [237] (*dynamically weighted complete active space self consistent field*).

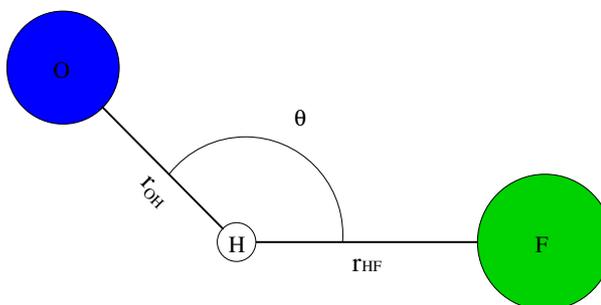
Con el fin de tener en cuenta ahora la correlación electrónica dinámica, se realiza un cálculo de interacción de configuraciones multirreferencial contraído internamente (icMRCI) [135, 238] utilizando las CSFs obtenidas en el cálculo SA-CASSCF como funciones de referencia y generando las simples y dobles excitaciones a partir de ellas. Finalmente, se aplicó la corrección de Davidson (+Q) [239] a las energías finales con el objetivo de tener en cuenta de forma aproximada los efectos de incluir excitaciones superiores.

4.1.2. Triátomo

Los cálculos de las PESs se han realizado barriendo el espacio de configuraciones nucleares utilizando coordenadas internas r_{OH} , r_{HF} y el ángulo de enlace \widehat{OHF} , θ . Estas coordenadas pueden visualizarse en la Fig. 4.2.

La malla básica para el cálculo de los puntos *ab initio* ha sido la siguiente:

Figura 4.2: Coordenadas utilizadas para los cálculos de estructura electrónica, r_{OH} , r_{HF} y θ .



$$r_{HF} = 1.2 - 7.0 a_0 \quad (25 \text{ valores})$$

$$r_{OH} = 1.3 - 7.2 a_0 \quad (25 \text{ valores})$$

$$\theta(\text{OHF}) = 0 - 180^\circ \quad (10 \text{ valores})$$

donde el ángulo $\theta = 180^\circ$ corresponde a la configuración colineal O–H–F mientras que $\theta = 0^\circ$ corresponde a las otras dos posibles estructuras colineales H–O–F y H–F–O dependiendo de que r_{OH} sea menor o mayor que r_{HF} , respectivamente. Además, se han calculado puntos adicionales para cada estado con el fin de describir correctamente las regiones más importantes de los mismos. Por ejemplo, durante el proceso de ajuste de cada superficie se realiza un procedimiento iterativo para converger el camino de mínima energía (MEP) calculado y ajustado, es decir, en cada paso del ajuste se obtiene el MEP. A continuación, este MEP se recalcula *ab initio* y los nuevos puntos calculados se añaden al resto y se reajustan de forma que, paulatinamente, ambos MEPs coincidan. Es bien conocida la importancia del MEP en la dinámica, así que este procedimiento persigue, entre otras cosas, la descripción correcta del mismo.

Los estados electrónicos calculados y cuya descripción presentaremos en la siguiente sección son: el estado electrónico fundamental y primer estado excitado de simetría $^3A''$, el estado fundamental de simetría $^3A'$, el estado fundamental y los dos primeros excitados de simetría $^1A'$ y el fundamental y primer excitado $^1A''$. Todos estos estados correlacionan

con el canal $\text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P})$ pero, sin embargo, los estados tripletes correlacionan con los fragmentos $\text{HF}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$ mientras que los estados singletes correlacionan con $\text{HF}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^1\text{D})$ (ver *Fig. 1.1*).

Hay una gran cantidad de bibliografía disponible [240, 241, 242] sobre la influencia de la topología de las superficies en la dinámica y en la mayoría de los casos las características más importantes son la localización del punto silla, la altura de la barrera, mínimos locales, el gradiente de energía, etc.. Debido a su importancia, las geometrías de los puntos estacionarios al igual que los canales de reactivos y productos se han optimizado con las bases ampliadas $AVnZ$ (con $n = T, Q$ y 5) de Dunning *et. al.* Los resultados se mostrarán posteriormente cuando se discuta cada una de las superficies de energía potencial. En general, encontraremos que la diferencia energética entre los resultados $AVTZ$, $AVQZ$ y $AV5Z$ es del orden de 0.01 eV y la diferencia geométrica es del orden de 0.01 \AA en las distancias y 0.1° para el ángulo $\theta(\text{OHF})$, lo que confirma que la elección de la base $AVTZ$ para la realización de todos los cálculos de estructura electrónica es buena.

4.2. Superficies tripletes

4.2.1. Superficie $^3A''$ fundamental

Como ya hemos explicado anteriormente, esta superficie se ha calculado utilizando una función de onda SA-CASSCF de referencia consistente en tres estados $^1A'$, dos estados $^1A''$, un estado $^3A'$ y dos estados $^3A''$. Esta superficie correlaciona con los canales $\text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P})$, $\text{HF}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$ y $\text{FO}(^2\Pi) + \text{H}(^2\text{S})$, es decir, con todos los fragmentos en sus estados fundamentales (ver *Fig. 4.1*).

Se han realizado cálculos *ab initio* en 8069 geometrías. Las energías icMRCI+Q calculadas para la superficie $^3A''$ fundamental se han ajustado usando el procedimiento explicado en el capítulo 2. La desviación cuadrática media (*rms*) de los potenciales ajustados para las diatómicas OH, HF y FO a partir de los cálculos *ab initio* ha sido de 1.6, 2.2 y 6.1 meV, respectivamente. Es decir, la mayor desviación cuadrática media de los ajustes es de $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$

Tabla 4.3: Desviación cuadrática media (*rms*) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $1^3A''$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. N es el número de puntos *ab initio* en cada intervalo.

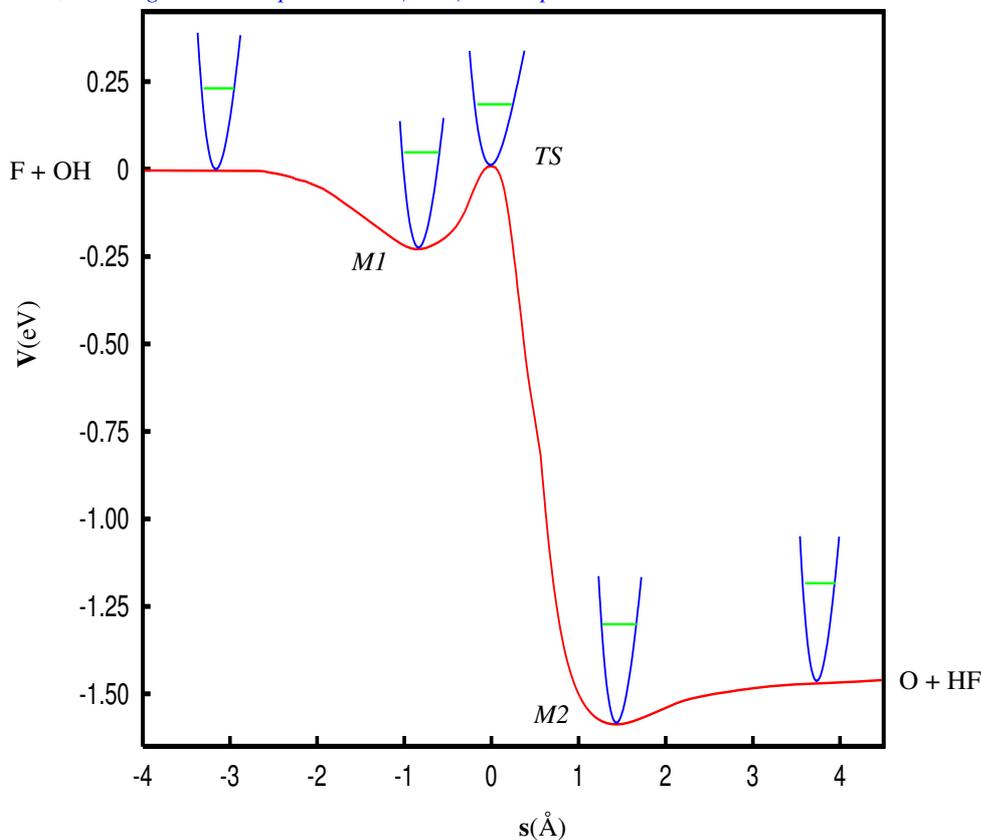
<i>Región Energética</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
$E > 0.24$	3331	0.057	0.41
$-0.24 < E < 0.24$	1897	0.029	0.19
$-1.20 < E < -0.24$	833	0.044	0.25
$E < -1.20$	2008	0.019	0.14
Todos los puntos	8069	0.043	0.41

<i>Región Geométrica</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
Distancias largas	411	0.018	0.08
Distancias intermedias	2369	0.044	0.32
Distancias cortas	782	0.078	0.41
Canal OH	1753	0.037	0.29
Canal HF	2433	0.027	0.22
Canal FO	321	0.030	0.19

para el FO y los errores máximos en el ajuste de las diatómicas se dan en zonas repulsivas de altas energías. A pesar de que el canal FO es energéticamente inaccesible en el intervalo de energías de interés (ver panel inferior de la Fig. 1.1), éste se encuentra correctamente descrito como se muestra en la Tabla 4.1.

Los parámetros lineales y no lineales del término de tres cuerpos, $V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC})$, de la ecuación (2.40) se obtienen ajustando las 8069 energías *ab initio* calculadas después de restar las contribuciones de dos cuerpos. La *rms* del ajuste global de la superficie es de 0.043 eV y el error máximo (E_{max}) es de 0.41 eV y está situado en una región repulsiva de la superficie como se puede ver en la Tabla 4.3. El intervalo de energías ajustadas va desde -1.58 eV hasta valores de energías por encima del límite de disociación total del sistema (F + O + H) que se encuentra a 4.5 eV respecto del canal OH($^2\Pi$) + F(2P), un intervalo de energías inusualmente grande. Con el fin de tener una visión más detallada de

Figura 4.3: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional fundamental ${}^3A''$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local de punto cero (ZPE) en los puntos estacionarios.



la precisión de la superficie ajustada, en la Tabla 4.3 también se presentan las desviaciones cuadráticas medias y los errores máximos para diferentes regiones energéticas y geométricas. Las desviaciones mayores se encuentran en zonas de altas energías y distancias cortas.

Algunas características topológicas importantes de esta superficie se muestran en la Fig. 4.3 donde se presenta el camino de mínima energía (MEP) tridimensional. Este MEP se ha obtenido siguiendo el gradiente máximo en función de la longitud de arco, s , definida como la suma de los desplazamientos ds entre dos puntos consecutivos de la superficie en función de las tres distancias internucleares [243]. Sea $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ el vector de coordenadas, $E(\mathbf{x})$ el campo escalar (en nuestro caso la PES), $\mathbf{g} = \mathbf{g}(\mathbf{x})$ su gradiente y $\mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{x})$ su hessiano. El camino de gradiente máximo se define [244] como aquel en el que el gradiente

es un autovector del hessiano, es decir,

$$H[\mathbf{x}(s)] g[\mathbf{x}(s)] = \lambda(s) g[\mathbf{x}(s)]$$

donde s es el parámetro del camino, es decir, la longitud de arco a lo largo del camino. Por convenio, ds se toma positivo desde el estado de transición hacia productos ($O + HF$) y negativo hacia reactivos ($F + OH$). En esta figura puede verse la existencia de dos pozos, correspondientes a estructuras de enlace de hidrógeno situado uno de ellos ($M1$) en el canal de reactivos, y el otro ($M2$) en el de productos. Se puede igualmente observar un punto silla entre ambos pozos que resulta ser el estado de transición (TS) para la reacción $OH(^2\Pi) + F(^2P) \longrightarrow HF(^1\Sigma^+) + O(^3P)$. En la misma figura también se indica la energía de punto cero (ZPE) local de los puntos estacionarios de la superficie.

La Fig. 4.4 muestra los caminos de mínima energía colineales de las superficies que conectan con la asíntota $F(^2P) + OH(^2\Pi)$. Como puede verse hay muchos cruces entre dichas superficies. Por ejemplo, en esta simetría, $C_{\infty v}$, las superficies $^3\Pi$ y $^3\Sigma^-$ que correlacionan con los productos $HF + O(^3P)$ se cruzan a ambos lados del estado de transición de tal forma que los pozos que la superficie fundamental $^3A''$ presenta en los canales de reactivos y productos corresponden al estado $^3\Sigma^-$ mientras que el estado de transición energéticamente más bajo correlaciona con los estados $^3\Pi$. A medida que el sistema se separa de la colinealidad, el estado $^3\Sigma^-$ interacciona con un estado $^3\Pi$, dando lugar a dos estados $^3A''$ y un estado $^3A'$. La existencia de cruces entre estados de diferente simetría introduce un comportamiento no analítico en la superficie adiabática, que dificulta, entre otras cosas, el procedimiento de ajuste dando lugar a mayores desviaciones cuadráticas medias en dichas regiones. Una representación más precisa requeriría realizar el ajuste simultáneo de varias superficies adiabáticas o bien, transformarlas a una representación diabática. Una situación similar nos encontraremos en los estados singletes que presentaremos más adelante.

En la Tabla 4.4 se dan las geometrías y energías de los puntos estacionarios de la superficie ajustada $^3A''$ que se comparan con los valores *ab initio* icMRCI+Q calculados con la base AVTZ. El pozo $M1$ del canal de reactivos es angular $\theta = 59.7^\circ$, mientras que el pozo del canal de productos (mínimo $M2$) es colineal, con energías de 0.230 y 1.587 eV, respectivamente, por debajo del canal $OH(^2\Pi) + F(^2P)$ (sin ZPE). Como ya hemos dicho (ver Fig. 4.4), el mínimo $M2$ colineal procede de la superficie $^3\Sigma^-$ mientras que el estado de transición

Figura 4.4: Caminos de mínima energía colineales de los estados que conectan las asíntotas $F(^2P) + OH(^2\Pi)$ y $O(^3P, ^1D) + HF(^1\Sigma^+)$.

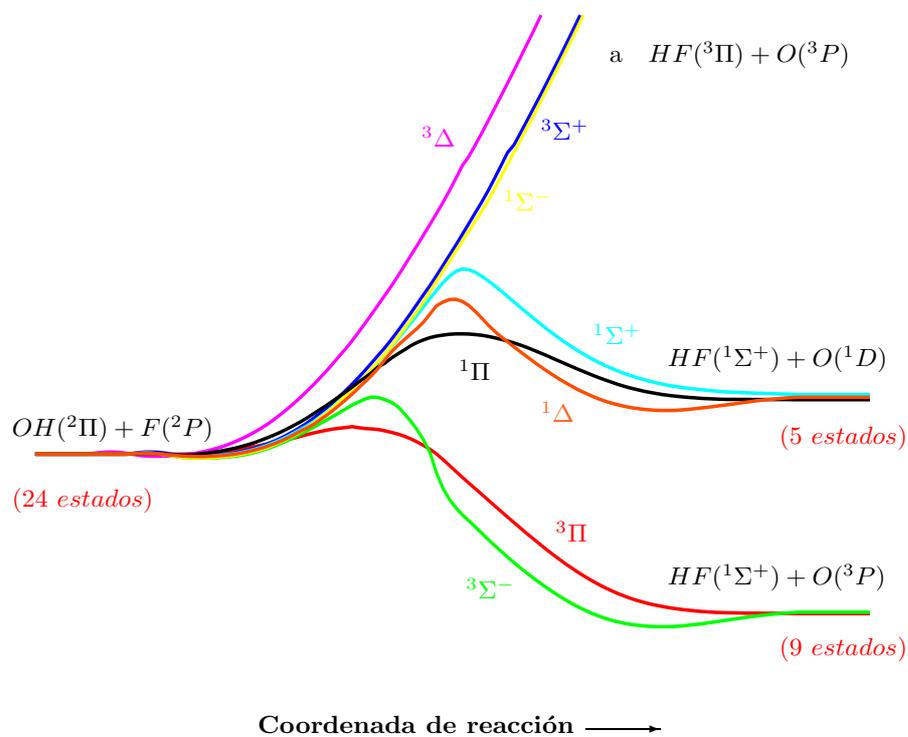


Tabla 4.4: Geometrías y energías (V) de los puntos estacionarios $icMRCI+Q$ y ajustados para el estado $1^3A''$. La notación (v, n, b) corresponde aproximadamente a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y de flexión, respectivamente. Las distancias se dan en Å, los ángulos en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías en eV.

	<i>icMRCI+Q</i>	<i>Ajuste</i>
<i>Reactivos</i>		
r_{OH}	0.9737	0.9735
r_{HF}	—	—
θ	—	—
ω	3723	3723
V	0.000	0.000
$V + ZPE$	0.230	0.231
<i>Productos</i>		
r_{OH}	—	—
r_{HF}	0.9165	0.9166
θ	—	—
ω	4154	4170
V	-1.443	-1.443
$V + ZPE$	-1.185	-1.184
<i>Mínimo M1</i>		
r_{OH}	0.9822	0.9864
r_{HF}	2.0924	2.1794
θ	66.4	59.7
ω_v	3617	3557
ω_n	344	331
ω_b	575	570
V	-0.230	-0.230
$V + ZPE$	0.052	0.048
<i>Mínimo M2</i>		
r_{OH}	1.9214	1.9177
r_{HF}	0.9308	0.9285
θ	180.0	180.0
ω_v	158	180
ω_n	4031	3750
ω_b	402	341
V	-1.589	-1.587
$V + ZPE$	-1.279	-1.301
<i>Estado de transición</i>		
r_{OH}	1.0330	1.0270
r_{HF}	1.3494	1.3753
θ	111.8	109.6
ω_v	2646	2536
ω_n	1418 <i>i</i>	1425 <i>i</i>
ω_b	450	336
V	-0.002	0.007
$V + ZPE$	0.190	0.185

correlaciona con el estado $^3\Pi$.

Por otro lado, en el entorno de los mínimos $M1$, $M2$ y del estado de transición (TS) de la superficie se ha llevado a cabo un análisis de modos normales. Este análisis se ha realizado en todas las superficies obtenidas. Para ello, en primer lugar, se ha llevado a cabo la optimización de cada punto estacionario tanto *ab initio* como en la superficie ajustada.

A nivel *ab initio*, la geometría se ha optimizado usando coordenadas locales y técnicas de optimización QSD (*quadratic steepest descent*) [245], con los gradientes obtenidos de forma numérica, tal y como está implementado en el programa MOLPRO. La optimización se considera concluida cuando se alcanza simultáneamente un umbral en el gradiente y en la energía de 10^{-5} u.a y 10^{-8} u.a., respectivamente. Estos umbrales de convergencia son más estrictos que los usados por defecto en el programa, con el fin de evitar errores numéricos. En el caso de los ajustes, el método utilizado ha sido un Newton-Raphson, donde los gradientes se han calculado analíticamente.

En las geometrías de equilibrio, se han evaluado las frecuencias armónicas, tanto de los cálculos *ab initio* como de los ajustes. Para ello se han obtenido los modos normales en coordenadas cartesianas ponderadas en masa [246], utilizando diferentes pasos para el cálculo de las derivadas, con el fin de controlar la precisión. Como comprobación adicional los autovalores correspondientes a las traslaciones y rotaciones tienen que ser pequeños (típicamente del orden de 1cm^{-1}). Hay que hacer notar que un pequeño error en el cálculo *ab initio* en uno solo de los puntos, por ejemplo de 10^{-5} u.a. en la energía, con un paso de $0.01 a_0$, produce un error en el gradiente de 10^{-3} u.a. y en el Hessiano de 10^{-1} , que se puede traducir en errores de hasta 200cm^{-1} en las frecuencias de vibración armónicas, así como en las traslaciones y rotaciones. Esta es la razón por la que, en unos pocos casos, no hemos podido obtener las frecuencias de vibración, a partir de los cálculos *ab initio*.

Para comprobar la precisión del ajuste de la superficie $1^3A''$, los modos normales armónicos *ab initio* y ajustados se comparan en la Tabla 4.4. Se denotan como (v , n , b) y, examinando los autovectores, pueden asignarse de forma aproximada a la vibración de tensión del OH (v) y del HF (n) y a la vibración de flexión O–H–F (b) tal y como se muestra en la Fig. 4.5 donde se representan los tres modos normales para los puntos estacionarios ($M1$,

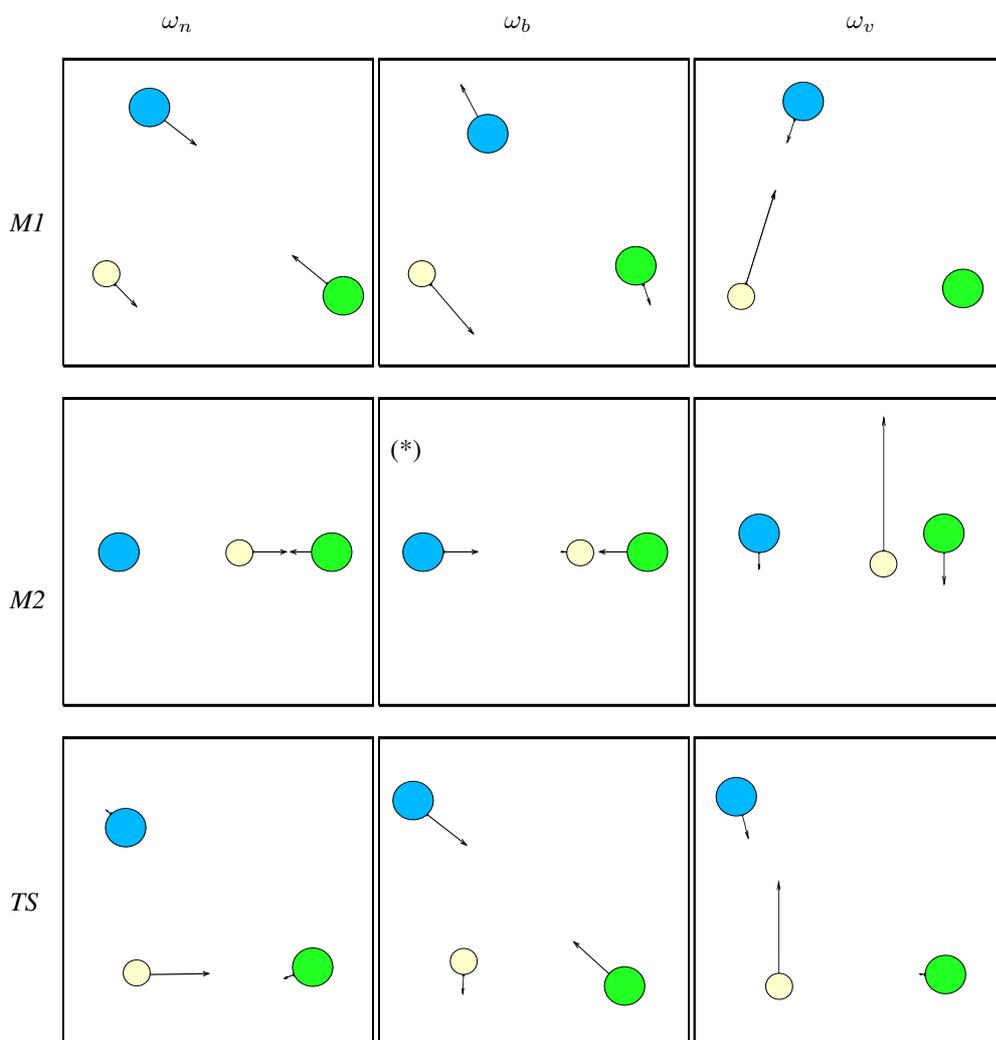
$M2$ y TS). Esta asignación, como hemos dicho, es aproximada y como en algunos casos no corresponde claramente a dichas vibraciones se comentarán más detalladamente en cada caso.

Las frecuencias de $M1$ y $M2$ tienen todos valores reales indicando que son verdaderos mínimos. En el mínimo $M1$ la vibración con mayor frecuencia ($\omega_v \approx 3600 \text{ cm}^{-1}$) corresponde con la vibración de tensión del OH, que es ligeramente inferior a la frecuencia de la molécula OH libre ($\omega \approx 3720 \text{ cm}^{-1}$). El otro modo vibracional de tensión ($\omega_n \approx 350 \text{ cm}^{-1}$) corresponde, esencialmente, a una vibración de tensión OH-F, de ahí que la frecuencia sea mucho menor que la del FO libre. Por último, la vibración de flexión ($\omega_b \approx 570 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a una vibración del ángulo H-O-F.

La geometría del mínimo $M2$ corresponde a una configuración lineal donde el H se encuentra insertado entre los dos átomos pesados, O-H-F, formando un enlace de tipo puente de hidrógeno con la distancia r_{OH} mayor que la distancia r_{HF} . En este caso, la vibración de mayor frecuencia ($\omega_n \approx 3800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a un modo normal vibracional de tensión que se puede asignar fundamentalmente a una vibración del grupo HF, donde el valor de su frecuencia es ligeramente inferior a la vibración de la molécula HF libre ($\omega \approx 4150 \text{ cm}^{-1}$). El otro modo vibracional de tensión ($\omega_v \approx 170 \text{ cm}^{-1}$) corresponde, en este caso, a la vibración OH-F, con una frecuencia mucho más pequeña que la que corresponde a la molécula FO libre. En esta geometría colineal el modo angular es, por supuesto, doblemente degenerado, con $\omega_v \approx 350 \text{ cm}^{-1}$ y corresponde en este caso a la flexión del ángulo O-H-F. En este modo normal de flexión el átomo ligero tiene una amplitud de movimiento mucho mayor que los dos átomos pesados como puede observarse en el panel correspondiente de la *Fig. 4.5*.

En el estado de transición (TS), la vibración de mayor frecuencia ($\omega_v \approx 2600 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a la tensión OH, tal y como puede verse en el panel correspondiente de la *Fig. 4.5*, y es mucho menor que la que corresponde al OH libre. La frecuencia imaginaria ($\omega_n \approx 1420i \text{ cm}^{-1}$) corresponde a la oscilación del átomo de H entre los otros dos átomos pesados. Por último, el modo de flexión puede asignarse al movimiento del ángulo O-H-F. El acuerdo entre los valores ajustados y calculados es muy bueno según se muestra en la *Tabla 4.4*.

Figura 4.5: Modos normales para los puntos estacionarios M1, M2 y estado de transición de la superficie fundamental $1^3A''$



(*) Modo normal doblemente degenerado

\equiv oxígeno, \equiv flúor, \equiv hidrógeno

Como es de esperar para una reacción exoérgica [168], el estado de transición es adelantado, es decir, se encuentra localizado en el canal de reactivos. Aparece a una distancia r_{OH} ligeramente alargada respecto de la distancia de equilibrio de la molécula OH libre y con un ángulo \widehat{OHF} de $\theta = 109.6^\circ$. El modo normal asociado a la frecuencia imaginaria ($\omega_n \approx 1420i \text{ cm}^{-1}$) corresponde al desplazamiento HF, mientras que la frecuencia asociada a la vibración OH ($\omega_v \approx 2550 - 2650 \text{ cm}^{-1}$), es bastante más pequeña que la correspondiente al OH libre. En la Tabla 4.4 puede verse que existe un buen acuerdo entre las frecuencias armónicas ajustadas y calculadas. Este estado de transición se encuentra localizado a una energía de 7 meV sobre el canal de reactivos, lo que indica que la reacción prácticamente no tiene barrera energética. Como prueba adicional de la calidad del ajuste, en la Tabla 4.4 (y en la Tabla 4.5 para varias bases) puede verse que estos resultados están en buen acuerdo con los resultados *ab initio*, donde las diferencias energéticas son aproximadamente de 0.01 eV. Por otro lado, la inclusión de la energía de punto cero (ZPE) en reactivos, productos, mínimos M1 y M2 y en el estado de transición conduce a una “barrera” efectiva de -0.046 eV , es decir, la reacción $\text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P}) \longrightarrow \text{HF}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$ sobre esta superficie no presenta umbral energético, como puede verse en la Fig. 4.3. En la Fig. 4.6 se muestran tres mapas de contorno a ángulo fijo de la superficie ajustada $1^3A''$. El panel superior corresponde al estado de transición ($\theta = 109.6^\circ$), el panel del medio muestra el mínimo M1 del canal de reactivos ($\theta = 59.7^\circ$) y el panel inferior corresponde al mínimo M2 del canal de productos ($\theta = 180^\circ$). También, es interesante estudiar la dependencia angular de los puntos estacionarios en la superficie $^3A''$. Conviene indicar aquí que los cálculos realizados por Sloan *et. al.* [60] se limitaron a la reacción colineal, pues, como ya comentamos anteriormente, estos aceptaron los resultados obtenidos por Howard, McLean y Lester [64] en unas superficies de energía potencial construidas para la reacción análoga opuesta $\text{O}(^3\text{P}, ^1\text{D}) + \text{H}_2 \longrightarrow \text{OH}(^2\Pi) + \text{H}(^2\text{S})$. Esta suposición errónea les condujo a un estado de transición colineal $^3\Pi$ con una energía de 0.481 y 0.537 eV sobre reactivos (en función de la base usada en el cálculo *ab initio*), valores que resultan ser bastante grandes respecto a nuestro resultado colineal de 0.291 eV. Así, Sloan *et. al.* concluyeron que era necesario un mecanismo no adiabático, es decir, un cruce entre sistemas (ISC) entre el estado singlete $^1A'$ y el triplete $^3A''$ para explicar los resultados experimentales. Como se muestra en el panel a) de la Fig. 4.7, nuestro cálculo más preciso conduce a un estado de transición no colineal, lo que hace innecesaria la hipótesis del ISC.

Figura 4.6: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial ajustada $1^3A''$ para tres cortes. Panel superior: punto silla angular (localizado en un ángulo $\theta = 109,6^\circ$); panel intermedio: pozo M1 de reactivos ($\theta = 59,7^\circ$); panel inferior: pozo M2 de productos ($\theta = 180^\circ$). Las curvas de nivel son $-1.5, -1.0, -0.6, -0.2, 0.0, 1.0, 2.0, 4.0$ eV donde el cero de energía corresponde a la asíntota $F + OH$.

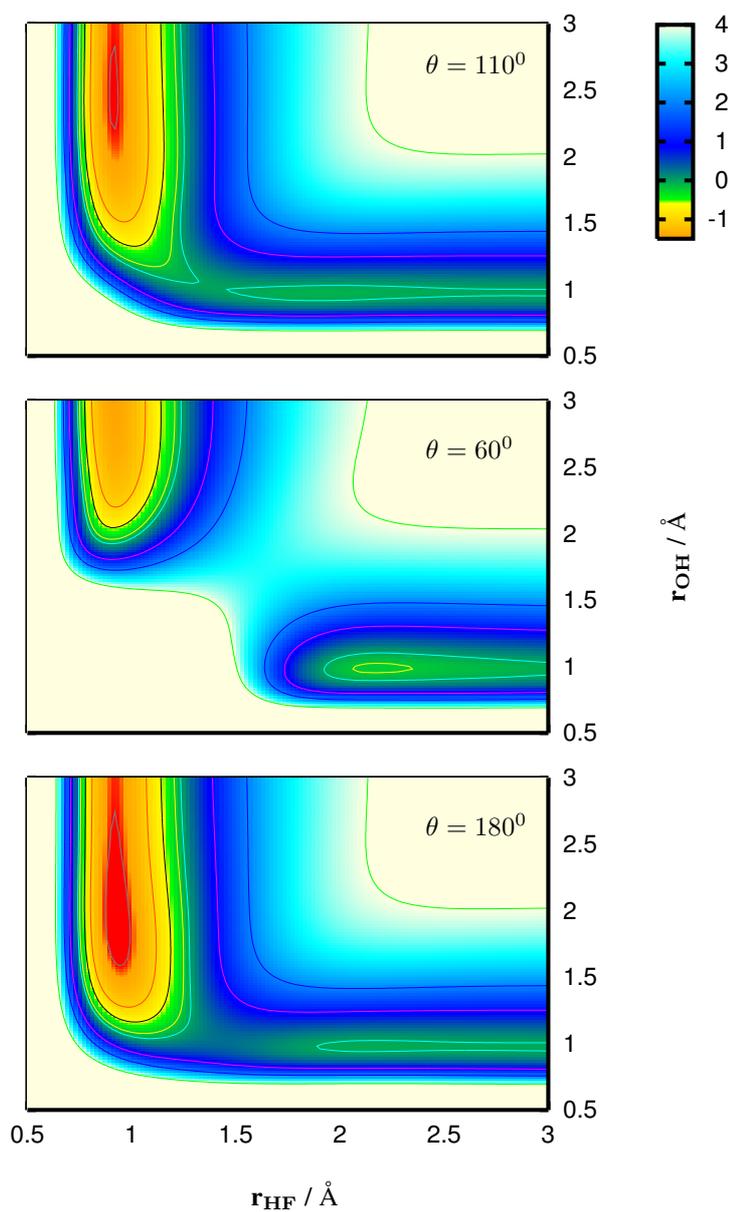
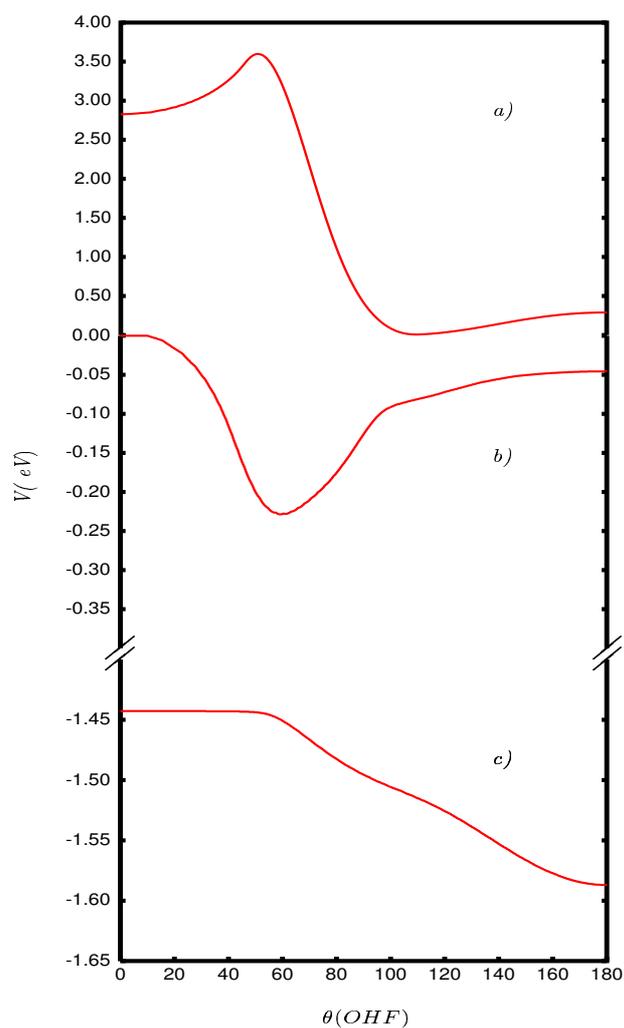


Figura 4.7: Dependencia angular de los puntos singulares importantes de la PES $^3A''$ fundamental: Panel (a), Altura de la barrera; panel (b), profundidad del pozo de van der Waals de reactivos M1 y panel (c) profundidad del pozo de van der Waals de productos M2. Notar el cambio de escala en el eje de la energía.



También se hace notar que la variación angular diferente, casi opuesta, del mínimo del canal de reactivos MI y el punto silla, como puede verse en los paneles *a)* y *b)* de la Fig. 4.7, implica que el movimiento angular entre estas dos regiones afectará y determinará de forma dramática aspectos importantes en la dinámica de reacción.

Finalmente, no aparecen mínimos de van der Waals para las configuraciones colineales con $\theta = 0^\circ$, $F \cdots OH$ y $O \cdots FH$, como se muestra en los paneles *b)* y *c)* de la Fig. 4.7, respectivamente.

Para terminar con la descripción de esta superficie, los puntos estacionarios de la misma se han calculado con las bases $AVnZ$ para $n = T, Q, 5$ y con extrapolación a base completa (CBS). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.5. Se observa que el aumento de la base conduce a cambios muy pequeños en las distancias y en los ángulos, de 0.01 \AA y 0.1° , respectivamente, en el peor de los casos. En cuanto a las energías, los cambios son $\approx 0.01 \text{ eV}$ ($\approx 80 \text{ cm}^{-1}$) al cambiar la base. Estos resultados indican que la elección de la base AVTZ es adecuada.

Recientemente [247] se ha llevado a cabo un estudio teórico del espectro de fotoeliminación a partir del anión OHF^- sobre esta superficie, $1^3A''$, y el acuerdo con el experimento [36] es muy bueno, lo que confirma la bondad de esta superficie.

El problema de la superposición de la base (BSSE)

Por último vamos a analizar uno de los factores que puede afectar a la precisión en el cálculo de superficies de energía potencial que es el *error de superposición de la base* (BSSE). Este error es consecuencia del uso de bases incompletas. Supongamos que queremos calcular la energía de dimerización de un dímero cualquiera AB. El procedimiento natural sería calcular la energía del dímero AB para su geometría de equilibrio usando una determinada base para cada uno de los átomos del dímero, calcular la energía del monómero A con la base usada para cada uno de los átomos del monómero e igualmente para el monómero B. Así la energía de dimerización sería

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\}) - \epsilon_A(\{\chi_A\}) - \epsilon_B(\{\chi_B\}) \quad (4.1)$$

Tabla 4.5: Energías y geometrías icMRCI+Q de los puntos estacionarios de la superficie $^3A''$ fundamental para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9737	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9165	—	-1.443
<i>Mínimo M1</i>	0.9822	2.0924	66.4	-0.230
<i>Mínimo M2</i>	1.9214	0.9308	180.0	-1.589
<i>Estado de transición</i>	1.0330	1.3494	109.2	-0.002
<i>AVQZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9704	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9145	—	-1.432
<i>Mínimo M1</i>	0.9742	2.0881	66.3	-0.227
<i>Mínimo M2</i>	1.9110	0.9217	180.0	-1.584
<i>Estado de transición</i>	1.0324	1.3420	109.2	0.007
<i>AV5Z</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9705	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9141	—	-1.427
<i>Mínimo M1</i>	0.9737	2.0892	66.3	-0.221
<i>Mínimo M2</i>	1.9204	0.9271	180.0	-1.574
<i>Estado de transición</i>	1.0324	1.3399	109.3	0.017
<i>CBS</i>				
<i>Reactivos</i>	—	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	—	—	-1.424
<i>Mínimo M1</i>	—	—	—	-0.218
<i>Mínimo M2</i>	—	—	—	-1.568
<i>Estado de transición</i>	—	—	—	0.022

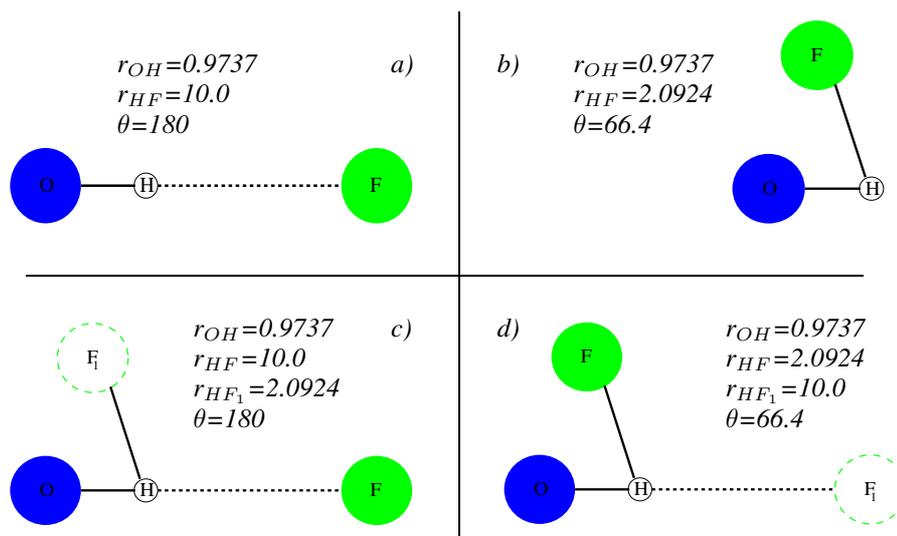
Aquí, A y B designan las moléculas del monómero, y AB el dímero. $\{\chi_A\}$ designa la base centrada en los átomos de A y $\{\chi_B\}$ la base centrada en los átomos de B. $\epsilon_A(\{\chi_A\})$ es la energía para una determinada geometría del monómero A calculada con la base $\{\chi_A\}$, y lo mismo para $\epsilon_B(\{\chi_B\})$. La cantidad $\epsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\})$ es la energía del dímero AB calculada con los orbitales de la base usada para todos los átomos de AB.

Sin embargo, este procedimiento implica una inconsistencia. Cuando se calcula la energía del monómero A $\epsilon_A(\{\chi_A\})$, los electrones de A tienen disponibles para ellos solamente orbitales para los átomos de A, mientras que cuando se calcula $\epsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\})$, los electrones de cada monómero en el dímero tienen disponibles no sólo los orbitales de sus propios núcleos sino también los orbitales de los otros núcleos, y esto produce una disminución artificial de la energía del dímero relativa a los monómeros separados. Esta disminución artificial se conoce como BSSE. El BSSE desaparece cuando se usa un conjunto completo para cada monómero. El procedimiento usado más a menudo para corregir el BSSE es calcular la energía de dimerización como

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\}) - \epsilon_A(\{\chi_A\}) - \epsilon_B(\{\chi_B\}) \quad (4.2)$$

donde $\epsilon_A(\{\chi_A\} + \{\chi_B\})$ se calcula con una base que consta de orbitales sobre cada núcleo del monómero A y los apropiados orbitales centrados en las posiciones del espacio que corresponderían a las posiciones de los otros núcleos en el dímero. Este procedimiento conocido como *corrección de contrapeso* (CP) propuesto originalmente por Boys y Bernardi [248], ha sido muy criticado pero ahora se reconoce que es probablemente el mejor método para estimar el BSSE. Ya que en este trabajo el sistema se ha calculado como triátomo en todas las regiones de la superficie, es decir, utilizando los orbitales centrados en los tres átomos para todos los cálculos tanto en las asíntotas como en zonas intermedias, hemos estimado el error de una manera ligeramente diferente. Sobre el camino de mínima energía hemos estimado el error que se comete al calcular la profundidad de un punto próximo al mínimo $M1$ de van der Waals del canal de entrada respecto del canal asíntótico de reactivos, es decir, la diferencia energética entre el panel *a*) y el panel *b*) de la Fig. 4.8. Decimos que es un punto próximo al mínimo, y no el propio mínimo $M1$, porque vamos a mantener fija la distancia r_{OH} en el cálculo como se ve en la Fig. 4.8, pero realmente ésta se modifican ligeramente ($\approx 0.008\text{\AA}$) respecto de su valor en el canal de entrada (ver Tabla 4.4). Después, hacemos otro cálculo para estimar de nuevo la diferencia energética entre los reactivos y el mínimo pero ahora

Figura 4.8: Estimación del error de superposición de la base (BSSE) en la superficie fundamental $1^3A''$ entre la región de reactivos (panel a)) y el mínimo $M1$ del canal de entrada (panel b)). Para ello se han calculado los reactivos con un átomo dummy en la posición que ocupa el átomo de flúor en el mínimo (panel c) y se ha calculado el mínimo $M1$ con un átomo dummy en la posición que ocupa el átomo de flúor en reactivos (panel d)). Los átomos dummy se representan con líneas discontinuas. Las distancias están dadas en Å y el ángulo \widehat{OHF} , θ , en grados.



añadiendo un átomo *dummy* de flúor, es decir, un núcleo de flúor sin carga nuclear pero que contribuye con la base correspondiente, en la posición que ocupa el flúor en el mínimo $M1$ mientras que, por su parte, el mínimo $M1$ se calcula con un átomo *dummy* de flúor en la posición que ocupa el flúor en el canal asintótico de reactivos. Es decir, calculamos la diferencia de energía entre las situaciones representadas en los paneles c) y d) de la Fig. 4.8. El objetivo perseguido, al igual que en el método de Boys y Bernardi, es realizar cálculos con la misma base, es decir, las mismas funciones de base centradas en la misma posición del espacio, para las dos geometrías involucradas.

Este mismo procedimiento se ha realizado para obtener el error en la profundidad del pozo $M2$ del canal de salida respecto del canal HF+O. Los resultados se presentan en la Tabla 4.6 para dos bases, AVTZ y AVQZ, lo que permite estudiar por otro lado la convergencia

Figura 4.9: Estimación del error de superposición de la base (BSSE) en la superficie fundamental $1^3A''$ entre la región de reactivos (panel a)) y el estado de transición TS del canal de entrada (panel b)). Para ello se han calculado los reactivos con un átomo dummy en la posición que ocupa el átomo de flúor en el mínimo (panel c) y se ha calculado el mínimo M1 con un átomo dummy en la posición que ocupa el átomo de flúor en reactivos (panel d)). Los átomos dummy se representan en líneas discontinuas. Las distancias están dadas en Å y el ángulo \widehat{OHF} , θ , en grados.

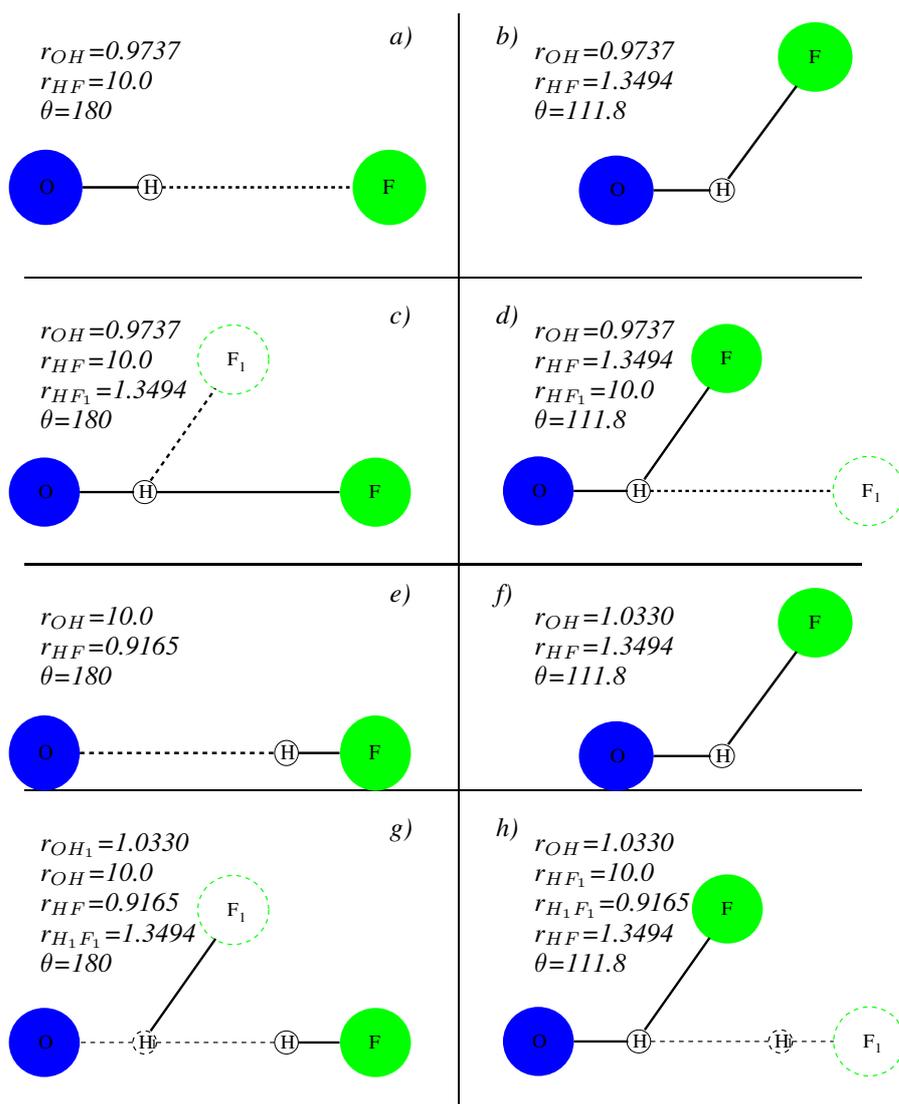


Tabla 4.6: Estimación del BSSE en la superficie $1^3A''$ fundamental para el cálculo de la profundidad del pozo $M1$ situado en el canal de entrada respecto del canal $OH+F$, de la profundidad del pozo $M2$ situado en el canal de salida respecto del canal $HF+O$ y de la energía del estado de transición TS respecto tanto del canal reactivo como del de productos (ver texto). Se dan los resultados para dos bases, $AVTZ$ y $AVQZ$.

	sin dummy		con dummy	
	$AVTZ$	$AVQZ$	$AVTZ$	$AVQZ$
E_{reac}/eV	0.000	0.000	0.000	0.000
E_{M1}/eV	-0.298	-0.300	-0.287	-0.293
$\Delta E/cm^{-1}$	2400	2424	2318	2360
E_{prod}/eV	0.000	0.000	0.000	0.000
E_{M2}/eV	-0.163	-0.160	-1.155	-0.158
$\Delta E/cm^{-1}$	1313	1292	1252	1273
E_{reac}/eV	0.000	0.000	0.000	0.000
E_{TS}/eV	-0.040	-0.042	-0.027	-0.037
$\Delta E/cm^{-1}$	319	335	222	296
E_{prod}/eV	0.000	0.000	0.000	0.000
E_{TS}/eV	1.368	1.367	1.394	1.389
$\Delta E/cm^{-1}$	11034	11028	11243	11201

con la base.

También se ha estimado el error en la región del estado de transición de dos formas: en primer lugar, teniendo en cuenta que la distancia r_{OH} en el estado de transición no se modifica mucho respecto a la que corresponde al canal de reactivos se ha realizado un cálculo similar a los ya explicados fijando la distancia r_{OH} al valor del canal $OH+F$. Se ha calculado la diferencia energética entre el canal de reactivos y el estado de transición, paneles *a)* y *b)* de la Fig. 4.9, respectivamente, y se ha comparado con la obtenida al calcular los reactivos cuando se añade un átomo *dummy* en la posición que corresponde al flúor en el estado de

transición y al calcular el estado de transición al añadir un átomo *dummy* de flúor alejado, como corresponde al canal reactivo OH+F (paneles *c*) y *d*). En segundo lugar, se ha estimado también respecto del canal de productos sin mantener, en este caso, ninguna distancia fija. Se ha calculado la diferencia energética de estas estructuras representadas en los paneles *e*) y *f*) y se ha comparado con los cálculos correspondientes a los paneles *g*) y *h*) para los cuales se han utilizado dos átomos *dummy*, un flúor y un hidrógeno. Los resultados también se muestran en la Tabla 4.6 para las bases *AVTZ* y *AVQZ*. Igualmente se ha querido obtener el error comparando el estado de transición respecto al canal de reactivos variando todas las distancias, pero la distancia entre los dos hidrógenos resulta ser demasiado pequeña y provoca errores debido a la aparición de dependencias lineales en la base y problemas en la métrica.

En general, en la tabla podemos ver que el error de superposición de la base es pequeño, lo que indica que la base *AVTZ* utilizada es lo suficientemente amplia y adecuada. El mayor error se da en la región del estado de transición pero esta muy por debajo de 1 kcal/mol \approx 350 cm⁻¹. Como es de esperar, este error disminuye con el aumento de la base.

4.2.2. Primera superficie $^3A''$ excitada

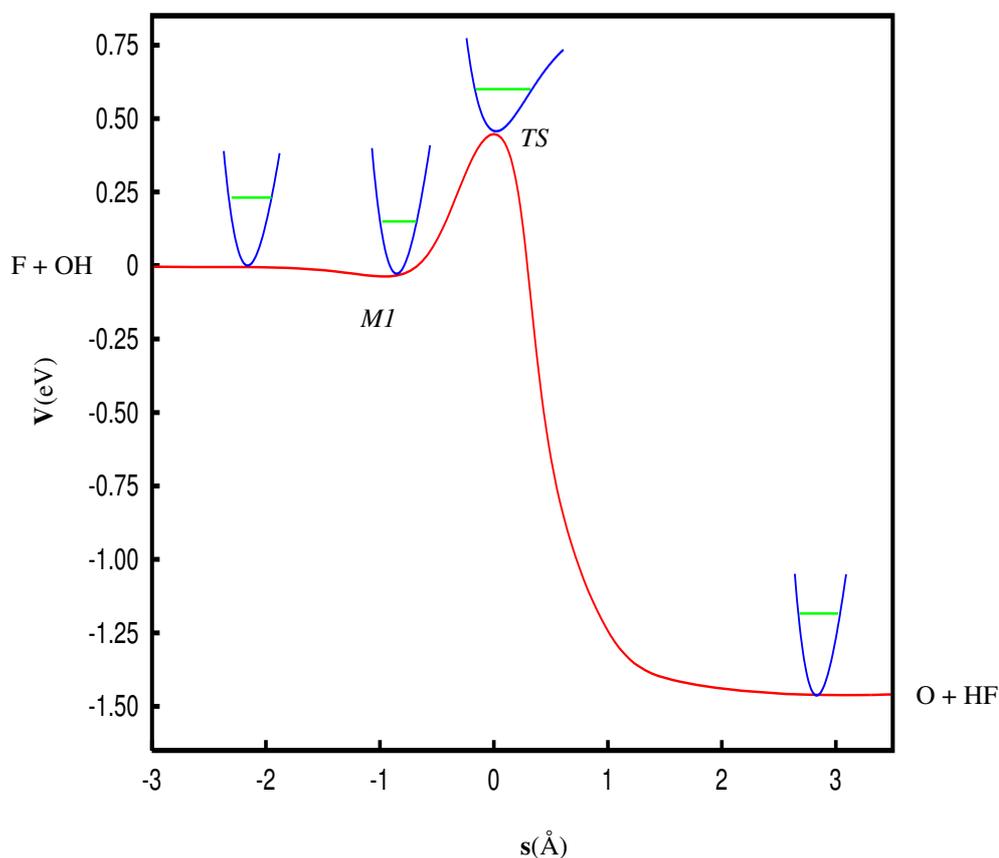
A continuación, presentamos la primera superficie excitada $^3A''$ que correlaciona con los canales OH($^2\Pi$) + F(2P) y HF($^1\Sigma^+$) + O(3P) con todos los fragmentos en sus estados fundamentales y con el canal FO($^4\Sigma^-$) + H(2S) donde la diatómica FO se encuentra en su primer estado electrónico excitado (ver la *Fig.* 1.1 y el panel *c*) de la *Fig.* 4.1).

Como ya indicamos anteriormente, esta superficie y las siguientes, a diferencia de la superficie fundamental $^3A''$, se han calculado con una nueva función SA-CASSCF de referencia consistente en seis estados $^1A'$, cinco estados $^1A''$, cinco $^3A'$ y cinco $^3A''$ con el fin de que los multipletes asintóticos se mantuvieran degenerados.

Para esta nueva superficie, el número de puntos *ab initio* que se han ajustado a la función analítica utilizando el procedimiento explicado anteriormente en el capítulo 2 es de 6514.

La *Fig.* 4.10 muestra el camino de mínima energía de esta nueva superficie adiabática.

Figura 4.10: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional primera excitada $2^3A''$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local del punto cero (ZPE) de los puntos estacionarios.



Únicamente presenta un pequeño mínimo en el canal de entrada que es mucho menos profundo que el existente en el canal de reactivos de la superficie $1^3A''$. Esta superficie, a diferencia de la superficie $1^3A''$, presenta una barrera de reacción de 0.447 eV respecto del canal de reactivos, sin tener en cuenta la energía de punto cero. Sin embargo, no muestra ninguna estructura en el canal de productos.

Prácticamente, el MEP global para la superficie $2^3A''$ es colineal, es decir, $\theta = 180^\circ$. Como ya hemos indicado anteriormente, los MEP colineales (ver Fig. 4.4) de los estados $^3\Pi$ y $^3\Sigma^-$ que correlacionan con el canal $HF + O(^3P)$ se cruzan dos veces a ambos lados del

Tabla 4.7: Desviación cuadrática media (*rms*) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $2^3A''$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. N es el número de puntos *ab initio* en cada intervalo.

<i>Región Energética</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
$E > 0.70$	3411	0.050	0.27
$-0.30 < E < 0.70$	1706	0.039	0.20
$-1.15 < E < -0.30$	632	0.026	0.21
$E < -1.15$	765	0.016	0.12
Todos los puntos	6514	0.042	0.27

<i>Región Geométrica</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
Distancias largas	401	0.024	0.19
Distancias intermedias	3078	0.046	0.23
Distancias cortas	775	0.061	0.27
Canal OH	894	0.023	0.16
Canal HF	1106	0.026	0.20
Canal FO	260	0.055	0.20

estado de transición, así que, la superficie $2^3A''$ coincide con la superficie $^3\Pi$ hasta el primer punto de cruce, después con la superficie $^3\Sigma^-$ y finalmente de nuevo con la superficie $^3\Pi$ que, como puede verse, no presenta mínimo en el canal HF + O(3P).

A continuación se muestran en la Tabla 4.7 las desviaciones cuadráticas medias del ajuste en función de la energía y de la geometría. Como puede observarse, el mayor error se da en zonas que corresponden a energías altas ($E > 0.70$ eV) y a distancias cortas. Los cruces con la superficie fundamental $1^3A''$ hacen que el ajuste sea difícil en las configuraciones colineales, lo que provoca que el *rms* global aumente.

En la Tabla 4.8 se pueden observar, entre otros resultados, las geometrías y energías de reactivos, productos, mínimo $M1$ y estado de transición (TS) de la superficie $2^3A''$. Los reactivos y productos están correctamente descritos y el acuerdo entre el resultado *ab initio* y el ajustado es muy bueno. El mínimo $M1$, que es colineal, es mucho menos profundo que

Tabla 4.8: Geometrías y energías de los puntos estacionarios adiabáticos calculados (icMRCI+Q) y ajustados para el primer estado excitado $2^3A''$ del OHF. La notación (v, n, b) corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y para el movimiento angular O–H–F, respectivamente. Las distancias de enlace se dan en Å, los ángulos $\theta(O-H-F)$ en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías (V) en eV.

	icMRCI+Q	Ajuste
<i>Reactivos</i>		
r_{OH}	0.9731	0.9735
r_{HF}	—	—
θ	—	—
ω	3717	3728
V	0.000	0.000
$V + ZPE$	0.230	0.231
<i>Productos</i>		
r_{OH}	—	—
r_{HF}	0.9179	0.9166
θ	—	—
ω	4160	4170
V	-1.466	-1.443
$V + ZPE$	-1.208	-1.185
<i>Mínimo MI</i>		
r_{OH}	0.9730	0.9776
r_{HF}	2.2839	2.0440
θ	180.0	180.0
ω_v	3729	3871
ω_n	90	158
ω_b	388	247
V	-0.047	-0.037
$V + ZPE$	0.238	0.243
<i>Estado de transición</i>		
r_{OH}	1.0429	1.0426
r_{HF}	1.2657	1.3357
θ	180.0	180.0
ω_v	772	810
ω_n	3976 <i>i</i>	2221 <i>i</i>
ω_b	1365	1062
V	0.512	0.447
$V + ZPE$	0.644	0.767

cualquiera de los mínimos que presenta la superficie fundamental $1^3A''$. El acuerdo entre el valor ajustado y calculado de la distancia r_{OH} en la estructura $M1$ es muy bueno y su valor es muy próximo a la distancia de equilibrio de la molécula OH libre ($r_e = 0.9697 \text{ \AA}$). En la *Fig. 4.11* se muestran tres cortes a la superficie para ángulo fijo. Los paneles superior y medio son cortes para $\theta = 110$ y 60° , respectivamente. El panel inferior es un corte a $\theta = 180^\circ$ donde puede observarse que tanto el mínimo $M1$ como el estado de transición son colineales, como se ha dicho. Este mínimo se encuentra en el canal de entrada $F + OH$, de ahí que la distancia r_{OH} esté próxima a la del diátomo libre. Sin embargo, el valor ajustado de la distancia r_{HF} difiere del calculado así que el ajuste debería revisarse en esa zona.

Por otro lado, el estado de transición para esta superficie es colineal. Presenta tanto una distancia r_{HF} como r_{OH} ligeramente alargada respecto de las distancias de equilibrio de las dos moléculas libres. La distancia r_{HF} está peor descrita que la distancia r_{OH} . Posiblemente, esto sea debido a que son necesarios un mayor número de puntos en esta zona. El estado de transición para esta superficie se encuentra localizado a una energía de $\approx 0.450 \text{ eV}$ sobre el canal de reactivos a diferencia de la superficie triplete fundamental que prácticamente no muestra barrera a la reacción. La inclusión de la energía vibracional de punto cero conduce a una barrera de 0.536 eV . Por tanto, como veremos más adelante, en condiciones "térmicas" esta superficie es mucho menos reactiva que la superficie fundamental.

Para esta superficie también se ha realizado un análisis de modos normales en torno al mínimo $M1$ y al estado de transición. Las frecuencias de vibración armónicas calculadas y ajustadas para los puntos estacionarios de esta superficie (reactivos, productos, mínimo $M1$ y estado de transición) pueden verse en la *Tabla 4.8*. Se utiliza el criterio presentado anteriormente para designar los modos normales, es decir, como (v, n, b) pero ya que la asignación es aproximada se comentarán brevemente en cada caso. Los modos normales se han dibujado en la *Fig. 4.12*.

Las frecuencias vibracionales del mínimo $M1$ tienen todos valores reales lo que indica que es un verdadero mínimo. La frecuencia de vibración ajustada ($\omega_v \approx 3900 \text{ cm}^{-1}$) del mínimo $M1$ resulta ser ligeramente superior a la de la molécula OH libre ($\omega \approx 3740 \text{ cm}^{-1}$) mientras que la frecuencia calculada *ab initio* para el mismo modo se acerca más a dicho valor. Como puede observarse en el panel correspondiente de la *Fig. 4.12*, este modo normal

corresponde a una tensión asimétrica pero como el átomo F prácticamente no se desplaza puede asociarse a la tensión OH. La frecuencia que designamos como ω_n está asociada al movimiento OH-F, es decir, la tensión del grupo OH respecto del átomo de F. Su valor resulta ser mucho más pequeño que el asociado a la vibración de la molécula FO libre. La otra frecuencia, $\omega_b \approx 300 \text{ cm}^{-1}$, está asociada a la flexión del ángulo O-H-F.

En cuanto al estado de transición de esta superficie, el análisis de modos normales conduce a una frecuencia imaginaria ajustada de $\omega_n \approx 2221i \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al desplazamiento HF como puede visualizarse en el panel correspondiente de la Fig. 4.12 donde se ha representado con vectores el movimiento de los átomos en cada modo normal. Este valor difiere bastante del obtenido *ab initio* ($\omega_n \approx 3976i \text{ cm}^{-1}$). Esto se debe a que la región del estado de transición es la zona de esta superficie más difícil de ajustar por la presencia de las intersecciones cónicas en las configuraciones colineales. Esto no ocurre en las otras dos superficies tripletes. Veamos la Fig. 4.13 donde se han representado los puntos *ab initio* MRCI de los caminos de energía para varias de las superficies tripletes. En rojo, verde y azul oscuro se representan los caminos de mínima energía colineales para los tres primeros estados de simetría ${}^3A''$, respectivamente.

Se ve que los estados, $1 {}^3A''$ (rojo) y $2 {}^3A''$ (verde), se cruzan dos veces en dicha configuración colineal a ambos lados del estado de transición. Los puntos de cruce se indican en el dibujo con flechas negras. En el dibujo los cruces se han deshecho pero pueden verse en la Fig. 4.4. Estos cruces son permitidos ya que los estados pertenecerían a simetrías diferentes, ${}^3\Pi$ y ${}^3\Sigma^-$. Sin embargo, si el sistema se pliega los dos estados A'' interactúan y los cruces se evitan. Por esa razón, también en la configuración colineal hay que deshacer los cruces para ajustar las superficies adiabáticas, es decir, hay que ajustar los puntos verdes por un lado y los rojos por otro. El MEP de la superficie excitada $2 {}^3A''$ es prácticamente colineal y, por tanto, el ajuste de los puntos del cruce es complicado y, por proximidad, crea dificultades en el ajuste y descripción de la zona del estado de transición. Este estado también se cruza con el tercer estado excitado ${}^3A''$ dibujado en azul en la figura. En este momento se están calculando más puntos *ab initio* en la región del estado de transición con el fin de mejorarla. Nos encontraríamos el mismo problema en el ajuste de la superficie fundamental $1 {}^3A''$ si su MEP fuese colineal, pero, como explicaremos más adelante, las interacciones vibrónicas con el estado excitado $2 {}^3A''$ y efectos del tipo Renner-Teller con el estado fundamental 1

Figura 4.11: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $2^3A''$ para tres ángulos. Panel superior: corte a $\theta = 110^\circ$; panel intermedio: corte a $\theta = 60^\circ$. panel inferior: estado de transición colineal ($\theta = 180^\circ$); Las curvas de nivel son $-1.5, -1.0, -0.6, -0.2, 0.0, 1.0, 2.0, 4.0$ eV, donde el cero de energía corresponde a la asíntota de reactivos $F + OH$.

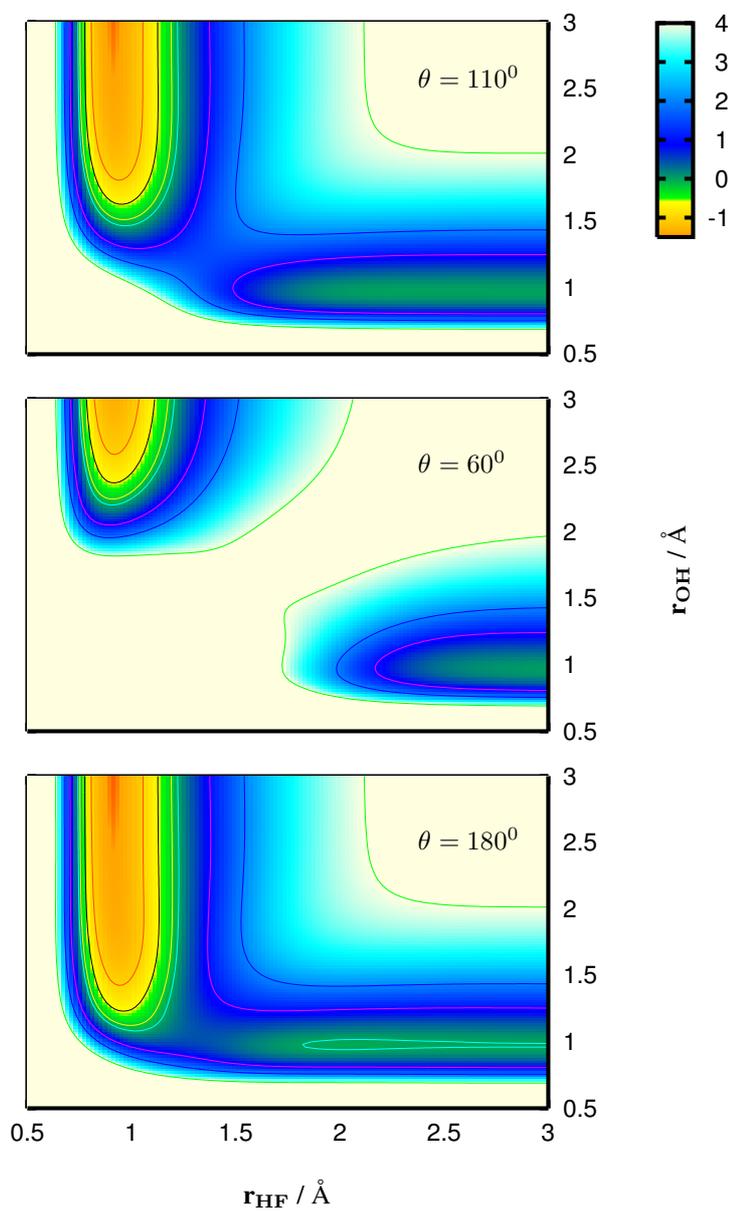
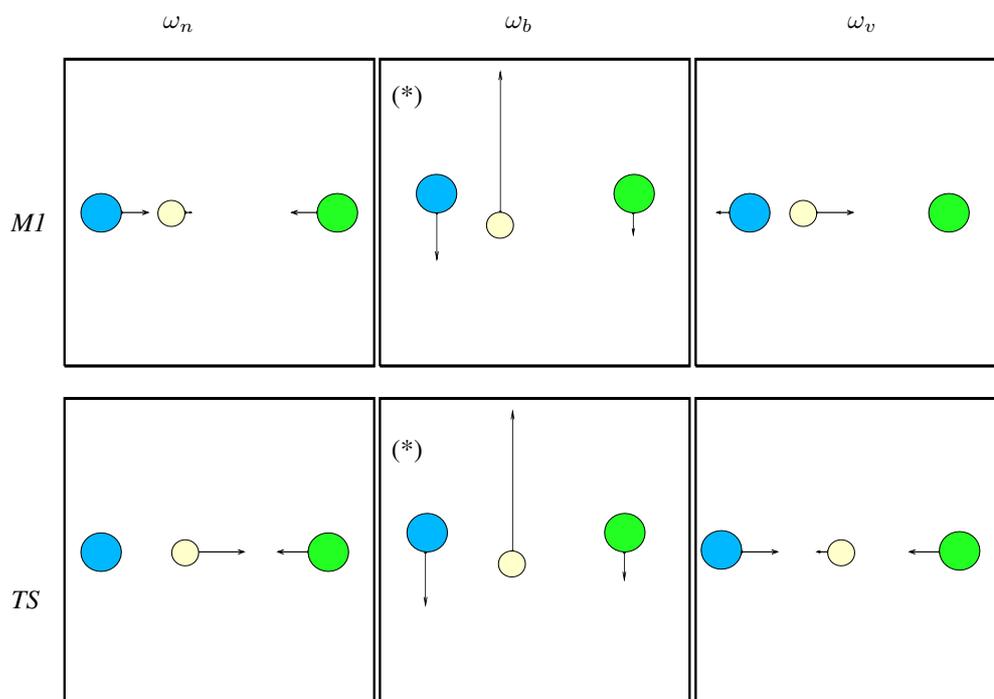


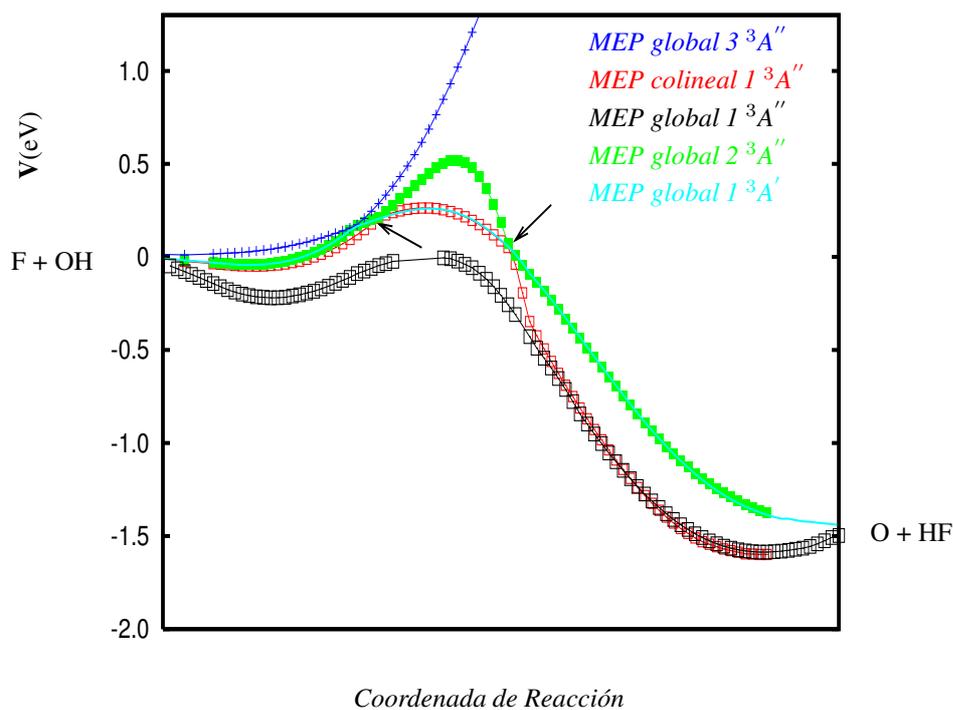
Figura 4.12: Modos normales para los puntos estacionarios MI y estado de transición de la superficie $2^3A''$



(*) Modo normal doblemente degenerado

\equiv oxígeno, \equiv flúor, \equiv hidrógeno

Figura 4.13: Caminos de mínima energía (MEP) MRCI para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$. En rojo, el MEP **colineal** del estado $1^3A''$. En negro, el MEP **global** para $1^3A''$. En verde, el MEP del estado $2^3A''$. En azul oscuro, el MEP del estado $3^3A''$. En celeste, el MEP para $1^3A'$. Las flechas negras indican los puntos de cruce entre $1^3A''$ y $2^3A''$ en colineal.



$3A'$ son responsables de que su camino de mínima energía global no sea colineal y presente un estado de transición plegado. El MEP global para esta superficie se ha dibujado en color negro en la Fig. 4.13. Presenta un MEP mucho más suave, que origina menos problemas en el ajuste y, por tanto, en el acuerdo entre las frecuencias ajustadas y calculadas. Por otro lado, el estado $1^3A'$ se ha dibujado en rosa. Su MEP global es también prácticamente colineal, sin embargo, no interactúa con ninguno de los otros estados y correlaciona con el estado 3Π en la configuración colineal, es decir, correlaciona en algunas zonas con el estado $1^3A''$ dibujado en rojo y en otras con el estado $2^3A''$ dibujado en verde. Esto hace que no presente zonas discontinuas en el camino y su ajuste sea menos complicado. La frecuencia designada

como $\omega_v \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la tensión O–HF, es decir, a la tensión del grupo HF respecto del átomo de O. Es ligeramente más pequeña que la correspondiente al FO libre. Finalmente, la frecuencia ω_b corresponde a la flexión del ángulo \widehat{OHF} .

Tabla 4.9: Energías y geometrías icMRCI+Q de los puntos estacionarios de la superficie $2^3A''$ primera excitada para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9731	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9179	—	–1.466
<i>Mínimo M1</i>	0.9730	2.2839	180.0	–0.047
<i>Estado de transición</i>	1.0429	1.2657	180.0	0.512
<i>AVQZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9700	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9145	—	–1.459
<i>Mínimo M1</i>	0.9703	2.2859	180.0	–0.042
<i>Estado de transición</i>	1.0431	1.2576	180.0	0.533
<i>AV5Z</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9700	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9140	—	–1.451
<i>Mínimo M1</i>	0.9700	2.3093	180.0	–0.037
<i>Estado de transición</i>	1.0438	1.2586	180.0	0.550
<i>CBS</i>				
<i>Reactivos</i>	—	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	—	—	–1.446
<i>Mínimo M1</i>	—	—	—	–0.034
<i>Estado de transición</i>	—	—	—	0.560

Como prueba adicional de la calidad del ajuste y de la base elegida, en la Tabla 4.8 (y en la Tabla 4.9 para varias bases) puede verse de nuevo que estos resultados están en buen acuerdo con los resultados *ab initio* siendo las diferencias energéticas aproximadamente de 0.01 eV y de 0.01 Å en el caso de las distancias.

4.2.3. Superficie $^3A'$ fundamental

A continuación, presentamos la tercera superficie de energía potencial triplete que conecta con los canales de productos $\text{HF}(^1\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$ y $\text{FO}(^2\Pi) + \text{H}$.

Tabla 4.10: *Desviación cuadrática media (rms) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $1\ ^3A'$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. N es el número de puntos *ab initio* en cada intervalo.*

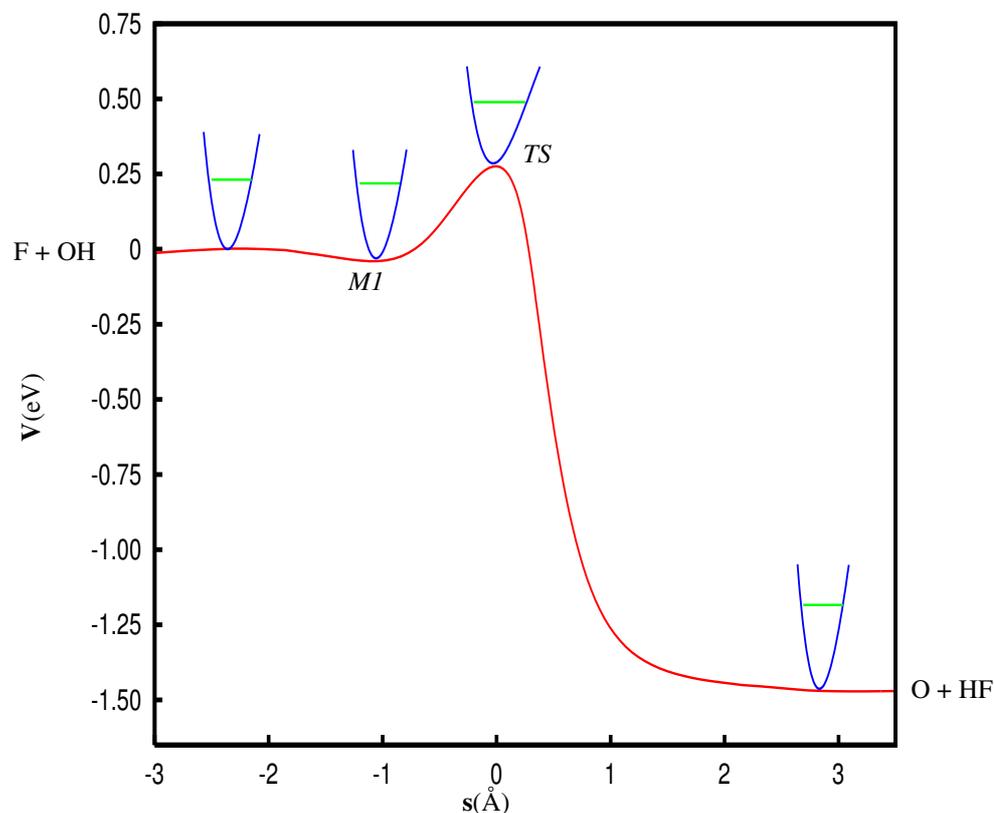
<i>Región Energética</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
$E > 0.48$	4645	0.044	0.26
$-0.30 < E < 0.48$	1708	0.020	0.18
$-1.14 < E < -0.30$	482	0.017	0.06
$E < -1.14$	537	0.012	0.06
Todos los puntos	7372	0.037	0.26

<i>Región Geométrica</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
Distancias largas	498	0.015	0.13
Distancias intermedias	2537	0.039	0.22
Distancias cortas	1449	0.055	0.26
Canal OH	1340	0.020	0.18
Canal HF	1257	0.016	0.06
Canal FO	291	0.039	0.13

7372 puntos *ab initio* han sido ajustados finalmente a una función analítica para obtener la superficie $^3A'$ fundamental. Uno de los requisitos mantenido en todos los ajustes presentados en este trabajo es el de que el *rms* de dichos ajustes sea siempre inferior a la precisión química, es decir, a ≈ 0.044 eV. La desviación cuadrática media (*rms*) total (0.037 eV) de este nuevo ajuste al igual que el análisis por regiones energéticas y geométricas se muestra en la Tabla 4.10. Las mayores desviaciones están localizadas en regiones energéticas altas y/o en distancias cortas.

El camino de mínima energía global de esta superficie se muestra en la Fig. 4.14. En él

Figura 4.14: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional fundamental $1^3A'$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local de punto cero (ZPE) en los puntos estacionarios.



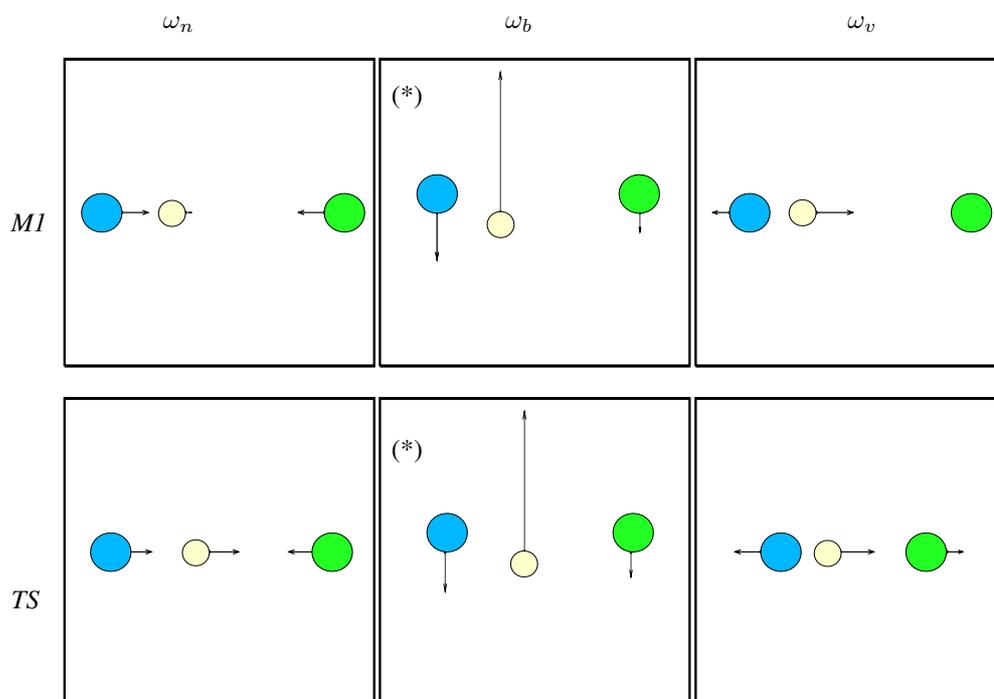
puede observarse que esta nueva superficie presenta un perfil parecido al de la superficie $2^3A''$, es decir, presenta un mínimo poco profundo en el canal de reactivos (MI) y una barrera energética (TS) intermedia entre las energías de los estados de transición de las superficies $1^3A''$ fundamental y $2^3A''$. Tampoco presenta ninguna estructura en el canal de productos. De nuevo, el camino de menor energía es colineal como también encontrábamos en la superficie $2^3A''$.

El estudio de las geometrías, energías y frecuencias vibracionales ajustadas de los reactivos, productos, mínimo MI y estado de transición que comentaremos a continuación se

Tabla 4.11: Geometrías y energías de los puntos estacionarios adiabáticos calculados (*icMRCI+Q*) y ajustados para el estado fundamental $1^3A'$ del OHF. La notación (v, n, b) corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y para el movimiento angular O–H–F, respectivamente. Las distancias de enlace se dan en Å, los ángulos $\theta(O-H-F)$ en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías (V) en eV.

	<i>icMRCI+Q</i>	Ajuste
<i>Reactivos</i>		
r_{OH}	0.9731	0.9735
r_{HF}	—	—
θ	—	—
ω	3718	3723
V	0.000	0.000
$V + \text{ZPE}$	0.230	0.231
<i>Productos</i>		
r_{OH}	—	—
r_{HF}	0.9181	0.9166
θ	—	—
ω	4158	4170
V	-1.452	-1.443
$V + \text{ZPE}$	-1.194	-1.185
<i>Mínimo MI</i>		
r_{OH}	0.9730	0.9750
r_{HF}	2.2983	2.1461
θ	180.0	180.0
ω_v	3729	3801
ω_n	90	143
ω_b	154	166
V	-0.043	-0.046
$V + \text{ZPE}$	0.213	0.219
<i>Estado de transición</i>		
r_{OH}	1.0275	1.0161
r_{HF}	1.3441	1.3651
θ	180.0	180.0
ω_v	1381	1464
ω_n	958 <i>i</i>	964 <i>i</i>
ω_b	434	505
V	0.258	0.276
$V + \text{ZPE}$	0.457	0.489

Figura 4.15: Modos normales para los puntos estacionarios $M1$ y estado de transición de la superficie $1^3A'$



(*) Modo normal doblemente degenerado

\equiv oxígeno, \equiv flúor, \equiv hidrógeno

presenta en la Tabla 4.11. Estos valores ajustados se comparan también con los valores obtenidos *ab initio*.

La geometría de los reactivos y de los productos al igual que las frecuencias de vibración están bien descritas. El acuerdo entre los resultados del ajuste y los calculados es muy bueno al igual que con los valores experimentales de las diatómicas.

El mínimo del canal de reactivos, $M1$, es colineal. Vamos a fijarnos una vez más en la Fig. 4.4 donde representamos los caminos de mínima energía colineales de todos los estados que conectan con la asíntota $F + OH$. Si nos centramos en las superficies ${}^3\Pi$ y ${}^3\Sigma^-$ que conectan con el canal $O({}^3P) + HF({}^1\Sigma^+)$ podemos observar de nuevo que se cruzan dos veces a ambos lados del estado de transición. Ahora bien, antes del primer cruce la superficie ${}^3\Pi$ se encuentra por encima de la superficie ${}^3\Sigma^-$. Por tanto, las superficies adiabáticas calculadas $2\ {}^3A''$ y $1\ {}^3A'$ están degeneradas en esa zona en la configuración colineal y correlacionan con el estado ${}^3\Pi$ en simetría $C_{\infty v}$. Por tanto, los mínimos $M1$ colineales que presentan las dos superficies en canal $F + OH$ deben ser degenerados.

En las Tablas 4.8 y 4.11 podemos ver la energía y la geometría ajustada y calculada de los dos mínimos $M1$ en las superficies $2\ {}^3A''$ y $1\ {}^3A'$, respectivamente. En la superficie $1\ {}^3A'$, la diferencia en la profundidad del mínimo $M1$ relativa al canal de reactivos entre el valor calculado y el ajustado es aproximadamente de $\approx 0.003\text{ eV}$ ($\approx 25\text{ cm}^{-1}$), sin tener en cuenta la ZPE. Teniendo en cuenta la ZPE, la diferencia resulta ser de $\approx 50\text{ cm}^{-1}$. En la superficie $2\ {}^3A''$, esta diferencia es de $\approx 80\text{ cm}^{-1}$, algo mayor pero por debajo del error del cálculo que es del orden de $\approx 0.016\text{ eV} \approx 150\text{ cm}^{-1}$. Ahora bien, el error entre los dos valores calculados y ajustados en cada una de las superficies es de ≈ 0.004 ($\approx 30\text{ cm}^{-1}$) y $\approx 0.009\text{ eV}$ ($\approx 70\text{ cm}^{-1}$), respectivamente. Estos errores son bastante pequeños teniendo en cuenta el error que ya se comete en el propio cálculo *ab initio* y, por otro lado, el hecho de que las superficies se ajustan de forma independiente unas de otras.

En cuanto a la geometría del mínimo $M1$, vamos a seguir el mismo orden de discusión anterior, es decir, en primer lugar analizaremos el acuerdo entre los valores ajustados y calculados en cada una de las superficies y, finalmente, compararemos los resultados ajustados y calculados entre las dos superficies. En la superficie $1\ {}^3A'$, la distancia r_{OH} es muy pró-

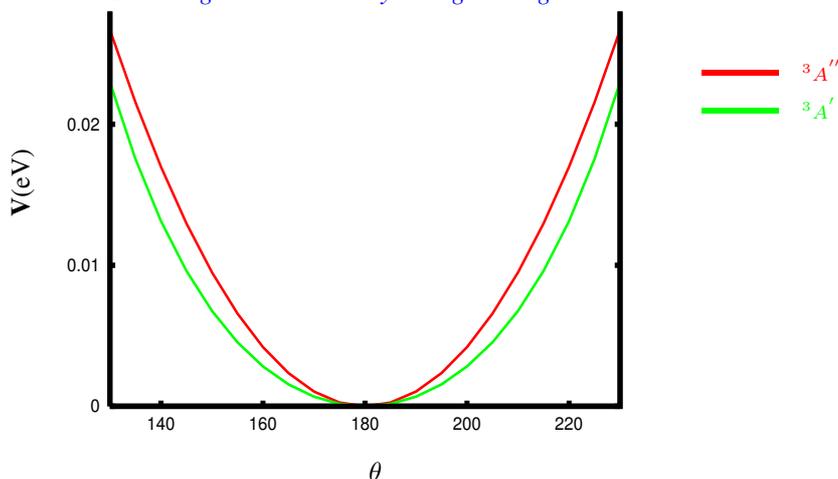
xima al valor experimental en la molécula OH libre. Además, el acuerdo en el valor de la distancia r_{OH} entre el ajuste y el cálculo es muy bueno. No ocurre lo mismo con la distancia r_{HF} donde la diferencia entre el valor calculado y el ajustado es mayor. El ángulo \widehat{OHF} tanto ajustado como calculado conduce a una estructura lineal. Por otro lado ya vimos que en la superficie $2^3A''$ la diferencia entre el valor calculado y ajustado en la distancia r_{OH} es muy pequeña ($\approx 0.005 \text{ \AA}$) mientras que esta diferencia en la distancia r_{HF} es mayor. El ángulo ajustado y calculado \widehat{OHF} es 180° . Si comparamos ahora los resultados entre las dos superficies encontramos lo siguiente: la distancia r_{OH} tanto ajustada como calculada en las dos superficies es prácticamente la misma; la diferencia entre los dos ajustes en la distancia r_{HF} es de aproximadamente 0.1 \AA . Sin embargo, los dos resultados *ab initio* difieren tan sólo en $\approx 0.014 \text{ \AA}$ y ambos son mayores que los valores ajustados, luego habría que revisar el ajuste en esta zona.

Vamos a pasar ahora a analizar el estado de transición de la superficie $1^3A'$. Presenta una estructura colineal y se encuentra a una energía de 0.276 eV (sin ZPE) por encima del canal de reactivos $F + OH$, inferior a la encontrada en la superficie $2^3A''$. Volviendo de nuevo a la Fig. 4.4, ahora, en la región del estado de transición, esta superficie estará degenerada con la superficie fundamental $1^3A''$ en la configuración colineal. La inclusión de la energía vibracional de punto cero en los puntos estacionarios conduce a una barrera energética de 0.258 eV inferior a la de la superficie $2^3A''$. El acuerdo en las distancias r_{OH} , r_{HF} y el ángulo θ entre los resultados *ab initio* y ajustados es muy bueno.

A continuación, se comenta el resultado del análisis de modos normales en el mínimo $M1$ y en el estado de transición. Las frecuencias de vibración se muestran en la Tabla 4.11 y los modos normales están dibujados en la Fig. 4.15. La frecuencia ajustada mayor en el mínimo $M1$ es $\omega_v \approx 3800 \text{ cm}^{-1}$ y corresponde prácticamente a la tensión OH como puede verse en la Fig. 4.15. Su valor es cercano al de la diatómica OH libre. La frecuencia ajustada $\omega_n \approx 140 \text{ cm}^{-1}$ corresponde aproximadamente a la vibración OH-F y la frecuencia es inferior a la del FO libre. Finalmente, la frecuencia ω_b corresponde a la vibración del ángulo \widehat{OHF} en la que el H es el que tiene una mayor amplitud de desplazamiento. El acuerdo entre los valores ajustados y calculados es muy bueno.

Por otro lado, los resultados *ab initio* de las frecuencias en las superficies $1^3A'$ y 2

Figura 4.16: Variación de la energía en función del ángulo θ en los mínimos $M1$ de los estados $1^3A'$ y $2^3A''$. Las distancias r_{OH} y r_{HF} están fijas en sus correspondientes valores en dichos mínimos. Las energías están en eV y el ángulo en grados.

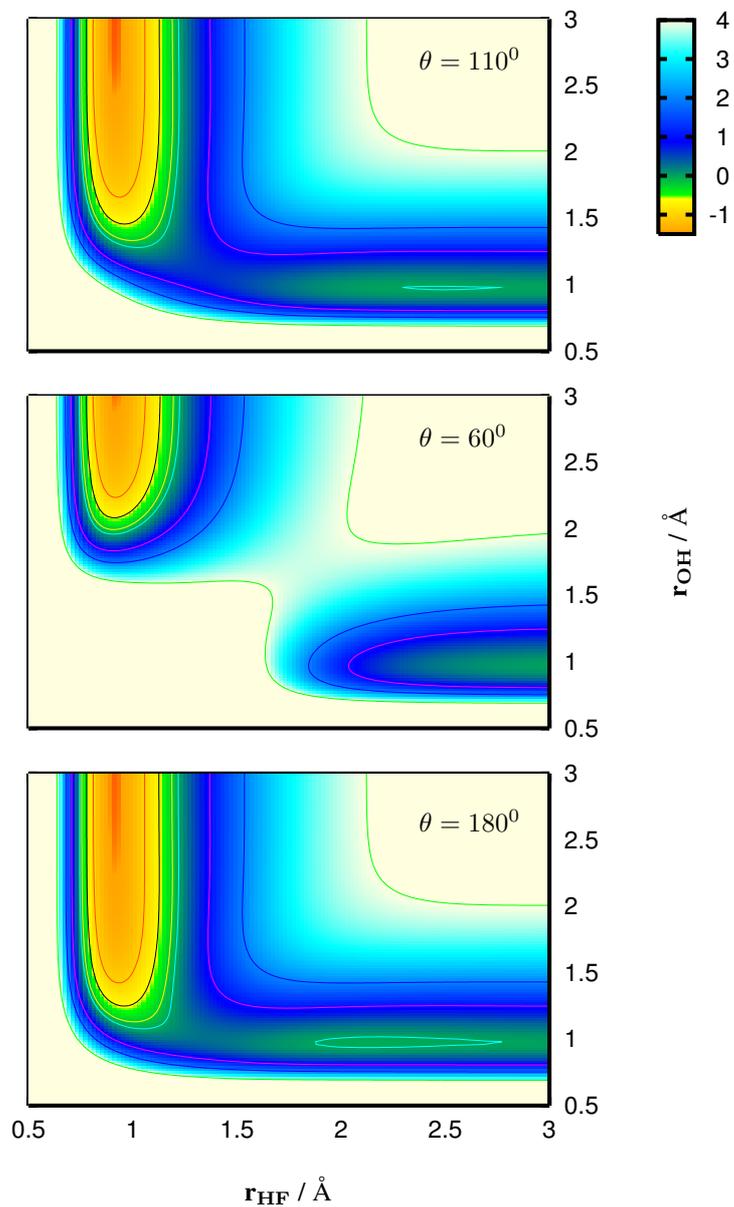


$3A''$ son idénticos para las tensiones ω_v y ω_n y, obviamente, difieren en el modo normal que corresponde al movimiento de flexión, ω_b , ya que en dicho movimiento se pierde la colinealidad lo que hace que estas dos superficies dejen de estar degeneradas como puede verse en la Fig. 4.16 que representa la variación del potencial en función del ángulo \widehat{OHF} con las distancias r_{OH} y r_{HF} fijas en su valor correspondiente en el $M1$. En esta figura también se puede comprobar, a partir de las curvaturas, el hecho de que la frecuencia ω_b del mínimo $M1$ en el estado $1^3A'$ sea inferior a la del estado $3A''$. Además, el acuerdo entre las frecuencias calculadas y ajustadas es bastante bueno siendo la mayor diferencia de $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$ para la $1^3A'$ y $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$ para la $2^3A''$. También la mayor diferencia en las frecuencias de vibración entre los dos ajustes es de $\approx 80 \text{ cm}^{-1}$.

En el estado de transición encontramos que la frecuencia $\omega_v \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ está asociada a la vibración OH, sin embargo su valor es mucho más pequeño que el del OH libre. La frecuencia imaginaria está asociada a la vibración OH-F como puede verse en el panel correspondiente de la Fig. 4.15. La frecuencia ω_b corresponde a la vibración del ángulo \widehat{OHF} . El acuerdo entre los valores ajustados y calculados también es muy bueno.

En la Fig. 4.17 presentamos tres mapas de contorno para tres ángulos θ fijos. Los paneles superior y medio son cortes a la superficie para $\theta = 110^\circ$ y 60° , respectivamente. El panel

Figura 4.17: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $1^3A'$ para tres ángulos. Panel superior: corte a $\theta = 110^\circ$; panel intermedio: corte a $\theta = 60^\circ$; panel inferior: estado de transición colineal ($\theta = 180^\circ$); Las curvas de nivel son $-1.5, -1.0, -0.6, -0.2, 0.0, 1.0, 2.0, 4.0$ eV, donde el cero de energía corresponde a la asíntota de reactivos $F + OH$.



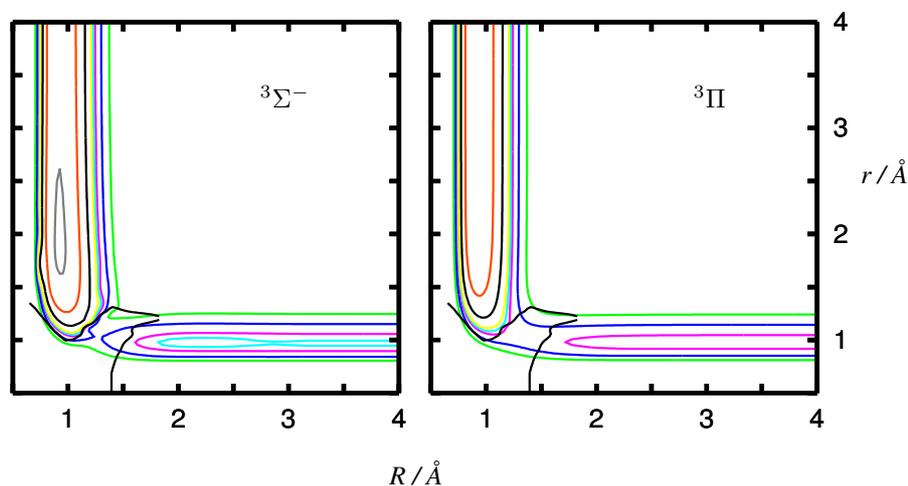
inferior es un corte en la configuración colineal en el que puede observarse la presencia del mínimo *M1* y la región del estado de transición de la reacción.

Tabla 4.12: Energías y geometrías *icMRCI+Q* de los puntos estacionarios de la superficie $^3A'$ fundamental para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9731	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9181	—	-1.452
<i>Mínimo M1</i>	0.9730	2.2983	180.0	-0.043
<i>Estado de transición</i>	1.0275	1.3441	180.0	0.258
<i>AVQZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9700	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9147	—	-1.445
<i>Mínimo M1</i>	0.9704	2.3038	180.0	-0.039
<i>Estado de transición</i>	1.0271	1.3356	180.0	0.269
<i>AV5Z</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9695	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9140	—	-1.451
<i>Mínimo M1</i>	0.9700	2.3178	180.0	-0.035
<i>Estado de transición</i>	1.0279	1.3318	180.0	0.281
<i>CBS</i>				
<i>Reactivos</i>	—	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	—	—	-1.454
<i>Mínimo M1</i>	—	—	—	-0.033
<i>Estados de transición</i>	—	—	—	0.288

Finalmente, para terminar con la descripción de las tres superficies tripletes que conectan con el canal $HF + O(^3P)$ en la Tabla 4.12 presentamos las geometrías y energías de los puntos estacionarios de esta superficie calculados con diferentes bases $AVnZ$ con $n = T, Q$ y 5 y la extrapolación a base completa con el fin de comprobar una vez más la calidad de la base elegida en los cálculos de estructura electrónica. En general, vemos de nuevo que el aumento progresivo de la base provoca una ligera mejora en la descripción de los reactivos y

Figura 4.18: Cortes bidimensionales para un ángulo $\theta = 180^\circ$ de los estados electrónicos $^3\Sigma^-$ y $^3\Pi$. La línea negra muestra el filo (seam) de corte entre las dos superficies. R y r son las distancias correspondientes en Jacobi de reactivos (ver Fig. 3.6) y están dadas en \AA . Las cotas de energías son $-1.5, -1.0, -0.5, -0.1, 0, 0.1, 0.5, 1.0$ y 1.5 en eV.



productos con respecto a los valores experimentales pero dicha variación no compensa, entre otras cosas, el aumento del coste computacional que supone la ampliación de la base.

Antes de pasar a la descripción de las superficies singletes, conviene hacer notar el hecho de que el estado de transición de menor energía para el estado electrónico fundamental $1\ ^3A''$ es plegado ($\theta = 109^\circ$) mientras que los estados de transición tanto de la superficie $2\ ^3A''$ como $1\ ^3A'$ son colineales. Este fenómeno puede ser resultado de dos efectos combinados: en primer lugar, hay que tener en cuenta el efecto de las intersecciones cónicas de naturaleza Σ/Π que existen en la configuración colineal (ver Fig. 4.4) en las proximidades del estado de transición. En la Fig. 4.18 se muestran dos cortes bidimensionales ($\theta = 180^\circ$) a las superficies $^3\Sigma^-$ y $^3\Pi$ donde la zona geométrica de intersección entre las dos superficies se indica con una línea negra. Se puede observar (ver también Fig. 4.4) que las regiones de cruce entre las dos superficies están próximas a la zona del estado de transición. El estado de transición del estado $^3\Pi$ es energéticamente más bajo que el de la superficie $^3\Sigma^-$. También se ve que el pozo colineal que la superficie adiabática fundamental $1\ ^3A''$ presenta en el canal de salida pertenece al estado $^3\Sigma^-$ en la configuración colineal.

Para una molécula triatómica lineal en un estado electrónico degenerado, al cambiar la energía potencial en función de las coordenadas de tensión se mantiene la degeneración del estado electrónico, ya que la variación de estas coordenadas vibracionales no modifica la simetría cilíndrica de la molécula. Sin embargo, si los núcleos se desplazan de la configuración colineal por un movimiento de flexión, la degeneración desaparece. La desviación de la colinealidad en la región del cruce Σ/Π , al modificar la coordenada de flexión θ , provoca la pérdida de degeneración y da lugar a dos estados ${}^3A''$ y un estado ${}^3A'$ en el grupo puntual de simetría C_s . En esta nueva situación aparecen importantes efectos vibrónicos entre los dos estados de simetría ${}^3A''$.

Los estados electrónicos acoplados se pueden describir en dos representaciones diferentes: la representación adiabática y la diabática. En la base adiabática los estados electrónicos son vectores propios, Ψ_1^a y Ψ_2^a , del Hamiltoniano electrónico, que es diagonal, y las energías de los estados, E_1 y E_2 , son los correspondientes valores propios. Los estados están acoplados por los elementos de las matrices de acoplamiento no adiabático $\langle \Psi_1^a | \frac{\partial}{\partial Q} | \Psi_2^a \rangle$, en cada coordenada interna, Q , de la molécula. También existen términos de derivada segunda pero se suelen despreciar.

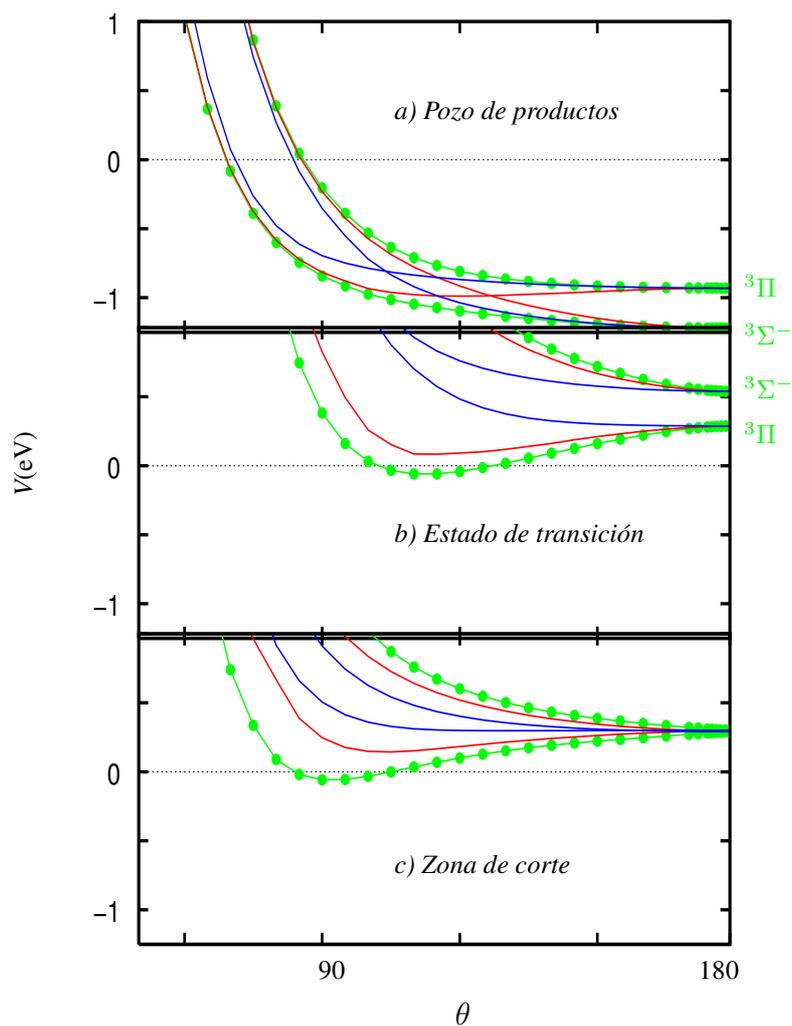
Los estados electrónicos en la base diabática, χ_A^d y χ_B^d , se obtienen por una transformación unitaria a partir de la base adiabática:

$$\begin{pmatrix} \chi_A^d \\ \chi_B^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1^a \\ \Psi_2^a \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

donde α es el *ángulo de mezcla*, que es función de las coordenadas internas. Los estados resultantes no son estados propios del Hamiltoniano que, por tanto, no es diagonal. Así, la transformación a la base diabática y, por tanto, la obtención del ángulo de mezcla en función de las coordenadas internas, se define tal que los acoplamientos en la base diabática sean prácticamente nulos, es decir, $\langle \chi_A^d | \frac{\partial}{\partial Q} | \chi_B^d \rangle \approx 0$. La obtención del ángulo de mezcla sólo tiene solución exacta para diatómicas [251, 252]. Sin embargo, se obtiene de forma aproximada [253] para sistemas con más de una coordenada interna, lo que introduce alguna arbitrariedad en la construcción de los estados diabáticos.

La *Fig. 4.19* muestra la energía electrónica MRCI de los dos estados adiabáticos ${}^3A''$ (en verde) en función del ángulo θ y los correspondientes estados diabáticos obtenidos por

Figura 4.19: Variación de la energía electrónica en función del ángulo de flexión \widehat{OHF} para las curvas adiabáticas fundamental y primera excitada $^3A''$ ab initio (puntos en verde) y para las correspondientes diabáticas obtenidas por dos procedimientos diferentes: método del solapamiento de los vectores CI [249] (en rojo) y [250] (en azul), para tres regiones geométricas: panel a): Pozo de productos, panel b): zona del estado de transición, panel c): zona de corte entre las superficies o filo de intersección. El cero de energía corresponde al canal $F+OH$.



dos procedimientos diferentes [249, 250], para tres regiones de las superficies.

El primer método [249], representado en rojo en la figura, obtiene el ángulo de mezcla α utilizando los coeficientes de las configuraciones electrónicas de cada estado. En configuración colineal, los estados electrónicos Σ y Π están desacoplados y, por tanto, las configuraciones electrónicas de dichos estados tendrán simetría σ o π , respectivamente, pero no estarán mezcladas. Sin embargo, cuando se pierde la linealidad, los dos estados ${}^3A''$ que aparecen se mezclan. La idea de este método consiste en conseguir identificar la simetría σ o π de las configuraciones, lo que únicamente es posible si los orbitales no cambian significativamente al separarse progresivamente de la colinealidad. Así que, partiendo de la configuración colineal en la que los orbitales se consideran "diabáticos puros", los estados diabáticos en configuraciones plegadas se obtienen de forma que el solapamiento con los orbitales diabáticos colineales sea máximo. Finalmente, el ángulo de mezcla se obtiene a partir de los coeficientes de las configuraciones en geometrías no lineales.

Sin embargo, debido a la dificultad de ajustar en tres dimensiones, desde reactivos a productos, unos puntos con mayor inestabilidad que las tradicionales energías adiabáticas (téngase en cuenta que se trata de estados excitados que presentan varios cruces y, además, elementos de matriz no diagonales cuya sensibilidad a la "calidad" de las autofunciones es grande), en el marco de la tesis de González-Sánchez [254, 250] se ha desarrollado otro modelo sencillo de diabatización. Este segundo método [250], dibujado en azul en la Fig. 4.19, se basa en la idea de que la reacción que nos ocupa, $\text{OH}({}^2\Pi)+\text{F}({}^2\text{P})\rightarrow\text{HF}({}^1\Sigma^+)+\text{O}({}^3\text{P})$, se puede visualizar como el intercambio de un protón y un electrón entre los dos fragmentos diatómicos más pesados, es decir, $\text{O}^{-}({}^2\text{P})\text{H}^{+}+\text{F}({}^2\text{P})\rightarrow\text{H}^{+}\text{F}^{-}({}^1\text{S})+\text{O}({}^3\text{P})$, donde se ha tenido en cuenta el carácter iónico de los fragmentos diatómicos H^{+}F^{-} y O^{-}H^{+} . Así, el eje OF resulta ser un buen eje de cuantización, y el protón y los dos huecos electrónicos se moverían alrededor de él. En este modelo, la base de funciones orbitales para el hueco electrónico en el caso de los tripletes se clasifica por la proyección del momento angular orbital sobre el eje OF, Λ , que puede ser 0, 1 y -1 . Si el Hamiltoniano electrónico total, H_e , se desarrolla según $H_e = H_e^0 + V_e$, donde H_e^0 es el Hamiltoniano del fragmento FO^{-} como un sistema con dos huecos electrónicos y V_e incluye los términos de interacción del protón con el resto de las partículas del sistema OHF, se puede construir una representación diabática a partir de las funciones propias de H_e^0 , que tienen una proyección definida Λ . Los detalles del procedimiento se

pueden consultar en las Ref. [254, 250].

En el panel *a*) de la *Fig.* 4.19, que corresponde al pozo de productos, vemos que los estados diabáticos se cruzan al abandonar la configuración colineal. En esta configuración, el estado ${}^3\Pi$ se encuentra energéticamente por encima del estado ${}^3\Sigma^-$, mientras que en la región del estado de transición representado en el panel *b*) de la figura vemos que el ${}^3\Pi$ es el de menor energía. El estado de transición de menor energía para la superficie fundamental ${}^3A''$ (${}^3\Pi$ en configuración colineal) es plegado mientras que el estado de transición de la superficie ${}^3A''$ excitada es lineal. Como es de esperar, en la zona correspondiente al *filo* de intersección (ó *seam*), ambos estados están degenerados (panel *c*)).

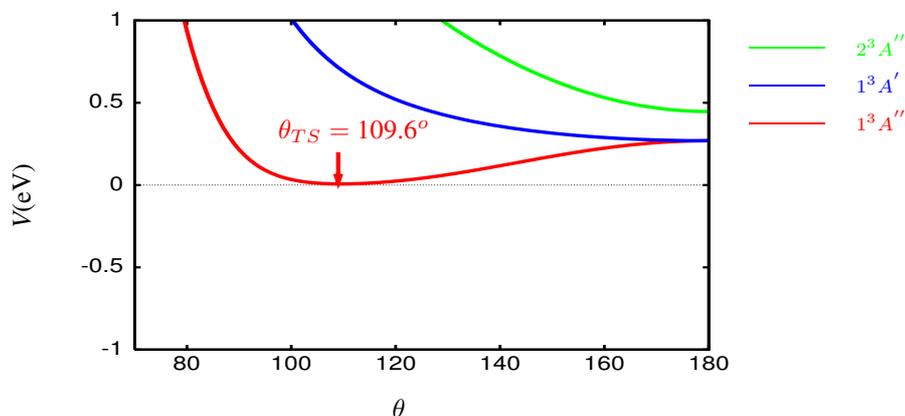
Como puede verse en la *Fig.* 4.19, los estados diabáticos procedentes de los dos métodos de diabatización comentados no son coincidentes, y los estados diabáticos obtenidos por el método del solapamiento de los vectores CI son los que más se acercan a los estados adiabáticos iniciales.

Hasta el momento, las superficies adiabáticas correspondientes a los estados diabáticos obtenidos por el segundo método son ligeramente diferentes de las superficies adiabáticas originales. Esto introduce cambios significativos en la dinámica adiabática. Para más detalles ver Ref. [254, 250].

En la *Fig.* 4.20 se muestra la variación de la energía electrónica en función del ángulo θ en las superficies ajustadas, es decir el ajuste reproduce adecuadamente dicho comportamiento. El estado de transición de menor energía en la superficie fundamental $1\ {}^3A''$ es angular mientras que el de las superficies $2\ {}^3A''$ y $1\ {}^3A'$ es lineal.

Otro efecto que habría que tenerse en cuenta para explicar el estado de transición angular de la superficie fundamental ${}^3A''$ es el hecho de que en la simetría $C_{\infty v}$, los estados $1\ {}^3A''$ y $1\ {}^3A'$ están degenerados en la región del estado de transición y correlacionan con el estado ${}^3\Pi$ pero, fuera de la colinealidad, el estado ${}^3\Pi$ se desdobra en los dos estados $1\ {}^3A''$ y $1\ {}^3A'$, antisimétrico y simétrico respecto de las reflexiones en el plano de los núcleos, respectivamente. Este efecto es conocido como efecto Renner-Teller (RT) [255, 256] y puede contribuir a la aparición de un mínimo, como ocurre por ejemplo en el radical NH_2 [257] que muestra

Figura 4.20: Variación de la energía electrónica en función del ángulo θ en la región del estado de transición de cada una de las tres superficies adiabáticas ajustadas. El cero de energías corresponde al canal $F+OH$.



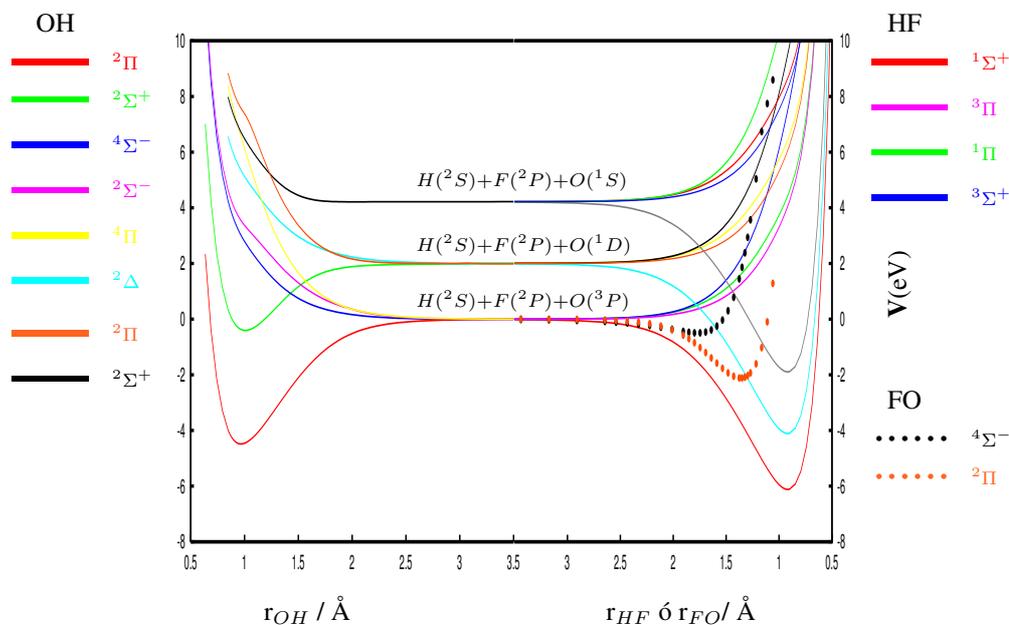
un efecto RT muy grande. De todas formas, el efecto RT suele ser de menor magnitud que el efecto de la intersección cónica.

4.3. Superficies singletes

A continuación, vamos a comenzar la descripción de varias superficies singletes. Dada la quintuple degeneración del $O(^1D)$ son cinco los estados que conectan con el canal $O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$ que en simetría $C_{\infty v}$ son $^1\Pi$, $^1\Delta$ y $^1\Sigma^+$ (ver Fig. 4.4) y que, por tanto, en C_s correlacionan con tres estados $^1A'$ y dos estados $^1A''$. Al igual que ocurría con las superficies tripletes, también las superficies singletes se cruzan varias veces a lo largo del camino de mínima energía colineal de la Fig. 4.4. Estas intersecciones cónicas dificultan el procedimiento de ajuste de los datos *ab initio* de las superficies adiabáticas calculadas.

Las superficies singletes calculadas correlacionan con el canal de reactivos $F(^2P) + OH(^2\Pi)$ y con el canal de productos $O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$. Sin embargo, el límite de disociación total de las superficies singletes es $O(^3P) + H(^2S) + F(^2P)$. Esto es así debido al cruce que tiene lugar en el canal asintótico $O + HF$ entre la curva de energía potencial $HF(^1\Sigma^+)$ con el

Figura 4.21: Curvas asintóticas de los reactivos $F+OH$ y de los productos $O+HF$ y $FO+H$: el panel de la derecha representa la energía del HF cuando el átomo de O, en sus estados 3P , 1D y 1S , está alejado; con puntos se representan los dos primeros estados del FO, $^2\Pi$ y $^4\Sigma^-$; el panel de la izquierda muestra la energía del producto OH, en diferentes estados. Las energías están en eV y las distancias en Å.



$O(^1D)$ alejado y la curva $HF(^3\Pi)$ con el $O(^3P)$ también alejado. Este cruce puede verse en la Fig. 4.21 donde se muestran diferentes estados electrónicos de los canales asintóticos $OH + F$, $HF + O$ y $FO + H$. En el canal $HF + O$ se presentan las curvas de potencial de la diatómica HF con el oxígeno en sus diferentes estados electrónicos 3P , 1D y 1S .

A diferencia de las superficies tripletes que se han presentado hasta el momento, en las que la reacción $F + OH(^2\Pi) \rightarrow HF(^1\Sigma^+) + O(^3P)$ era altamente exoérgica, en el caso de las superficies singletes la reacción $F + OH(^2\Pi) \rightarrow HF(^1\Sigma^+) + O(^1D)$ es endoérgica en aproximadamente 0.564 eV sin tener en cuenta la energía vibracional de punto cero (0.589 eV contando con la ZPE) con lo que la colisión a estudiar podría ser la inversa. Aun así, por uniformidad, seguiremos designando por *reactivos* al canal $F + OH$ y por *productos* al canal $HF + O$.

4.3.1. Superficie $1^1A'$ fundamental

La superficie fundamental $1^1A'$ correlaciona con el canal de productos $FO(^2\Pi) + H(^2S)$. Se han realizado cálculos *ab initio* en 27009 geometrías diferentes que se han ajustado a una función analítica.

Tabla 4.13: Desviación cuadrática media (*rms*) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $1^1A'$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. N es el número de puntos *ab initio* en cada intervalo.

<i>Región Energética</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
$E > 0.83$	6835	0.046	0.29
$-0.10 < E < 0.83$	6437	0.023	0.21
$-1.25 < E < -0.10$	8259	0.016	0.21
$E < -1.25$	5478	0.014	0.04
Todos los puntos	27009	0.028	0.29

<i>Región Geométrica</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
Distancias largas	361	0.012	0.05
Distancias intermedias	3476	0.037	0.23
Distancias cortas	5507	0.038	0.29
Pozo	13090	0.019	0.23
Canal OH	2424	0.014	0.14
Canal HF	1886	0.041	0.22
Canal FO	265	0.030	0.12

La característica mas interesante de esta superficie es la existencia de un pozo de gran profundidad ($\approx 17000 \text{ cm}^{-1}$ respecto del canal OH+F) que corresponde a la geometría más estable del sistema HOF y, del que existe información experimental disponible [39, 50, 51, 258, 259, 260]. Este pozo es una característica general de los sistemas HOX (X = halógeno). El camino de mínima energía para esta superficie se presenta en la Fig. 4.22 donde se puede observar la presencia de dicho pozo.

Figura 4.22: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional fundamental $1^1A'$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local de punto cero (ZPE) en los puntos estacionarios.

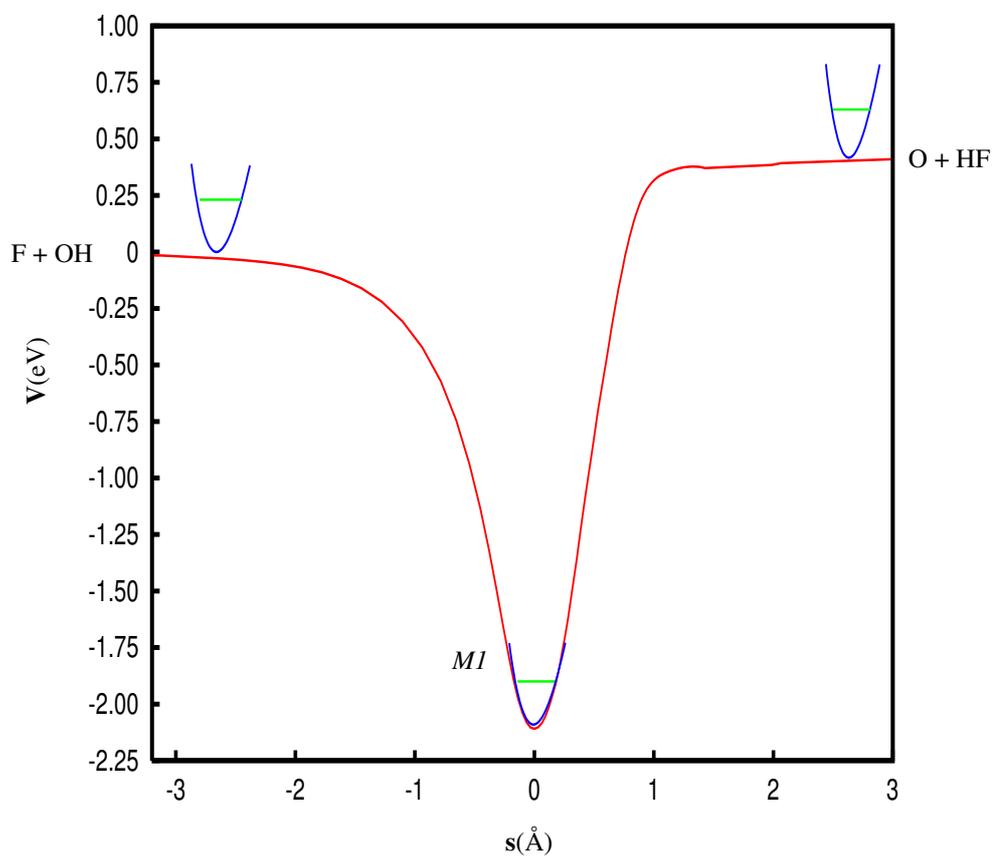
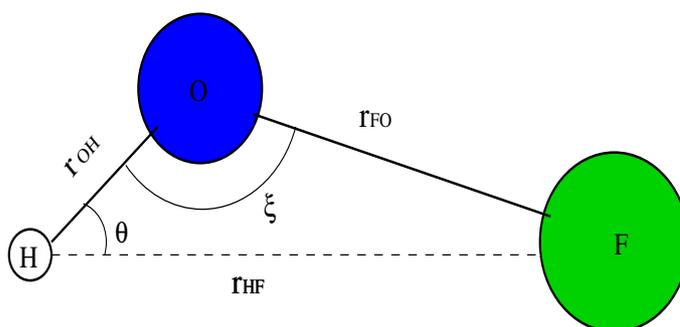


Figura 4.23: Geometría del pozo HOF.



En la Tabla 4.13 se presentan las desviaciones cuadráticas medias y los errores máximos en diferentes zonas energéticas y geométricas de la superficie. Los mayores errores se dan en zonas de altas energías y distancias cortas y los errores menores se dan en los canales y en la zona del pozo.

La geometría y energía de los canales OH + F, HF + O y del pozo *M1* se muestran en la Tabla 4.14. Puede observarse que tanto las geometrías como las frecuencias vibracionales de reactivos y productos están bien descritas y el acuerdo entre los resultados calculados, ajustados y experimentales, estos últimos mostrados en la Tabla 4.1, es muy bueno.

Por su parte, el pozo HOF presenta una geometría angular centrada en el oxígeno, \widehat{HOF} . Denotaremos por θ el ángulo centrado en el átomo de H, que es el utilizado en los cálculos *ab initio* y por ξ al ángulo centrado en el átomo de oxígeno, que es el que se suele manejar dada la geometría de la molécula, según se indica en la Fig. 4.23. El ajuste conduce a un ángulo θ de 50.3° , muy próximo al valor calculado de 50.9° y al experimental [39] de 51.4° . Por otro lado, la distancia r_{OH} tanto ajustada como calculada es prácticamente la distancia de la molécula OH libre (0.9697 \AA) mientras que la distancia r_{FO} está ligeramente alargada respecto del valor del FO libre (1.3541 \AA). El valor de la distancia r_{HF} es muy superior al de la molécula libre. El acuerdo con los valores experimentales es muy bueno como se puede ver en la Tabla 4.14 con diferencias del orden de 0.01 \AA .

En torno al mínimo se han calculado los modos normales de vibración y los resultados, tanto ajustados como calculados, se comparan en la Tabla 4.14. En la misma tabla se indican también los valores "experimentales" de las frecuencias armónicas del pozo HOF, que se dedujeron a partir de las frecuencias fundamentales experimentales, 3578 cm^{-1} [260], 1353 cm^{-1} [259] y 889 cm^{-1} [258], utilizando las constantes anarmónicas de Halonen y Ha [39]. Como puede verse en dicha tabla, las frecuencias armónicas experimentales presentan unas incertidumbres bastante grandes y están en muy buen acuerdo con los valores obtenidos en este estudio. Conviene indicar el buen acuerdo de las frecuencias armónicas de vibración calculadas en este trabajo con otros cálculos *ab initio*: recientemente, Ramachandran *et. al.* [229] obtuvieron los valores 3746 , 1390 y 915 cm^{-1} , en buen acuerdo con los presentados aquí. Estas frecuencias las obtuvieron utilizando también una base AVTZ, aunque el método de cálculo fue un CCSD(T) y únicamente calcularon en las proximidades del mínimo, a dife-

Tabla 4.14: Geometrías y energías de los puntos estacionarios adiabáticos calculados (icMRCI+Q) y ajustados para el estado fundamental $1^1A'$. La notación (v, n, b) corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y para el movimiento angular O–H–F en la mayoría de los casos (ver texto). Las distancias de enlace se dan en Å, los ángulos $\theta(O-H-F)$ en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías (V) en eV. Para el mínimo HOF se dan también los valores experimentales de la geometría y de las frecuencias armónicas vibracionales.

	icMRCI+Q	Ajuste	Expt.
<i>Reactivos</i>			
r_{OH}	0.9731	0.9735	
r_{HF}	—	—	
θ	—	—	
ω	3718	3722	
V	0.000	0.000	
V + ZPE	0.230	0.231	
<i>Productos</i>			
r_{OH}	—	—	
r_{HF}	0.9179	0.9220	
θ	—	—	
ω	4162	4123	
V	0.535	0.564	
V + ZPE	0.793	0.820	
<i>Mínimo M1</i>			
r_{OH}	0.9684	0.9675	0.9657
r_{HF}	1.8411	1.8495	1.8318
r_{FO}	1.4417	1.4390	1.4350
θ	50.9	50.3	51.4
ξ	97.7	98.5	97.5
ω_v	3773	3759	$3764 \pm 5^{a,b}$
ω_n	1395	1243	$1396 \pm 7^{a,c}$
ω_b	907	905	$917 \pm 19^{a,d}$
V	-2.119	-2.110	—
V + ZPE	-1.742	-1.744	—

^aRef. [39]

^bRef. [260]

^cRef. [259]

^dRef. [258]

rencia de este trabajo que reproduce la superficie global. Los desplazamientos de los átomos en los modos normales correspondientes al pozo se pueden observar en la *Fig. 4.25*. La mayor frecuencia ($\omega \approx 3750 \text{ cm}^{-1}$) corresponde prácticamente a la vibración del enlace OH y su valor, de hecho, está muy próxima a la frecuencia vibracional del OH libre. La frecuencia designada como $\omega_n \approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la oscilación del átomo ligero de H entre los dos átomos pesados como puede verse en el primer panel de la *Fig. 4.25*. Finalmente, el modo normal asociado a la frecuencia $\omega_b \approx 900 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a un movimiento de flexión del ángulo \widehat{OHF} en el que principalmente se desplazan los átomos pesados, O y F, como se puede ver en el panel correspondiente de la *Fig. 4.25*. El valor de esta frecuencia es ligeramente inferior a la frecuencia de vibración de la molécula FO libre.

En cuanto a la energética, el pozo HOF se encuentra a una energía ajustada de -2.110 eV (ver *Tabla 4.14*) respecto del canal $\text{F}(^2\text{P})+\text{OH}(^2\Pi)$, sin tener en cuenta las energías de punto cero (y -1.744 eV incluyendo las energías vibracionales de punto cero). Este resultado ajustado está también en muy buen acuerdo con el valor *ab initio* de -2.119 eV (y -1.742 eV incluyendo ZPE). El valor experimental [229, 231, 261] de la energía de disociación D_e para la reacción $\text{OHF} \rightarrow \text{F}(^2\text{P})+\text{OH}(^2\Pi)$ es de $2.208 \pm 0.011 \text{ eV}$, que se ha corregido eliminando los acoplamientos espín-órbita ya que los cálculos *ab initio* no los incluyen. Las correcciones utilizadas son: $\text{O}(^3\text{P})$: 0.009 eV [262], $\text{F}(^2\text{P})$: 0.017 eV [262], $\text{OH}(^2\Pi)$: 0.005 eV [231] y $\text{FO}(^2\Pi)$: 0.012 eV [232]. El valor calculado de 2.119 eV no es muy bueno comparado con el valor experimental, sin embargo, está en bastante buen acuerdo con el obtenido por Ramachandran *et. al.* [229] de 2.121 eV para un cálculo CCSD(T) con AVTZ, aproximadamente el mismo nivel de teoría. Nótese de nuevo que los cálculos de Ramachandran *et. al.* únicamente se centran en el pozo y sólo ajustan, por tanto, esa zona, mientras que en este trabajo se exploran configuraciones geométricas más allá del mínimo y se obtiene una superficie global. En la *Tabla 4.15* se presentan las geometrías y energías de los puntos estacionarios de esta superficie para diferentes bases y extrapolación a base infinita. Como se observa, al aumentar el tamaño de la base desde AVTZ hasta AV5Z y al extrapolar al límite CBS, el valor de D_e aumenta en la dirección correcta aproximándose al valor experimental.

Por otro lado, es interesante analizar diferentes energías de disociación. El valor calculado de la energía de disociación para la reacción $\text{HOF} \rightarrow \text{O}(^3\text{P})+\text{HF}$ con la base AVTZ es de 0.665 eV , con una diferencia respecto del valor experimental (0.711 eV) de $\approx 1 \text{ kcal/mol}$ que

Tabla 4.15: Energías y geometrías icMRCI+Q de los puntos estacionarios de la superficie $1^1A'$ fundamental para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9731	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9179	—	0.535
<i>Mínimo MI</i>	0.9684	1.8411	50.9	-2.119
<i>AVQZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9704	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9144	—	0.505
<i>Mínimo MI</i>	0.9657	1.8359	50.8	-2.134
<i>AV5Z</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9698	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9139	—	0.500
<i>Mínimo MI</i>	0.9652	1.8344	50.8	-2.148
<i>CBS</i>				
<i>Reactivos</i>	—	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	—	—	0.497
<i>Mínimo MI</i>	—	—	—	-2.156

generalmente se considera suficiente para tener "precisión química". El valor obtenido aquí es algo mejor que el obtenido por Ramachandran de 0.623 eV con la misma base y con un método CCSD(T). A partir de las Tablas 4.5, 4.9, 4.12 y 4.15 podemos estudiar la variación de esta energía de disociación al aumentar la base y al extrapolar a base completa (CBS): con la base *AVQZ* obtenemos una energía de 0.689 eV, con la base *AV5Z* la energía es de 0.706 eV y el CBS conduce a una energía de 0.715 eV. Por tanto, el aumento de base conduce a un resultado en excelente acuerdo con el valor experimental. El valor calculado para la reacción $\text{HOF} \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{HF}$ es de 2.654 eV mientras que el experimental es de 2.678 eV, es decir, la diferencia es de $\approx 190 \text{ cm}^{-1}$, del orden de 0.5 kcal/mol. A partir de estos resultados podemos ver la precisión del cálculo realizado para reproducir la diferencia energética $\text{O}(^3) \rightarrow \text{O}(^1\text{S})$. Estos cálculos conducen a un valor para esta diferencia energética para la base *AVTZ* de

1.989 eV, que está en muy buen acuerdo con el valor experimental de 1.966 eV, es decir, la diferencia es de $\approx 180 \text{ cm}^{-1}$.

En la *Fig. 4.24* se presentan tres cortes a la PES para tres ángulos fijos. En el panel intermedio puede observarse el pozo HOF. En esta representación se aprecia que dicho pozo se encuentra en el canal de entrada $F + OH$, de ahí que la distancia r_{OH} sea tan próxima al valor en la molécula OH libre como ya hemos comentado (ver Tabla 4.14).

La importancia del pozo HOF se debe, en primer lugar, a que es una molécula químicamente estable, por lo tanto es interesante desde el punto de vista experimental. Un estudio alternativo a las colisiones reactivas se puede realizar mediante procesos inducidos por la absorción de un fotón a partir de un precursor formado por los dos reactivos. Si la región excitada se encuentra próxima al estado de transición este tipo de estudios de *espectroscopía del estado de transición* proporcionan una información muy detallada y directa de esta zona del espacio de configuraciones que determina la mayor parte de las características del mecanismo de la reacción. A diferencia de los experimentos de colisiones, a partir de una excitación fotónica la energía está determinada con gran precisión. Además, el promedio rotacional es menor en un experimento espectroscópico y puede ser controlado variando las condiciones experimentales.

En el OHF, una forma de hacer estos estudios es a través de la fotoeliminación del anión OHF^- ($^2\Pi$) que ha sido estudiado experimentalmente por Neumark y colaboradores [36] y teóricamente por nosotros [247, 263, 254]. Como el estado del precursor OHF^- es un doblete cuando se arranca un electrón se puede acceder tanto a los estados tripletes como a los singletes. Dicho estudio proporciona una buena información de la posición de los distintos estados electrónicos en la región del estado de transición.

Figura 4.24: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $1^1A'$ para tres ángulos. Panel superior: corte a $\theta = 110^\circ$; panel intermedio: corte a $\theta = 50,9^\circ$; panel inferior: corte a $\theta = 180^\circ$; Las curvas de nivel son $-2.0, -1.5, -1.0, 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0$ eV para el ángulo $\theta = 50.9^\circ$ y $0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0$ eV para $\theta = 180^\circ$ y 110° . El cero de energía corresponde a la asíntota de reactivos $F + OH$.

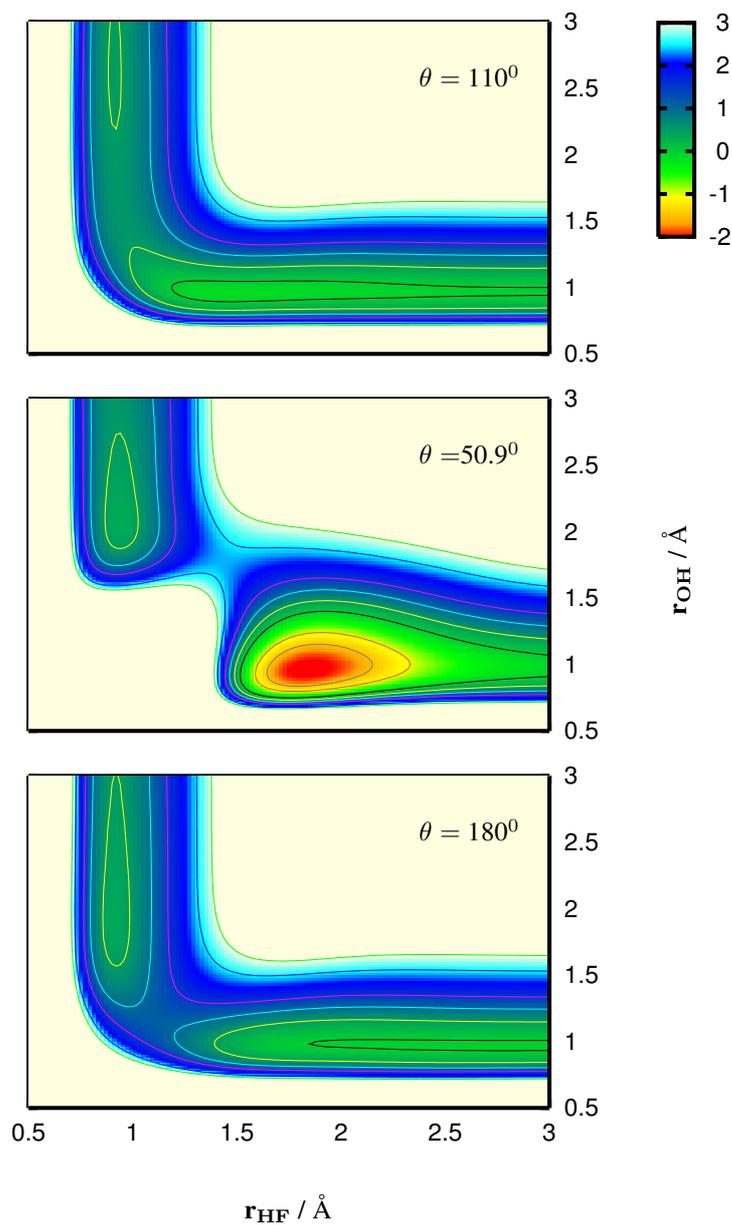
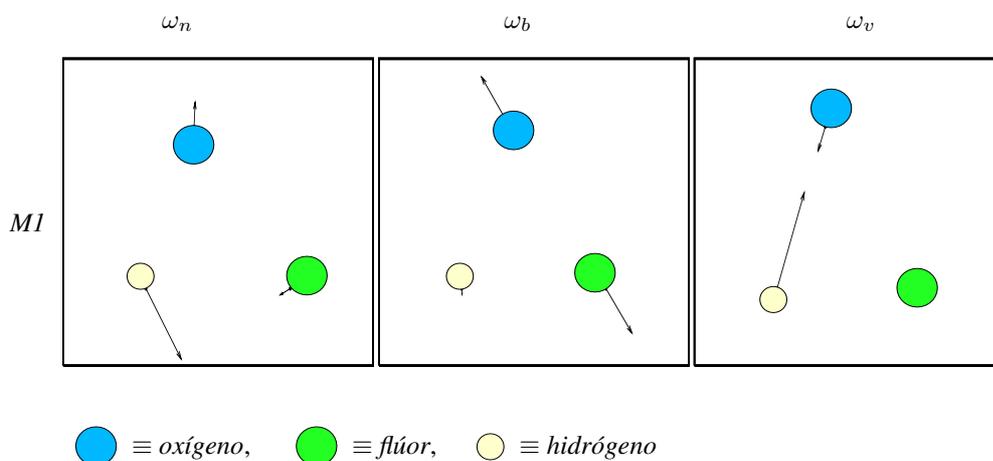
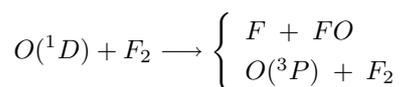
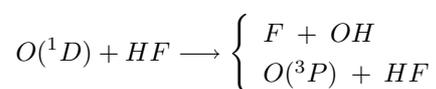


Figura 4.25: Modos normales para los puntos estacionarios *MI* y estado de transición de la superficie $1^1A'$



Otro tipo de reacciones de interés que han sido estudiadas experimentalmente es el estudio de la desactivación de átomos de oxígeno excitado $O(^1D)$ por fluoruros. Por ejemplo, reacciones de ramificación tales como



han sido estudiadas experimentalmente por Sorokin *et. al.* [93] y podrían ser interesantes de estudiar teóricamente.

Una forma alternativa es la fotodisociación desde el pozo HOF del estado $1^1A'$. Desde este pozo se puede acceder a los demás estados singletes y no a los tripletes, ya que los efectos espín-órbita deben ser muy pequeños. Este hecho proporciona una información más “limpia” y detallada que la obtenida mediante fotoeliminación. Además, permite el uso de

láseres en la excitación y posterior detección de fragmentos, lo que posibilita una gran precisión energética y proporciona una mayor información que en el caso anterior. En resumen, los estudios de fotodisociación proporcionarían una gran información sobre la reacción $\text{HF} + \text{O}(^1\text{D})$, de gran interés en la estratosfera.

4.3.2. Primera superficie $^1\text{A}'$ excitada

La superficie de energía potencial $2^1\text{A}'$ se ha obtenido a partir del ajuste de 17489 puntos *ab initio*.

Tabla 4.16: Desviación cuadrática media (*rms*) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $2^1\text{A}'$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. *N* es el número de puntos *ab initio* en cada intervalo.

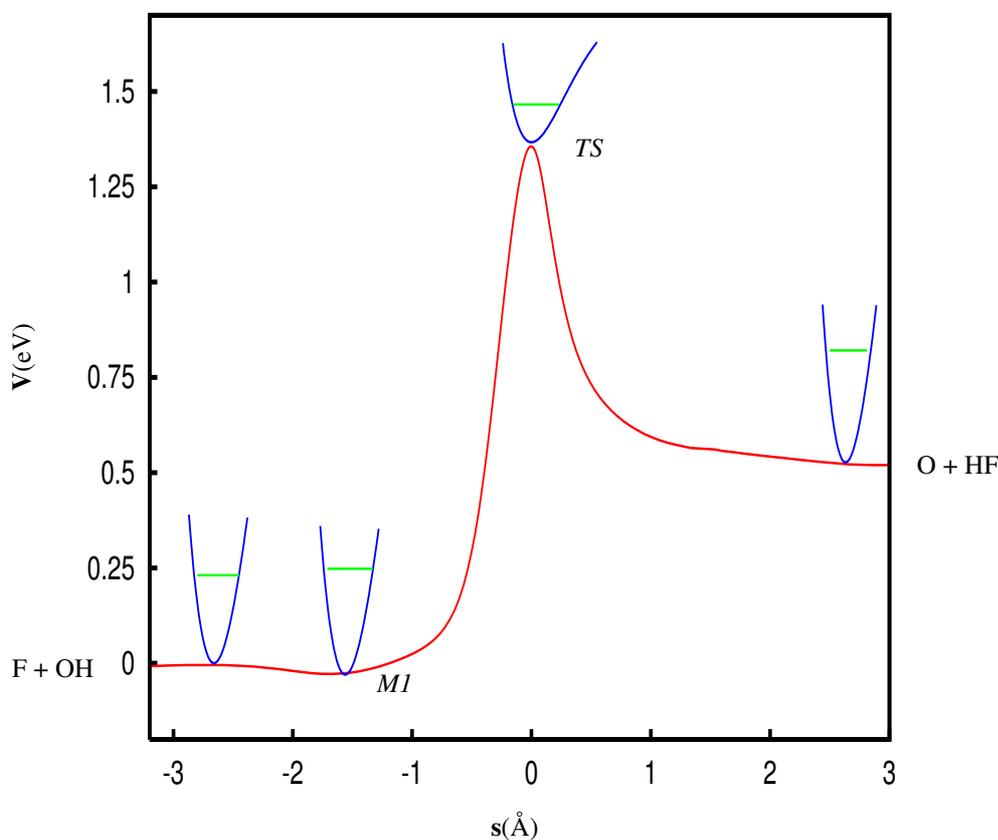
<i>Región Energética</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
$E > 1.25$	9190	0.053	0.54
$0.50 < E < 1.25$	6328	0.024	0.16
$E < 0.50$	1971	0.015	0.06
Todos los puntos	17489	0.040	0.54

<i>Región Geométrica</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
Distancias largas	343	0.022	0.11
Distancias intermedias	11983	0.040	0.33
Distancias cortas	388	0.131	0.54
Canal OH	1959	0.018	0.15
Canal HF	2658	0.032	0.29
Canal FO	158	0.069	0.26

La desviación cuadrática media (*rms*) del ajuste global y el error máximo se muestran en la Tabla 4.16. También en este caso se ha realizado un análisis de la precisión del ajuste por regiones energéticas y geométricas. El error global del ajuste es inferior al "error químico",

definido anteriormente. Los mayores errores se dan en las regiones de altas energías, que no son relevantes para las condiciones en las que se realizan las simulaciones dinámicas de colisiones, y en regiones de cortas distancias. Las intersecciones cónicas entre los estados singletes (ver Fig. 4.4) hacen que los ajustes en algunas regiones se crucen ean complicados haciendo que la desviación cuadrática media aumente, a pesar de la gran cantidad de puntos *ab initio* utilizados.

Figura 4.26: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional fundamental $2^1A'$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local de punto cero (ZPE) en los puntos estacionarios.



En la Fig. 4.26 se presenta el camino global de mínima energía para el canal $O(^1D)+HF$ de productos, que es colineal. Este estado correlaciona con los canales $F(^2P) + OH(^2\Pi)$, $O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$ y $H(^2S) + FO(^2\Delta)$. El estado $FO(^2\Delta)$ es un estado disociativo.

La superficie presenta un pequeño mínimo ($M1$) en el canal F+OH pero no en el O+HF como puede observarse en el camino de mínima energía y también en panel inferior de la *Fig. 4.27* en la que se han dibujado cortes a la superficie para tres ángulos fijos: el panel superior para un ángulo $\theta = 80^\circ$, el panel intermedio para $\theta = 130^\circ$ y el panel inferior para $\theta = 180^\circ$.

En la *Tabla 4.17* se dan las geometrías, las energías y las frecuencias vibracionales armónicas de los reactivos, productos y del estado de transición. Los reactivos y productos están bien descritos. El acuerdo entre los resultados ajustados y calculados es bastante bueno y también con los valores experimentales mostrados en la *Tabla 4.1*, aunque, únicamente, la distancia ajustada r_{HF} (0.9220 Å) es ligeramente superior a la experimental (0.9168 Å) y a la calculada (0.9176 Å). Esto ocurre en los ajustes de todas las superficies singletes.

El pequeño mínimo de van der Waals que presenta la superficie en el canal F+OH tiene una geometría colineal OH— —F con una profundidad energética de ≈ 0.030 eV ≈ 250 cm⁻¹, y con una distancia r_{OH} muy próxima al valor correspondiente de la diatómica aislada mientras que la otra distancia, r_{HF} , está mucho más alargada. El análisis vibracional de modos normales conduce, en este caso, a una frecuencia $\omega_v = 3735$ cm⁻¹, muy próxima como es de esperar al valor de la frecuencia del OH libre. Esta frecuencia está asociada a la tensión OH como puede verse en la *Fig. 4.28*. El valor $\omega_n = 101$ cm⁻¹ está asociada al movimiento OH— —F y, finalmente, la frecuencia $\omega_b = 82$ cm⁻¹ corresponde al movimiento de flexión del sistema.

El estado de transición, como ya hemos dicho, presenta una estructura lineal. El TS se ha representado en el panel inferior de la *Fig. 4.27* donde se ha dibujado un corte a la PES para $\theta = 180^\circ$. Las distancias r_{OH} y r_{HF} son ligeramente mayores que las correspondientes a las moléculas libres. A diferencia del estado $1^1A'$ fundamental, esta superficie presenta una barrera grande. El estado de transición se encuentra a una energía de 1.357 eV por encima del canal F + OH, sin tener en cuenta la energía de punto cero. La inclusión de la ZPE en los puntos estacionarios, indicado en verde en el camino de mínima energía de la *Fig. 4.26*, conduce a una barrera energética de reacción algo inferior, de 1.235 eV.

En torno al estado de transición se ha llevado a cabo un análisis de modos normales. En la *Fig. 4.28* se han representado los movimientos de los átomos en cada modo normal de

Figura 4.27: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $2^1A'$ para tres ángulos. Panel superior: corte a $\theta = 80^\circ$; panel intermedio: corte a $\theta = 130^\circ$; panel inferior: estado de transición colineal ($\theta = 180^\circ$); Las curvas de nivel son 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0 eV. El cero de energía corresponde a la asíntota de reactivos $F + OH$.

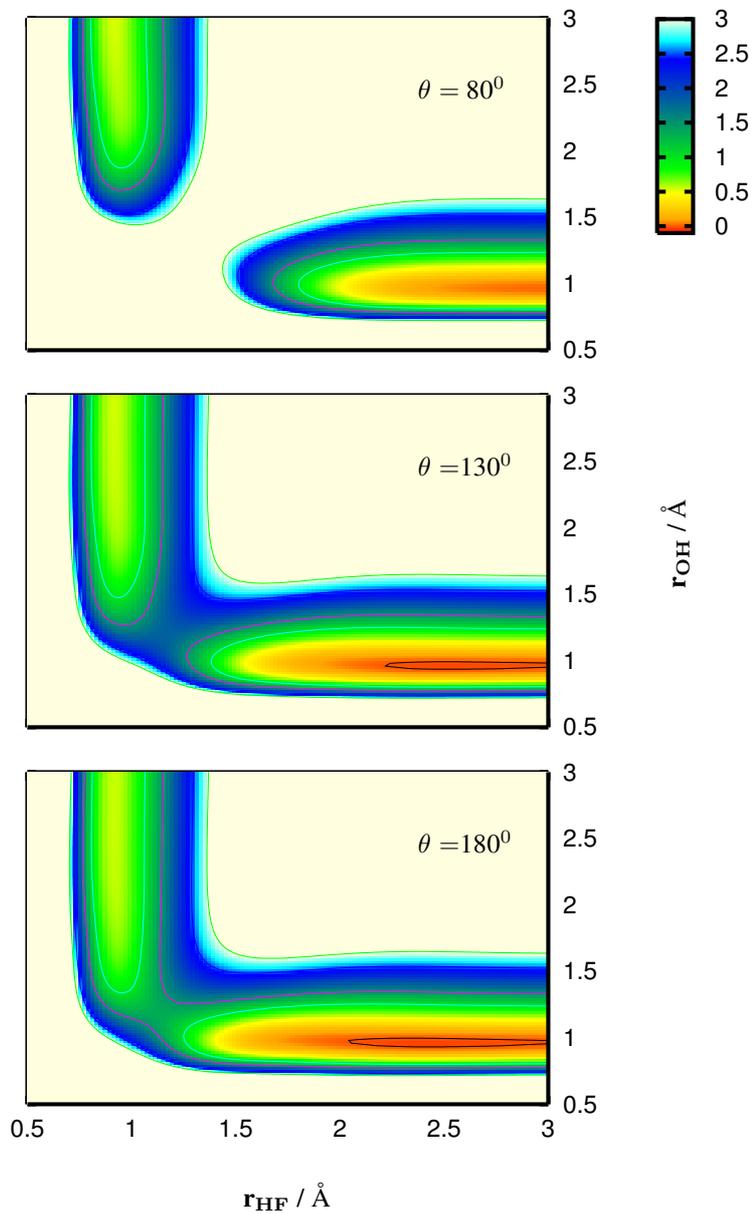
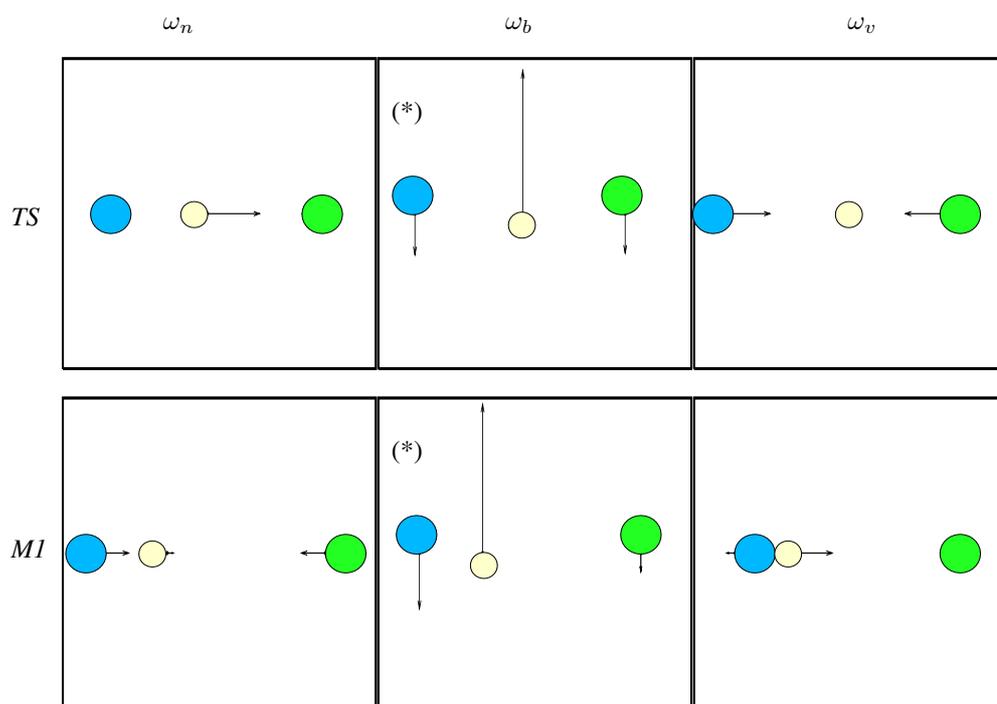


Tabla 4.17: Geometrías y energías de los puntos estacionarios adiabáticos calculados (icMRCI+Q) y ajustados para el estado fundamental $2^1A'$ del OHF. La notación (v, n, b) corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y para el movimiento angular O–H–F, respectivamente. Las distancias de enlace se dan en Å, los ángulos $\theta(O-H-F)$ en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías (V) en eV.

	icMRCI+Q	Ajuste
<i>Reactivos</i>		
r_{OH}	0.9731	0.9735
r_{HF}	—	—
θ	—	—
ω	3719	3724
V	0.000	0.000
V + ZPE	0.230	0.231
<i>Productos</i>		
r_{OH}	—	—
r_{HF}	0.9176	0.9220
θ	—	—
ω	4160	4123
V	0.531	0.565
V + ZPE	0.789	0.821
<i>Mínimo M1</i>		
r_{OH}	0.9731	0.9620
r_{HF}	2.2852	2.4080
θ	180.0	180.0
ω_v	3727	3735
ω_n	87	101
ω_b	173	82
V	-0.038	-0.028
V + ZPE	0.220	0.248
<i>Estado de transición</i>		
r_{OH}	1.1650	1.1850
r_{HF}	1.1005	1.1257
θ	180.0	180.0
ω_v	—	625
ω_n	—	3575i
ω_b	—	1134
V	1.344	1.357
V + ZPE	—	1.466

vibración. Este análisis conduce a una frecuencia imaginaria ajustada $\omega_n \approx 3600i \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al desplazamiento antisimétrico de la molécula O–H–F como puede verse en el primer panel de la Fig. 4.28. La frecuencia $\omega_v \approx 625 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la tensión simétrica de la molécula O–H–F. La frecuencia $\omega_b \approx 1150 \text{ cm}^{-1}$ esta asociada a la flexión del ángulo \widehat{OHF} en la que es el átomo de H el que se desplaza mucho más que los dos átomos pesados, a diferencia, por ejemplo, del movimiento de flexión del estado de transición del estado $1^3A''$ en el que son los átomos pesados los que se desplazan mientras que el átomo de H permanece prácticamente estacionario. Los valores calculados de las frecuencias no se han podido obtener por el momento debido a problemas en la convergencia de los puntos *ab initio*. Pequeños errores en los gradientes producen errores muy grandes en las frecuencias vibracionales. Debido a que el cálculo de la matriz de derivadas segundas se realiza de forma numérica, pequeños errores (ξ) en la obtención de la energía en uno de los puntos utilizados, pueden producir grandes desviaciones en las derivadas segundas, del orden de ξ/n^2 , donde n es el paso utilizado.

Finalmente, en la Tabla 4.18 se presentan las geometrías y energías de los puntos estacionarios calculados con diferentes bases con el fin de estimar de nuevo la precisión de la base elegida y el efecto de añadir funciones de mayor momento angular. En general, se observa que el efecto de ampliar la base no produce mejoras significativas ni en la geometría ni en las energías relativas y no compensa el coste computacional adicional que supondría utilizar una base ampliada AVQZ ó AV5Z. Por ejemplo, como referencia, conviene indicar que cada cálculo de optimización de la geometría con una base AVQZ requiere un tiempo de ≈ 9 horas de CPU y con la base AV5Z de ≈ 18 horas de CPU, frente a un cálculo con la base AVTZ de ≈ 2 horas de CPU. Por supuesto, el tiempo de cálculo depende del punto de partida de la optimización e incluso en algunos casos, aún partiendo de un punto próximo, el cálculo resulta muy largo, sobretodo en la optimización de estados de transición. Por ejemplo, para la optimización del estado de transición de esta superficie con la base AVQZ se partió de la geometría optimizada con la base AVTZ. Aún así, el tiempo de cálculo ha sido superior a mes y medio. En un cálculo sin optimización un punto *ab initio* con la base AVTZ requiere aproximadamente 30 min de cálculo, mientras que el mismo punto con la base AVQZ y AV5Z requiere unas 2 y 8 horas, respectivamente. Por tanto, la base AVTZ resulta indudablemente más económica teniendo en cuenta la cantidad de puntos que hay que

Figura 4.28: Modos normales para el estado de transición de la superficie $2^1A'$ 

(*) Modo normal doblemente degenerado

 \equiv oxígeno,
  \equiv flúor,
  \equiv hidrógeno

calcular para obtener una superficie global y proporciona resultados de calidad.

Tabla 4.18: Energías y geometrías icMRCI+Q de los puntos estacionarios de la superficie $2^1A'$ fundamental para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9731	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9176	—	0.531
<i>Mínimo M1</i>	0.9731	2.2852	180.0	-0.038
<i>Estado de transición</i>	1.1650	1.1005	180.0	1.344
<i>AVQZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9704	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9144	—	0.508
<i>Mínimo M1</i>	0.9700	2.2998	180.0	-0.033
<i>Estado de transición</i>	1.1632	1.0992	180.0	1.356
<i>AV5Z</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9698	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9139	—	0.502
<i>Mínimo M1</i>	0.9700	2.3013	180.0	-0.030
<i>Estado de transición</i>	—	—	—	—
<i>CBS</i>				
<i>Reactivos</i>	—	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	—	—	0.499
<i>Mínimo M1</i>	—	—	—	-0.028
<i>Estado de transición</i>	—	—	—	—

4.3.3. Segunda superficie $1A'$ excitada

La tercera superficie de simetría $1A'$ correlaciona con los canales $F + OH(^2\Pi)$, $O(^1D) + HF$ y $H + FO(^2\Sigma^+)$. El estado $FO(^2\Sigma^+)$ es un estado disociativo (ver Fig. 4.1). La precisión de este ajuste, en el que se han utilizado 12831 puntos *ab initio*, se presenta en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19: Desviación cuadrática media (*rms*) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $3^1A'$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. *N* es el número de puntos ab initio en cada intervalo.

<i>Región Energética</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
E > 1.25	7123	0.048	0.33
0.55 < E < 1.25	3454	0.026	0.13
E < 0.55	2254	0.020	0.09
Todos los puntos	12831	0.039	0.33

<i>Región Geométrica</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
Distancias largas	358	0.026	0.12
Distancias intermedias	7516	0.036	0.28
Distancias cortas	792	0.079	0.33
Canal OH	2294	0.016	0.11
Canal HF	1755	0.041	0.27
Canal FO	116	0.052	0.25

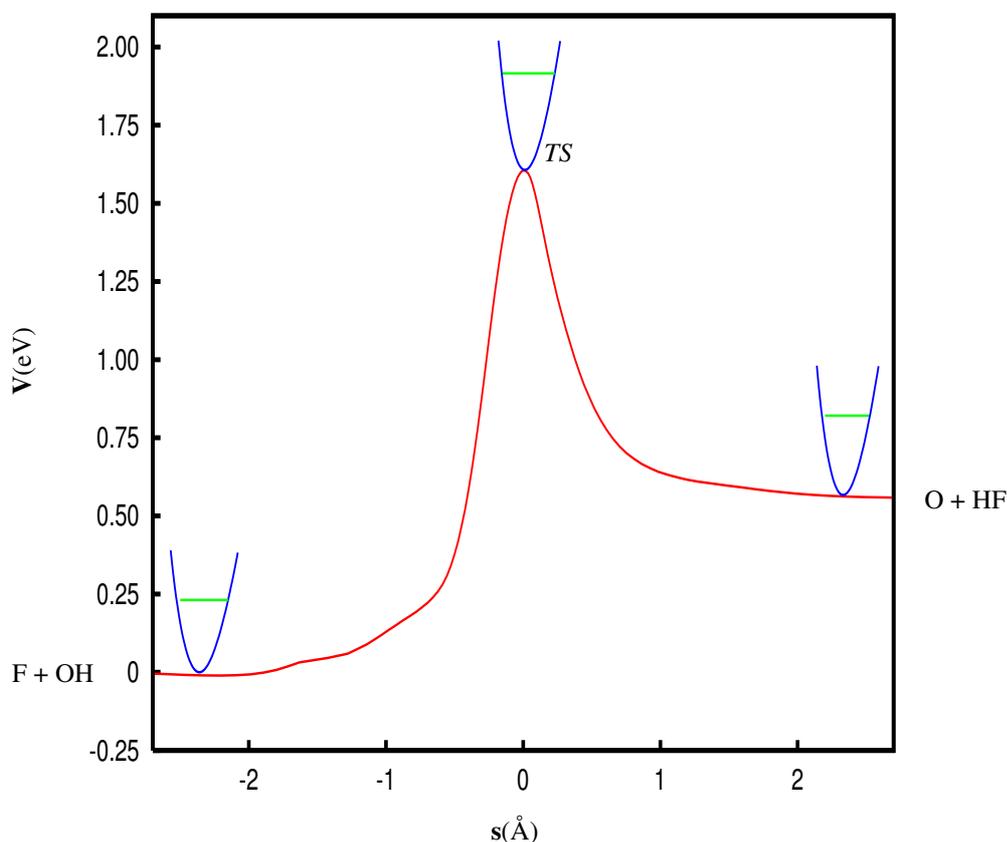
Los mayores errores se dan en las zonas de energías altas, a distancias cortas y en el canal FO.

El camino de mínima energía para esta superficie que se muestra en la Fig. 4.29 indica que no presenta mínimos ni en el canal de reactivos ni de productos. El estado de transición tiene una geometría lineal y se encuentra a una energía de 1.606 eV (sin tener en cuenta la ZPE) por encima del canal de reactivos. La barrera energética de esta superficie es mayor que la de la superficie $2^1A'$. Si tenemos en cuenta la ZPE, la barrera efectiva es de 1.685 eV.

En la Fig. 4.30 se muestran tres cortes a la superficie para tres ángulos fijos. En el panel inferior de esta figura se muestra el estado de transición de esta superficie, $\theta = 180^\circ$.

Se han analizado las geometrías, energías y frecuencias vibracionales de reactivos, productos y del estado de transición y los resultados se muestran en la Tabla 4.20. Puede verse que los canales F+OH y O+HF están bien descritos. Las frecuencias vibracionales de reac-

Figura 4.29: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional $3^1A'$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local de punto cero (ZPE) en los puntos estacionarios.



tivos y productos están muy próximas a los valores experimentales y los valores calculados y ajustados están en muy buen acuerdo. Únicamente la distancia r_{HF} ajustada (0.9220 Å) es ligeramente superior al valor tanto calculado como experimental. Como hemos dicho, el estado de transición de este estado es colineal y tanto la distancia r_{HF} como la distancia r_{OH} son ligeramente superiores a las correspondientes a los diátomos libres.

El análisis de modos normales también se ha realizado en el estado de transición. La frecuencia mayor ajustada para el estado de transición obtenida en el análisis de modos normales es la frecuencia imaginaria que corresponde prácticamente a un desplazamiento HF

Figura 4.30: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $3^1A'$ para tres ángulos. Panel superior: corte a $\theta = 80^\circ$; panel intermedio: corte a $\theta = 130^\circ$; panel inferior: estado de transición colineal ($\theta = 180^\circ$); Las curvas de nivel son 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 3.0 eV. El cero de energía corresponde a la asíntota de reactivos $F + OH$.

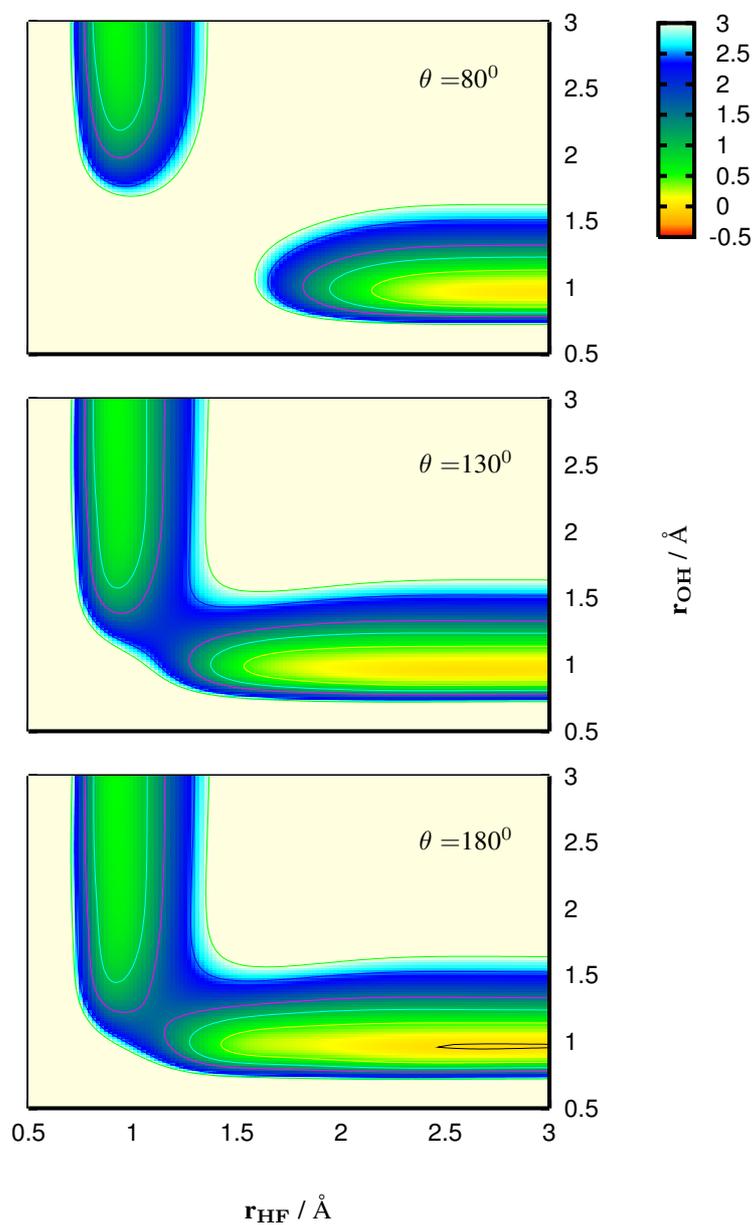
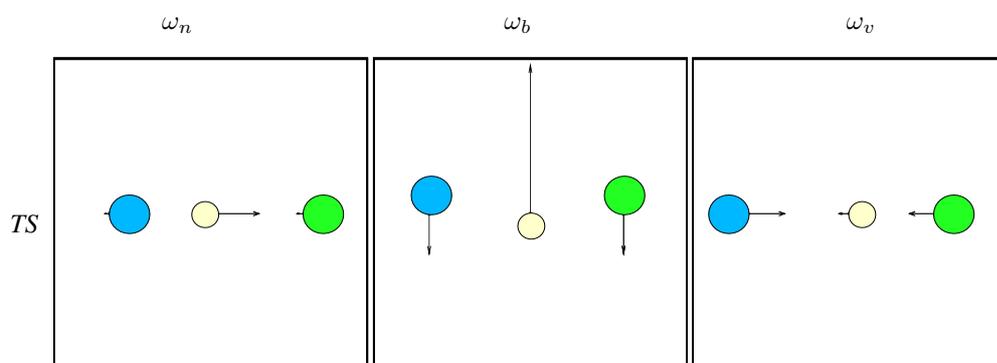


Figura 4.31: Modos normales para el estado de transición de la superficie $3^1A'$ 

(*) Modo normal doblemente degenerado

● \equiv oxígeno, ● \equiv flúor, ● \equiv hidrógeno

Tabla 4.20: Geometrías y energías de los puntos estacionarios adiabáticos calculados (icMRCI+Q) y ajustados para el estado $3^1A'$ del OHF. La notación (v, n, b) corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y para el movimiento angular O–H–F, respectivamente. Las distancias de enlace se dan en Å, los ángulos $\theta(O-H-F)$ en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías (V) en eV.

	icMRCI+Q	Ajuste
<i>Reactivos</i>		
r_{OH}	0.9731	0.9735
r_{HF}	—	—
θ	—	—
ω	3717	3724
V	0.000	0.000
$V + \text{ZPE}$	0.230	0.231
<i>Productos</i>		
r_{OH}	—	—
r_{HF}	0.9178	0.9220
θ	—	—
ω	4162	4124
V	0.537	0.565
$V + \text{ZPE}$	0.795	0.821
<i>Estado de transición</i>		
r_{OH}	1.1803	1.1974
r_{HF}	1.0894	1.1037
θ	180.0	180.0
ω_v	—	533
ω_n	—	3843i
ω_b	—	627
V	1.672	1.606
$V + \text{ZPE}$	—	1.916

como puede observarse en la Fig. 4.31 donde se han representado los movimientos relativos de los átomos en cada modo normal. La frecuencia $\omega_v = 533 \text{ cm}^{-1}$ está asociada a la tensión O–HF con una frecuencia inferior a la del FO libre. El modo $\omega_b = 627 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la flexión del ángulo \widehat{OHF} . La mayor amplitud de movimiento en el modo de flexión corresponde al átomo ligero H. En este caso, las frecuencias calculadas en el estado de transición no se han obtenido todavía por problemas en los cálculos *ab initio*. Como ya se ha comentado con anterioridad, un pequeño error en el cálculo *ab initio* en uno solo de los puntos, por ejemplo de 10^{-5} u.a. en la energía, con un paso de $0.01 a_0$, produce un error en el gradiente de 10^{-3} u.a. y en el Hessiano de 10^{-1} , que se puede traducir en errores de hasta 200 cm^{-1} en las frecuencias de vibración armónicas, así como en las traslaciones y rotaciones.

Tabla 4.21: Energías y geometrías icMRCI+Q de los puntos estacionarios de la superficie $3^1A'$ para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9731	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9178	—	0.537
<i>Estado de transición</i>	1.1803	1.0894	180.0	1.672
<i>AVQZ</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9704	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9144	—	0.501
<i>Estado de transición</i>	1.1773	1.0884	180.0	1.684
<i>AV5Z</i>				
<i>Reactivos</i>	0.9699	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	0.9139	—	0.496
<i>Estado de transición</i>	—	—	—	—
<i>CBS</i>				
<i>Reactivos</i>	—	—	—	0.000
<i>Productos</i>	—	—	—	0.493
<i>Estado de transición</i>	—	—	—	—

Finalmente, en la Tabla 4.21 se indica la variación de las geometrías y energías de los puntos estacionarios de la superficie en función de la base AV_nZ para $n = T, Q, 5$ y la extrapolación a base completa (CBS). Una vez más podemos comprobar que los cambios en las distancias y energías debidas al aumento de la base no son significativas, lo que indica que la base elegida es lo suficientemente buena como para proporcionar resultados precisos en estados excitados.

4.3.4. Superficie $1^1A''$ fundamental

Este estado correlaciona con los canales $F + OH(^2\Pi)$, $O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$ y $H + FO(^2\Pi)$. Se han ajustado 9367 puntos *ab initio* a una función analítica. La precisión del ajuste se ha analizado en función de las energías y de las regiones geométricas. Se ha obtenido que los mayores errores se encuentran en zonas de altas energías que, en principio, no son interesantes en el intervalo de energías en el que se trabaja y en regiones de distancias cortas. Se reitera la dificultad de ajustar los puntos *ab initio* en las zonas de intersecciones cónicas que existen en los ángulos colineales en las superficies singletes, como ya encontramos también en las superficies tripletes (ver Fig. 4.4).

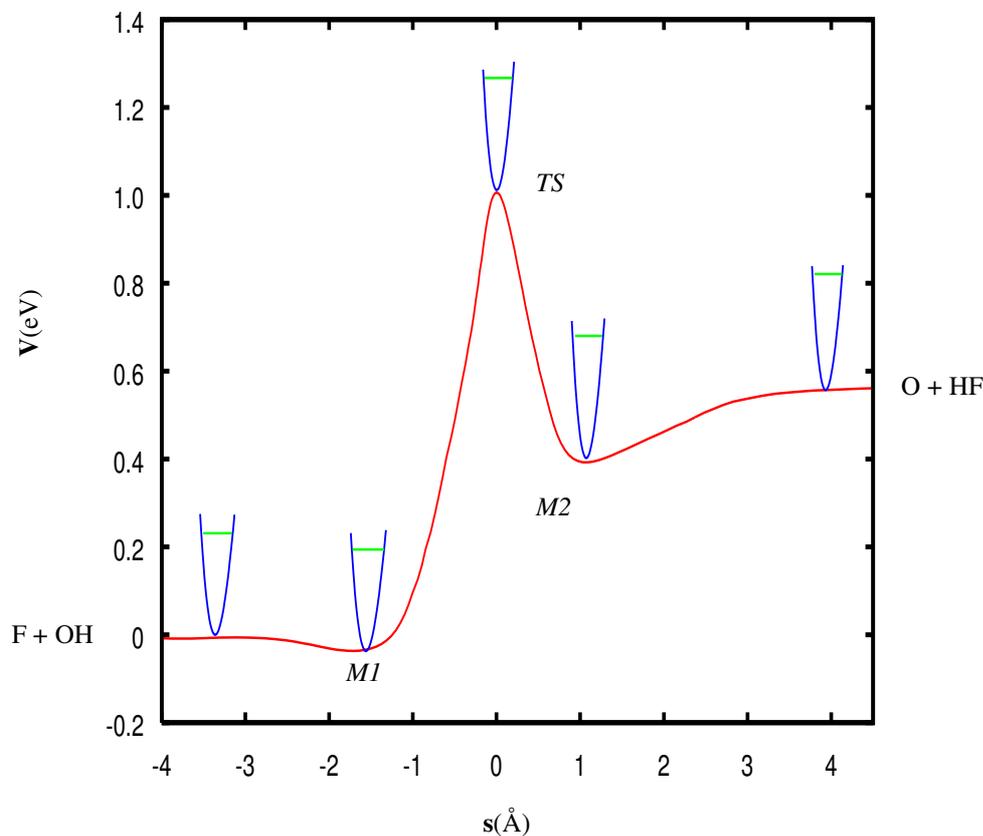
Tabla 4.22: *Desviación cuadrática media (rms) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $1^1A''$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. N es el número de puntos *ab initio* en cada intervalo.*

<i>Región Energética</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
$E > 0.850$	5075	0.053	0.25
$0.300 < E < 0.850$	2495	0.021	0.18
$E < 0.300$	1797	0.014	0.14
Todos los puntos	9367	0.040	0.25

<i>Región Geométrica</i>	<i>N</i>	<i>rms</i>	<i>E_{max}</i>
Distancias largas	393	0.021	0.01
Distancias intermedias	4885	0.044	0.22
Distancias cortas	586	0.065	0.25
Canal OH	1504	0.019	0.10
Canal HF	1561	0.036	0.22
Canal FO	433	0.031	0.13

La Fig. 4.32 muestra el camino de mínima energía global para esta superficie. Puede observarse la existencia de un pequeño mínimo ($M1$) en el canal $F + OH$ y otro algo más profundo en el canal $O + HF$. Entre estas dos estructuras tenemos el estado de transición de la superficie.

Figura 4.32: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional fundamental $1^1A''$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local de punto cero (ZPE) en los puntos estacionarios.



En la Tabla 4.23 se muestran las geometrías y energías de los puntos estacionarios de este estado. El mínimo $M1$ tiene una estructura colineal, se encuentra en el canal de entrada y de ahí que su distancia r_{OH} esté muy próxima su valor en la diatómica libre. Sin embargo, la distancia r_{HF} está bastante alargada respecto de la de equilibrio de la diatómica aislada. Por otro lado, el acuerdo entre los valores geométricos ajustados y calculados es muy bueno.

En cuanto al análisis de modos normales en torno al dicho mínimo, la frecuencia *ab initio* de mayor valor $\omega_v \approx 3730 \text{ cm}^{-1}$ se puede asociar a la tensión del enlace OH (ver el panel correspondiente de la Fig. 4.34). De hecho, su valor es muy parecido a la frecuencia

vibracional del OH libre. El valor que reproduce el ajuste es algo inferior. La frecuencia calculada $\omega_n = 94 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la tensión OH–F. El valor ajustado es prácticamente el mismo. Finalmente, la frecuencia ω_b corresponde al movimiento de flexión en el que el átomo ligero H se desplaza mucho más que los otros dos átomos mucho más pesados. El acuerdo entre el valor ajustado y calculado es bastante bueno. Este pozo es poco profundo: el valor calculado es $\approx -500 \text{ cm}^{-1}$ bajo el canal de reactivos OH+F mientras que el valor ajustado es algo inferior $\approx -300 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, la inclusión de la ZPE conduce a una energía tanto calculada como ajustada de $\approx -300 \text{ cm}^{-1}$ por debajo del canal de reactivos, como puede verse en la Fig. 4.32 donde se ha incluido (en verde) la energía vibracional de punto cero local en los puntos estacionarios de la superficie.

El mínimo $M2$, que se encuentra en el canal de salida, también tiene una geometría colineal. En este caso, la distancia r_{HF} es parecida a la de la molécula libre mientras que la distancia r_{OH} es bastante mayor. Los movimientos de los átomos en cada modo normal se representan en la Fig. 4.34. La frecuencia ajustada de mayor valor $\omega_n \approx 4180 \text{ cm}^{-1}$ corresponde prácticamente a la tensión HF como puede verse en el panel correspondiente de dicha figura. La frecuencia $\omega_v \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ está asociada al movimiento O—HF mientras que ω_b corresponde a un movimiento de flexión del sistema. En este caso, como ya se ha comentado, hemos tenido problemas para obtener las frecuencias calculadas debido a pequeños errores en el cálculo de las energías *ab initio*, incluso aún imponiendo criterios de convergencia estrictos.

El estado de transición de esta superficie es angular con un ángulo $\theta = 131.6^\circ$ y las distancias r_{HF} y r_{OH} ligeramente superiores a las correspondientes distancias en las moléculas aisladas. El análisis de modos normales conduce a una frecuencia imaginaria ajustada de $\omega_v = 2265i \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al balanceo del átomo ligero de H entre los dos átomos pesados como se puede ver en el último panel de la Fig. 4.34, movimiento oscilatorio que de cierta manera conduce al sistema de reactivos OH— —F a productos O— —HF. El acuerdo con la frecuencia calculada *ab initio* $\omega_v = 2399i$ es muy bueno. La frecuencia ajustada $\omega_b = 1562 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a un movimiento de flexión del sistema como se observa en dicha figura. En este caso, el acuerdo con el valor calculado también es muy bueno. Finalmente, la frecuencia $\omega_n = 371 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a un movimiento concertado de los tres átomos que en este caso no se asigna al movimiento de un grupo tan fácilmente como en otros casos.

Figura 4.33: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $1^1A''$ para tres ángulos. Panel superior: corte a $\theta = 70^\circ$; panel intermedio: estado de transición angular $\theta = 130^\circ$; panel inferior: corte a ($\theta = 180^\circ$); Las curvas de nivel corresponden a 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 y 3.0 eV. El cero de energía corresponde a la asíntota de reactivos $F + OH$.

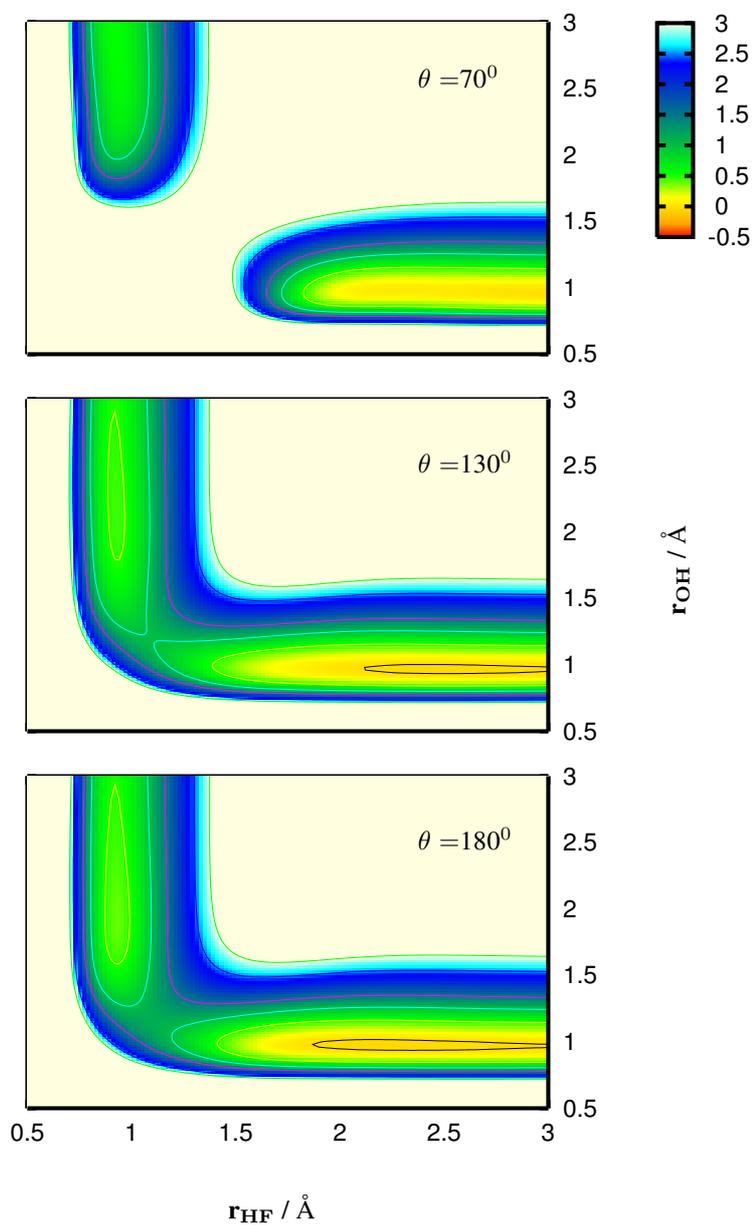
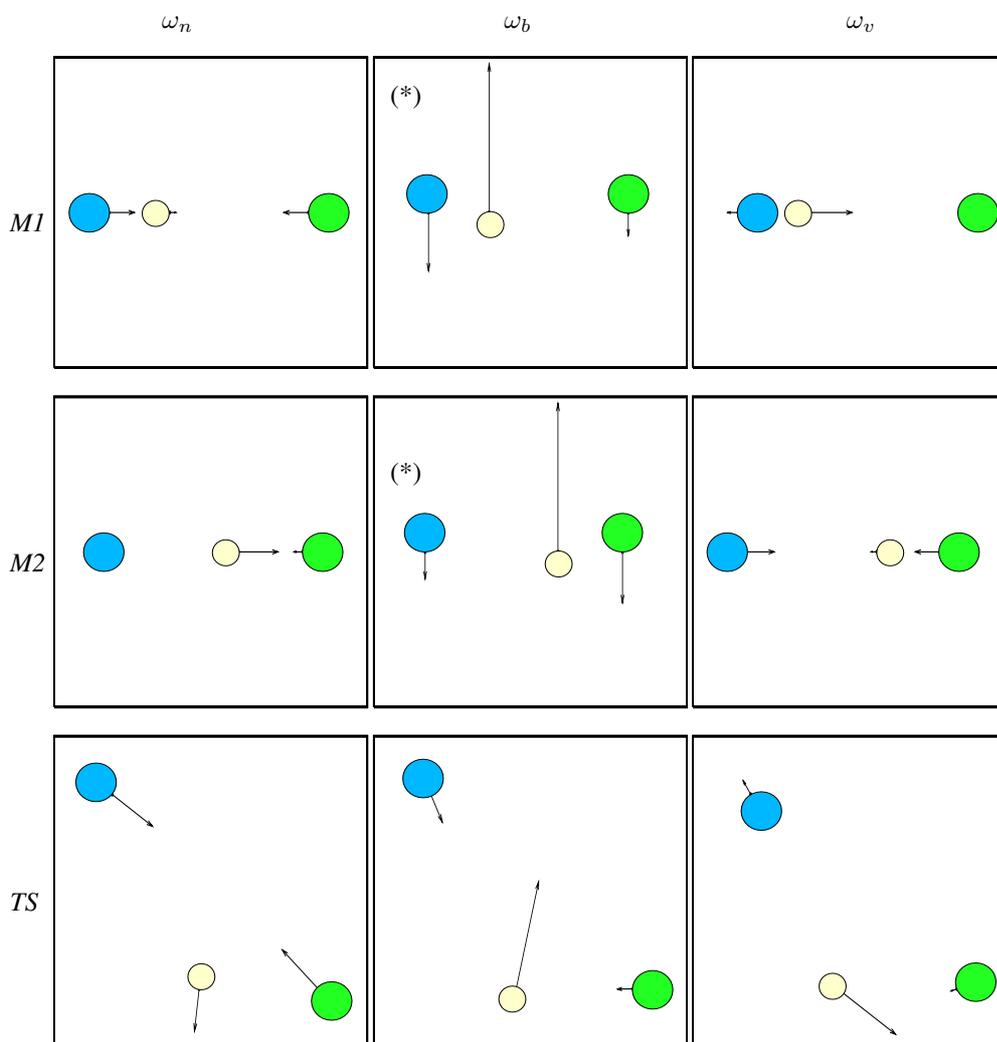


Tabla 4.23: Geometrías y energías de los puntos estacionarios adiabáticos calculados (icMRCI+Q) y ajustados para el estado fundamental $1^1A''$ del OHF. La notación (v, n, b) corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y para el movimiento angular O–H–F, respectivamente. Las distancias de enlace se dan en Å, los ángulos $\theta(O-H-F)$ en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías (V) en eV.

	<i>icMRCI+Q</i>	<i>Ajuste</i>
<i>Reactivos</i>		
r_{OH}	0.9731	0.9735
r_{HF}	—	—
θ	—	—
ω	3718	3723
V	0.000	0.000
$V + \text{ZPE}$	0.230	0.231
<i>Productos</i>		
r_{OH}	—	—
r_{HF}	0.9179	0.9220
θ	—	—
ω	4161	4122
V	0.545	0.565
$V + \text{ZPE}$	0.803	0.821
<i>Mínimo M1</i>		
r_{OH}	0.9730	0.9744
r_{HF}	2.2596	2.2342
θ	180.0	180.0
ω_v	3729	3577
ω_n	94	96
ω_b	119	56
V	-0.049	-0.037
$V + \text{ZPE}$	0.195	0.194
<i>Mínimo M2</i>		
r_{OH}	1.9247	1.9095
r_{HF}	0.9237	0.9278
θ	180.0	180.0
ω_v	—	175
ω_n	—	4181
ω_b	—	288
V	0.387	0.392
$V + \text{ZPE}$	—	0.680
<i>Estado de transición</i>		
r_{OH}	1.1838	1.1970
r_{HF}	1.0853	1.0875
θ	134.0	131.6
ω_v	2399 <i>i</i>	2265 <i>i</i>
ω_n	435	371
ω_b	1616	1562
V	0.995	1.007
$V + \text{ZPE}$	1.271	1.267

Figura 4.34: Modos normales para los puntos estacionarios M1, M2 y estado de transición de la superficie fundamental $1^1A''$



(*) Modo normal doblemente degenerado

\equiv oxígeno, \equiv flúor, \equiv hidrógeno

Tabla 4.24: Energías y geometrías icMRCI+Q de los puntos estacionarios de la superficie $1^1A''$ fundamental para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
Reactivos	0.9731	—	—	0.000
Productos	—	0.9179	—	0.545
Mínimo M1	0.9730	2.2596	180.0	-0.049
Mínimo M2	1.9247	0.9237	180.0	0.387
Estado de transición	1.1838	1.0853	134.0	0.995
<i>AVQZ</i>				
Reactivos	0.9704	—	—	0.000
Productos	—	0.9144	—	0.516
Mínimo M1	—	—	—	—
Mínimo M2	1.9237	0.9206	180.0	0.361
Estado de transición	1.1796	1.0866	133.3	0.998
<i>AV5Z</i>				
Reactivos	0.9698	—	—	0.000
Productos	—	0.9139	—	0.513
Mínimo M1	—	—	—	—
Mínimo M2	1.9228	0.9200	180.0	0.360
Estado de transición	1.1792	1.0871	132.8	0.994
<i>CBS</i>				
Reactivos	—	—	—	0.000
Productos	—	—	—	0.511
Mínimo M1	—	—	—	—
Mínimo M2	—	—	—	0.360
Estado de transición	—	—	—	0.992

Igualmente, el valor calculado y ajustado es muy parecido. Este estado de transición se encuentra a una energía de 1.007 eV por encima del canal F+OH. El valor ajustado y calculado difieren tan solo en 96 cm^{-1} . La inclusión de la energía vibracional de punto cero (ver Fig. 4.32) conduce a una barrera energética de $\approx 1.04 \text{ eV}$.

Por último, en la Tabla 4.24 se presentan las geometrías y energías de los puntos estacionarios calculados con diferentes bases. Algunos de los cálculos no han concluido por ser excesivamente caros en tiempo de cálculo, pero no aportan información adicional, pues la calidad de los cálculos con la base *AVTZ* ya ha sido suficientemente probada.

4.3.5. Primera superficie $^1A''$ excitada

Por último, para finalizar la descripción de las superficies obtenidas para el sistema OHF, pasamos a presentar la primera superficie excitada $^1A''$ que correlaciona con los canales F(2P)+OH($^2\Pi$), O(1D)+HF($^1\Sigma^+$) y con H(2S)+FO($^2\Sigma^-$). El estado FO($^2\Sigma^-$) es un estado disociativo muy alto en energía respecto del canal F+OH (ver Fig. 4.1).

En la Tabla 4.25 se muestra el análisis de la precisión del ajuste de los 6453 puntos *ab initio* en función de la energía y de la región geométrica. El rms global es inferior a 1 kcal/mol, lo que se considera *precisión química*. El ajuste por regiones geométricas indica que las mayores desviaciones se dan en las zonas de distancias cortas y en el canal FO.

El camino de mínima energía se presenta en la Fig. 4.35 que incluye (en verde) la energía vibracional de punto cero local en los puntos estacionarios de la superficie. En dicha figura podemos ver que esta superficie presenta un pequeño mínimo en el canal F+OH pero no presenta ninguna estructura en el canal HF+O. Este camino de mínima energía es prácticamente colineal.

En la Fig. 4.36 se presentan tres cortes a la superficie para tres ángulos OHF distintos. En el panel inferior se puede observar el estado de transición de la reacción que es colineal.

En la Tabla 4.26 se dan los valores de las geometrías, las energías y las frecuencias

Tabla 4.25: Desviación cuadrática media (*rms*) y desviación máxima (E_{max}) en eV del ajuste de la superficie $2^1A''$ del OHF para varios intervalos de energías y geometrías. N es el número de puntos ab initio en cada intervalo.

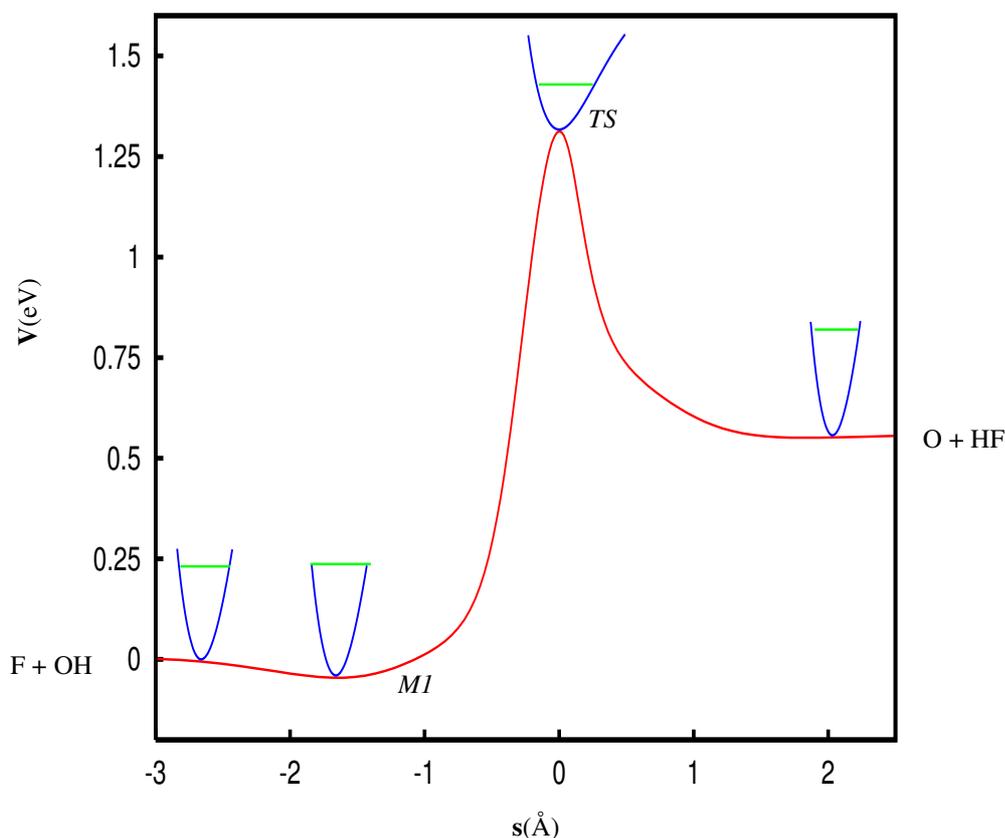
<i>Región Energética</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
$E > 1.000$	851	0.017	0.06
$0.500 < E < 1.000$	1833	0.019	0.12
$E < 0.500$	3769	0.051	0.32
Todos los puntos	6453	0.040	0.32

<i>Región Geométrica</i>	N	<i>rms</i>	E_{max}
Distancias largas	390	0.026	0.08
Distancias intermedias	3128	0.044	0.32
Distancias cortas	487	0.066	0.28
Canal OH	892	0.024	0.10
Canal HF	1434	0.032	0.21
Canal FO	122	0.054	0.27

vibracionales armónicas de los puntos estacionarios de esta superficie. El mínimo del canal F+OH ($M1$) es una estructura de van der Waals OH— — F con una distancia r_{OH} muy próxima a la de la molécula aislada y una distancia r_{HF} grande. La profundidad del mínimo es de aproximadamente 200 cm^{-1} . Los valores calculados y ajustados para la geometría y la energía están en muy buen acuerdo entre sí. Por otro lado, al tener simetría $C_{\infty v}$ y teniendo en cuenta los cruces que presentan las superficies singletes en la configuración colineal que presentábamos en la Fig. 4.4, este mínimo está degenerado con el mínimo que presentaba la superficie $2^1A'$. Estos cruces no se aprecian con claridad en dicha figura en la zona próxima al canal F+OH debido a la escala de energías y a la presencia del resto de estados tripletes.

Pero, si comparamos la geometría y la energía del mínimo $M1$ de las dos superficies (Tablas 4.17 y 4.26) vemos que el valor calculado de la diferencia energética entre los dos mínimos es $\approx 90 \text{ cm}^{-1}$. La diferencia ajustada es algo mayor $\approx 250 \text{ cm}^{-1}$. Las distancias r_{OH} y r_{HF} difieren en 0.008 \AA y 0.035 \AA respectivamente, así que, el acuerdo es bastante

Figura 4.35: En rojo, el camino de mínima energía de la superficie de energía potencial tridimensional fundamental $2^1A''$ para la reacción $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^1D) + HF(^1\Sigma^+)$. En verde, la energía local de punto cero (ZPE) en los puntos estacionarios.



bueno si tenemos en cuenta que son ajustes independientes. Por supuesto, al igual que en el caso de las superficies tripletes, sería deseable un tratamiento de ajuste global de las cinco superficies singletes que forzase, entre otras cosas, las degeneraciones correspondientes en configuraciones colineales. Pero por el momento, este ajuste global se está estudiando para un modelo de tres estados tripletes.

En torno a este mínimo se ha realizado un análisis de modos normales y en la Fig. 4.37 se presentan los movimientos de los átomos asociados a dichos modos. Este análisis conduce a una frecuencia $\omega_v \approx 3650 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la tensión OH como se muestra en

Figura 4.36: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $2^1A''$ para tres ángulos. Panel superior: corte a $\theta = 80^\circ$; panel intermedio: $\theta = 130^\circ$; panel inferior: estado de transición colineal ($\theta = 180^\circ$); Las curvas de nivel corresponden a 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5 y 3.0 eV. El cero de energía corresponde a la asíntota de reactivos $F + OH$.

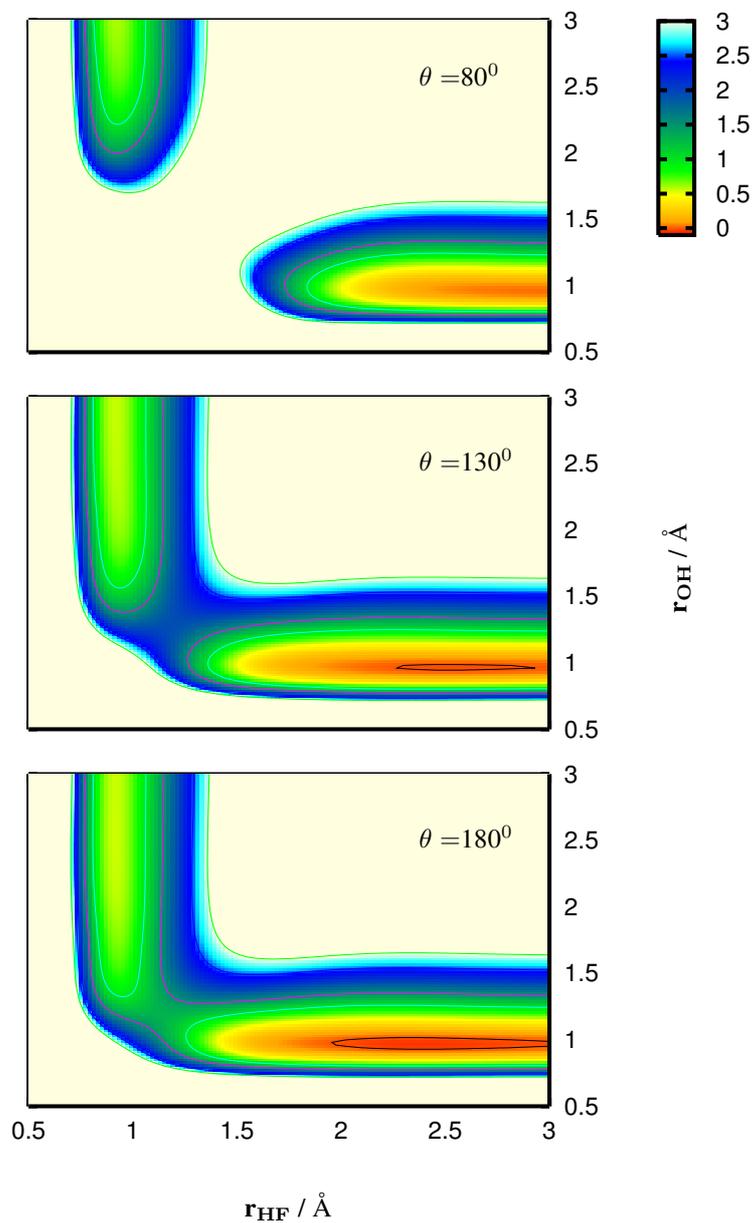
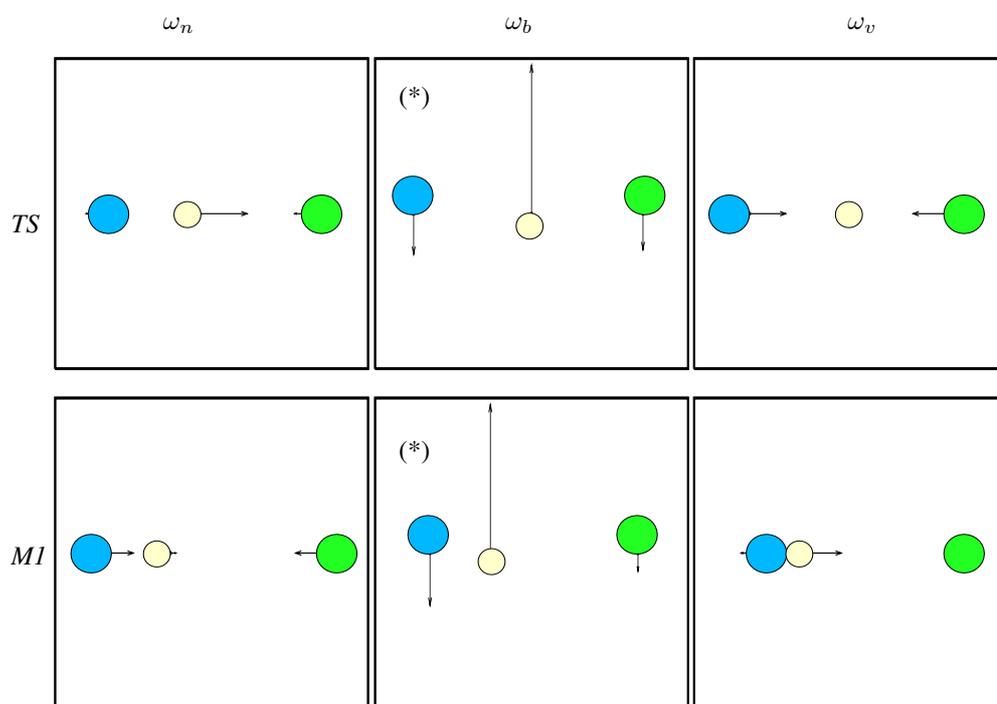


Tabla 4.26: Geometrías y energías de los puntos estacionarios adiabáticos calculados (*icMRCI+Q*) y ajustados para el estado $2^1A''$ del OHF. La notación (v, n, b) corresponde a los modos normales armónicos para la tensión del OH, HF y para el movimiento angular O–H–F, respectivamente. Las distancias de enlace se dan en Å, los ángulos $\theta(O-H-F)$ en grados, las frecuencias en cm^{-1} y las energías (V) en eV.

	<i>icMRCI+Q</i>	Ajuste
<i>Reactivos</i>		
r_{OH}	0.9731	0.9735
r_{HF}	—	—
θ	—	—
ω	3719	3723
V	0.000	0.000
$V + ZPE$	0.230	0.231
<i>Productos</i>		
r_{OH}	—	—
r_{HF}	0.9179	0.9220
θ	—	—
ω	4160	4122
V	0.547	0.565
$V + ZPE$	0.803	0.820
<i>Mínimo MI</i>		
r_{OH}	0.9730	0.9700
r_{HF}	2.2594	2.3734
θ	180.0	180.0
ω_v	3729	3643
ω_n	94	115
ω_b	122	244
V	-0.043	-0.046
$V + ZPE$	0.209	0.217
<i>Estado de transición</i>		
r_{OH}	1.1639	1.1964
r_{HF}	1.1006	1.1307
θ	180.0	180.0
ω_v	—	635
ω_n	—	3425 <i>i</i>
ω_b	—	1231
V	1.351	1.313
$V + ZPE$	—	1.429

Figura 4.37: Modos normales para el estado de transición de la superficie $2^1A''$ 

()* Modo normal doblemente degenerado

\equiv oxígeno, \equiv flúor, \equiv hidrógeno

el panel correspondiente de la *Fig.* 4.37. La frecuencia $\omega_n = 115 \text{ cm}^{-1}$ está asociada al movimiento OH—F mientras que ω_b corresponde al movimiento de flexión. El acuerdo entre las frecuencias vibracionales ajustadas de los dos mínimos en cada superficie también es bueno. Igualmente, el ajuste reproduce muy bien las frecuencias obtenidas *ab initio*. Dicho acuerdo es también muy bueno entre los valores calculados de las frecuencias en los mínimos $M1$ de los dos estados, $2^1A'$ y $2^1A''$, como se ve en las Tablas 4.17 y 4.26.

Por otro lado, el estado de transición de esta superficie es también colineal. Si ahora, de nuevo, observamos la *Fig.* 4.4 vemos con claridad que este estado de transición deberá estar degenerado con el estado de transición de la superficie $2^1A'$ que es también colineal. Si observamos las Tablas 4.17 y 4.26 para los estados $2^1A''$ y $2^1A'$, respectivamente, vemos que las diferencias en las distancias ajustadas son del orden de $\approx 0.01 \text{ \AA}$. En cuanto a las frecuencias vibracionales obtenidas en el análisis de modos normales ω_v y ω_b corresponden a la tensión O— —F con una frecuencia algo inferior a la correspondiente a la diatómica FO libre y al movimiento de flexión del sistema, respectivamente. La frecuencia imaginaria $\omega_n \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración del enlace HF. El acuerdo entre las frecuencias ajustadas de los estados de transición de esta superficie y de la superficie $2^1A'$ es muy bueno. La barrera energética es de 1.313 eV sin incluir ZPE (y 1.198 eV incluyendo ZPE). Las frecuencias *ab initio* no se han obtenido por el momento debido a problemas numéricos ya comentados y encontrados en algún otro caso y, por esa razón, no se muestran en la Tabla 4.26.

Tabla 4.27: Energías y geometrías icMRCI+Q de los puntos estacionarios de la superficie $2^1A''$ fundamental para varias bases y energías extrapoladas a base completa (CBS). Las energías están en eV y las distancias en Å.

	r_{OH}	r_{HF}	θ	Energía
<i>AVTZ</i>				
Reactivos	0.9731	—	—	0.000
Productos	—	0.9179	—	0.545
Estado de transición	1.1639	1.1006	180.0	1.351
<i>AVQZ</i>				
Reactivos	0.9704	—	—	0.000
Productos	—	0.9144	—	0.511
Estado de transición	1.1592	1.1015	180.0	1.333
<i>AV5Z</i>				
Reactivos	0.9698	—	—	0.000
Productos	—	0.9139	—	0.510
Estado de transición	1.1588	1.1018	180.0	1.329
<i>CBS</i>				
Reactivos	—	—	—	0.000
Productos	—	—	—	0.510
Estado de transición	—	—	—	1.327

Finalmente, presentamos los cálculos de los puntos estacionarios con las bases ampliadas *AVQZ* y *AV5Z* y la extrapolación a base infinita (CBS). Las variaciones de geometrías y energías obtenidas indican, de nuevo, que la base *AVTZ* proporciona resultados de buena calidad.

Concluída la descripción de las superficies de energía potencial obtenidas para el sistema OHF, pasaremos a presentar en el siguiente capítulo el estudio dinámico que se ha llevado a cabo sobre las superficies tripletes que correlacionan con los canales $F(^2P)+OH(^2\Pi)$ y $O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)$.

Capítulo 5

Resultados II: dinámica adiabática sobre las superficies tripletes

5.1. Cinética en el estado $1^3A''$

En primer lugar, recordaremos brevemente las condiciones y los resultados de los experimentos de cinética de Walther y Wagner [67] y dinámica de Sloan y colaboradores [60] que se han realizado para la reacción que estamos estudiando, $F + OH$. Puede decirse que estos experimentos han sido *indirectos* en el sentido de que ambos grupos usaron la pre-reacción $F(^2P) + H_2O(^1A') \rightarrow OH(^2\Pi) + HF(^1\Sigma^+)$ para generar el reactivo OH, lo que implica la posible simultaneidad de ambas reacciones.

Walther y Wagner trabajaron con una técnica de flujo en un intervalo de temperaturas comprendido entre 243 y 369 K y obtuvieron un comportamiento del tipo de Arrhenius para el coeficiente de velocidad $k(T)$ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) = $7.5 \times 10^{-11} \exp(-180/T)$.

El experimento de Sloan *et. al.* [60], por otro lado, se realizó aparentemente bajo las siguientes condiciones: el reactivo OH se encontraba en su estado vibracional fundamental,

$v = 0$, y con una temperatura rotacional $T_{rot} = 300$ K y una temperatura traslacional $T_{trasl} = 300$ K para la energía cinética relativa F–OH. Además, usaron una técnica de relajación frenada (*arrested relaxation*) para evitar la relajación del producto HF y detectarlo mediante emisión infrarroja (IR). Trabajando bajo condiciones de baja presión (de 10^{-5} a 10^{-3} torr) esperaban obtener, de esa manera, las distribuciones de energía interna del producto HF. Midieron, por tanto, las distribuciones de energía vibracional y rotacional del HF excitado mediante emisión IR lo que significa que no detectaron la población de HF($v'=0$) ni fueron capaces de estimarla. Así que el experimento proporciona información sobre las poblaciones relativas de los estados vibracionalmente excitados del HF. Esto significa que la discusión posterior pero reciente [66] sobre si la distribución vibracional total es estadística, no es realmente apoyada (ni rechazada) por el experimento de Sloan [60].

Con objeto de comparar con estos resultados experimentales, se realizaron en esta tesis cálculos de trayectorias clásicas sobre la superficie fundamental $1^3A''$. Para ello, se ha usado una versión modificada [34] del programa VENUS [264]. El número cuántico vibracional, v , de la molécula reactivo OH es 0. La energía rotacional se ha seleccionado de forma aleatoria a partir de una distribución de Boltzmann a 300 K y la energía traslacional relativa igualmente ha sido seleccionada de forma aleatoria de una distribución de Maxwell-Boltzmann a temperaturas en el intervalo comprendido entre 200 y 1000 K.

Tras la optimización del parámetro de impacto, b , se lanzaron bloques de 200 000 trayectorias a cada temperatura traslacional y rotacional. Al final de cada trayectoria, se analiza el resultado (reactivo/no reactivo) y, finalmente, se estima la energía interna de productos.

En la Fig. 5.1 se muestran los valores del coeficiente de velocidad calculados y experimentales [67] en función de la temperatura. Los datos experimentales se dibujan junto con las barras de error de $\pm 30\%$ estimadas por nosotros a partir de las incertidumbres publicadas. Finalmente, los resultados obtenidos directamente del programa VENUS, se multiplicaron por un factor estadístico $9/24$, cociente de degeneraciones electrónicas debido a que de los 24 estados que proceden del canal de reactivos $F(^2P) + OH(^2\Pi)$, son tres las superficies tripletes que correlacionan con el canal de productos $O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$. Es decir, al multiplicar por este factor, se ha supuesto en un primer momento que los tripletes excitados $2^3A''$ y $1^3A'$ presentan una reactividad similar a la de la superficie fundamental $1^3A''$. Aunque los puntos

calculados de esa manera caen claramente fuera de las barras de error estimadas en el experimento, se puede apreciar que, en el intervalo de temperaturas experimentales, los coeficientes de velocidad tanto experimentales como calculados se ajustan a una forma simple del tipo de Arrhenius, y, de hecho, puede observarse en la figura un paralelismo entre ambas curvas. Del ajuste de los datos, tanto experimentales como calculados, obtenemos un valor de 165 K para la energía de activación (en vez del valor de 180 K obtenido por los autores de [67] del ajuste de sus tres datos experimentales). Sin embargo, podemos apreciar una notable desviación del comportamiento lineal a medida que la temperatura aumenta y nos alejamos de la temperatura ambiente. De hecho, el mejor ajuste para los valores calculados en todo el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 1000 K se obtiene con un comportamiento de Arrhenius modificado,

$$k = A \times T^b \exp(E^*/T)$$

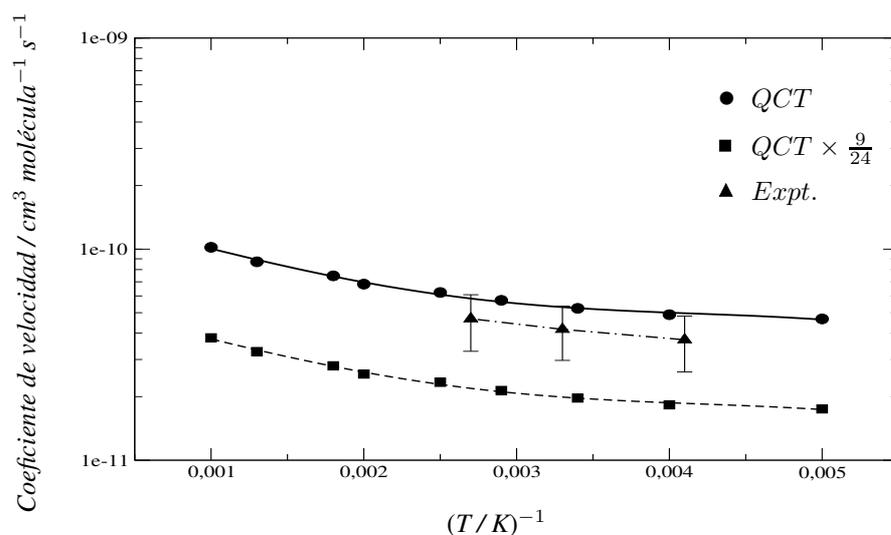
siendo $A = 9.55 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $b = 0.67$ y $E^* = 67 \text{ K}$. Esto implicaría una energía de activación de 400 K para temperaturas entre 500 y 1000 K, que resulta ser más del doble de la energía de activación a temperatura ambiente de 165 K.

La *Fig. 5.2* muestra las distribuciones vibracionales calculadas y experimentales del producto HF. El panel (*a*) de la figura presenta la distribución vibracional calculada, $P(v')$, de HF. Claramente se observa una distribución no estadística (invertida) con un máximo en $v' = 1$. Este resultado no resulta sorprendente dada la alta exoenergía de la reacción. En el panel (*b*), se comparan las distribuciones vibracionales calculadas QCT con los resultados experimentales [60]. Con el fin de poder comparar los resultados experimentales y calculados, en (*b*) ambos conjuntos de datos han sido renormalizados a la población total excluyendo el estado vibracional fundamental del HF. Como puede verse en la figura, el acuerdo es bastante bueno.

En la siguiente figura, *Fig. 5.3*, se comparan las distribuciones rovibracionales medidas y calculadas de HF. Las curvas han sido normalizadas a la población vibracional total como en la *Fig. 5.2*. La comparación es buena para las poblaciones rotacionales $v'=2$ y $v'=3$, pero no ocurre lo mismo para $v'=1$.

De hecho, los resultados experimentales hasta $j' = 4$ se ajustan bastante bien a una población rotacional termalizada con $T = 300 \text{ K}$ mientras que la parte más excitada de la distri-

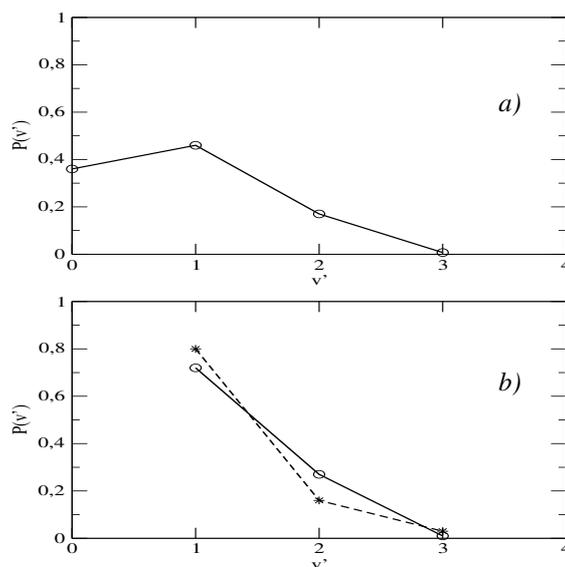
Figura 5.1: Dependencia del coeficiente de velocidad con la temperatura. Los valores calculados corresponden a: círculos (valores directos del cálculo QCT) y cuadrados (valores QCT multiplicados por el factor estadístico $9/24$). Los valores experimentales están representados por triángulos con sus correspondientes barras de error. Las líneas corresponden a un ajuste del tipo de Arrhenius modificado para los cálculos y de Arrhenius simple para el experimento.



bución resulta estar más “caliente” en el cálculo, lo que pudiera deberse a una componente que no se hubiera relajado [265]. La distribución calculada cruza la experimental en el citado valor de $j'=4$ y, para valores superiores de j' , es todavía más caliente que la parte caliente del espectro experimental. Por lo tanto, una posible explicación es que, a pesar de las condiciones en las que se realiza el experimento para intentar evitar la relajación de HF, la población rotacional de la molécula HF para $v'=1$ se relaja en mayor o menor medida en el experimento. Es decir, el experimento no llega a medir la verdadera población naciente de HF bajo las condiciones de trabajo.

Probablemente, los responsables de la relajación del HF($v'=1, j'$ alto) sean moléculas HF($v'=0$) según las siguientes etapas de transferencia de energía HF($v'=1, j'$ alto) + HF($v'=0, j'$ bajo) \rightarrow HF($v'=1, j'$ bajo) + HF($v'=0, j'$ alto). Recordemos que en el experimento no se detectan las moléculas HF en su estado vibracional fundamental. Así, los autores de

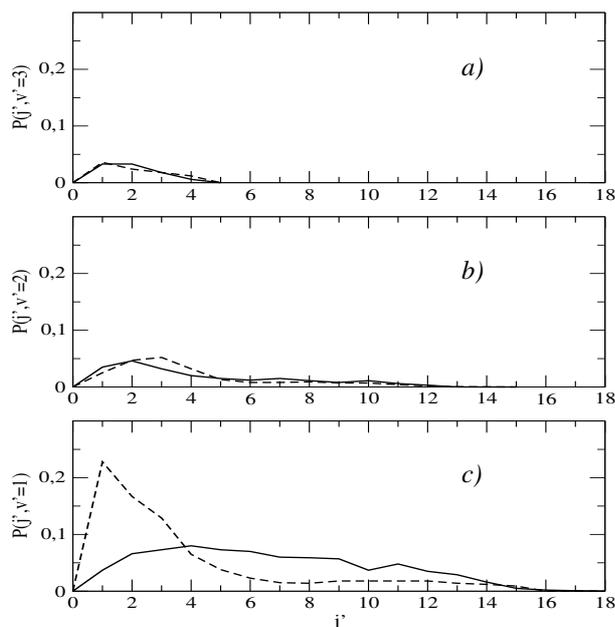
Figura 5.2: (a) Distribuciones vibracionales de HF calculadas para la reacción $F + OH(v=0, T_{rot}=T_{trasl}=298\text{ K}) \rightarrow O(^3P) + HF(v')$. Los puntos han sido normalizados a 1 para $v'=0-3$. (b) Lo mismo que en la figura (a), pero con los puntos renormalizados a 1 para $v'=1-3$ para poder comparar los resultados experimentales (asteriscos, líneas discontinuas) y calculados (círculos, líneas continuas).



[60] sospechan que sea el H_2O que no ha reaccionado la responsable de la relajación del HF, ya que tienen serias dudas de que se produjese suficiente $HF(v'=0)$ [265]. Sin embargo, nuestros cálculos conducen a aproximadamente un 36 % de HF en este estado (ver Fig. 5.2 (a)) casi tanto como el 45 % de $HF(v'=1)$. De los resultados que se muestran en estas figuras se deduce que la hipótesis que planteamos – relajación de HF ($v' = 1, j'$ alto) – es plausible.

En definitiva, los cálculos dinámicos y cinéticos QCT sobre la PES $1^3A''$ avalan, en una confrontación con los experimentos existentes, la verosimilitud de dicha superficie, lo que justifica la extensión de nuevos cálculos QCT, y especialmente cuánticos, a otras propiedades.

Figura 5.3: Distribuciones vibrorrotacionales de HF calculadas (líneas continuas) frente a los resultados experimentales (líneas discontinuas) para la reacción $F + OH(v=0, T_{rot} = T_{trasl} = 298 \text{ K}) \rightarrow O(^3P) + HF(j', v')$ con $v' = 1$ para el panel (c), $v' = 2$ para el panel (b) y $v' = 3$ para el panel (a).



5.2. Resonancias en la superficie $1^3A''$

En efecto, a pesar del éxito de los cálculos QCT expuestos anteriormente [266], las características de los sistemas HLH, a los que pertenece la reacción que estamos estudiando, $F + OH \rightarrow O + HF$, en los que un átomo ligero se intercambia entre dos átomos pesados con la posible formación de especies intermedias de enlace de hidrógeno, conduce a esperar importantes efectos cuánticos que pasarían inadvertidos en los cálculos de dinámica clásica. Un efecto cuántico especialmente destacado es el de las resonancias, es decir, la variación brusca a ciertas energías de colisión de alguna propiedad que mida la reactividad química microscópica (probabilidad de reacción, secciones eficaces, etc.) asociadas a estados cuasiligados en los que se forma un complejo OHF de vida media larga. Con el fin principal, aunque

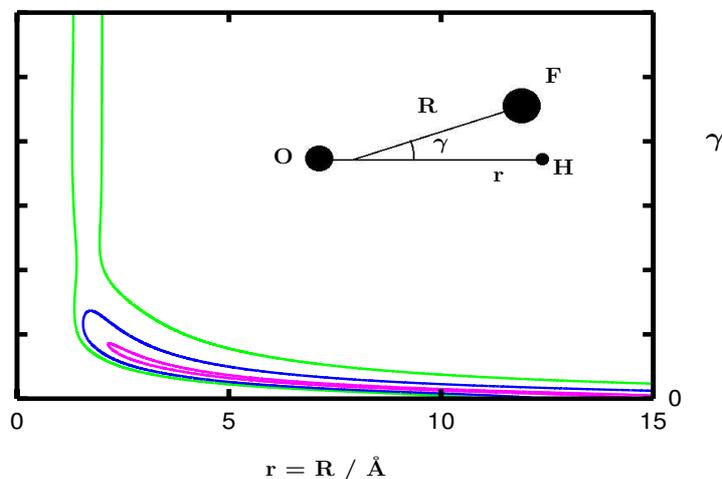
no exclusivo, de investigar la existencia de resonancias en nuestra reacción se ha llevado a cabo un estudio cuántico de paquetes de onda de la colisión reactiva que nos concierne. Las dificultades de tratar este tipo de reacciones con métodos cuánticos han sido recientemente revisadas por Althorpe y Clary [267].

Los cálculos de paquetes de onda de las colisiones reactivas $F + OH(v, j)$ se han estudiado usando coordenadas de Jacobi de reactivos, descritas en detalle en las referencias [199, 200] y presentadas en el apartado 3.3.1 (ver *Fig.* 3.6 y 5.4). Las dos coordenadas radiales, r y R , se describen mediante mallas formadas por 90×420 puntos equidistantes, en los intervalos $0.4 \leq r \leq 5.5 \text{ \AA}$ y $0.75 \leq R \leq 13 \text{ \AA}$, respectivamente. El ángulo γ se describe por 100 puntos de cuadratura de Gauss–Legendre. Finalmente, los tres ángulos de Euler se describen por combinaciones lineales adaptadas a la paridad de matrices de rotación de Wigner [205], caracterizadas por un momento angular total J y su proyección M y Ω sobre el eje z del sistema de referencia fijo en el espacio y fijo en el cuerpo, respectivamente. La suma sobre Ω se reduce a un único valor, ya que hemos utilizado la aproximación *centrífuga súbita* (CSA) descrita en el capítulo 3, aunque se han realizado cálculos exactos para comprobar la precisión de esta aproximación, como se verá más adelante.

La integración de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se lleva a cabo con el propagador de Chebyshev [184, 268], con un paso de tiempo de 2.5 fs, modificado por la inclusión de unas condiciones de contorno absorbentes en el desarrollo polinómico [269]. Las funciones de amortiguamiento (*damping*) usadas son gaussianas $e^{-\alpha(x-x_{abs})}$, con $\alpha = 0.01$ y 0.035 \AA^{-2} y $x_{abs} = 4$ y 11 \AA , para r y R , respectivamente. La propagación se considera finalizada cuando la probabilidad de reacción converge en el intervalo de energías de interés, generalmente a tiempos superiores a 3–8 ps (dependiendo del valor de J) debido a la presencia de resonancias a bajas energías. El flujo hacia productos se calcula lejos de la región de absorción, a $r_f = 2.5 \text{ \AA}$. Con el fin de resolver las resonancias que aparecen a bajas energías, se analiza el flujo en una malla de energía muy densa, compuesta por 3001 puntos en el intervalo de energía traslacional entre 0.001–0.75 eV.

La combinación de masas característica de nuestra reacción introduce una dificultad adicional notable a la propagación de paquetes de onda. Como ya hemos mencionado anteriormente, esta reacción pertenece a la familia de reacciones *Pesado-Ligero-Pesado* (HLH)

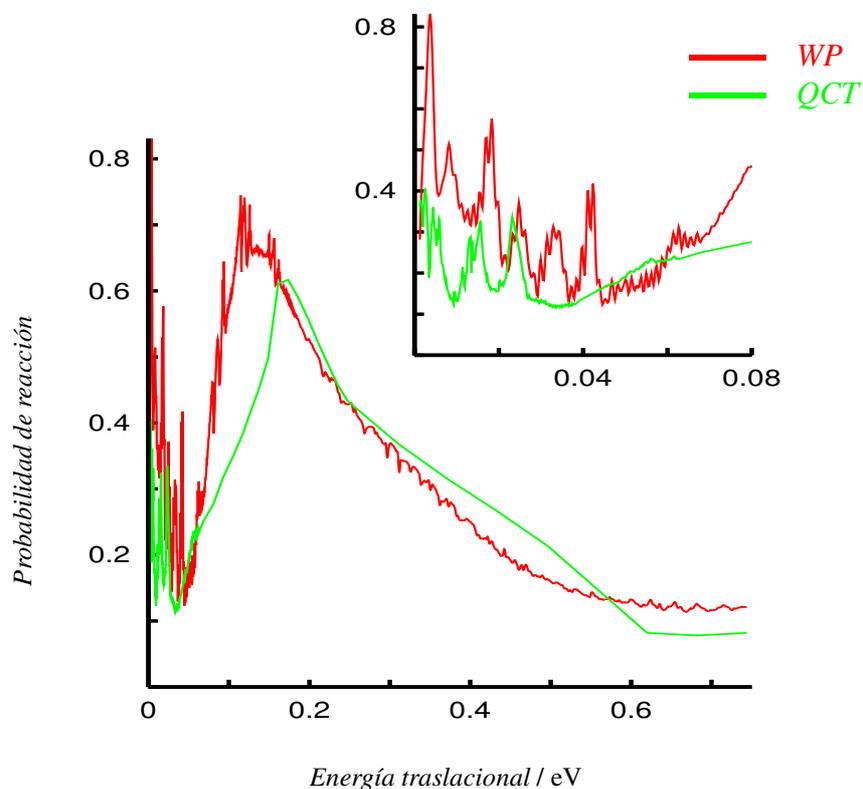
Figura 5.4: Problema de las coordenadas de Jacobi de reactivos para sistemas HLH



en las que un átomo ligero se intercambia entre dos átomos pesados. La superficie de energía potencial de tal clase de reacciones presenta un ángulo de “*skewing*” bastante pequeño y oblicuo, es decir, una curvatura muy grande cuando se discurre del valle de reactivos al valle de productos, al utilizar para la representación de la PES coordenadas de Jacobi escaladas en masa [168]. Esta situación introduce importantes restricciones cinemáticas. Por ejemplo, el uso de las coordenadas de Jacobi de reactivos para estudiar el canal de productos presenta el inconveniente mostrado en la Fig. 5.4, es decir, debido a que el centro de masas del reactivo OH está muy cercano al átomo pesado O, la descripción de la molécula HF, a medida que el sistema se separa en productos, requiere vectores de Jacobi muy largos, \mathbf{r} y \mathbf{R} , aproximadamente de la misma longitud, y un ángulo γ que tiende a cero. En consecuencia, el número de puntos de cuadratura angular que finalmente es necesario incluir para alcanzar convergencia es muy grande, en este caso de 100. Una manera de reducir estas mallas angulares tan grandes sería el uso de otras coordenadas más adecuadas para este tipo de sistemas, como por ejemplo, coordenadas de enlace [270].

Se ha obtenido, así, la probabilidad total de reacción en función de la energía traslacional relativa para $F + OH(v=0, j=0, J=0)$ sobre la superficie fundamental ${}^3A''$ utilizando métodos de paquetes de onda y métodos cuasi-clásicos. Los resultados se muestran en la Fig. 5.5. Se

Figura 5.5: Probabilidad total de reacción para $F+OH(v = 0, j = 0, J = 0)$ obtenida usando métodos de paquetes de onda (WP) y cuasiclásicos (QCT), en función de la energía traslacional relativa sobre la superficie de energía potencial $^3A''$ fundamental. La ampliación muestra en detalle la zona de muy bajas energías.



puede ver que el acuerdo entre ambas metodologías es excelente. También se observa que existe un umbral de reacción aproximadamente a una energía de ≈ 0.06 eV. Esta energía corresponde al valor de la altura de la barrera en un ángulo $\theta(OHF) = 180^\circ$ (ver Fig. 4.7), a la que el cono de aceptación angular se abre desde el valor de 180° hasta un valor de aproximadamente 90° .

Por encima de ese umbral energético, la probabilidad de reacción crece rápidamente hasta llegar a un punto donde alcanza un valor máximo a una energía de 0.125 y 0.160 eV, para los métodos cuántico y clásico, respectivamente. Por encima de este máximo, la probabilidad de reacción total disminuye al aumentar la energía traslacional relativa como es de esperar en

reacciones exoérgicas como la que nos ocupa.

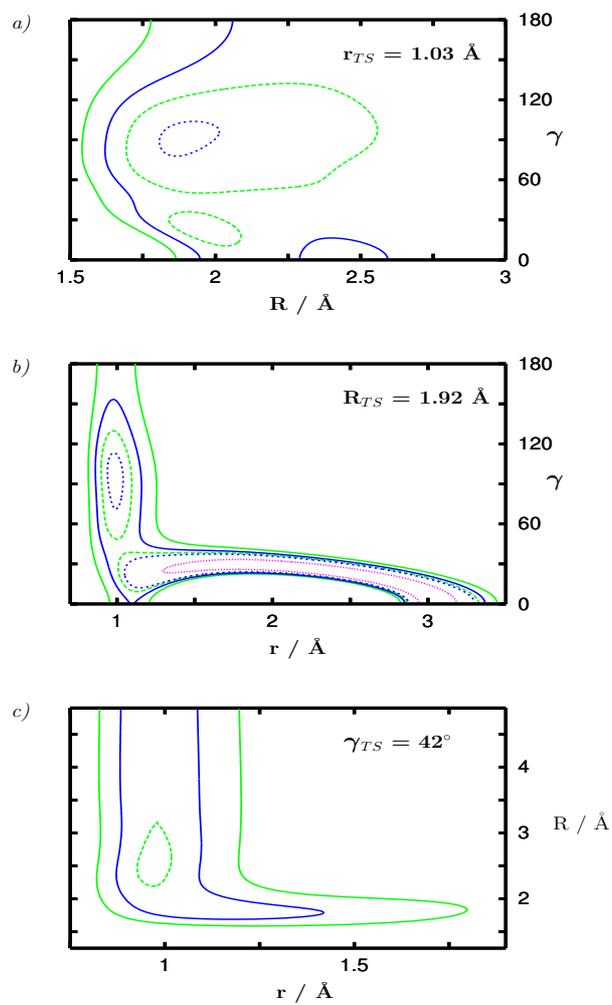
En la *Fig. 5.5* también puede observarse un desplazamiento hacia energías cinéticas relativas más altas del máximo de probabilidad de reacción del resultado clásico respecto del cuántico. No parece probable que este desplazamiento sea debido a la energía del punto cero ya que en tal caso debería ocurrir lo contrario, es decir, el máximo clásico estaría desplazado a energías inferiores respecto del cuántico. La razón del “adelanto” del máximo cuántico se atribuye a un efecto túnel en el intercambio del hidrógeno entre los dos núcleos pesados.

Si volvemos a considerar el camino de mínima energía de la PES ${}^3A''$ fundamental presentado en la *Fig. 4.3*, la zona comprendida entre los dos pozos corresponde a la región del estado de transición (TS). Esta estructura está situada, en coordenadas de Jacobi de reactivos, a $r_{TS} = 1.03 \text{ \AA}$, $R_{TS} = 1.92 \text{ \AA}$ y $\gamma = 42^\circ$, como puede verse en la *Fig. 5.6* donde se muestran cortes a la superficie fijando una de las coordenadas a su valor en el estado de transición y variando las otras dos. También en el panel superior de la *Fig. 4.6* se muestra un corte a la PES en coordenadas locales ó internas, r_{OH} , r_{HF} y θ , fijando el ángulo a su valor en el estado de transición.

La PES parece enlazante (*bound*) cuando se fija el ángulo γ , lo que indica que este ángulo actúa como una especie de coordenada de reacción en coordenadas de Jacobi de reactivos, correspondiente en coordenadas locales, al desplazamiento HF como indica el valor de la frecuencia imaginaria, ω_n , del estado de transición (ver *Tabla 4.4* y *Fig. 4.5*). La representación del canal asintótico de productos en coordenadas de Jacobi de reactivos de la *Fig. 5.4* puede ayudar a clarificar este punto.

Si mantenemos fijo el ángulo, y resolvemos la ecuación de Schrödinger resultante, se obtienen una serie de estados ligados. El valor propio más bajo es de 0.178 eV que podría entenderse como una especie de energía de punto cero (ZPE), y que coincide con la ZPE armónica obtenida en la sección de superficies (ver *Tabla 4.4*). Este valor coincide sorprendentemente bien con el máximo de la probabilidad de reacción clásica. El hecho de que el máximo de la probabilidad de reacción cuántica aparezca a energías más bajas podría deberse a la existencia de dos mecanismos de reacción: uno de ellos directo, responsable del umbral, y el segundo indirecto, debido a las resonancias de la zona del estado de transición. El mé-

Figura 5.6: Mapas de contorno de la superficie de energía potencial $1^3A''$ fundamental en las proximidades del punto silla representado para valores fijos de las coordenadas de Jacobi de reactivos: a) $r_{TS} = 1.03 \text{ \AA}$, b) $R_{TS} = 1.92 \text{ \AA}$ y c) $\gamma_{TS} = 42^\circ$. Las curvas de nivel corresponden a $-1, -0.4, -0.25, 0$ y 0.5 eV respecto a la asíntota $F+OH(v=0, j=0)$.

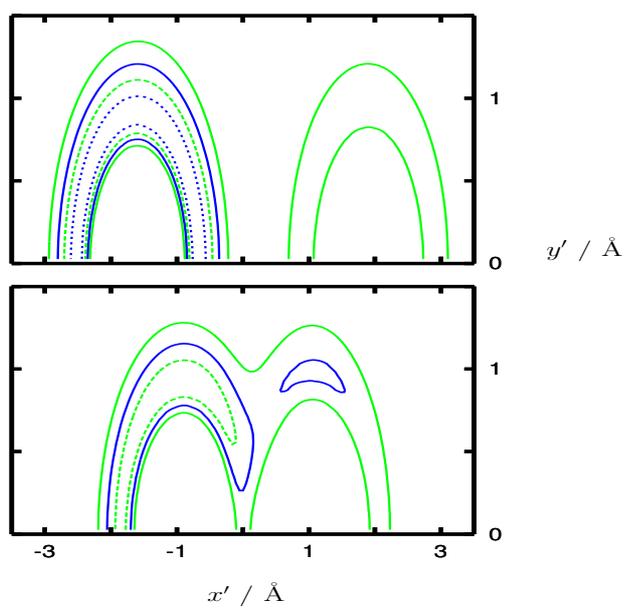


todo clásico subestimaría la probabilidad de reacción debido a estas estructuras resonantes, explicando así por qué la probabilidad cuántica presenta un máximo a energías inferiores.

Por tanto, parece ser que a energías por debajo de aproximadamente 0.178 eV la dinámica de reacción es debida a las resonancias, y, por lo tanto, es importante analizarlas. Tales resonancias aparecen también en las simulaciones del espectro de fotoextracción (*photodetachment*) del anión OHF^- que recientemente se han realizado [247, 254] sobre la misma superficie de energía potencial $^3\text{A}''$ para reproducir el espectro experimental de Bradforth *et. al.* [36]. Estas resonancias son típicas de las reacciones *Pesado-Ligero-Pesado* y un análisis y entendimiento adecuado de su origen requiere el uso de un conjunto de coordenadas adaptadas. Debido a que los átomos de O y F son mucho más pesados que el átomo de H, es posible separar adiabáticamente la vibración lenta del FO del movimiento mucho más rápido del átomo de H [168, 271, 272]. En la Ref. [247, 254] las funciones de onda asociadas a estas resonancias se obtuvieron haciendo un análisis pseudoespectral del paquete de onda [273, 274, 201] expresándolas en función de los vectores \mathbf{r}_{FO} y \mathbf{R}_{FO-H} (siendo γ' el ángulo entre estos dos vectores). En la Fig. 14 de la Ref. [247] puede verse que estas resonancias corresponden a combinaciones de las funciones de onda de $\text{HF}(v'=3, j')$ y $\text{OH}(v=0, j)$, con $j' \approx j$. Esto se debe a que el nivel energético $\text{HF}(v=3)$ tiene aproximadamente la misma energía que el $\text{OH}(v=0)$ y las constantes rotacionales de ambos diátomos son también similares. Cuando los dos átomos pesados se aproximan, los pozos de los dos canales se encuentran conectados por el estado de transición como puede verse en la Fig. 5.7. Así, a determinadas energías, el átomo de H puede oscilar entre ambos pozos, dando lugar a la estabilización del complejo y siendo el origen de las resonancias.

Otro aspecto destacable es que la probabilidad de reacción clásica también muestra estructuras resonantes a bajas energías, similares a las que muestra la probabilidad de reacción cuántica. La Fig. 5.5 muestra un detalle a bajas energías de colisión en el que se puede observar el acuerdo notorio entre ambos resultados donde los picos clásicos aparecen desplazados hacia energías inferiores respecto de los cuánticos posiblemente debido a un efecto de energía de punto cero. En estas estructuras, las trayectorias clásicas quedan atrapadas, y son necesarios tiempos de propagación inusualmente largos, de hasta 40 ps, para que finalmente se resuelvan en colisiones reactivas o inelásticas.

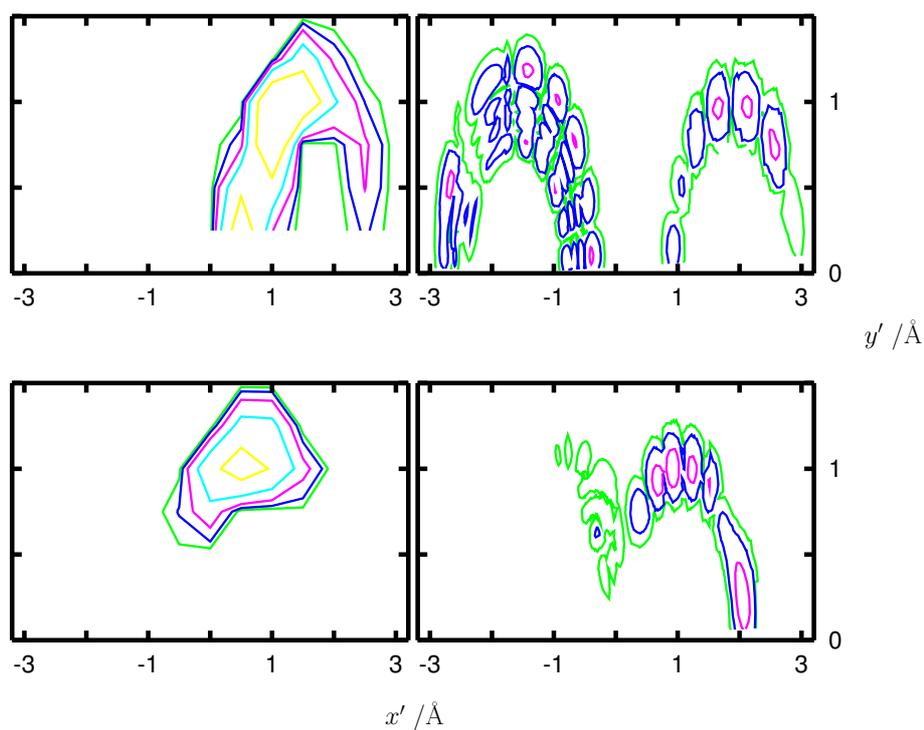
Figura 5.7: Mapas de contorno de la PES del $\text{OHF}(^3A'')$ en función de $x' = R_{H-FO} \cos \gamma'$ y $y' = R_{H-FO} \sin \gamma'$, en \AA , para dos distancias internucleares diferentes de FO. Panel inferior: $r_{FO} = 1.965 \text{\AA}$, corresponde al estado de transición. Panel superior: $r_{FO} = 3.5 \text{\AA}$, algo más próximo a la disociación. Las curvas de nivel son -1.2 , -0.5 , 0 y 1 eV, correspondiendo las líneas continuas a cero ($F+OH$, $v=0$, asíntota) o a valores positivos.



Con el fin de establecer una relación más íntima entre las resonancias HLH y las estructuras clásicas encontradas, se ha obtenido la densidad de probabilidad para los picos clásicos de la siguiente manera: se han lanzado 100 000 trayectorias a la energía de uno de los picos y cada vez que, al discurrir la trayectoria, pasaban dentro de un intervalo de distancia R_{FO} dado, se iban clasificando en cajas teniendo en cuenta también la posición del átomo de H respecto a los otros dos núcleos. En la *Fig. 5.8* se muestra la densidad de probabilidad resultante de las 100 000 trayectorias para $F + OH(v=0, j=0, J=0)$ a una energía cinética relativa de 2.5 meV, que corresponde con la posición del primer pico clásico, y se compara con el resultado cuántico obtenido para $R_{FO}=1.965$ y 3.5 \AA a una energía cinética relativa de 5.0 meV, correspondiente a la resonancia cuántica más próxima. Al igual que la densidad de amplitud cuántica, la clásica muestra un máximo en la región del estado de transición, aunque la estructura nodal no está presente en el análogo clásico de la probabilidad de amplitud de la resonancia HLH. Hay que tener en cuenta que para poder obtener dicha estructura nodal, en caso de que existiese, habría que determinar de forma precisa la densidad de probabilidades clásica, lo que implicaría el cálculo de un número enorme de trayectorias.

Con objeto de ilustrar la manera en la que las trayectorias clásicas quedan atrapadas, se muestra en la *Fig. 5.9* una de estas trayectorias. Así, en el panel izquierdo de dicha figura se representa la variación de la distancia FO en función del tiempo de reacción. Cuando los dos reactivos se aproximan uno al otro, la distancia r_{FO} disminuye hasta un valor mínimo de $\approx 1.8 \text{ \AA}$ (cercano al valor del estado de transición), a un tiempo aproximado de 1.5 ps. Después de la colisión, el sistema no se separa definitivamente sino que, debido a que una pequeña porción de la energía traslacional se transfiere a la vibración-rotación del reactivo OH, queda, de hecho, atrapado. Así, tiene lugar una segunda colisión FO a unos 15 ps, y después la frecuencia de las oscilaciones FO aumenta. En esta situación, el átomo de H explora la región del estado de transición ($r_{FO}=1.965$, $x'=y'=1 \text{ \AA}$, ver el panel inferior de la *Fig. 5.7*), como se puede ver en las figuras III-VI del panel derecho de la *Fig. 5.9* donde se ha representado la posición del átomo de hidrógeno respecto del FO utilizando las coordenadas x' , y' definidas en la *Fig. 5.7*. En un momento determinado de la trayectoria, el sistema encuentra un camino para ir a productos como se puede ver en el panel VII, se producen unas pocas oscilaciones más debido a que explora el pozo del canal de productos y finalmente escapa rápidamente debido al exceso de energía cinética de este canal.

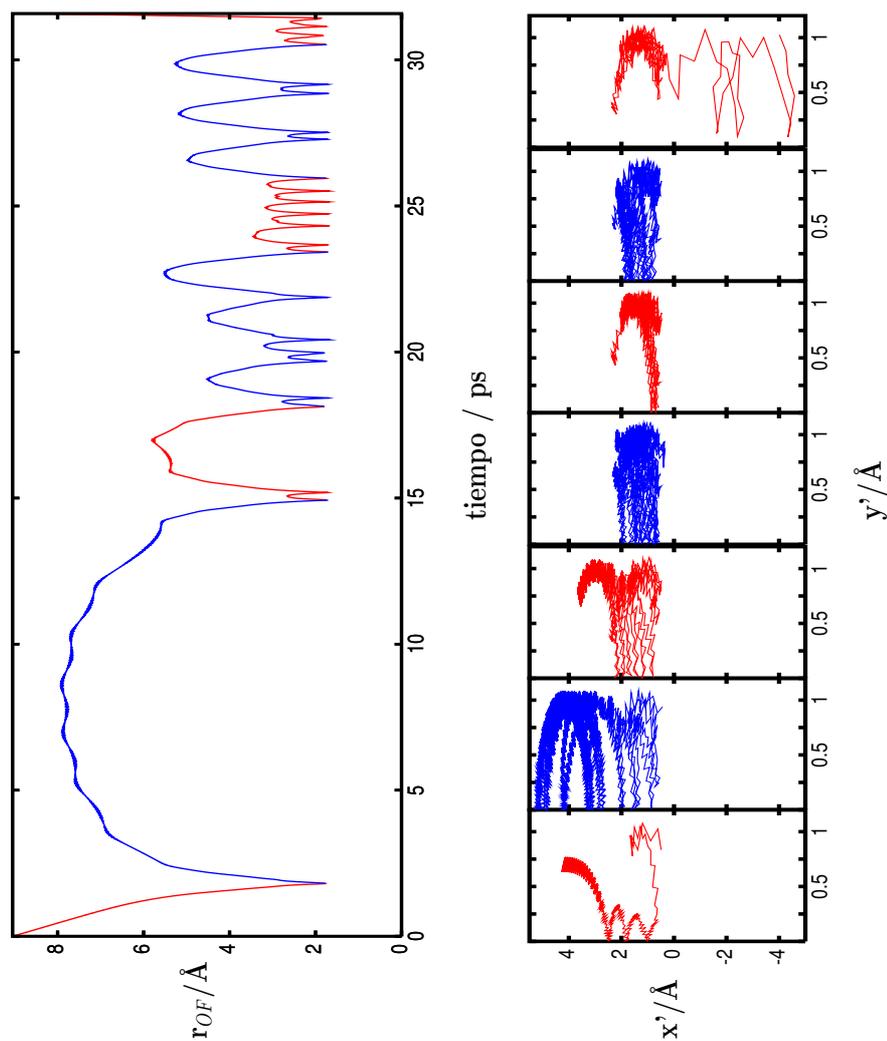
Figura 5.8: Densidad de amplitud cuántica/clásica asociada a las resonancias/órbitas periódicas HLH. Los dos paneles inferiores están dibujados a una distancia $r_{FO}=1.965 \text{ \AA}$ y los dos superiores para $r_{FO}=3.5 \text{ \AA}$. A la izquierda se muestran los resultados clásicos a una energía traslacional $E=2.5 \text{ meV}$, y a la derecha los resultados cuánticos para la resonancia a 5.0 meV . La separación entre los contornos es de 0.1 y 0.2 para los resultados cuánticos y clásicos, respectivamente. La distribución clásica corresponde a un promedio en las distancias r_{FO} , dentro de un intervalo elegido mientras que la cuántica corresponde a una única distancia r_{FO} .



Tales trayectorias "atrapadas" se pueden asociar a Órbitas Periódicas (PO) en el estado de transición, que serían responsables de la reactividad a bajas energías. Pollak y Child [275] analizaron la relación entre las resonancias próximas al umbral energético y estas POs y las denominaron órbitas periódicas resonantes (RPO). En estas órbitas periódicas el sistema oscila indefinidamente entre el canal de reactivos y productos, y generalmente requiere la presencia de pozos en los canales de reacción. Utilizando un método semiclásico de Gutzwiller [276], las resonancias mecanocuánticas se expresan como una suma de varias órbitas periódicas. Recientemente, Skodje *et. al.* [277] han localizado POs asociadas a resonancias del estado de transición en la reacción $F + HD$, y llegan a la conclusión de que las POs en más de tres dimensiones son inestables. Por ejemplo, algunas de las POs que aparecen en el HOCl se interpretaron en términos de POs en un modelo bidimensional [278]. También, en un estudio de la fotodisociación del $Ne-Br_2(B)$, prácticamente por debajo del umbral de disociación $Ne+Br+Br$, se encontraron algunas resonancias muy finas [279] que podrían ser interpretadas como una superposición de varias órbitas periódicas del tipo de herradura [280] que prácticamente coinciden con la función de onda obtenida después de la cuantización espectral de los paquetes de onda. Todos estos estudios confirman que la dinámica del estado de transición, tanto en un proceso de colisión como en fotodisociación, se puede analizar por estudios semiclásicos de POs [281].

Por otro lado, parece interesante comprobar si las resonancias persisten a momentos angulares totales, J , más altos y si se manifiestan en la sección eficaz reactiva total. En efecto, al ser las resonancias un fenómeno frecuente en reacciones químicas, hasta hace poco únicamente se habían encontrado en las probabilidades de reacción y, con menos claridad en las secciones eficaces diferenciales (DCS), pero parecía casi un hecho establecido que la suma en ondas parciales en el paso de las probabilidades de reacción a la sección eficaz diferencial (DCS) y la integración en el ángulo en el paso de la DCS a la a la sección eficaz (CS) total, llevaba, inevitablemente, a la anulación (por cancelación) de las oscilaciones en la intensidad, asociadas a las resonancias [267]. Más recientemente Skodje y colaboradores [277] han encontrado evidencias de resonancias en la sección eficaz experimental de la reacción $F + HF \rightarrow HF + D$, resonancias supervivientes del fenómeno observado en la DCS. El hallazgo experimental fue confirmado por cálculos de paquetes de onda. Por tanto, es de gran interés comprobar si algo semejante ocurre en nuestro sistema, ya que guarda cierta analogía química

Figura 5.9: El panel izquierdo muestra la evolución de la distancia r_{FO} en función del tiempo para una trayectoria atrapada a una energía traslacional $E_{tr} = 2.5$ meV, que corresponde al pico clásico más intenso (ver Fig. 5.5). Esta trayectoria está dividida en siete sectores. Los valores x' e y' , definidos en la Fig. 5.7, asociados a cada uno de estos sectores a lo largo de la trayectoria se muestran en los paneles de la derecha.



y cinemática (música) con $F + HD \rightarrow HF + D$.

Para ello, se han calculado las probabilidades de reacción para $J=10, 20, \dots, 110$ usando paquetes de onda, dentro de la aproximación CS [222], y también usando métodos clásicos. El problema computacional es enorme, ya que debería realizarse una suma sobre ondas parciales para determinar la sección eficaz, coste que, además, aumenta con el valor de J . Con el fin de reducir ese esfuerzo, la aproximación más común consiste en considerar nulos los acoplamientos de Coriolis entre estados de diferente helicidad, es decir, en limitar la suma sobre Ω en las ecuaciones (3.86) y (3.121) a $\Omega = \Omega_0$, la aproximación centrífuga súbita (CSA). Debido a que el único acoplamiento entre estados de diferente helicidad procede del término $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j}$ del Hamiltoniano, la proyección de \mathbf{j} sobre el eje z del sistema de referencia fijo en el cuerpo, se conserva. Como consecuencia $\mathbf{J} \cdot \mathbf{j} \approx -\hbar^2 (\partial^2 / \partial \chi^2)$. En esta aproximación el paquete inicial contiene una única función $W_{M\Omega}^{Jp}(\phi, \theta, \chi)$ durante toda la propagación y, así, el cálculo para cada J es prácticamente equivalente al de $J=0$.

En la *Fig. 5.10* comparamos los resultados cuánticos, dentro de la aproximación CSA, con los resultados cuasi-clásicos, para distintos valores del momento angular total $J > 0$. A medida que aumenta el valor de J , la curva completa de probabilidad de reacción se desplaza hacia energías mayores al mismo tiempo que su valor decrece, como es de esperar. El resultado más importante es que las estructuras asociadas a las resonancias HLH persisten hasta valores de J bastante altos (40 o más), tanto en el resultado cuántico como en el clásico como puede apreciarse en la *Fig. 5.10*. También se observa que la altura de los picos de las resonancias decrece más rápidamente en los resultados clásicos al igual que ocurriría para $J=0$, donde el cálculo cuántico es “exacto” y los picos clásicos tienen una altura menor. En otras palabras, las resonancias dejan de manifestarse a valores de J más grandes.

Sin embargo, en cálculos previos para la reacción $\text{Li}+\text{HF}$ [199, 198], se encontró que el resultado proporcionado por la aproximación CS tendía a sobrestimar la intensidad de los picos de la probabilidad de reacción. Para comprobar qué sucede en la reacción $F + \text{OH}$, se ha realizado un cálculo más convergido para $J=40$ incluyendo los valores de $\Omega=0, 1, \dots, 5$. Los resultados CSA y “exactos” se comparan en la *Fig. 5.11*. De la comparación se desprende que, en general, la probabilidad de reacción en conjunto no se modifica de forma significativa, lo que demuestra que la aproximación CS es adecuada para describir esta

reacción. Para energías superiores a 0.25 eV, el acuerdo es muy bueno. La intensidad de las resonancias es menor pero los picos son más anchos, resultado similar al encontrado en otras reacciones [199]. La razón de este comportamiento está en que todos los subniveles rotacionales interactúan, compartiendo, entonces, su intensidad. Además, el número de estados disociativos accesibles del continuo aumenta lo que hace que sus anchuras sean mayores. Ya que el desplazamiento del máximo de probabilidad cuántico hacia energías más bajas se ha atribuido a las resonancias, el aumento de la densidad de estados en el cálculo exacto puede explicar por qué el máximo, situado a 0.2 eV, es más alto en los cálculos convergidos.

Por último, vamos a ver si las resonancias persisten en la sección eficaz. Cuánticamente, la sección eficaz se calcula sumando sobre todas las ondas parciales tal y como vimos en la sección 3.3. Clásicamente, se obtiene integrando sobre el parámetro de impacto. En el tratamiento CS que estamos utilizando, las probabilidades de reacción para valores de J intermedios, no directamente calculados, se obtienen utilizando una interpolación basada en la aproximación denominada *desplazamiento en J* (*J -shifting*) [222]. Se comprueba que esta interpolación es adecuada realizando cálculos a valores de J intermedios. Nótese, pues, la diferencia con la aproximación *J -shifting* en la que se utiliza únicamente la probabilidad a $J = 0$ y se extrapola a valores de J más elevados. En la *Fig. 5.12* se muestran las secciones eficaces totales obtenidas por estos tres métodos: aproximación centrífuga súbita (CSA), desplazamiento en J y cálculo cuasiclásico (QCT). La sección eficaz obtenida por desplazamiento en J no se adapta bien para este caso, ya que supone implícitamente que las estructuras resonantes persisten hasta valores de J muy altos, lo que conduce a sobrestimar la sección eficaz. Sin embargo, el comportamiento cualitativo cuando se compara con los resultados CSA y QCT es bastante bueno. Además, el acuerdo entre estas últimas es aún mejor. Por otra parte, es de esperar que el resultado CSA esté bastante bien convergido para energías superiores a 0.1 eV, donde el mecanismo directo es el que domina la reacción. Por debajo de esta energía, donde el mecanismo dominante es indirecto, es decir, la reactividad se debe a las resonancias, es de esperar que el resultado CSA sobrestime la sección eficaz. Los cálculos de comprobación que hemos realizado confirman estas expectativas.

Aunque la *Fig. 5.12* también muestra que la sección eficaz no presenta rastros de resonancias individuales, magnitudes más detalladas como la sección eficaz diferencial podrían mostrar evidencias como en $F + HD$ [277]. Además, cuando estas magnitudes se comparen

Figura 5.10: Probabilidades de reacción cuántica CS (líneas rojas) y cuasi-clásica (líneas verdes) para $F+OH(v=0, j=0, J)$ sobre la superficie $1^3A''$.

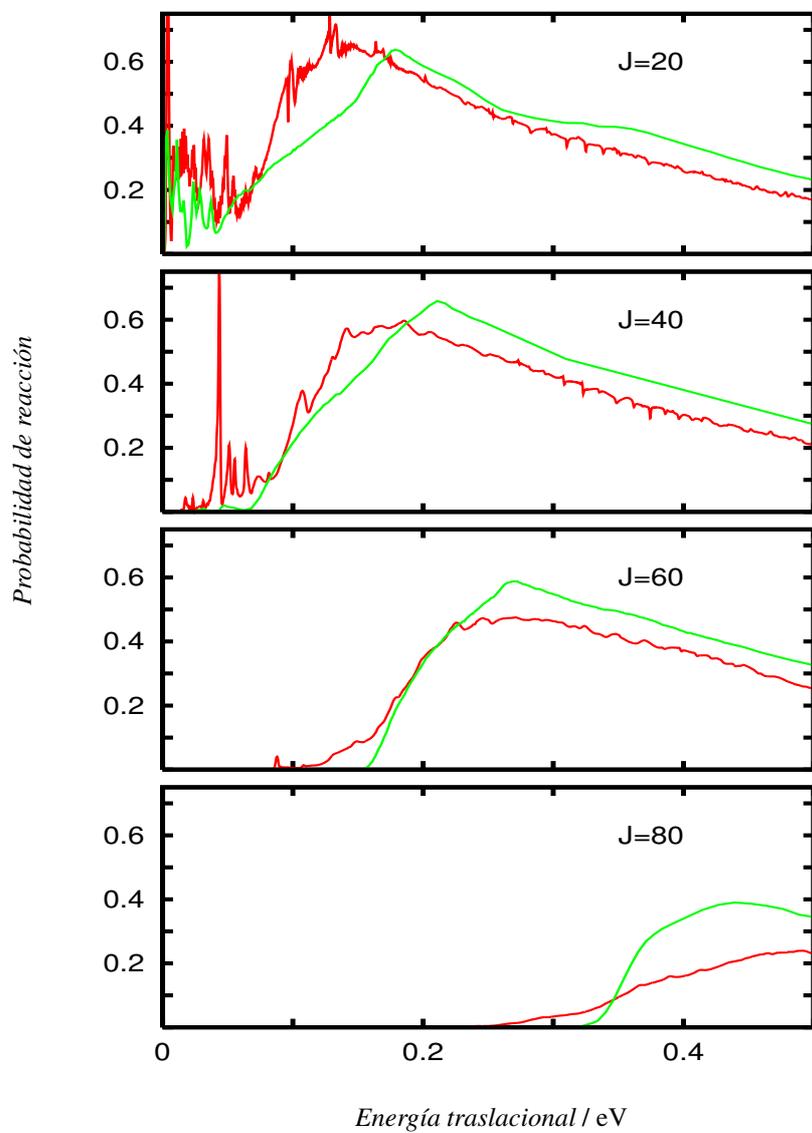


Figura 5.11: Probabilidades de reacción para la colisión $OH(v = 0, j = 0, J = 40) + F$ sobre la superficie $1^3A''$ obtenidas utilizando la aproximación CS (línea verde) y con un cálculo "exacto" (línea roja) obtenido incluyendo $\Omega = 0, 1, \dots, 5$.

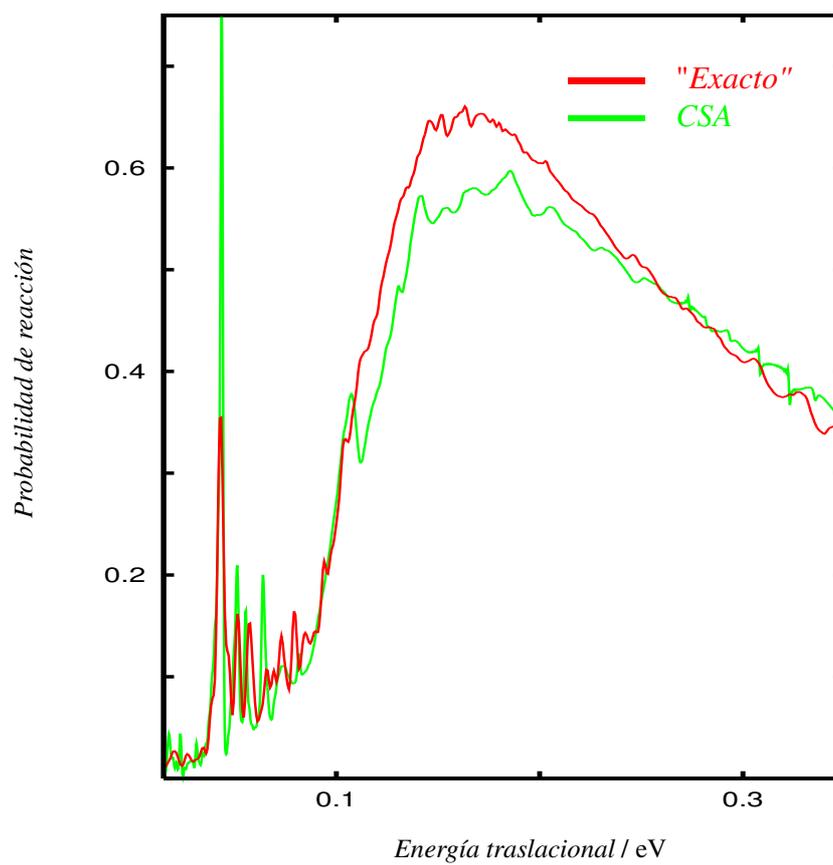
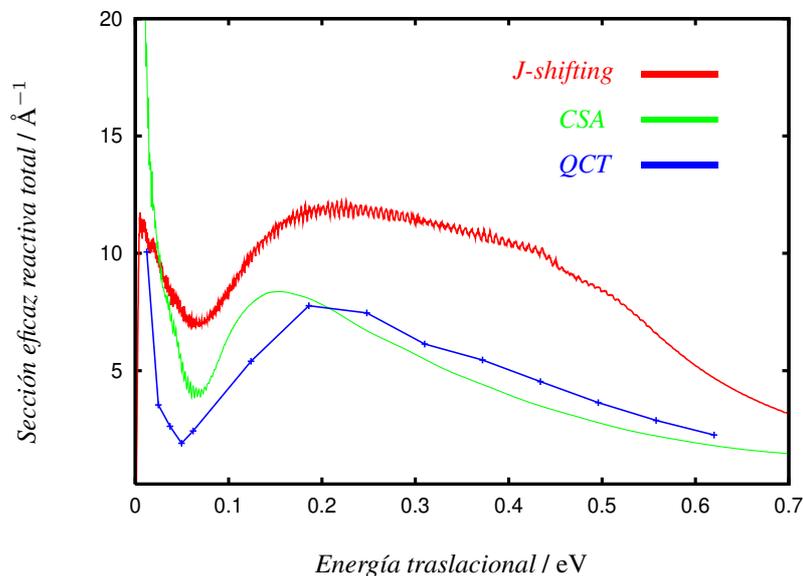


Figura 5.12: Sección eficaz reactiva total para $F+OH(v=0, j=0)$ obtenida con los métodos CSA, desplazamiento en J (J-shifting) y QCT sobre la PES $1^3A''$.



con las obtenidas a energías superiores donde el mecanismo de reacción es directo, el efecto de las resonancias HLH debería ser apreciable.

5.3. Efecto rotacional y estereodinámica en el estado $1^3A''$.

En esta sección, nos vamos a centrar en el efecto de la excitación rotacional inicial del reactivo OH, j , y la correlación entre los vectores \mathbf{k} y \mathbf{j} en dinámica cuántica [282], donde \mathbf{k} es el vector velocidad relativa de reactivos.

En primer lugar, es conveniente comprobar la bondad de la aproximación CS para describir la probabilidad de reacción. El resultado CSA para $OH(v_0=0, j_0=3, \Omega_0, J=20)+F$ se compara con un cálculo convergido, que incluye $\Omega=0, 1, 2, \dots, 5$. La Fig. 5.13 muestra un excelente acuerdo a energías altas, análogamente a lo obtenido para $j_0=0$.

Figura 5.13: Probabilidades de reacción totales para $OH(v_0=0, j_0=3, \Omega_0, J=20)+F \rightarrow HF+O$ en la superficie fundamental $1^3A''$ para diferentes valores de Ω_0 . En cada panel, se compara la probabilidad de reacción obtenida con la aproximación CS (en rojo) con la de un cálculo convergido que incluye $\Omega=0, 1, \dots, 5$ (en verde).

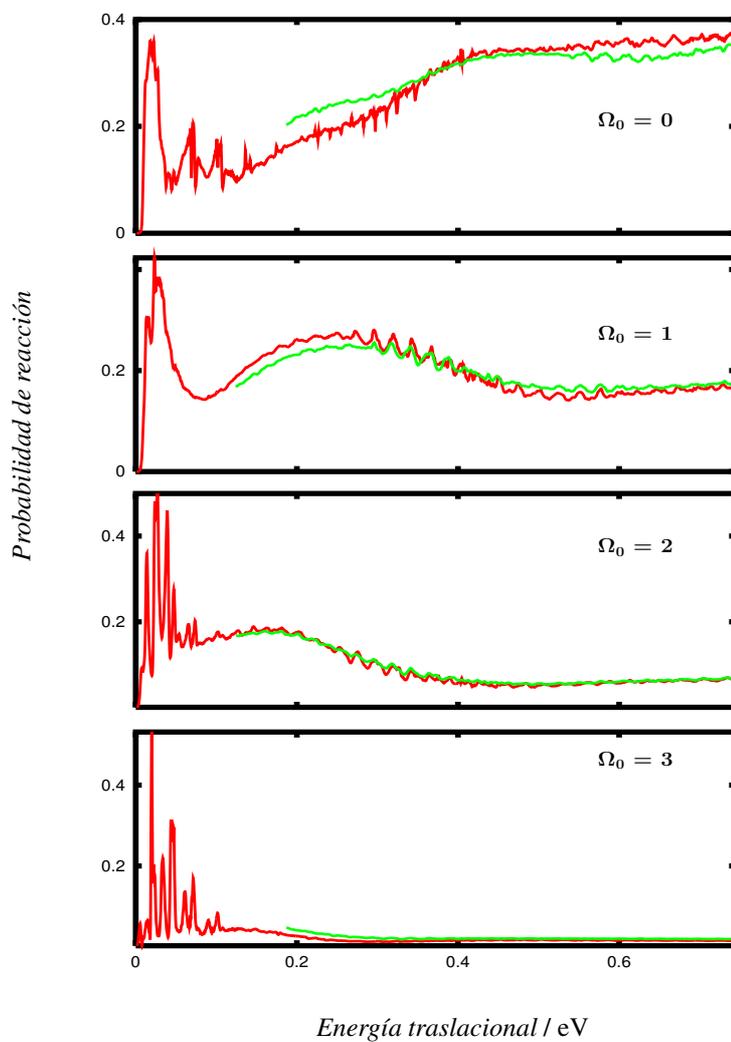
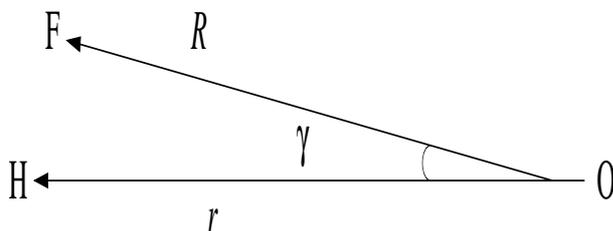


Figura 5.14: Descripción del producto HF usando coordenadas de Jacobi de reactivos.



Para resolver las resonancias que aparecen a bajas energías son necesarios tiempos de propagación muy largos, de hasta 8–9 ps. Los cálculos que se presentan a continuación como cálculos convergidos se han propagado hasta 3 ps, y, por esa razón, los resultados a energías bajas no se muestran al no estar convergidos. En los cálculos comentados anteriormente (ver Fig. 5.11) para $\text{OH}(v_0=0, j_0=0, \Omega_0, J=40) + \text{F}$ se observó que la aproximación CS sobrestimaba la altura de la probabilidad de reacción en la zona de las resonancias, pero, sin embargo, subestimaba su anchura, debido a que el número de estados disociativos del continuo y estados cuasiligados se reducen.

La razón por la que la aproximación CS es tan buena a altas energías se debe al hecho de que el eje z del sistema de referencia fijo en el cuerpo está muy próximo a los ejes principales de inercia. De hecho, dado que el átomo ligero de H se acerca tanto al O como al F, durante el transcurso de la reacción, la mejor elección para el eje z sería el vector internuclear FO, como si el sistema fuera diatómico puro. Tal situación es válida, en general, para sistemas heavy–light–heavy. En el canal de entrada, el centro de masas del OH está muy próximo al átomo O, de modo que el eje z del sistema fijo en el cuerpo prácticamente coincide con el vector FO. En el canal de productos, sin embargo, el átomo de hidrógeno está cercano al F. Al describir tales productos usando coordenadas de Jacobi de reactivos, resulta que \mathbf{r} y \mathbf{R} son prácticamente paralelos, $\gamma \rightarrow 0$, y de parecida longitud tal como se muestra en la Fig. 5.14.

En estas geometrías casi colineales, los acoplamientos de Coriolis son prácticamente cero y la aproximación CS resulta ser buena. Con estos argumentos se explica el acuerdo entre los resultados CS y los obtenidos en un cálculo más convergido en el que se incluyen cinco valores de Ω_0 , como se muestra en la Fig. 5.13. Por otro lado, también se hace notar

que $\Omega = 0$ domina sobre $\Omega > 0$. Este resultado se comentará más adelante.

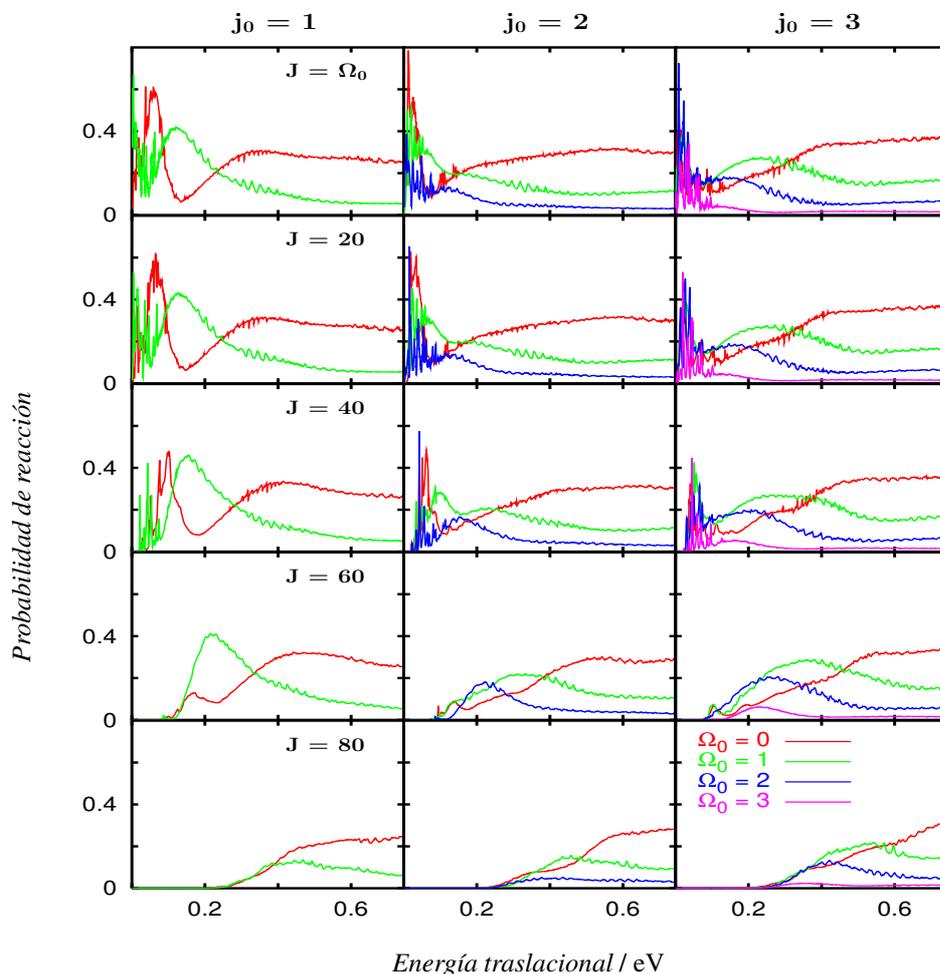
Para obtener las secciones eficaces, en principio podría pensarse el usar la aproximación del desplazamiento $J-K$ ($J-K$ shifting), pero en este caso no es posible debido a la estructura complicada que presenta la probabilidad de reacción con la energía. De hecho, los picos tan intensos asociados a las resonancias HLH a energías bajas y a valores pequeños de J , conducen a una sobrestimación de la sección eficaz reactiva.

Las probabilidades de reacción obtenidas con la aproximación CS se han calculado para diferentes valores iniciales de j_0 y varios valores de J . Algunos de estos resultados se muestran en la Fig. 5.15. Se comparan diferentes valores de Ω_0 para cada pareja j_0, J .

Como puede verse en la Fig. 5.15, todas las probabilidades de reacción presentan fuertes oscilaciones a bajas energías, debido a efectos de umbral importantes y resonancias de carácter HLH. A energías altas, sin embargo, donde el mecanismo de reacción dominante es directo, la probabilidad de reacción decrece al aumentar Ω_0 . Tal comportamiento se puede explicar por las restricciones cinemáticas de este tipo de reacciones $HL+H \rightarrow H+LH$ debido al ángulo de skew tan pequeño. La formación del producto HF requiere que el ángulo de Jacobi de reactivos, γ , vaya a cero a medida que el producto se separa. A ángulos cercanos a cero, el acoplamiento de Coriolis se anula y las funciones de onda para un valor de Ω dado se comportan según $\sin\gamma$ en esa región. Debido a esta restricción cinemática, las funciones con valores de Ω grandes no acceden a la zona de productos, y únicamente aquellas con Ω pequeño presenta una probabilidad de reacción significativa. Por lo tanto, este resultado es general para este tipo de colisiones $H + LH \rightarrow HL + H$ ya que está basado en restricciones cinemáticas generales.

Se han calculado las probabilidades de reacción para $J = \Omega_0, 10, 20, \dots, 110$ con el fin de obtener las secciones eficaces dependientes de la helicidad y los resultados se presentan en la Fig. 5.16. Podemos distinguir tres regiones. A bajas energías, las secciones eficaces muestran un rápido crecimiento, especialmente para $j_0 = 1$ debido a las resonancias estrechas que aparecen en las probabilidades de reacción que desaparecen con el promedio en ondas parciales. A medida que j_0 aumenta, este rápido aumento de la sección eficaz tiende a desaparecer porque las probabilidades de reacción para valores mayores Ω_0 muestran resonancias

Figura 5.15: Probabilidades de reacción $OH(v_0=0, j_0, \Omega_0, J)+F$ obtenidas mediante la aproximación CS. Cada panel corresponde al conjunto j_0, J, Ω_0 para varios valores de Ω_0 .



menos pronunciadas.

Las oscilaciones a energías intermedias, diferentes para diferentes Ω , se explican por efectos de umbral, y son particularmente debidas a la energía de punto cero del estado de transición [200]. La coordenada de reacción en el punto silla prácticamente coincide con el ángulo γ , y los diferentes Ω se consideran desacoplados, según se discute anteriormente. La energía de punto cero está relacionada con el nivel fundamental para cada Ω , que se desarrolla en función de $Y_{j\Omega}(\gamma, 0)$. Como consecuencia, los niveles fundamentales son diferentes para cada Ω . Tal efecto se observa muy bien para $j_0=1$, para el cual el máximo para $\Omega_0=0$ coincide

con un mínimo para $\Omega_0 = 1$.

A energías altas, la sección eficaz dependiente de la helicidad disminuye a medida que Ω_0 aumenta. Este efecto estereodinámico se observa mejor en el comportamiento del parámetro de alineamiento que se muestra en la *Fig. 5.17*.

A energías altas se observa una tendencia hacia valores de -1 . A medida que nos aproximamos al límite estadístico, hacia valores altos de j_0 , tal resultado indica que la reacción es más favorable cuando \mathbf{j} es perpendicular a \mathbf{k} inicialmente, asintóticamente paralelo a \mathbf{R} . Además, la orientación de $\mathbf{k} = \mathbf{R}_\infty$ con respecto a \mathbf{r} está dada por $Y_{j_0 \Omega_0 = 0}(\gamma, 0)$. A medida que j_0 aumenta, $Y_{j_0 \Omega_0 = 0}(\gamma, 0)$ está más centrado alrededor de la geometría, lo que indica que la reacción es tanto más favorable cuando \mathbf{r} inicialmente es paralelo a $\mathbf{k} = \mathbf{k}_\infty$. Tal resultado se obtiene después del promedio en ondas parciales y, por lo tanto, pudiera ser observado si los reactivos se formasen alineados y no hubiese despolarización antes de la colisión [283, 284, 285, 286].

A este respecto, no conocemos estudios similares para las colisiones reactivas $O(^3P)+HCl$ y los cálculos cuánticos recientes que hay de constantes de velocidad para esta reacción están basados en la aproximación de desplazamiento en J para los cuales no son necesarios cálculos para $J > 0$ o $\Omega_0 > 0$. Sin embargo, para la reacción $O(^1D)+HCl$ sí que hay algunos resultados que están de acuerdo con los obtenidos aquí. La dinámica de este sistema es más complicada pues el producto ClO es también accesible. Este canal no presenta las restricciones mencionadas antes, que están únicamente en el canal OH . Por lo tanto, la relación ClO/OH debería aumentar al hacerlo Ω y, de hecho, Bittererova y Bowman [287] encontraron tal resultado. Un resultado cualitativamente similar se ha obtenido en cálculos QCT para la misma reacción [288]. Sin embargo, un análisis más detallado de $O(^3P, ^1D)+HCl \rightarrow OH + Cl$ y su competición con $O(^3P, ^1D)+HCl \rightarrow OCl + H$ en función de Ω_0 sería deseable para confirmar los resultados de este trabajo.

Las secciones eficaces totales se muestran en la *Fig. 5.18* y se comparan con los resultados clásicos. El acuerdo es muy bueno; incluso los cálculos QCT muestran el crecimiento rápido a bajas energías para valores de j_0 también bajos. Es notorio, además, que el acuerdo clásico-cuántico es cada vez mejor a medida que aumenta j_0 , probablemente debido a que

Figura 5.16: Secciones eficaces dependientes de la helicidad para la colisión $\text{OH}(v_0=0, j_0)+F$ para varios valores de j_0 bajo la aproximación CS.

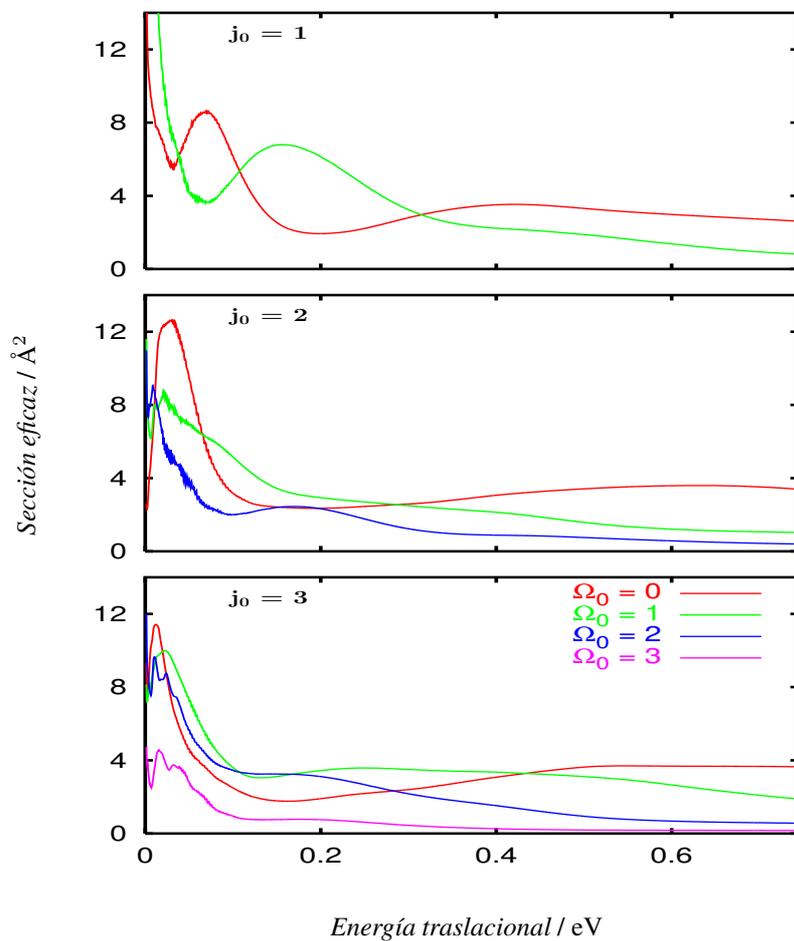
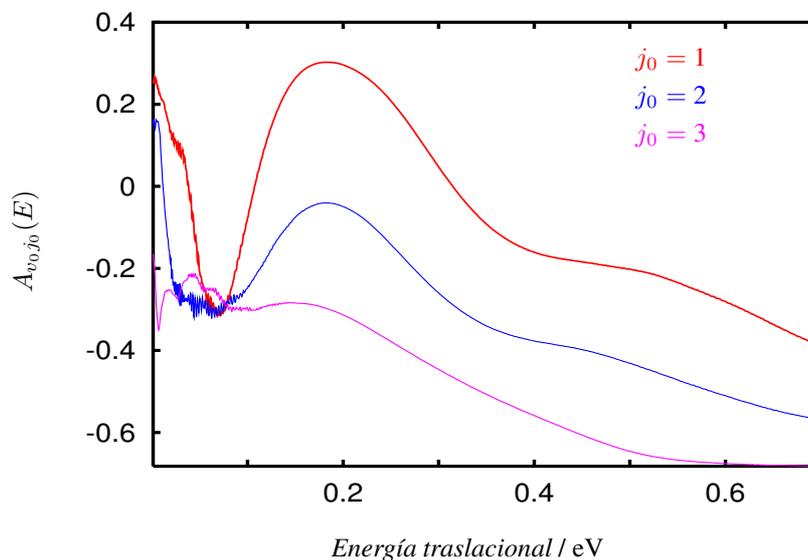


Figura 5.17: Parámetro de alineamiento, $A_{v_0 j_0}(E)$, obtenido para diferentes valores de j_0 en función de la energía traslacional.



la dinámica de reacción cada vez ocurre más lejos del umbral.

A energías intermedias hay un máximo en la sección eficaz reactiva total. Las secciones eficaces dependientes de la helicidad muestran un máximo a energías diferentes en función de Ω_0 . Tal efecto es especialmente claro para $j_0 = 1$, para el cual el máximo para $\Omega_0 = 0$ corresponde a un mínimo $\Omega_0 = 1$. La sección eficaz disminuye a medida que aumenta j_0 y el máximo a energías intermedias desaparece. Tal alteración depende claramente de la orientación relativa entre \mathbf{R} y \mathbf{r} ó \mathbf{k} y \mathbf{j} . Hay varios experimentos en los cuales la sección eficaz reactiva muestra una disminución inicial seguida de un aumento al aumentar el valor de j . Se han propuesto varios modelos para entender el papel de la rotación inicial de los reactivos en la reactividad [289, 290, 291] y el efecto ya mencionado se puede explicar usando las ideas del modelo conocido como *rotational sliding mass* [290] debido a Loesch que revela una íntima relación entre el efecto de la rotación y los requisitos estéricos de la reacción. En este modelo, la molécula OH se considera rígida, y el punto silla resulta ser un paso angular muy estrecho: cuando la molécula diatómica rota lentamente, la superficie guía a la molécula hacia el punto silla, y si su rotación aumenta hay una alteración. Sin embargo, si la energía

rotacional aumenta aun más, cuando los dos reactivos están lo suficientemente cerca, el sistema rota más rápido y, así, tiene ocasión de encontrar el punto silla. Es decir, el potencial que sienten los fragmentos al aproximarse determina restricciones en la orientación. En ausencia de reorientaciones, la reactividad se vería fuertemente reducida pero los torques que actúan sobre la molécula debido a la anisotropía del potencial, tratarán de orientar el eje molecular OH hacia las configuraciones de mínima energía potencial, haciendo que los reactivos se acerquen. Cuanto mayor sea la energía traslacional o rotacional, menos efectivos serán los torques a la hora de reorientar la molécula. Esto explicaría el descenso de reactividad con el aumento de j . Este primer modo de influencia sobre la reactividad se conoce como *efecto orientador*. Pero hay razones para asumir que la energía rotacional podría actuar de modo opuesto, aumentando la reactividad a energías mucho mayores que las de umbral. Este hecho se ha observado en sistemas como Na+HF, K+HF ó Li+HF. A energías altas, sin embargo, todas las secciones eficaces llegan a ser bastante parecidas. Ya que la restricción cinemática es también válida a esas energías (pues únicamente depende de las masas), a estas energías hay una excitación rotacional claramente grande del reactivo OH en la colisión antes de la reacción. En esta situación, la sección eficaz llegará a ser prácticamente independiente del valor inicial de j_0 .

Finalmente, se han calculado los coeficientes de velocidad dependientes del estado rotacional inicial de OH utilizando paquetes de onda. Los resultados se muestran en la *Fig. 5.19*. Se incluyen también, como referencia, en esta figura los coeficientes de velocidad experimentales [67] y QCT ya presentados al comienzo de la presentación de los resultados dinámicos (ver *Fig. 5.1*).

En primer lugar, se observa que el coeficiente de velocidad disminuye a medida que aumenta j_0 , en acuerdo cualitativo con el modelo rotacional explicado anteriormente. Los valores para $j_0=2$ y $j_0=3$ son bastante parecidos, y para valores mayores de j_0 se espera un ligero aumento. Hay que hacer notar que, a las temperaturas experimentales de trabajo, haría falta calcular hasta $j_0 = 10$ o más, lo cual resulta prohibitivo y por eso sólo se muestra en la figura el promedio clásico y no el cuántico. Sin embargo, los más importantes son $j_0=1, 2$ y 3 y la comparación es representativa.

Figura 5.18: Secciones eficaces, $\sigma_{v_0 j_0}(E)$, para $OH(v_0=0, j_0)+F$ obtenidas para varios valores de j_0 que se indican en cada panel. Las líneas rojas corresponden a los resultados obtenidos con paquetes de onda (WP) bajo la aproximación CS y las líneas verdes corresponden a los resultados QCT.

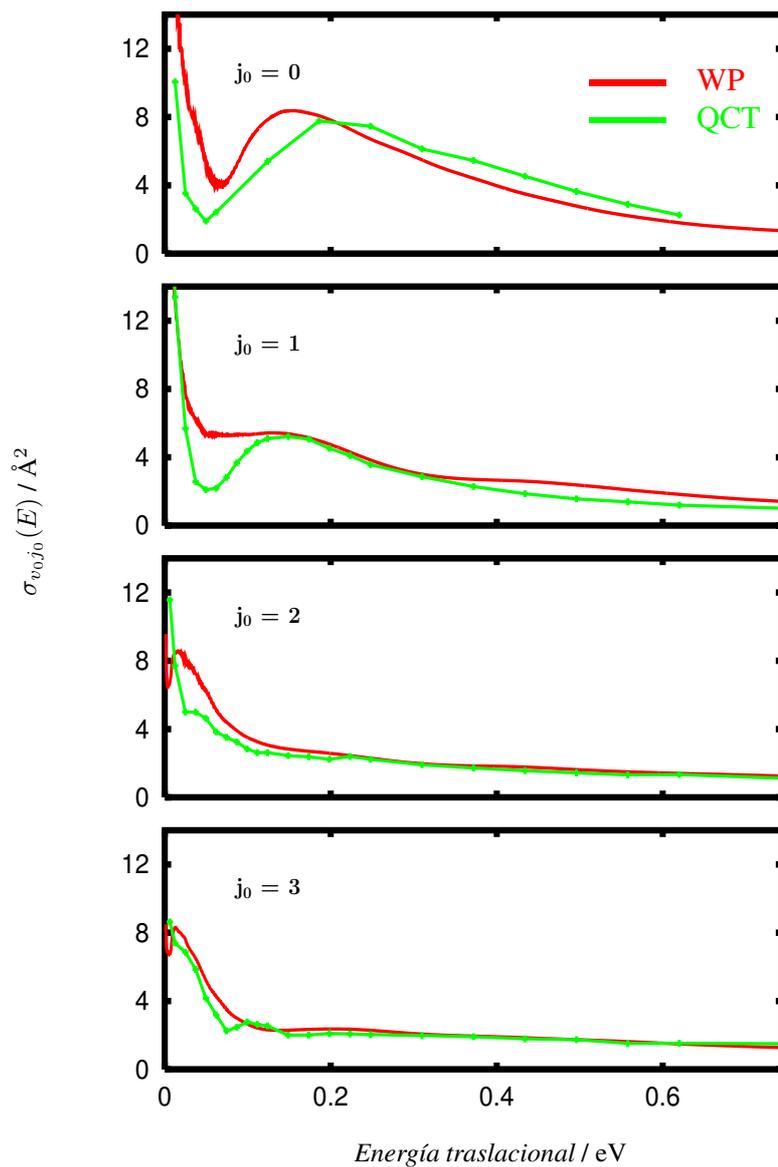
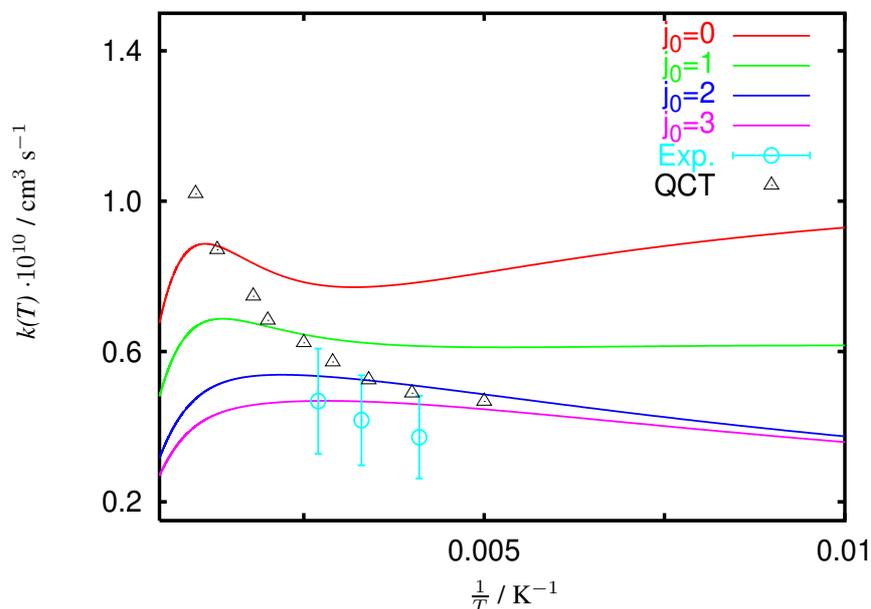


Figura 5.19: Coeficientes de velocidad, $k(T)$, dependientes de j_0 para $\text{OH}(v_0=0, j_0)+\text{F}$. Se incluyen también, como referencia, los valores experimentales y QCT (ver Fig. 5.1).



5.4. Dinámica sobre las superficies excitadas $2^3\text{A}''$ y $1^3\text{A}'$.

Al igual que sobre la superficie $^3\text{A}''$ fundamental, también se han realizado cálculos dinámicos sobre las otras dos superficies tripletes excitadas.

Como puede verse en las Fig. 4.10 y 4.14, las superficies tripletes $2^3\text{A}''$ y $1^3\text{A}'$ tienen barreras energéticas más altas que la fundamental $1^3\text{A}''$ y, además, no presentan mínimos ni en el canal de reactivos ni en el de productos. Esto hace que su reactividad sea esencialmente diferente.

El máximo de la barrera en ambas superficies excitadas corresponde a una configuración colineal, siendo más baja la de la $1^3\text{A}'$ que la de la $2^3\text{A}''$ en aproximadamente 0.16 eV. Esta diferencia se refleja en las probabilidades de reacción de la Fig. 5.20 donde se muestran las probabilidades de reacción total cuánticas para la colisión $\text{F} + \text{OH}(v=0, j=0, J=0)$ sobre las superficies $2^3\text{A}''$ y $1^3\text{A}'$. Se muestra también, como referencia, la probabilidad total de

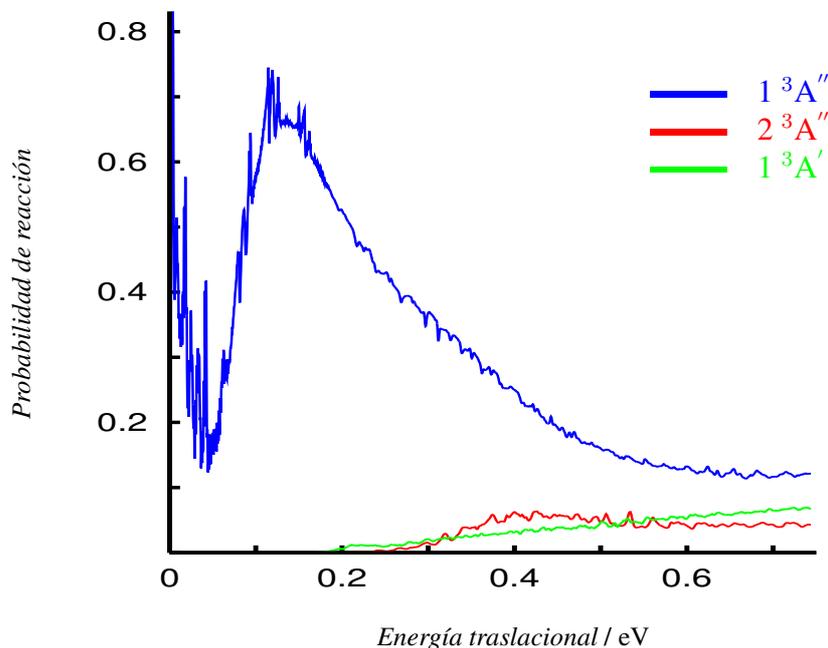
reacción sobre la superficie $1^3A''$ ya presentada anteriormente en la *Fig. 5.10*. Puede verse que dicha probabilidad empieza a crecer a energías más bajas para la superficie $1^3A'$, es decir, el estado $1^3A'$ presenta un umbral de reacción inferior al estado $2^3A''$. Sin embargo, la diferencia en los umbrales de reacción entre ambos estados excitados es sólo de unos 0.1 eV, lo que puede ser debido a que la energía en el punto cero reduce la diferencia entre barreras (algo inferior a 0.16 eV).

En tal sentido, puede llamar la atención que la reactividad del estado fundamental tenga un umbral menor que el del estado excitado $1^3A'$, pese a que en la configuración colineal ambos están degenerados con una barrera de aproximadamente 0.5 eV. La razón es, por supuesto, que mientras que el estado de transición para el estado $1^3A'$ es colineal, el estado de transición para la superficie $1^3A''$ es angular con una barrera energética $E_b \approx 0$ (ver *Fig. 4.7*). El sistema OHF sondea todo el espacio de configuraciones buscando el valle de productos, no sólo la configuración colineal.

Por otro lado, la probabilidad de reacción en estas superficies no muestra resonancias apreciables, puesto que, a diferencia de la superficie fundamental $1^3A''$, no presentan mínimos importantes en los canales de entrada y salida, tan sólo un pequeño mínimo en el canal de entrada mucho menos profundo que el del estado $1^3A''$. Tan sólo se observan unas estructuras, bastante anchas, que pueden corresponder a alguna resonancia H–L–H en la que el átomo de hidrógeno puede realizar unas pocas oscilaciones entre los átomos pesados durante el transcurso de la reacción.

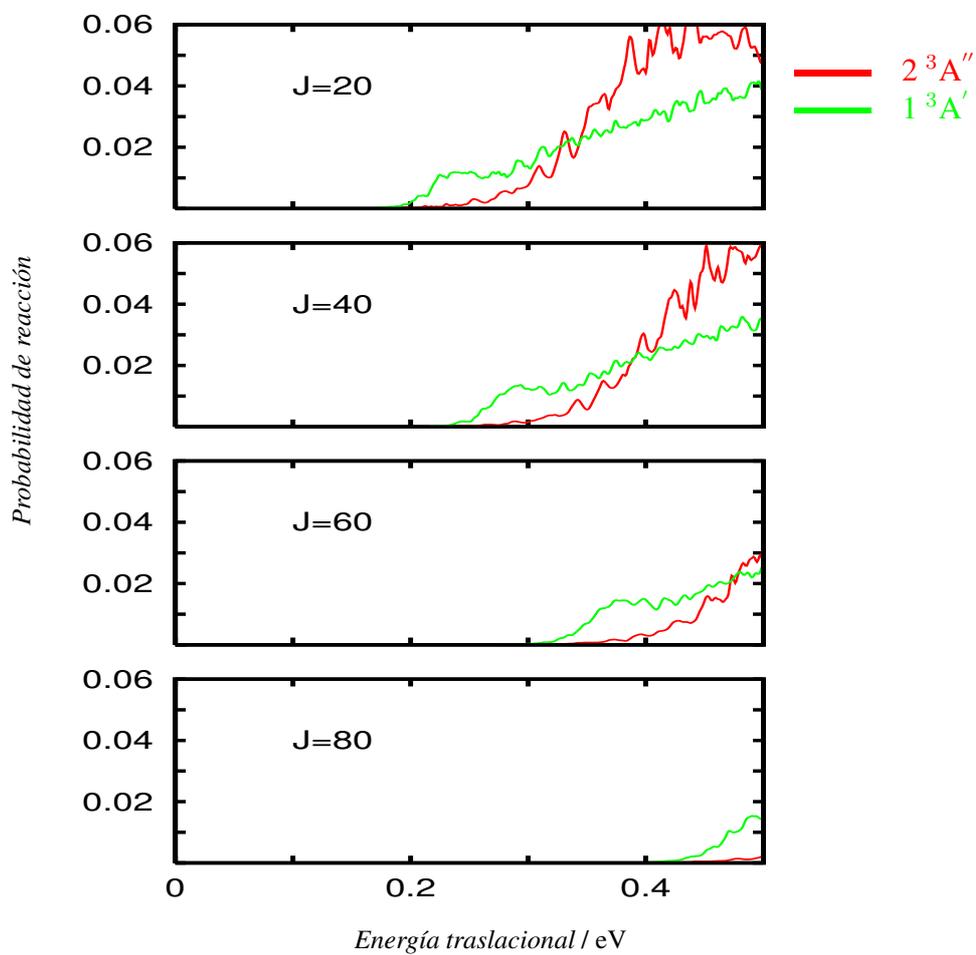
Aparte de estas diferencias, el efecto más notable es la baja reactividad de las superficies excitadas a energías bajas, cerca del umbral, respecto a la $1^3A''$ fundamental. Este hecho se debe, probablemente, a la gran diferencia en el *cono de aceptación* angular: la energía de las barreras de los estados excitados aumenta rápidamente cuando nos apartamos de la colinealidad, mientras que en la superficie fundamental, la barrera primero disminuye en función del ángulo (mostrando un mínimo en un ángulo de 109.6°) para, posteriormente, subir. Al aumentar el cono de aceptación angular, aumenta la reactividad. Por otro lado, la amplitud del cono angular aumenta con la energía cinética, de ahí que la reactividad de las superficies excitadas llegue a ser importante alcanzando un valor próximo a la de la superficie fundamental a energías altas como se observa en la *Fig. 5.20*.

Figura 5.20: Comparación de la probabilidad de reacción para la colisión $F+OH(v=0, j=0, J=0)$ para las tres superficies tripletes.



Junto con el efecto del cono angular de aceptación también hay que tener en cuenta que el tiempo de *residencia* en la región donde ocurre el cambio químico disminuye al aumentar la energía cinética y, por eso, la reactividad en reacciones exotérmicas disminuye tras alcanzar un máximo, como ocurre en la superficie fundamental. En las excitadas, dicho comportamiento aparecerá a energías superiores, donde dominará sobre el efecto de apertura del cono angular de aceptación. Dicho comportamiento se mantiene para valores de J superiores como puede verse en la Fig. 5.21. Estos cálculos se han realizado bajo la aproximación CS. Hay que hacer notar que, en estos casos, dicha aproximación debe ser mejor que para el estado fundamental puesto que en la zona donde las resonancias son más importantes (energías bajas) es donde la aproximación CS presenta mayor error. Además, como en las zonas próximas al estado de transición donde las distancias son pequeñas, la configuración es esencialmente colineal, los acoplamientos de Coriolis son menos efectivos. El tiempo de cálculo para los estados excitados es mucho menor que para la superficie fundamental puesto que, al no existir resonancias de vida media larga, la reacción es directa requiriendo tiempos de propagación menores.

Figura 5.21: Probabilidades de reacción para diferentes valores de J para la colisión $F+OH(v=0, j=0, J)$ para las superficies $^3A''$ excitada (en rojo) y $^3A'$ fundamental (en verde). Nótese la diferencia de reactividad de ambas superficies excitadas con la superficie $^3A''$ fundamental mostrada en la Fig. 5.20.



La sección eficaz de reacción obtenida, que se muestra en la Fig. 5.22, para las tres superficies después del promedio en las ondas parciales o J 's en la colisión $\text{OH}(v = 0, j = 0) + \text{F}$ presenta un comportamiento similar al descrito en la probabilidad de reacción para $J = 0$. Además, la diferencia entre la superficie fundamental y las excitadas es aún más manifiesta.

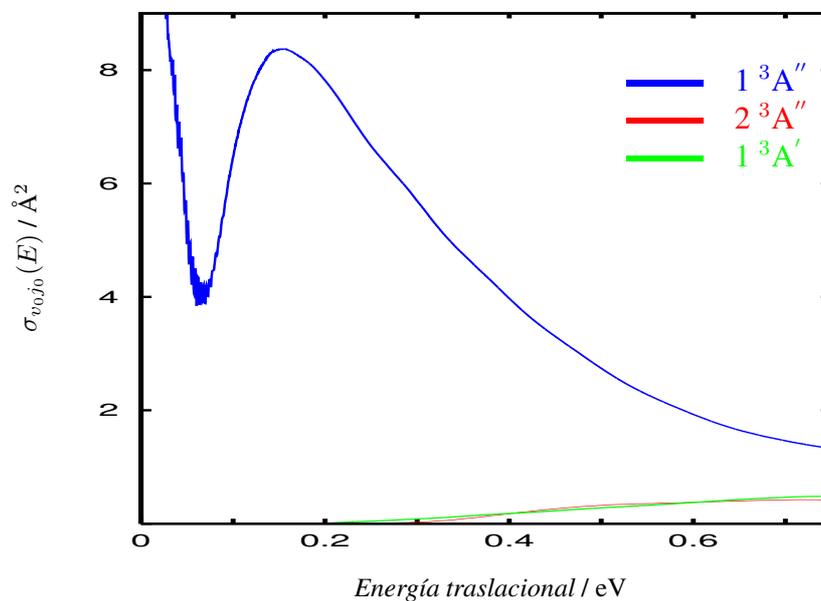
Por ello, a energías térmicas de unos $300 \text{ K} = 180 \text{ cm}^{-1} = 0.025 \text{ eV}$, las superficies excitadas no contribuyen adiabáticamente a los coeficientes de velocidad mostrados en la Fig. 5.1. Por esta razón, el factor estadístico a usar en el cálculo QCT de dicha figura debería ser $3/24$ en vez del $9/24$ (que suponía igual reactividad en las tres PESs tripletes). Pero si multiplicamos la constante calculada QCT por la función de partición electrónica apropiada de $3/24$, ésta resulta muy por debajo de la medida experimental, aún más de la curva con el $9/24$ de la Fig. 5.1.

Este resultado requiere, pues, explicaciones alternativas. Una primera razón que podría explicar dicha discrepancia sería la inexactitud de las superficies de energía potencial obtenidas. Sin embargo, esto parece poco probable debido a la contrastada calidad de los cálculos *ab initio* y ajustes presentados en este trabajo. Además, otros estudios han calculado el espectro de fotoextracción a partir del anión OHF^- [247, 263, 254] utilizando las superficies tripletes aquí presentadas y han obtenido un excelente acuerdo con el espectro experimental [36]. Las únicas zonas mal descritas, en los casos $^3A''$, son los cruces evitados, de forma que los “*cups*” son suavizados en el ajuste.

Más razonablemente es, por tanto, pensar en la no adiabaticidad del sistema. Primero, los efectos no adiabáticos en la región de las intersecciones cónicas entre los estados tripletes que aparecen a lo largo del camino de mínima energía. De hecho, estudios preliminares [250] demuestran que el efecto de las intersecciones cónicas es muy importante y debe tenerse en cuenta. Dichos cálculos conducen a pensar que los umbrales de los estados electrónicos excitados desaparecen por transiciones hacia el estado fundamental por lo que la reactividad cambia significativamente. Como las intersecciones cónicas están en el estado de transición a lo largo del MEP, la transición electrónica es muy eficaz.

Puede haber también acoplamientos espín–órbita especialmente en el canal de reactivos

Figura 5.22: Sección eficaz total, $\sigma_{v_0j_0}(E) / \text{Å}^2$, para la colisión $F+OH(v=0, j=0)$ para las tres superficies tripletes.



que afectarían notoriamente a la función de partición, y que no han sido contemplados por el momento. Finalmente, una discrepancia cálculo–experimento puede tener también una explicación en defectos del propio experimento cinético [67]. Se ha comentado al comienzo de este capítulo la posible fuente de errores que supone el uso de H_2O como precursor (en reacción con F) del reactivo OH. Actualmente existen métodos mejores de generar dicho radical. El experimento con el que se compara es de veinte años atrás, por lo tanto, se necesita información experimental reciente con la que comparar.

Capítulo 6

Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio del sistema OHF consistente, en primer lugar, en la obtención MRCI de varias superficies de energía potencial no relativistas. En concreto, se han calculado ocho superficies globales singletes y tripletes de simetrías A' y A'' . Posteriormente, se ha estudiado la dinámica colisional de este sistema utilizando dos metodologías diferentes: cuasiclásica y cuántica de paquetes de onda.

1. Desde el punto de vista de la estructura electrónica, el sistema estudiado es interesante y complejo, pues implica especies de capa abierta, lo que hace que varios estados electrónicos estén degenerados en los canales asintóticos. Una complicación añadida es el hecho de que dicha degeneración es diferente en cada canal.

Por tanto, el primer paso fue la elección de una base monoelectrónica de funciones adecuada para la realización de los cálculos de estructura electrónica de este sistema. Para ello, los átomos y fragmentos diatómicos se calcularon con las bases *aug-cc-pVnZ* ($AVnZ$) [115, 116, 117] con $n = T, Q, 5$ y se realizó la estimación para base completa (CBS). Tras la comparación de las constantes espectroscópicas calculadas con los datos experimentales disponibles y teniendo en cuenta el compromiso entre la precisión y el coste de tiempo de cálculo se eligió, finalmente, la base AVTZ, que consta de 115 funciones de base contraídas. Los tres posibles canales asintóticos de reordenamiento

en este sistema son $F(^2P)+OH(^2\Pi)$, $O(^3P, ^1D)+HF(^1\Sigma^+)$ y $H(^2S)+FO(^2\Pi, ^4\Sigma^-, ^2\Sigma^-)$. El canal FO, que aunque en cualquiera de los tres estados electrónicos implicados se encuentra cerrado a las energías de trabajo, también se ha descrito correctamente. Con todo, como comprobación adicional de la precisión de la base elegida y el efecto de la adición de funciones de momento angular mayor, se han calculado también las geometrías y las energías de los puntos estacionarios más importantes de cada superficie con las tres bases $AVnZ$ con $n= T, Q, 5$ y CBS.

2. El estudio de la reactividad con reactivos o productos de capa abierta requiere el uso de varias superficies de energía potencial, fundamental y excitadas, además de la descripción correcta de zonas muy diferentes de cada superficie como los canales de reacción, los mínimos y los estados de transición. Por tanto, ha sido necesario la utilización de un método de cálculo multirreferencial de alta precisión y la exploración de una región muy amplia del espacio de configuraciones geométricas para la obtención de superficies globales.

En concreto, el método de cálculo ha consistido en un cálculo de espacio activo de campo autoconsistente promediado en estados (SA-CASSCF), donde el espacio activo esta formado por los orbitales moleculares que proceden de los orbitales atómicos de valencia. Este método permite optimizar la energía promedio de varios estados, útil en el cálculo de estados excitados para obtener un conjunto común de orbitales moleculares para sucesivos cálculos CI.

Así que, ha sido necesario optimizar el número de estados a incluir en la función SA-CASSCF. Tras varias pruebas, se observó que el resultado a nivel CI no variaba mucho en algunas zonas pero sí en otras como consecuencia de la presencia de cruces evitados con otros estados muy excitados cuyas configuraciones no se habían tenido en cuenta. Por tanto, fue necesario incluir no sólo los estados que correlacionan con reactivos y productos, sino también estados excitados procedentes de otras asíntotas que en ciertas regiones intermedias de las superficies resultaban ser importantes. Así que, finalmente el número de estados incluidos para todas las superficies ha sido de 6 estados $^1A'$, 5 estados $^1A''$, 5 estado $^3A'$ y 5 estados $^3A''$, por ser ésta la función CASSCF que reproducía correctamente la degeneración de los multipletes asíntóticos y no daba lugar a discontinuidades en zonas intermedias como, por ejemplo, en el estado de transición y en las zonas de cruces.

3. Con el fin de tener en cuenta la correlación electrónica dinámica, se ha realizado un cálculo de interacción de configuraciones multirreferencial contraído internamente (icMRCI) utilizando las configuraciones obtenidas en el cálculo SA–CASSCF como funciones de referencia y se han generado las simples y dobles excitaciones a partir de ellas. Finalmente, se ha aplicado la corrección de Davidson (+Q) a las energías finales con el fin de tener en cuenta de forma aproximada los efectos de incluir excitaciones superiores.
4. Los puntos *ab initio* han sido ajustados a una función analítica para cada superficie. El procedimiento de ajuste consiste en el desarrollo multi-cuerpo de A. Aguado y M. Paniagua [163]. En el ajuste de cada superficie se realiza un procedimiento iterativo con el fin de converger el camino de mínima energía (MEP) calculado y ajustado. Este procedimiento persigue la descripción correcta del MEP, debido a la importancia del mismo en la dinámica. Todas las superficies han sido ajustadas con una desviación cuadrática media inferior al "error químico"(0.044 eV) y las mayores desviaciones se dan siempre en zonas de distancias cortas y altas energías, regiones de menor interés. Por otro lado, dados los cruces existentes y evitados entre las superficies tripletes, el ajuste de esas zonas es problemático, así que se ha resuelto eliminando en el proceso algunos puntos en esas regiones para suavizar esas zonas.
5. Se han obtenido 8 superficies de energía potencial globales: dos superficies $^3A''$, una superficie $^3A'$, tres superficies $^1A'$ y dos superficies $^1A''$. Todas ellas correlacionan con el canal $F(^2P)+OH(^2II)$ pero las superficies tripletes correlacionan con el canal $O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)$ mientras que las superficies singletes conectan con $O(^1D)+HF(^1\Sigma^+)$.

Las características topológicas más importantes de las superficies tripletes son las siguientes: la superficie fundamental $1^3A''$ presenta dos pozos asociados a estructuras de puente de hidrógeno, uno situado en el canal $F+OH$ y el otro en el canal $O+HF$. Esta superficie prácticamente no posee barrera y su estado de transición es angular. Este resultado hace innecesaria la hipótesis de Sloan [60] del mecanismo no adiabático entre la superficie $1^1A'$ y $1^3A''$ para explicar la reactividad. Las otras dos superficies, $2^3A''$ y $1^3A'$, sólo tienen un pequeño mínimo en el canal $F+OH$ mucho menos profundo que el de la superficie fundamental pero no muestran ninguna estructura en el canal $O+HF$. A diferencia de la superficie fundamental, presentan una barrera energética mayor con

un estado de transición colineal. La presencia de las intersecciones cónicas provoca problemas en el ajuste del estado de transición colineal de la superficie $2^3A''$.

Por su parte, la característica más importante de las superficies singletes es la existencia de un pozo profundo en el estado $1^1A'$ correspondiente a una geometría angular H–O–F que es una molécula químicamente estable, y cuya estructura corresponde al mínimo absoluto del sistema OHF. Se ha obtenido la geometría, la energía y frecuencias vibracionales que están en buen acuerdo con los datos experimentales. A diferencia de esta superficie, el resto de los estados singletes presentan barreras energéticas muy altas (superiores a 1 eV).

6. Ya que la reacción $O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)\rightarrow F(^2P)+OH(^2\Pi)$ es altamente endoérgica (≈ 1.5 eV), la reacción que se ha estudiado en este trabajo y de la que existen experimentos es la opuesta. Se ha estudiado la dinámica colisional de esta reacción sobre la superficie adiabática fundamental $1^3A''$ utilizando dos metodologías: cuasiclásica (QCT) y cuántica de paquetes de onda. Los resultados se han comparado con los datos experimentales disponibles.

Se ha obtenido el coeficiente de velocidad en función de la temperatura utilizando trayectorias clásicas sobre la superficie fundamental $1^3A''$, simulando las condiciones del experimento realizado por Walther y Wagner [67]. El resultado QCT se ha multiplicado por la función de partición, $9/24$, que es el cociente entre las degeneraciones de los canales de reactivos y productos. El uso de este factor supone que la reactividad de los tres tripletes es la misma. Aunque esto conduce a un resultado QCT que cae claramente por debajo de las barras de error estimadas en el experimento, los coeficientes de velocidad calculados y ajustados presentan un comportamiento prácticamente paralelo en el intervalo de temperaturas experimentales y se ajustan a una forma simple del tipo de Arrhenius. Obtenemos, sin embargo, una notable desviación de ese comportamiento a temperaturas altas.

7. Se ha obtenido la distribución vibracional QCT del producto HF y se ha comparado con el resultado experimental de Sloan *et. al.* [60]. Teóricamente obtenemos una distribución vibracional no estadística (invertida) con un máximo en $v'=1$ posiblemente debida, entre otras razones, a la alta exoergicidad de la reacción. El producto HF se detectó experimentalmente mediante emisión infrarroja con lo que la población de

HF($v'=0$) no fue detectada ni tampoco estimada. La renormalización de los resultados QCT a la población total excluyendo el estado vibracional fundamental conduce a un buen acuerdo con el experimento. Por tanto, la discusión reciente [66] sobre si la distribución vibracional total es estadística, no es realmente apoyada (ni rechazada) por el experimento de Sloan.

Se ha obtenido también la distribución rovibracional QCT del producto HF. El resultado QCT también se ha renormalizado a la población vibracional total para poder comparar con el experimento. El acuerdo es bueno en las poblaciones rotacionales para $v'=2$ y $v'=3$, pero no para $v'=1$. Posiblemente pueda deberse a que la población rotacional de HF para $v'=1$ se relaje, en mayor o menor medida, en el experimento.

8. Los resultados cinéticos y dinámicos obtenidos con los cálculos QCT sobre la superficie fundamental $1^3A''$ avalan la bondad de dicha superficie y justifican la extensión de nuevos cálculos QCT, y especialmente cuánticos, a otras propiedades.

Se ha calculado la probabilidad total de reacción cuántica con paquetes de ondas para la reacción $F+OH(v=0, j=0, J=0) \rightarrow O(^3P)+HF$. Los cálculos cuánticos se han realizado en coordenadas de Jacobi de reactivos. El uso de estas coordenadas en reacciones de intercambio de una partícula ligera entre dos pesadas introduce algunos inconvenientes al describir el canal de productos HF. Como consecuencia, ha sido necesario incluir un número muy grande de puntos de cuadratura angular para alcanzar convergencia. La probabilidad de reacción presenta dos regiones claramente diferenciadas separadas por un máximo de probabilidad. Este máximo es un umbral dinámico de reacción asociado a la energía de punto cero en el punto silla y corresponde a la tensión HF de la estructura del estado de transición. Por encima de dicho umbral la reacción es directa. Por debajo, toda la reactividad se debe a las resonancias. Tales resonancias corresponden a un movimiento oscilatorio del átomo ligero de hidrógeno entre los otros dos átomos pesados. Estas resonancias se deben a la naturaleza pesado-ligero-pesado de este sistema y también aparecen en el espectro teórico de fotoeliminación del anión OHF^- , estudiado en el marco de la tesis de González-Sánchez [254] en esta misma superficie.

También se ha calculado la probabilidad total de reacción QCT para $F+OH(v=0, j=0, J=0) \rightarrow O(^3P)+HF$, y se ha comparado con la obtenida cuánticamente. El acuerdo entre las dos es muy bueno. El máximo de probabilidad de reacción clásico aparece

desplazado hacia energías mayores respecto del cuántico. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta los dos mecanismos, directo y resonante, que intervienen en esta reacción: el método clásico subestima las resonancias en las proximidades del estado de transición y esto hace que el máximo cuántico aparezca a energías inferiores ya que las resonancias clásicas se extinguen antes.

Las resonancias que aparecen en el cálculo cuántico se han analizado utilizando un método de asignación pseudoespectral. Estas estructuras corresponden a la combinación de funciones de onda de HF($v'=3, j'$) y OH($v'=0, j$) con $j \approx j'$ ya que estos niveles vibracionales son prácticamente isoenergéticos y las constantes rotacionales de los dos fragmentos diatómicos son muy parecidas.

Como se ha dicho, la probabilidad de reacción QCT también muestra una cierta estructura de picos a energías bajas similar a las resonancias cuánticas. Estos picos están asociados a órbitas periódicas y corresponden a trayectorias que quedan 'atrapadas' y requieren tiempos de propagación muy largos para resolverse en reactivas o inelásticas. Algunas de estas trayectorias han sido analizadas.

Se han obtenido las probabilidades de reacción dentro de la aproximación CSA para la reacción OH($v_0 = 0, j_0, \Omega_0, J$)+F, con diferentes valores de j_0, Ω_0 y J . En todos los casos se observan oscilaciones a bajas energías debidas a efectos de umbral importantes y a las resonancias de carácter HLH. A altas energías, encontramos que la probabilidad de reacción disminuye al aumentar Ω_0 . Este comportamiento se debe a la naturaleza HLH de este sistema. La descripción del producto HF requiere que el ángulo de Jacobi de reactivos tienda a cero, lo que hace que las componentes del paquete de onda con valores grandes de Ω accedan con mayor dificultad a la región de productos. Este es un resultado general de los sistemas HLH basado en una restricción cinemática general.

9. Se han obtenido las secciones eficaces QCT y cuánticas. Cuánticamente, se ha utilizado la aproximación centrífuga súbita (CSA), que previamente se ha considerado adecuada tras la comparación con un cálculo 'exacto' a $J = 40$. La CSA sobrestima la probabilidad de reacción en la región de las resonancias, pero, sin embargo, subestima su anchura, debido a que el número de estados disociativos del continuo y de estados cuasiligados se reducen. En la zona por encima del umbral de reacción, donde el mecanismo es directo, la aproximación CS es muy buena, ya que el eje z del sistema de

referencia fijo en el cuerpo está muy próximo a los ejes principales de inercia. La suma en ondas parciales elimina las trazas individuales de las resonancias. Sin embargo, la sección eficaz muestra un máximo a energías muy bajas debido a dicho mecanismo de reacción indirecto resonante. El acuerdo entre los resultados QCT y cuánticos es bastante bueno, especialmente en la región donde el mecanismo de reacción es directo.

10. Se ha realizado algunos cálculos estereodinámicos. En primer lugar, se ha analizado el efecto de la excitación rotacional inicial, \mathbf{j} , del reactivo OH en la superficie fundamental $1^3A''$ y la correlación entre los vectores \mathbf{k} y \mathbf{j} , donde \mathbf{k} es el vector velocidad relativa inicial.
11. Se han calculado las secciones eficaces dependientes de la helicidad (Ω_0) para OH($v_0 = 0, j_0$)+F cuánticamente. Se distinguen tres zonas: a bajas energías se observa un rápido aumento de la sección eficaz dependiente de la helicidad especialmente para $j_0 = 1$ como consecuencia de la estructura resonante que aparece en la probabilidad de reacción, cuyas trazas individuales desaparecen en el promedio de ondas parciales. Este rápido aumento se atenúa a medida que aumenta j_0 ; a energías intermedias aparecen oscilaciones debidas a efectos de umbral; a energías altas se obtiene que la sección eficaz dependiente de la helicidad disminuye al aumentar el valor de Ω_0 .
Este efecto estereodinámico se ha observado también en el parámetro de alineamiento, A . Hemos encontrado que la reacción se favorece cuando inicialmente \mathbf{j} es perpendicular a \mathbf{k} , que, a su vez, es asintóticamente paralelo al vector \mathbf{R} . Es decir, en el sistema de referencia fijo en el cuerpo, esto indica que la reacción se favorece cuando \mathbf{r} es inicialmente paralelo a $\mathbf{k}=\mathbf{R}_\infty$.
12. Se ha calculado con el método cuántico de paquetes de ondas y con QCT el efecto del estado rotacional inicial (j_0) del reactivo OH sobre la reactividad. En cuanto a las secciones eficaces totales el acuerdo cuántico–QCT es bastante bueno y mejora a medida que j_0 aumenta, posiblemente debido a que la reacción ocurre cada vez más lejos de las regiones de umbral.
13. También se han calculado los coeficientes de velocidad en función del estado rotacional inicial del reactivo OH. Se observa que este coeficiente disminuye inicialmente al aumentar j_0 pero, posteriormente, se espera un ligero aumento en base al modelo *rotational sliding*. La comparación del coeficiente de velocidad cuántico con los valores

experimentales requiere al menos calcular hasta $j_0 \approx 8$, cálculos que son realmente costosos. Una alternativa consiste en utilizar los resultados clásicos para valores de j_0 altos, en virtud del acuerdo que encontramos entre los resultados de las secciones eficaces totales obtenidas cuánticamente y con QCT al aumentar j_0 . Este cálculo es parte del futuro trabajo y fuera del ámbito de esta tesis.

14. Se han calculado las probabilidades totales de reacción y las secciones eficaces totales para los otros dos tripletes, $2^3A''$ y $1^3A'$. Encontramos que estas superficies adiabáticas son mucho menos reactivas que la superficie fundamental $1^3A''$, ya que tienen una barrera energética mucho mayor. Tampoco presentan una estructura resonante clara, ya que no tienen mínimos apreciables en los canales de entrada y salida. Tan sólo encontramos en las probabilidades de reacción alguna estructura ancha, debida a alguna oscilación HLH durante el transcurso de la reacción.

Este resultado conduce a pensar que el factor de $9/24$ por el que habíamos multiplicado el coeficiente de velocidad QCT debería ser más bien $3/24$, lo que lleva a una $k(T)$ muy por debajo del resultado experimental. La discrepancia podría ser debida a imprecisiones en las superficies de energía potencial pero esto no parece probable por la buena calidad de los cálculos. Además, estudios del espectro de fotoeliminación del anión OHF^- [254] sobre estas superficies conducen a resultados en excelente acuerdo con el espectro experimental.

Las diferencias podrían ser manifestación de la importancia de los efectos no adiabáticos debido a las intersecciones cónicas que presentan estas superficies, que darían lugar a importantes efectos vibrónicos. Estudios preliminares [250] demuestran la importancia del efecto de las intersecciones cónicas en la dinámica de esta reacción. Por último, los propios experimentos [67] son claramente mejorables.

15. Los estados singletes se han obtenido para futuros trabajos. En particular, se pretende mejorar el espectro de fotoeliminación del anión OHF^- con la inclusión de estas nuevas superficies tridimensionales, ya que hasta ahora tan sólo se han incluido las superficies colineales. Por otro lado, también se realizarán estudios de colisiones desde el canal $\text{O}(^1D)+\text{HF}$. También, se estudiará el proceso de fotodisociación desde el pozo HOF que presenta la superficie fundamental $1^1A'$ que permitirá acceder selectivamente a los estados singletes y obtener datos espectroscópicos del estado de transición de

dichos estados para la comparación posterior con los experimentos de fotoabsorción UV existentes.

Apéndice A

Sistemas de referencia

La colisión A + BC en un sistema de coordenadas de centro de masas se describe si se especifican los vectores \mathbf{r} y \mathbf{R} (coordenadas de Jacobi), donde \mathbf{r} representa el vector que une los átomos B y C, y \mathbf{R} es el vector que une el átomo A con el centro de masas de BC.

Designemos como (X, Y, Z) al sistema de ejes fijos en el espacio (SF) y (x, y, z) al sistema de referencia fijo en el cuerpo (BF). El sistema de referencia BF se obtiene a través de un producto de tres rotaciones sucesivas del sistema SF respecto de los tres ángulos de Euler (ϕ, θ, χ) .

Sea \mathbf{J} el momento angular total del sistema, suma de los momentos angulares \mathbf{j} (asociado a \mathbf{r}) y \mathbf{l} (asociado a \mathbf{R}).

Una base angular completa de funciones propias de los operadores \mathbf{L}^2 , l_z , \mathbf{j}^2 y j_z en la *representación no acoplada* en el sistema de referencia SF está constituida por las funciones

$$Y_{lm_l}^{jm_j}(\theta_r, \phi_r, \theta, \phi) = Y_j^{m_j}(\theta_r, \phi_r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \quad (\text{A.1})$$

que son productos de armónicos esféricos, donde (R, θ, ϕ) y (r, θ_r, ϕ_r) son las coordenadas esféricas de \mathbf{R} y \mathbf{r} , respectivamente, en el sistema de referencia SF.

Pero, ya que el momento angular total \mathbf{J} conmuta con el Hamiltoniano, nos interesa obtener una base de funciones angulares que sean funciones propias del momento angular total. Esta nueva base de funciones, que son funciones propias de los operadores \mathbf{J}^2 , J_Z , \mathbf{j}^2 y \mathbf{l}^2 , se obtiene a través de una transformación ortogonal a partir de la representación no acoplada anterior,

$$Y_{jl}^{JM} = \sum_{m_l m_j} (-1)^{j-l+M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j & l & J \\ m_j & m_l & -M \end{pmatrix} Y_{lm_l}^{jm_j} \quad (\text{A.2})$$

donde los coeficientes de Clebsch-Gordan se han reescrito como símbolos 3- j de Wigner. M es la proyección del momento angular total \mathbf{J} sobre el eje Z del sistema SF.

La relación inversa viene dada por

$$Y_{lm_l}^{jm_j} = \sum_{JM} (-1)^{-j+l-M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j & l & J \\ m_j & m_l & -M \end{pmatrix} Y_{jl}^{JM}. \quad (\text{A.3})$$

Por otro lado, es conveniente que las funciones SF, Y_{jl}^{JM} , sean también funciones propias del operador paridad \hat{p} , ya que el Hamiltoniano conmuta con él, con valor propio $(-1)^{j+l}$, es decir,

$$\hat{p} Y_{jl}^{JM} = (-1)^{j+l} Y_{jl}^{JM}. \quad (\text{A.4})$$

Ahora, mediante una rotación $R(\theta, \phi, \chi)$ dada por los ángulos de Euler, vamos a pasar del sistema de referencia SF al sistema BF. La transformación es tal que el nuevo sistema de referencia tiene como eje z aquel que coincide con el vector \mathbf{R} . En el sistema BF, los vectores \mathbf{r} y \mathbf{R} quedan completamente definidos si conocemos (R, θ, ϕ) , donde θ y ϕ fijan el sistema de ejes, y (r, γ, χ) son las coordenadas esféricas de \mathbf{r} en él.

En nuestro caso, además, los ejes del sistema anterior se han girado un ángulo χ alrededor del vector \mathbf{R} para que el vector \mathbf{r} se encuentre en el plano $x - z$. Las coordenadas de \mathbf{R} y \mathbf{r} en este sistema serán $(R, 0, 0)$ y $(r, \gamma, 0)$, respectivamente.

Podemos definir una base angular BF como

$$W_{j\Omega}^{JM}(\phi, \theta, \gamma, \chi) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{\Omega M}^{J*}(\phi, \theta, \chi) P_{j\Omega}(\gamma) \quad (\text{A.5})$$

producto de funciones de Wigner [205] por funciones asociadas de Legendre normalizadas $P_{j\Omega} = \sqrt{2\pi} Y_{j\Omega}(\gamma, 0)$. Estas funciones son funciones propias de los operadores \mathbf{J}^2 , J_z , \mathbf{j}^2 y J_z . Por otro lado, Ω es la proyección del momento angular total \mathbf{J} sobre el eje z BF, que coincide con la proyección de \mathbf{j} .

La relación entre la base BF y la base SF viene dada por la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} W_{j\Omega}^{JM} &= \sum_l (-1)^{-j+l-\Omega} \sqrt{(2l+1)} \begin{pmatrix} j & l & J \\ \Omega & 0 & -\Omega \end{pmatrix} Y_{jl}^{JM} \\ Y_{jl}^{JM} &= \sum_{\Omega} (-1)^{j-l+\Omega} \sqrt{(2l+1)} \begin{pmatrix} j & l & J \\ \Omega & 0 & -\Omega \end{pmatrix} W_{j\Omega}^{JM} \\ Y_{lm_i}^{jm_j} &= \sum_{JM\Omega} (-1)^{\Omega-M} \sqrt{(2J+1)} \sqrt{(2l+1)} \begin{pmatrix} j & l & J \\ \Omega & 0 & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & l & J \\ m_j & m_l & -M \end{pmatrix} W_{j\Omega}^{JM} \\ W_{j\Omega}^{JM} &= \sum_{lm_i m_j} (-1)^{M-\Omega} \sqrt{(2J+1)} \sqrt{(2l+1)} \begin{pmatrix} j & l & J \\ \Omega & 0 & -\Omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & l & J \\ m_j & m_l & -M \end{pmatrix} Y_{lm_i}^{jm_j} \end{aligned}$$

A diferencia de las funciones SF, las funciones BF $W_{j\Omega}^{JM}$ no son funciones propias del operador paridad \hat{p} , así que, con frecuencia es conveniente combinar los términos Ω y $-\Omega$ para obtener funciones adaptadas a la paridad $W_{j\Omega}^{JMp}$ tal que $\hat{p} W_{j\Omega}^{JMp} = p W_{j\Omega}^{JMp}$. Para ello se toman las combinaciones lineales de la siguiente manera:

$$W_{j\Omega}^{JMp} = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{\Omega 0})}} (W_{j\Omega}^{JM} + p(-1)^J W_{j-\Omega}^{JM}) \quad \Omega \geq 0. \quad (\text{A.6})$$

La autofunción con $\Omega = 0$, para cada J , sólo existe con paridad $p = (-1)^J$.

De forma análoga a la ecuación (A.5) podemos definir las funciones $W_{j\Omega}^{JMp}$ según

$$W_{j\Omega}^{JMp} = W_{M\Omega}^{Jp}(\phi, \theta, \chi) P_{j\Omega}(\gamma) \quad (\text{A.7})$$

donde $P_{j\Omega}$ ya fue definido antes como un polinomio asociado de Legendre normalizado. De esta manera queda explícito que la parte responsable de la paridad es la combinación de matrices de Wigner,

$$W_{M\Omega}^{Jp} = \sqrt{\frac{2J+1}{16\pi^2(1+\delta_{\Omega 0})}} [D_{M,\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi) + p(-1)^{J+\Omega} D_{M,-\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi)] \quad (\text{A.8})$$

Bibliografía

- [1] R. P. Wayne, “ *Chemistry of Atmospheres* ”, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (2000).
- [2] <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1995/>.
- [3] F. S. Rowland y M. J. Molina, *Rev. Geophys.*, **13**, 1 (1975).
- [4] P. Z. Warneck, *Naturforsch.*, **32**, 1254 (1977).
- [5] T. H. Bull y P. B. Moon, *Discuss. Faraday Soc.*, **17**, 54 (1954).
- [6] J. K. Cashion y J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **29**, 455 (1958).
- [7] I. Burak, Y. Noter, A. M. Ronn y A. Szoke, *Chem. Phys. Lett.*, **13** 322 (1972).
- [8] Z. Karny, B. Katz y A. Szoke, *Chem. Phys. Lett.*, **35** 100 (1975).
- [9] R. D. H. Brown, G. P. Glass y I. W. M. Smith, *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 517 (1975).
- [10] J. E. Butler, J. W. Hudgens, M. C. Lin y G. K. Smith, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 216 (1978).
- [11] R. G. Macdonald y C. B. Moore, *J. Chem. Phys.*, **68**, 513 (1978).
- [12] R. J. Rakestraw, K. G. McKendrick y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **87**, 7341 (1987).
- [13] R. Zhang, W. J. Van der Zande, M. J. Bronikowski y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2704 (1991).
- [14] R. D. H. Brown y I. W. M. Smith, *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, 1 (1978).

- [15] A. Persky y M. Broida, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4352 (1984).
- [16] H. Koizumi y G. C. Schatz, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 137 (1989).
- [17] S. C. Park, H. Nakamura y A. Ohsaki, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6538 (1990).
- [18] H. Koizumi, G. C. Schatz y M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6421 (1991).
- [19] B. Ramachandran, E. A. Schrader III, J. Senekowitsch y R. E. Wyatt, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3862 (1999).
- [20] S. Skokov, T. Tsuchida, S. Nanbu, J. M. Bowman y S. K. Gray, *J. Chem. Phys.*, **113**, 227 (2000).
- [21] S. Skokov, S. Zou, J. M. Bowman, T. C. Allison, D. G. Truhlar, Y. Lin, B. Ramachandran, B. C. Garrett y B. J. Lynch, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2298 (2001).
- [22] K. Nobusada, H. Nakamura, Y. Lin y B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1018 (2000).
- [23] B. Ramachandran y K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9590 (2003).
- [24] T. Xie, D. Wang, J. M. Bowman, K. A. Peterson y B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9601 (2003).
- [25] J. A. Davidson, C. M. Sadowski, H. I. Schiff, G. E. Streit, C. J. Howard, D. A. Jennings y A. L. Schmeltekopt, *J. Chem. Phys.*, **64**, 57 (1976).
- [26] P. H. Wine, J. R. Wells y A. R. Ravishankara, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1349 (1986).
- [27] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia y G. G. Volpi, *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 34 (1991).
- [28] Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, K. Tsuji y K. Obi, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8330 (1993).
- [29] N. Balucani, L. Beneventi, P. Casavecchia, G. G. Volpi E. J. Kruus y J. J. Sloan, *Can. J. Chem.*, **72**, 888 (1994).
- [30] J. M. Cronkhite y P. H. Wine, *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 555 (1998).

- [31] K. M. Christoffel, Y. Kim, S. Skokov, J. M. Bowman y S. K. Gray, *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 275 (1999).
- [32] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño, A. Lagana, F. J. Aoiz, M. Menéndez y E. Verdasco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 589 (1999).
- [33] M. Bittererova, J. M. Bowman y K. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6186 (2000).
- [34] M. L. Hernández, J. M. Alvariño, A. Lagana, M. Rosi y A. Sgamellotti, *Int. J. Quantum Chem.*, **86**, 79 (2002).
- [35] J. M. Alvariño, A. Rodríguez, A. Lagana y M. L. Hernández, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 299 (1999).
- [36] S. E. Bradforth, D. W. Arnold, D. W. Metz, R. B. Weaver y D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **95**, 8066 (1991).
- [37] M. J. Davis, H. Koizumi, G. C. Schatz, S. E. Bradforth y D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4708 (1994).
- [38] K. A. Peterson, S. Skokov y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **111**, 7446 (1999).
- [39] L. Halonen y T. K. Ha, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4885 (1988).
- [40] B. Abel, H. H. Hamann, A. A. Kachanov y J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3189 (1996).
- [41] H. H. Hamann, A. Charvat, B. Abel, S. A. Kovalenko, A. A. Kachanov y J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **106**, 3103 (1997).
- [42] B. Abel, A. Charvat, S. F. Deppe y H. H. Hamann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**, 329 (1997).
- [43] S. Skokov, K. A. Peterson y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2662 (1998).
- [44] L. Fusti-Molnar, P. G. Szalay y G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.*, **110**, 8448 (1999).
- [45] A. Callegari, J. Rebstein, J. S. Muentner, R. Jost y T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.*, **111**, 123 (1999).
- [46] P. N. Noble y G. C. Pimentel, *Spectrochim. Acta A*, **24**, 797 (1968).

- [47] M. H. Studier y E. H. Appleman, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2349 (1971).
- [48] J. A. Goleb, H. H. Claassen, M. H. Studier y E. H. Appleman, *Spectrochim. Acta A*, **28**, 65 (1972).
- [49] H. Kim, E. F. Pearson y E. H. Appleman, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1 (1972).
- [50] E. H. Appleman y H. Kim, *J. Chem. Phys.*, **57**, 3272 (1972).
- [51] S. L. Rock, E. F. Pearson, E. H. Appleman, C. L. Norris y W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3940 (1973).
- [52] J. N. Murrell, S. Carter, I. M. Mills y M. F. Guest, *Mol. Phys.*, **37**, 1199 (1979).
- [53] R. A. Ashby, *J. Mol. Spectrosc.*, **40**, 639 (1971).
- [54] J. Schwager y A. Arkell, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6006 (1967).
- [55] J. F. Ogilvie, *Can. J. Spectrosc.*, **19**, 171 (1974).
- [56] K. S. Sorbie y J. N. Murrell, *Mol. Phys.*, **29**, 1387 (1975).
- [57] J. N. Murrell, K. S. Sorbie y A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, **32**, 1359 (1976).
- [58] S. Farantos, E. C. Leisegang, J. N. Murrell, K. S. Sorbie, J. J. C. Teixeira-Dias y A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, **34**, 947 (1977).
- [59] J. N. Murrell, S. Carter y J. J. C. Teixeira-Dias y A. J. C. Varandas, *Mol. Phys.*, **35**, 1325 (1978).
- [60] J. J. Sloan, D. G. Watson, J. M. Williamson y J. S. Wright, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1190 (1981).
- [61] R. J. Buenker y S. D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **39**, 217 (1975).
- [62] R. J. Buenker y S. D. Peyerimhoff, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **35**, 33 (1974).
- [63] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff y W. Butscher, *Mol. Phys.*, **35**, 771 (1978).
- [64] R. E. Howard, A. D. McLean y W. A. Lester, Jr., *J. Chem. Phys.*, **71**, 2412 (1979).
- [65] D. Bogan y D. W. Setser, *ACS Symp.*, **66**, 237 (1978).

- [66] H. Kornweitz y A. Persky, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 132 (2000).
- [67] C. D. Walther y H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 403 (1983).
- [68] P. S. Stevens, W. H. Brune y J. G. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4068 (1989).
- [69] D. J. Donaldson, J. S. Wright y J. J. Sloan, *Can. J. Chem.*, **61**, 91 (1983).
- [70] R. J. Buenker y S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3682 (1966).
- [71] H. Kim y J. R. Sabin, *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 215 (1973).
- [72] J. A. Pople, K. Raghavachari, M. J. Frisch, J. S. Binkley y P. V. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6389 (1983).
- [73] P. Botschwina, *Chem. Phys.*, **40**, 33 (1979).
- [74] W. Thiel, G. Scuseria, H. Schaefer III y W. D. Allen, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4967 (1988).
- [75] R. L. Jaffe y S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1638 (1978).
- [76] G. Hirsch, P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff y R. J. Buenker, *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 442 (1977).
- [77] J. W. Kress y J. M. Norbeck, *Mol. Phys.*, **41**, 235 (1980).
- [78] J. W. Spence, E. O. Edney y P. L. Hanst, *Air Pollut. Control Assoc.*, **30**, 50 (1980).
- [79] E. A. Mishalanie, C. J. Rutkowski, R. S. Hutte y J. W. Birks, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5578 (1986).
- [80] S. Elliot, *Atmos. Environ.*, **17**, 759 (1983).
- [81] S. Nambu, K. Nakata y S. Iwata, *Chem. Phys.*, **135**, 75 (1989).
- [82] R. N. Dixon y H. Tachikawa, *Mol. Phys.*, **97**, 195 (1999).
- [83] D. G. Truhlar y A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, **52**, 384 (1970).
- [84] S. F. Wu y R. D. Levine, *Mol. Phys.*, **22**, 991 (1971).
- [85] G. C. Schatz y A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, **59**, 964 (1973).

- [86] S. F. Wu, B. R. Johnson y R. D. Levine, *Mol. Phys.*, **25**, 609 (1973).
- [87] G. C. Schatz, J. M. Bowman y A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, **63**, 674 (1975).
- [88] S. L. Latham, J. F. McNutt, R. W. Wyatt y M. J. Redmon, *J. Chem. Phys.*, **69**, 3746 (1978).
- [89] J. N. L. Connor, W. Jakubetz y J. Manz, *Mol. Phys.*, **35**, 1301 (1978).
- [90] J. M. Launay y M. Le Dourneuf, *J. Phys. B*, **15**, 1455 (1982).
- [91] E. Pollak, *J. Chem. Phys.*, **78**, 1228 (1983).
- [92] D. K. Bondi, J. N. L. Connor, J. Manz y J. Romelt, *Mol. Phys.*, **50**, 467 (1983).
- [93] V. I. Sorokin, N. P. Gritsan y A. I. Chichinin, *Chem. Phys. Reports*, **17**, 2217 (1999).
- [94] R. D. Levine y R. B. Bernstein, “*Molecular Reaction Dynamics*”, Clarendon Press, Oxford (1974).
- [95] S. Glasstone, K. J. Laidler y H. Eyring, “*The Theory of Rate Processes*”, McGraw-Hill Book Company, New York (1941).
- [96] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 29 (1938).
- [97] M. Born y J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).
- [98] M. Born, *Nachr. Akad. Wiss. Goettingen*, **6**, 1 (1951).
- [99] M. Born y K. Huang, “*The Dynamical Theory of Crystal Lattices*”, Oxford University Press, London (1954).
- [100] L. J. Butler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 125 (1998).
- [101] G. L. Closs y J. R. Miller, *Science*, **240**, 440 (1988).
- [102] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3486 (1974).
- [103] L. Salem, “*Electrons in Chemical Reactions*”, Wiley Intersci, New York (1982).
- [104] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **392**, 45 (1984).

- [105] J. C. Tully, “ *Dynamics of Molecular Collisions* ”, Part B, WH Miller, pp. 217 New-York: Plenum (1976).
- [106] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.*, **54**, 347 (1929).
- [107] E. A. Hylleraas, *Adv. Quantum Chem.*, **1**, 1 (1964).
- [108] G. W. F. Drake y Z. C. Yan, *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 486 (1994).
- [109] R. Bukowski, B. Jeziorski, R. Moszynski y W. Kolos, *Int. J. Quantum Chem.*, **42**, 287 (1992).
- [110] C. A. Leach y R. E. Moss, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 55 (1995).
- [111] W. Cencek y W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **105**, 5878 (1996).
- [112] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1851 (1993).
- [113] J. Fernández Rico, R. López, A. Aguado, I. Ema y G. Ramírez, *Int. J. Quantum Chem.*, **81**, 148 (2001).
- [114] J. Fernández Rico, R. López, I. Ema y G. Ramírez, *J. Comp. Chem.*, **25**, 1987 (2004).
- [115] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [116] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. y R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6769 (1992).
- [117] D. E. Woon y T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993).
- [118] D. Feller y K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **108**, 154 (1998).
- [119] D. E. Woon y T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **99**, 1914 (1993).
- [120] K. A. Peterson, R. A. Kendall y T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **99**, 1930 (1993).
- [121] D. E. Woon y T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **101**, 8877 (1994).
- [122] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959).
- [123] D. K. W. Mok, R. Neumann y N. C. Handy, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6225 (1996).
- [124] K. Ruedenberg, L. M. Cheung y S. T. Elbert, *Int. J. Quantum Chem.*, **16**, 1069 (1979).

- [125] B. Roos, P. Taylor y P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, **48**, 157 (1980).
- [126] P. E. M. Siegbahn, L. Almlöf, A. Heiberg y B. Roos, , *J. Chem. Phys.*, **74**, 2384 (1981).
- [127] P. J. Knowles y H. J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 259 (1985).
- [128] P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.*, **109**, 417 (1984).
- [129] D. J. Thouless, “ *The Quantum Mechanics of Many Body Systems*”, Academic, New York (1961).
- [130] B. Levy, *Chem. Phys. Lett.*, **4**, 17 (1969).
- [131] B. Levy, *Int. J. Quantum Chem.*, **4**, 297 (1970).
- [132] H. J. Werner y W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2342 (1980).
- [133] H. J. Werner y W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5794 (1981).
- [134] P. J. Knowles y H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **82**, 5053 (1985).
- [135] H. J. Werner y P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803 (1988).
- [136] B. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, **15**, 153 (1972).
- [137] W. Meyer, “ *Modern Theoretical Chemistry* ”, edited by H. F. Schaefer III, Plenum, New York (1977).
- [138] P. E. M. Siegbahn, *Int. J. Quantum Chem.*, **18**, 1229 (1980).
- [139] H. J. Werner y E.-A. Reinsch, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3144 (1982).
- [140] MOLPRO es un paquete de programas *ab initio* desarrollado por H.-J. Werner y P.J. Knowles, con contribuciones de J. Almlöf, R. D. Amos, A. Berning, M. J. O. Deegan, F. Eckert, S. T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, M. E. Mura, P. Pulay, M. Schütz, H. Stoll, T. Thorsteinsson, y D. L. Cooper. La versión actual es 2002.7. .
- [141] N. Sathyamurthy , *Comput. Phys. Reports*, **3**, 1 (1985).
- [142] J. L. Dunham , *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).

- [143] G. Simons, R. G. Parr y J. M. Finlan, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3229 (1973).
- [144] J. F. Ogilvie, *Proc. Roy. Soc. A*, **378**, 287 (1981).
- [145] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A*, **106**, 463 (1924).
- [146] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929).
- [147] M. Abramowitz y I. A. Stegun, “*A Handbook of Mathematical Functions*”, National Bureau of Standards, Washington (1964).
- [148] N. Sathyamurthy y L. M. Raff, *J. Chem. Phys.*, **63**, 464 (1975).
- [149] N. Sathyamurthy y L. M. Raff, *QCPE*, **11**, 322 (1977).
- [150] C. deBoor, “*A Practical Guide to Splines*”, Springer-Verlag, Berlin (1978).
- [151] F. London, *Electrochem.*, **35**, 552 (1929).
- [152] J. C. Polanyi, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, **3**, 471 (1963).
- [153] J. C. Polanyi y J. L. Schreiber, en “*Physical Chemistry, an Advanced Treatise, vol VI A, Kinetic of Gas Reactions*”, eds. H. Eyring, W. Jost y D. Henderson, Academic Press, New York, chap. 6 (1974).
- [154] C. A. Parr y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1844 (1971).
- [155] P. J. Kuntz, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 581 (1972).
- [156] T. Joseph y N. Sathyamurthy, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5332 (1984).
- [157] F. T. Wall y R. N. Porter, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3256 (1962).
- [158] E. Garcia y A. Lagana, *Mol. Phys.*, **52**, 1115 (1984).
- [159] E. Garcia y A. Lagana, *Mol. Phys.*, **56**, 629 (1985).
- [160] H. S. Johnston y C. A. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2544 (1963).
- [161] P. Palmieri, E. García y A. Lagana, *J. Chem. Phys.*, **88**, 181 (1988).
- [162] A. Lagana, M. Paniagua y J. M. Alvariño, *Chem. Phys. Lett.*, **168**, 441 (1990).

- [163] A. Aguado, C. Tablero y M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, **101**, 4004 (1994).
- [164] A. Aguado y M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1265 (1992).
- [165] R. Rydberg, *Z. Physik.*, **73**, 25 (1931).
- [166] A. Aguado, C. Tablero y M. Paniagua, *Comput. Phys. Commun.*, **134**, 97 (2001).
- [167] C. Tablero, A. Aguado y M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, **110**, 7796 (1999).
- [168] R. D. Levine and R. B. Bernstein, “*Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*”, Oxford University Press (1987).
- [169] A. González Ureña, “*Cinética y Dinámica Molecular Química*”, Eudema Universidad, Madrid (1991).
- [170] A. H. Zewail y R. B. Bernstein, “*The Chemical Bond: Structure and Dynamics*”, Academic, San Diego (1992).
- [171] A. H. Zewail, “*Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*”, World Scientific, Singapore (1994).
- [172] J. L. Bourdelande, S. Nonell, A. U. Acuña y R. Sastre, “*Glosario de términos usados en fotoquímica*”, 2ª Edición (1996).
- [173] T. H. Bull y P. B. Moon, *Dicuss. Faraday Soc.*, **17**, 54 (1954).
- [174] E. H. Taylor y S. Datz, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1711 (1955).
- [175] E. H. Taylor y S. Datz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 1221 (1987).
- [176] A. G. Ureña y J. M. Alvarino, *An. Quim.*, **90**, 251 (1994).
- [177] J. C. Polanyi, *Science*, **236**, 680 (1987).
- [178] N. E. Shafer-Ray, A. J. Orr-Ewing y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7591 (1995).
- [179] L. Lapidus y J. H. Seinfeld, “*Numerical solution of ordinary differential equations.*”, Academic Press, New York (1971).
- [180] H.G. Yu y G. Nyman, *Rep. Progr. Phys.*, **63**, 1001 (2000).

- [181] D. C. Clary y G. J. Kroes, “ *Scattering and Inverse Scattering in Pure and Applied Science* ”, New York, Academic (2001).
- [182] W. H. Miller, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 245 (1990).
- [183] M. Lara, A. Aguado, M. Paniagua y O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1781 (2000).
- [184] H. Tal-Ezer y R. Kosloff, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3967 (1984).
- [185] N. Balakrishnan, C. Kalyanaraman y C. Sathyamurthy, *Phys. Rep.*, **280**, 80 (1997).
- [186] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9552 (2002).
- [187] W. Zhu, J. Dai, J. Z. H. Zhang y D. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **105**, 4881 (1996).
- [188] S. Skokov y J. M. Bowman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 495 (2000).
- [189] S. C. Althorpe, D. J. Kouri y D. K. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7629 (1997).
- [190] F. Huarte-Larrañaga y U. Manthe, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2863 (2002).
- [191] Y. Sun, R. C. Mowrey y D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **87**, 339 (1987).
- [192] R. S. Judson, D. J. Kouri, D. Neuhauser y M. Baer, *Phys. Rev. A*, **42**, 351 (1990).
- [193] D. Neuhauser, M. Baer, R. S. Judson y D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **93**, 312 (1990).
- [194] F. Gögtas, G. G. Balin-Kurti y A. R. Offer, *J. Chem. Phys.*, **104**, 7927 (1996).
- [195] T. Peng y J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6072 (1996).
- [196] W. Zhu, T. Peng y J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **106**, 1742 (1997).
- [197] A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.*, **32**, 374 (1975).
- [198] M. Lara Garrido, “*Estudio teórico de la reactivad por colisiones y fotoiniciada en el sistema LiHF: explorando el estado de transición*”, Tesis Doctoral (2002).
- [199] A. Aguado, M. Paniagua, M. Lara y O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, **107**, 10085 (1997).
- [200] M. Lara, A. Aguado, O. Roncero y M. Paniagua, *J. Chem. Phys.*, **109**, 9391 (1998).
- [201] M. Paniagua, A. Aguado, M. Lara y O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6712 (1999).

- [202] O. Roncero, D. Caloto, K.C. Janda and N. Halberstadt, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1406 (1997).
- [203] G. D. Billing y N. Markovic, *J. Chem. Phys.*, **100**, 1085 (1993).
- [204] G. Barinovs, N. Markovic y G. Nyman, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6705 (1999).
- [205] R. N. Zare, “*Angular Momentum*”, John Wiley and Sons, Inc. , (1988).
- [206] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2087 (1988).
- [207] J. A. Fleck, Jr., J. R. Morris y M. D. Feit, *Appl. Phys.*, **10**, 129 (1976).
- [208] M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr. y A. Steiger, *J. Comp. Phys.*, **47**, 412 (1982).
- [209] C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **45**, 255 (1950).
- [210] T. J. Park y J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5870 (1986).
- [211] S. K. Gray, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6543 (1992).
- [212] H. Tal-Ezer y R. Kosloff, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3967 (1984).
- [213] C. Leforestier, R. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Freisner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero y R. Kosloff, *J. Comp. Phys.*, **94**, 59 (1991).
- [214] R. Heather y H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, **86**, 5009 (1987).
- [215] W.H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1823 (1974).
- [216] J. Dai y J. Z. H. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6898 (1996).
- [217] D.H. Zhang y J.Z.H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3671 (1994).
- [218] J. Z. H. Zhang y W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1528 (1989).
- [219] G. C. Schatz y A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4642 (1976).
- [220] R. T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **60**, 633 (1974).
- [221] Y. Sun, R.S. Judson y D.J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **90**, 241 (1989).

- [222] J.M. Bowman, *Adv. Chem. Phys.*, **61**, 115 (1985).
- [223] G. C. Schatz, D. Sokolovski y J. N. L. Connor, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4011 (1990).
- [224] A. González Ureña y J. M. Alvaríño, *Ann. Quím.*, **90**, 251 (1994).
- [225] M. P. de Miranda y D.C. Clary, *J. Chem. Phys.*, **106**, 4509 (1997).
- [226] M. P. de Miranda, D. C. Clary, J. F. Castillo y D.E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3142 (1998).
- [227] P. Jensen y P. R. Bunker, “*Computational molecular spectroscopy*”, John Wiley and sons, ltd (2000).
- [228] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 679 (1996).
- [229] B. Ramachandran, N. S. Vegesna y K. A. Peterson , *J. Phys. Chem. A*, **107**, 7938 (2003).
- [230] K. P. Huber y G. Herzberg, “*Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*”, Van Nostrand Reinhold Company, (1979).
- [231] B. Ruscic, A. F. Wagner, L. B. Harding, R. L. Asher, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, Y. Song, X. Qian, C-Y. Ng, J. Liu, W. Chen y D. W. Schwenke, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2727 (2002).
- [232] C. E. Miller y B. J. Drouin, *J. Mol. Spectrosc.*, **205**, 312 (2001).
- [233] F. Tamassia, J. M. Brown y S. Saito, *J. Chem. Phys.*, **112**, 5523 (2000).
- [234] M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 551 (1996).
- [235] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **78**, 6173 (1983).
- [236] J. A. Coxon and S. C. Foster, *Can J. Phys.*, **60**, 41 (1982).
- [237] M. P. Deskevich, D. J. Nesbitt y H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **120**, 7281 (2004).
- [238] H. J. Werner y P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, **145**, 514 (1988).
- [239] E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, **17**, 87 (1975).

- [240] N. Sathyamurthy, *Chem. Phys.*, **62**, 1 (1981).
- [241] D. G. Truhlar, “*Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*”, Plenum, New York (1981).
- [242] M. Baer, “*The Theory of Chemical Reaction Dynamics*”, CRC, Baco Raton, USA (1984).
- [243] J. Fernández-Rico, A. Aguado y M. Paniagua, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **371**, 85 (1996).
- [244] J. Fernández Rico, A. Aguado y M. Paniagua, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **371**, 85 (1996).
- [245] J.-Q. Sun y K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **99**, 5269 (1993).
- [246] H. Goldstein, “*Mecánica Clásica*”, Editorial Reverté, S. A. , (1992).
- [247] L. González-Sánchez, S. Gómez-Carrasco, A. Aguado, M. Paniagua, M. L. Hernández, J. M. Alvaríño y O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, **121**, 309 (2004).
- [248] S. F. Boys y F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
- [249] D. Simah, B. Hartke y H.-J. Werner, *J. Phys. Chem.*, **11**, 4523 (1999).
- [250] O. Roncero, S. Gómez-Carrasco, L. González-Sánchez, M. Paniagua y A. Aguado, “*Reaction Dynamics on conical intersections for the OHF system*”, Collaborative Computational Project on Molecular Quantum Dynamics (CCP6), (2005).
- [251] M. Baer, *Chem. Phys. Lett.*, **35**, 112 (1975).
- [252] M. Baer, *Mol. Phys.*, **40**, 1012 (1980).
- [253] C. A. Mead y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **77**, 6090 (1982).
- [254] L. González Sánchez, “*Dinámica del estado de transición del OHF en varios estados electrónicos con intersecciones cónicas. Estudio del espectro de fotoeliminación electrónica (photodetachment) del OHF⁻*”, Tesis doctoral (2005).
- [255] G. Herzberg y E. Teller, *Z. Phys. Chem. B*, **21**, 410 (1933).

- [256] R. Renner, *Z. Physik.*, **92**, 172 (1934).
- [257] K. Dressler y D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, **27**, 971 (1957).
- [258] H. Bürger, G. Pawelke, A. Rahner, E. H. Appleman, C. L. Norris y W. H. Flygare, *J. Mol. Spectrosc.*, **128**, 278 (1988).
- [259] H. Bürger, G. Pawelke, S. Sommer, A. Rahner, E. H. Appleman y I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, **136**, 197 (1989).
- [260] H. Bürger, G. Pawelke, A. Rahner, E. H. Appleman y L. Halonen, *J. Mol. Spectrosc.*, **138**, 346 (1989).
- [261] R. T. Weidmann, R. G. Tonkyn, M. G. White, K. Wang y V. J. McKoy, *J. Chem. Phys.*, **97**, 768 (1992).
- [262] C. E. Moore, “*Atomic Energy Levels*”, NSRDS-NBS, U. S. (1971).
- [263] L. González-Sánchez, S. Gómez-Carrasco, A. Aguado, M. Paniagua, M. L. Hernández, J. M. Alvariño y O. Roncero, *J. Chem. Phys.*, **121**, 9865 (2004).
- [264] W. H. Hase *et. al.*, “*Venus96: A General Dynamics Program, QCPE Program N. 671*”, Indiana University, Bloomington, Indiana, USA (1996).
- [265] J. J. Sloan (*comunicación privada*).
- [266] S. Gómez-Carrasco, L. González-Sánchez, A. Aguado, M. Paniagua, O. Roncero, M. L. Hernández y J. M. Alvariño, *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 25 (2004).
- [267] S. C. Althorpe y D. C. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **54**, 493 (2003).
- [268] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero y R. Kosloff, *J. Comp. Phys.*, **94**, 59 (1991).
- [269] V. A. Mandelshtam y H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2903 (1995).
- [270] O. Roncero *et. al.*, *J. Chem. Phys.*, (*en preparación*).
- [271] C. Kubach, G. Nguyen y M. Richard-Viard, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1929 (1991).

- [272] N. Rougeau, S. Marcotte y C. Kubach, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8653 (1996).
- [273] R. Sadeghi y R.T. Skodje, *J. Chem. Phys.*, **102**, 193 (1995).
- [274] C.L. Russell y D.E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 465 (1996).
- [275] E. Pollak, M. S. Child, *Chem. Phys.*, **60**, 23 (1981).
- [276] M. C. Gutzwiller, *J. Math. Phys.*, **12**, 343 (1971).
- [277] R. T. Skodje, D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, S. Lee, F. Dong, K. Liu, *J. Chem. Phys.*, **112**, 4536 (2000).
- [278] M. Joyeux, D. Sugny, M. Lombardi, R. Jost, R. Schinke, S. Skokov y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9610 (2000).
- [279] O. Roncero, J. Campos-Martínez, M.I. Hernández, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal y J. Rubayo-Soneira, *J. Chem. Phys.*, **115**, 2566 (2001).
- [280] R. Prosimiti, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio y O. Roncero, *Chem. Phys. Lett.*, **359**, 229 (2002).
- [281] I. Burghardt y P. Gaspard, *J. Chem. Phys.*, **100**, 6395 (1994).
- [282] L. González-Sánchez, S. Gómez-Carrasco, A. Aguado, M. Paniagua, M. L. Hernández, J. M. Alvariño y O. Roncero, *Mol. Phys.*, **102**, 2381 (2004).
- [283] H.J. Loesch, E. Stenzel y B. Wüstenbecker, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3841 (1991).
- [284] H.J. Loesch y F. Stienkemeier, *J. Chem. Phys.*, **98**, 9570 (1993).
- [285] H.J. Loesch y F. Stienkemeier, *J. Chem. Phys.*, **100**, 4308 (1994).
- [286] H.J. Loesch, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 555 (1995).
- [287] M. Bittererova y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1 (2000).
- [288] T. Martínez, M. L. Hernández, J. M. Alvariño, F. J. Aoiz y V. Sáez-Rábanos, *J. Chem. Phys.*, **119**, 7871 (2003).
- [289] N. Sathyamurty, *Chem. Rev.*, **83**, 601 (1983).

[290] H.J. Loesch, *Chem. Phys.*, **104**, 213 (1986).

[291] H.R. Mayne y S.K. Minick, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1400 (1987).