

UNIVERSITAT DE BARCELONA
FACULTAT DE QUÍMICA

ESTUDI TEÒRIC DE REACCIIONS DEL
RADICAL METIL MITJANÇANT MÈTO-
DES SEMIEMPIRICS I TRAJECTÒRIES
QUÀNTICLÀSSIQUES.

Albert Solé i Sabaté

Barcelona, maig de 1987

 UNIVERSITAT DE BARCELONA



Biblioteca de Física i Química

V.- METODES DINAMICS D'ESTUDI DE REACCIONS ELEMENTALS

V.1.- INTRODUCCIO

Si considerem una reacció elemental veiem que el sistema a estudiar consta d'un conjunt d'electrons i nuclis que vindran descrits, des del punt de vista de la Mecànica Quàntica, per una funció d'ona que ho és de les coordenades de tots ells. Aquesta funció d'ona serà la solució de l'equació d'Schrödinger del sistema global.

L'aproximació més emprada, a l'hora de resoldre el problema, es basa en la gran diferència de masses que hi ha entre els nuclis i els electrons. Així es suposa que la distribució electrònica és capaç d'ajustar-se instantàniament a la geometria nuclear, de manera que el moviment nuclear es veu afectat pel moviment electrònic només en forma d'un potencial promig que solament depèn de la posició dels nuclis. Aquesta idea rep el nom d'aproximació de Born-Oppenheimer. La separació dels moviments nuclear i electrònic implica considerar a la reacció química elemental com una reordenació dels nuclis dins del potencial determinat per les interaccions electròniques i les repulsions entre els mateixos nuclis, és a dir, del què s'anomena superfície d'energia potencial. Si la reacció es produeix de tal manera que

solament està involucrada una superfície de potencial, es diu que la reacció transcorre de forma electrònicament adiabàtica.

L'objectiu comú de tots els mètodes dinàmics aplicats a l'estudi teòric de les reaccions elementals és la resolució de l'equació del moviment nuclear, després de la separació d'aquest moviment electrònic. L'intent d'obtenir el moviment nuclear mitjançant la resolució de l'equació de Schrödinger per als nuclis dona lloc als mètodes dinàmics anomenats quàntics. Per a més de dos nuclis aquest és un problema molt difícil que només es pot resoldre amb la introducció d'aproximacions força dràstiques i limitant l'estudi a models relativament senzills, com per exemple el model col·lineal. Una simplificació considerable s'aconsegueix si s'abandona el tractament mecànic-quàntic dels nuclis i es descriu el seu moviment clàssicament. Aquest enfoc dona lloc a l'altre gran grup de mètodes dinàmics : els clàssics. Els avantatges dels mètodes clàssics són la seva simplicitat matemàtica i la millor visualització física.

V.2.- METODE DE TRAJECTORIES QUASICLASSIQUES. SISTEMES TRICENTRICS

El mètode de trajectòries quasiclàssiques^{1,2,3,4} suposa que cadascun dels nuclis que componen un sistema químic, es mou d'acord amb les lleis de la mecànica clàssica en el camp de forces resultant de l'energia total (electrònica més repulsió internuclear), en general adiabàtica, del sistema.

El terme "quasiclàssic" s'empra per tal d'indicar la manera en què les molècules es preparen abans de la col·lisió (és a dir, les condicions inicials). Aquestes es preparen en estats d'energia interna discreta corresponents als estats quàntics de la molècula. Una vegada ha començat la trajectòria, les restriccions quàntiques no es tornen a tenir en compte, de manera que l'evolució temporal del sistema ve governada solament per la mecànica clàssica. Sovint s'empra una quantització similar a la de les condicions inicials al fer l'anàlisi de l'energia interna dels productes.

A continuació es descriuen amb més detall les característiques del mètode de trajectòries quasiclàssiques per al cas particular de sistemes tricèntrics del tipus A + BC.

V.2.1.-Equacions del moviment

En un procés de col·lisió del tipus A + BC, acceptant l'aproximació de Born-Oppenheimer i que la mecànica clàssica regeix el moviment nuclear, es tracta llavors de determinar la seva evolució (trajectòria) sobre la superfície d'energia potència

En el sistema de coordenades cartesianes del laboratori el hamiltonià total ve donat per

$$H' = \frac{1}{2\mu_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2\mu_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2\mu_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + V(q_1, \dots, q_9) \quad (V.1)$$

on es té que $R_A = (q_1, q_2, q_3)$, $R_B = (q_4, q_5, q_6)$, $R_C = (q_7, q_8, q_9)$, $P_A = (p_1, p_2, p_3)$, $P_B = (p_4, p_5, p_6)$, $P_C = (p_7, p_8, p_9)$ i m_A , m_B i m_C son les masses puntuals dels nuclis

Si es defineixen les coordenades Q_j ($j=1,2,\dots,9$) mitjançant les relacions

$$Q_j = q_{j+6} - q_{j+3}$$

$$Q_{j+3} = q_j - (\mu_B q_{j+3} + \mu_C q_{j+6}) / (\mu_B + \mu_C)$$

$$Q_{j+6} = (1/M) (\mu_A q_j + \mu_B q_{j+3} + \mu_C q_{j+6}) \quad (j=1,2,3) \quad (V.2)$$

on $M = m_A + m_B + m_C$, resulta que (Q_1, Q_2, Q_3) són les coordenades cartesianes relatives de C respecte a B, (Q_4, Q_5, Q_6) són les coordenades d'A respecte al centre de masses de BC i (Q_7, Q_8, Q_9) són les coordenades del centre de masses del sistema tricèntric sencer.

Amb aquestes noves coordenades (Q_1, \dots, Q_9) , si s'indiquen mitjançant (P_1, \dots, P_9) els moments conjugats corresponents, el Hamiltonià del sistema es pot posar

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + \frac{1}{2M} \sum_{j=7}^9 P_j^2 + V(Q_1, \dots, Q_6) \quad (V.3)$$

amb $\mu_{BC} = m_B m_C / (m_B + m_C)$ i $\mu_{A,BC} = m_A (m_B + m_C) / M$. Es de destacar que el potencial no depèn explícitament de les coordenades (Q_7, Q_8, Q_9) del centre de masses del sistema total, ja que únicament és funció de la disposició relativa dels nuclis.

Les equacions de Hamilton d'un sistema de tres cossos descrit per les coordenades Q_j són

$$\dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j}, \quad \dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} \quad (j=1, \dots, 9) \quad (V.4)$$

Si el potencial V es té en funció de les distàncies internuclears R_1, R_2, R_3 (distàncies A-B, B-C i A-C) es pot expressar en funció de les derivades parcials de V respecte als R_j , aplicant la regla de la cadena

$$\frac{\partial V}{\partial Q_j} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_i} \frac{\partial R_i}{\partial Q_j}$$

(V.5)

D'aquesta manera es té el següent sistema de divuit equacions diferencials

$$\begin{aligned} \dot{Q}_j &= (1/\mu_{BC}) P_j & (j=1,2,3) \\ \dot{Q}_j &= (\mu_{A,BC}^{-1}) P_j & (j=4,5,6) \\ \dot{Q}_j &= (1/M) P_j & (j=7,8,9) \\ -\dot{P}_j &= \frac{1}{R_1} \frac{\mu_C}{\mu_B + \mu_C} \left(\frac{\mu_C}{\mu_B + \mu_C} Q_j + Q_{j+3} \right) \frac{\partial V}{\partial R_1} + \frac{Q_j}{R_2} \frac{\partial V}{\partial R_2} \\ &+ \frac{1}{R_3} \frac{\mu_B}{\mu_B + \mu_C} \left(\frac{\mu_B}{\mu_B + \mu_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \frac{\partial V}{\partial R_3} & (j=1,2,3) \\ -\dot{P}_j &= \frac{1}{R_1} \left(\frac{\mu_C}{\mu_B + \mu_C} Q_j + Q_{j+3} \right) \frac{\partial V}{\partial R_1} - \frac{1}{R_3} \left(\frac{\mu_B}{\mu_B + \mu_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \frac{\partial V}{\partial R_3} \\ & & (j=4,5,6) \\ \dot{P}_j &= 0 & (j=7,8,9) \end{aligned}$$

(V.6)

on les coordenades que intervenen són les Q_j excepte en les derivades parcials del potencial en què apareixen les R_i .

Com que P_7 , P_8 i P_9 són constants del moviment, d'acord amb les tres darreres equacions del sistema (V.6), és possible eliminar aquestes equacions junt amb les corresponents a les derivades de les seves coordenades i reduir així el nombre d'equacions diferencials de divuit a dotze.

Si bé és possible reduir en dues més el nombre d'equacions

diferencials a resoldre, mitjançant la imposició de la conservació del moment angular i de l'energia totals, les equacions que s'obtenen són encara mes complicades de resoldre. A més, com ja es veurà posteriorment, la integració de les equacions diferencials es realitza mitjançant algun mètode numèric i la conservació del moment angular i l'energia totals s'utilitzen com un test parcial de la precisió d'aquest mètode numèric emprat.

V.2.2.-Condicions inicials de les trajectòries

A fi de resoldre les dotze equacions diferencials resultants de (V.6), és a dir, per a determinar la variació de les Q_j i P_j en funció del temps, és necessari assenyalar els seus valors en l'instant inicial de la col.lisió ($t=0$).

Prenent l'origen de coordenades en el centre de masses de BC i l'eix Z en la direcció de la velocitat relativa V_R d'A. que es mou inicialment en el pla YZ, es té (Figura V.1)

$$\begin{aligned}
 P_4^0 = P_5^0 = 0 \quad , \quad P_z^0 = \mu_{A,BC} \cdot V_R^0 \\
 Q_4^0 = 0 \quad , \quad Q_5^0 = b \quad , \quad Q_C^0 = -(p^2 - b^2)^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{V.7}$$

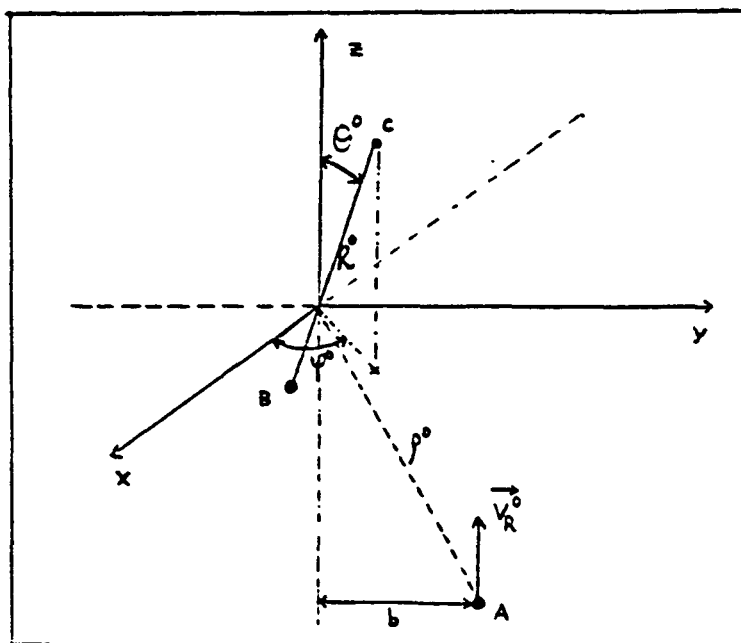


Figura V.1.- Sistema de coordenades.

on b es l'anomenat parametre d'impacte i ρ es la distancia inicial d'A al centre de masses de BC. El valor de ρ ha de ser més gran o igual que ρ^0 , que es la distancia a la qual el potencial d'interacció entre A i BC es suposa despreciable.

En la molècula BC és possible expressar la posició de C respecte a B en coordenades esfèriques

$$Q_1^0 = R^0 \sin \theta^0 \cos \varphi^0$$

$$Q_2^0 = R^0 \sin \theta^0 \sin \varphi^0$$

$$Q_3^0 = R^0 \cos \theta^0$$

(V.8)

Un mètode convenient d'especificar les variables que resten és agafar com R^0 el valor del punt de retrocés clàssic mínim R_- i definir la separació inicial ρ entre A i BC com

$$\rho = \rho^0 + \frac{E}{\pi} V_R^0 \frac{\tau_{BC}}{2}$$

(V.9)

de manera que quan la fase ξ de la vibració de BC sigui zero es tingui el punt de retrocés mínim R_- i quan sigui π es tingui el punt de retrocés màxim R_+ .

En la pràctica el que es fa és agafar alternativament R_- i R_+ com a R^0 i determinar en cada cas el valor de ρ .

En el mètode de trajectòries quasiclàssiques es considera l'energia E_{vJ} de l'estat quàntic vibro-rotacional (v, J) i s'avaluen els valors de R_- i R_+ que a compleixen

$$E_{vJ} = \frac{J(J+1) \hbar^2}{2 \mu_{BC} R^2} + V_{BC}(R)$$

(V.10)

expressió en què no apareix cap terme d'energia cinètica traslacional relativa ja que en els punts de retrocés no hi ha component del moment lineal en la direcció de l'enllaç.

El semiperíode de vibració es determina mitjançant

$$\frac{1}{2} \tau_{BC} = \left(\frac{\mu_{BC}}{2} \right)^{1/2} \int_{R_-}^{R_+} \left[E_{vJ} - V_{BC}(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}R^2} \right]^{-1/2} dR \quad (V.11)$$

En els punts de retrocés indicats R_- i R_+ , la magnitud del moment intern total és senzillament el del moment angular de la diatòmica BC, és a dir

$$P^{\circ 2} = P_1^{\circ 2} + P_2^{\circ 2} + P_3^{\circ 2} = J(J+1)\hbar^2/R_{\pm}^2 \quad (V.12)$$

A fi d'especificar completament les components del moment intern P_j° ($j=1,2,3$) cal només fixar l'angle η entre el vector moment i un vector arbitrari escollit de manera que sigui perpendicular a l'eix molecular. Si aquest vector s'agafa igual a $\vec{R} \wedge \vec{k}$ on \vec{R} és el vector que uneix B i C, i \vec{k} és un vector unitari en la direcció z, es té que

$$\begin{aligned} P_1^{\circ} &= -P^{\circ} (\sin \varphi^{\circ} \cos \eta^{\circ} + \cos \varphi^{\circ} \sin \eta^{\circ} + \cos \varphi^{\circ} \cos \Theta^{\circ} \sin \eta^{\circ}) \\ P_2^{\circ} &= P^{\circ} (\cos \varphi^{\circ} \cos \eta^{\circ} - \sin \varphi^{\circ} \cos \Theta^{\circ} \sin \eta^{\circ}) \\ P_3^{\circ} &= P^{\circ} \sin \Theta^{\circ} \sin \eta^{\circ} \end{aligned}$$

(V.13)

Resumint es pot dir que l'estat inicial d'una trajectòria ve determinat per les variables V_R (ó E_R), v , j , b , ρ°, R_{\pm} , θ , ψ i γ .

V.2.3.-Càlcul de les trajectòries

Una vegada es tenen les equacions del moviment i les condicions inicials, el següent pas és calcular les trajectòries. Això s'aconsegueix mitjançant la integració numèrica de les equacions del moviment per als valors donats de $\{Q_i, P_i\}$. Els mètodes d'integració més utilitzats en estudis de trajectòries en les reaccions químiques són el Runge-Kuta-Gill³ i el Adams-Moulton³. Una vegada s'ha escollit un mètode, s'ha de trobar un pas d'integració que doni resultats de precisió suficient per al problema en qüestió. Hi ha diverses maneres de determinar el pas d'integració a emprar. Una és integrar un conjunt petit de trajectòries amb un pas molt petit i després augmentar-lo fins que l'error en les quantitats que interessin sobrepassi un cert valor permès. Dues de les coses a observar són la conservació de l'energia total i la del moment angular. Un altre comprovació es fa mitjançant integració cap enrera de les trajectòries, és a dir, començant una integració amb les coordenades finals i amb els moments finals canviats de signe respecte a la integració original, es tracta de reproduir les condicions inicials.

Cada trajectòria s'integra respecte al temps fins que les

espècies químiques produïdes en la col·lisió, ja siguin els reactius $A + BC$ o alguns dels productes, estiguin separades per una distància superior a a . En la pràctica el que es mira és si almenys dues de les distàncies R_i són o no més grans que a la vegada.

V.2.4. Anàlisi dels estats finals

D'acord amb els valors finals d' R_{AB} , R_{BC} i R_{AC} respecte de a és possible classificar les trajectòries segons diferents tipus de canals :

- $R_{AB}, R_{AC} > a, R_{BC} < a$... Canal no reactiu $A+BC \rightarrow A+BC$
- $R_{AC}, R_{BC} > a, R_{AB} < a$... Canal reactiu $A+BC \rightarrow AB+C$
- $R_{AB}, R_{BC} > a, R_{AC} < a$... Canal reactiu $A+BC \rightarrow AC+B$
- $R_{AB}, R_{BC}, R_{AC} > a$... Canal dissociatiu $A+BC \rightarrow A+B+C$

Per altre banda, l'energia relativa traslacional final entre una partícula i i la molècula j ve donada per

$$E_T' = \frac{1}{2} \mu_{ij} V_{ij}^2 \quad (V.14)$$

on μ_{ij} és la massa reduïda de i i j , i V_{ij} és la velocitat relativa entre i i el centre de masses de j , que és evidentment una funció dels moments P_k .

L'energia interna de la molècula producte en cada col·lisió

reactiva es separa en les seves contribucions vibracional i rotacional segons l'esquema proposat per Muckerman⁵ i on per a v' i J' (nivells vibracional i rotacional de sortida) s'agafen els enters més propers que siguin coherents amb aquesta separació.

Finalment l'angle θ respecte a la direcció incident d'A en el qual els productes són dispersats ve donat per

$$\cos \theta = \frac{\vec{V}_{ij} \cdot \vec{V}_R}{|\vec{V}_{ij}| |\vec{V}_R|} \quad (\text{V.15})$$

on \vec{V}_R és la velocitat relativa inicial entre els reactius i \vec{V}_{ij} té el significat que ja s'ha indicat abans.

V.2.5.-Superfícies de potencial i trajectòries

Com es pot veure en el sistema d'equacions (V.6), en el tractament segons trajectòries clàssiques d'una reacció elemental és necessari conèixer no tan sols l'energia potencial de cada conformació nuclear del sistema sinó que a més cal conèixer el gradient d'aquesta energia respecte a les variables geomètriques que defineixen la conformació.

Com ja s'ha indicat anteriorment les equacions clàssiques del moviment s'integren numèricament, la qual cosa porta a què en general, en una trajectòria donada, cal avaluar moltes vegades aquests gradients. Per això la manera més senzilla i ràpida de

calcular trajectòries és emprar una superfície analítica de tipus empíric on els paràmetres a ajustar es determinen mitjançant la imposició de condicions tals com la localització de l'estat de transició i l'altura de la barrera d'energia potencial.

Per als sistemes de tres centres, una de les superfícies més senzilles i a la vegada més utilitzada és la "LEPS modificada". Des dels primers intents de London⁶ de descriure una superfície d'energia potencial per a tres àtoms de hidrogen, s'ha afegit cada vegada més informació empírica (Eyring i Polanyi⁷, Sato⁸, Polanyi i col.⁹) a la funció, a la vegada que el contingut mecànic-quàntic s'ha anat diluint fins a esdevenir una funció senzillament útil.

La funció LEPS ve donada per

$$V = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 - [(J_1 - J_3)^2 + (J_2 - J_3)^2 + (J_1 - J_2)^2]^{\frac{1}{2}} \cdot 2^{-\frac{1}{2}}}{1 + S^2} \quad (\text{V.16})$$

on les Q's es corresponen amb les integrals de Coulomb, les J's amb les integrals de bescanvi i S amb el solapament de les parelles d'àtoms representades per (1,2,3). Per a cada parella

$$Q_i + J_i = D_i [e^{-2\beta_i (R - R^e)} - 2e^{-\beta_i (R - R^e)}] \quad (\text{V.17})$$

vindria a ésser una representació en termes de corba de Morse per a un estat enllaçant i

$$Q_i - J_i = \frac{1}{2} D_i e^{-2\beta_i (R_i - R_i^0)} - D_i e^{-\beta_i (R_i - R_i^0)}$$

(V.18)

una aproximació a un estat antienllaçant. D_i és l'energia de dissociació de la diatòmica, r_i^0 la seva distància internuclear d'equilibri i β_i és un paràmetre relacionat amb la constant de força.

Mentre que els paràmetres D_i i β_i es poden determinar emprant dades espectroscòpiques de les molècules diatòmiques límits, el paràmetre S s'ha ajustat tradicionalment a fi de reproduir l'altura de la barrera.

L'expressió més recent de la superfície LEPS ("LEPS modificada") es deu a Polanyi⁹ qui va afegir dos paràmetres ajustables més a l'expressió en base a augmentar la seva flexibilitat. Així

$$V = \frac{Q_1}{1+S_1} + \frac{Q_2}{1+S_2} + \frac{Q_3}{1+S_3} - \left[\frac{J_1^2}{(1+S_1)^2} + \frac{J_2^2}{(1+S_2)^2} + \frac{J_3^2}{(1+S_3)^2} - \frac{J_1 J_2}{(1+S_1)(1+S_2)} - \frac{J_1 J_3}{(1+S_1)(1+S_3)} - \frac{J_2 J_3}{(1+S_2)(1+S_3)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (V.19)$$

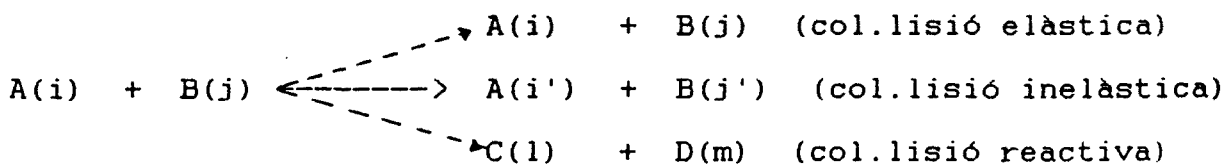
on Q_i i J_i tenen el mateix significat que abans.

V.3.-OBSERVABLES MACROSCOPICS I CALCUL DE TRAJECTORIES

V.3.1.-Probabilitat de reacció i secció eficaç

Els processos cinètics macroscòpics són el resultat d'una sèrie de sumes estadístiques i promitjos dels diferents processos elementals que tenen lloc entre les partícules (àtoms o molècules reaccionants).

Donada una reacció elemental en fase gasosa $A + B \rightarrow C + D$ l'estat de cada molècula vindrà especificat per certs números quàntics que indiquen l'estat electrònic, vibracional i rotacional. Si indiquem aquests números quàntics mitjançant un únic índex podem posar de manera esquemàtica els possibles resultats d'un procés de col·lisió



on es veu, per tant que entre altres, pot haver-hi un xoc elàstic, una transferència d'energia o bé una reacció. Cadascun d'aquests tres processos possibles, té associat una "secció eficaç" que és una mesura de la probabilitat de que el procés tingui

lloc. Cal dir que a nosaltres l'únic que ens interessa en aquest treball és el procés reactiu.

Per al procés reactiu es defineix el paràmetre d'impacte màxim (b_{\max}), com aquell per damunt del qual no hi ha cap col·lisió reactiva.

Si es considera un número gran, N , de trajectòries a un valor definit de l'energia relativa E_R , números quàntics v i J i un valor fix de b comprès entre 0 i b_{\max} , i agafant aleatòriament la resta de variables (R, θ, \dots) segons el mètode de Monte Carlo³, la probabilitat de reacció (o funció d'opacitat) ve donada per¹

$$P_R(E_R, v, J, b) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_R(E_R, v, J, b)}{N(E_R, v, J, b)} \quad (\text{V.20})$$

on N_R és el número de trajectòries reactives.

La secció eficaç de reacció es pot avaluar a partir de P_R tenint en compte que

$$S_R(E_R, v, J) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P_R(E_R, v, J, b) b db \quad (\text{V.21})$$

Com a alternativa a la integració directa de l'equació (V.21), la secció eficaç $S_R(E_R, v, J)$ es pot avaluar incloent el paràmetre d'impacte b en el conjunt de les variables agafades aleatòriament¹ i seleccionant b a partir d'una distribució uniforme entre 0 i b_{\max} ². Amb aquest mètode

$$S_R(E_R, \nu, J) = \pi b_{\max}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_R(E_R, \nu, J)}{N(E_R, \nu, J)}$$

(V.22)

Com que a la pràctica és impossible calcular infinites trajectòries, el que es fa és aproximar el límit anterior mitjançant un quocient per a un nombre finit N , suficientment gran, de trajectòries

$$S_R(E_R, \nu, J) \approx \pi b_{\max}^2 \frac{N_R(\bar{E}_R, \nu, J)}{N(\bar{E}_R, \nu, J)}$$

(V.23)

L'error introduït en fer aquesta aproximació per a la secció eficaç ve donat per la desviació standard d' S_R i se'n pot fer una estimació¹⁰ mitjançant l'expressió

$$s[S_R(E_R, \nu, J)] \approx \left(\frac{N - N_R}{N N_R} \right)^{1/2} S_R(\bar{E}_R, \nu, J)$$

(V.24)

i per tant

$$S_R(\bar{E}_R, \nu, J) = \pi b_{\max}^2 \frac{N_R}{N} \left[1 \pm \left(\frac{N - N_R}{N N_R} \right)^{1/2} \right]$$

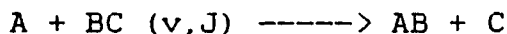
(V.25)

Relacionada amb la secció eficaç tenim l'anomenada "threshold energy" o "energia llindar" (E_R^0), que es defineix com el

valor de l'energia relativa de col·lisió per sota de la qual S_R és zero. S'ha de destacar que el valor d' E_R^* pot no estar determinat només per consideracions energètiques, ja que la dinàmica de la reacció pot restringir el que l'energia que posseeixin els reactius pugui ser utilitzada per tal de permetre al sistema sobrepassar l'estat de transició. En conseqüència, el valor d' E_R^* no té perquè ser igual a ΔU_0^\ddagger o bé a ΔV^\ddagger .

V.3.2.-Constants de velocitat

En un procés elemental



(V.26)

que tingui lloc en equilibri tèrmic, la constant microscòpica de velocitat a una certa temperatura T, ve donada per la següent expressió¹

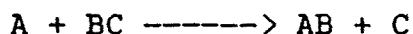
$$k_{vJ}(T) = N_A \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{(\pi \mu_{A,BC})^{1/2}} \int_0^\infty S_R(E_R, v, J) e^{-E_R/kT} E_R dE_R$$

(V.27)

on N_A és el nombre d'Avogadro, $\mu_{A,BC}$ és la massa reduïda del sistema A + BC i k és la constant de Boltzmann, i on és fàcil observar que el factor estadístic de cada $S_R(E_R, v, J)$ ve donat per la distribució de Maxwell-Boltzmann d'energies relatives a

l'haver considerat que s'estava en condicions d'equilibri tèrmic.

El pas de la constant microscòpica de velocitat a valors de v i J fixats, a la constant macroscòpica en equilibri tèrmic corresponent al procés elemental



es fa mitjançant la suma estadística de les constants microscòpiques per a tots els nivells vibracionals v i rotacionals J de la molècula diatòmica BC . Així

$$k(T) = \sum_{v,J} F_{BC}(N,v,J;T) k_{vJ}(T) \quad (V.28)$$

En condicions d'equilibri tèrmic els factors estadístics $F_{BC}(v,J;T)$, vindran donats per la distribució de Maxwell-Boltzmann

$$F_{BC}(N,v,J;T) = Z_{ROT}^{-1} Z_{VIB}^{-1} f_J (2J+1) e^{-E_{vJ}/kT} \quad (V.29)$$

on E_{vJ} és l'energia del nivell vibracional rotacional (v,J) i Z_{ROT} i Z_{VIB} són respectivament les funcions de partició rotacional i vibracional. Per la seva banda, f_J és el factor degut a la funció de partició nuclear que s'ha de considerar, en el cas de molècules diatòmiques homonuclears (per exemple en el cas de l' H_2 , $f_J=1/4$ a valors de J parells i $f_J=3/4$ a valors de J senars).

V.3.3.-Distribució angular de productes

En l'estudi de les distribucions angulars dels productes s'utilitzen principalment tres magnituds. La mes senzilla es la relació de molècules dispersades cap endavant ("forward") vers les molècules dispersades cap enrera ("backward").

Per tal de calcular aquesta relació per a un nombre de col.lisions, es conten aquelles molècules de producte que tenen un angle de dispersió $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ donant lloc a N_B i també es conten aquelles que tenen un angle de dispersió $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ designades per N_F . La relació ve donada per N_F/N_B .

Una altra magnitud que es sol emprar és la probabilitat de reacció a un angle de dispersió θ , l'expressió de la qual és

$$dP_R(E_R, v, J, \theta) = \frac{dN_R(E_R, v, J, \theta)}{N(E_R, v, J)} \quad (V.30)$$

on $dN_R(E_R, v, J, \theta)$ és el nombre de col.lisions reactives amb angle de dispersió, de les molècules producte, compres entre θ i $\theta+d\theta$. Relacionada amb aquesta magnitud es té la secció eficaç diferencial polar de reacció⁵ que ve donada per

$$q_R(E_R, v, J, \theta) = \pi b_{max}^2 \frac{dN_R(E_R, v, J, \theta)}{N(E_R, v, J) d\theta} \quad (V.31)$$

o bé expressant-la amb increments d'angle

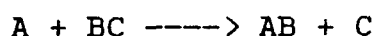
$$q_R(E_R, N, J, \Theta) = \pi b_{\max}^2 \frac{\Delta N_R(E_R, N, J, \Theta)}{N(E_R, N, J) \Delta \Theta} \quad (V.32)$$

La secció eficaç diferencial polar de reacció es relaciona directament amb la secció eficaç total de reacció per integració sobre Θ . Efectivament

$$\int_{0^\circ}^{180^\circ} q_R(E_R, N, J, \Theta) d\Theta = \pi b_{\max}^2 \frac{N_R(E_R, N, J)}{N(E_R, N, J)} = S_R(E_R, N, J) \quad (V.33)$$

V.3.4.-Distribució energètica de productes

Els diferents tipus d'energia involucrats en el procés



es poden veure més fàcilment amb l'ajut de la Figura V.2 on D_e^i , E_{VIB}^i i E_{ROT}^i són l'energia de dissociació, l'energia vibracional i l'energia rotacional de la i-èssima diatòmica respectivament.

Tenint en compte que en passar de $A + BC$ a $AB + C$ l'energia ha de conservar-se, resulta

$$E_{TR}^{A,BC} + E_{VIB}^{BC} + E_{ROT}^{BC} - D_e^{BC} = E_{TR}^{AB,C} + E_{VIB}^{AB} + E_{ROT}^{AB} - D_e^{AB}$$

i per tant podem escriure

$$E_{TR}^{AB,C} + E_{VIB}^{AB} + E_{ROT}^{AB} = E_{TR}^{A,BC} + E_{VIB}^{BC} + E_{ROT}^{BC} + (D_e^{AB} - D_e^{BC})$$

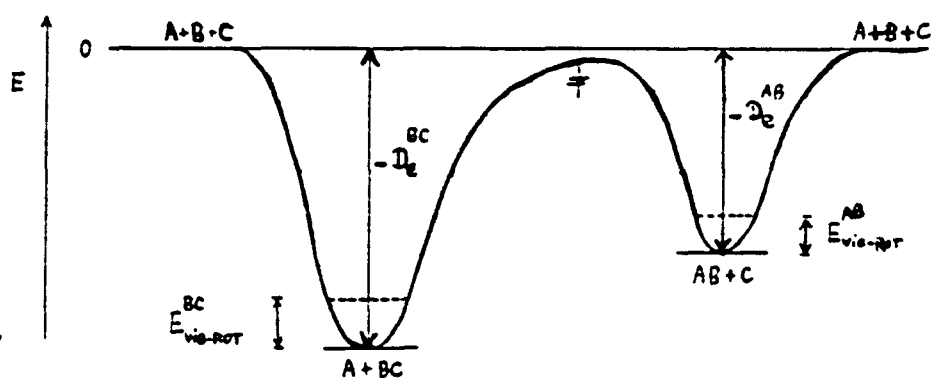


Figura V.2.- Esquema energètic.

Aquesta energia disponible per al nostre sistema A + BC en forma d'energia traslacional relativa i energia interna la denominem energia accessible.

Per a cada valor de $E_{TR}^{A,BC}$ i v i J del reactiu BC s'obtidran

en un determinat nombre de trajectòries, uns valors mitjos d' $\bar{E}_{TR}^{AB,C}$,
 \bar{E}_{VIB}^{AB} i \bar{E}_{ROT}^{AB} . La forma en què l'energia accessible es distribueix
en aquests tipus possibles d'energia depèn de les característi-
ques dinàmiques i de la superfície de potencial del sistema que
s'estudia.

V.4.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- M. Karplus, R.N. Porter, R.D. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3259(1965).
- 2.- D.L. Bunker, "Methods in Computational Physycs", 10,287(1971).
- 3.- R.N. Porter, L.M. Raff, "Classical Trajectory Methods in Molecular Collisions", Dynamics of Molecular Collisions. Part B, Ed. W.H. Miller, Plenum Press, New York (1976).
- 4.- D.G. Truhlar, J.T. Muckerman, "Reactive Scattering Cross Sections III. Quasiclassical and Semiclassical Methods". Atom-Molecule Collisions Theory, A Guide for the Experimentalist. Edit. R.P. Berstein, Plenum Press, New York, 1979.
- 5.- J.T. Muckerman, J. Chem. Phys., 54,1155(1971).
- 6.- F. London, Z. Elektrochem., 35,552(1929).
- 7.- H. Eyring, M. Polanyi, Z. Physik. Chem., B12,279(1931).
- 8.- S. Sato, J. Chem. Phys., 23,592(1955).
- 9.- P.J. Kuntz, E.M. Nemeth, J.C. Polanyi, S.D. Rosner, C.E. Young, J. Chem. Phys., 44,1168(1966).
- 10.- M.B. Faist, J.T. Muckerman, F.E. Schubert, J. Chem. Phys., 69,4087(1978).

VI.- REACCIO CH₃ + H₂. TRAJECTORIES QUASICLASSIQUES.

A l'apartat IV.1 corresponent a l'abstracció del radical metil d'un àtom d'hidrogen de l' H_2 , ja s'indiquen alguns dels estudis, tant experimentals com teòrics, realitzats d'aquesta reacció. Els articles teòrics citats en aquest apartat, tracten tots de la determinació de la superfície de potencial. Des del punt de vista dinàmic, l'únic estudi realitzat és el de Chapman i Bunker¹, els quals fan un tractament d'aquesta reacció, considerant per separat totes les sis partícules movent-se sobre una superfície de potencial empírica. Més que un estudi dinàmic complet, el que fan és veure la influència, sobre la secció eficaç, de l'excitació vibracional de l' H_2 i també del mode normal de vibració fora del pla del CH_3 a unes energies traslacionals relatives fixades.

En la present memòria s'ha emprat un model més senzill, el de tres centres, considerant al grup metil com a una partícula no estructurada i de massa equivalent a la suma de les dels atòms constituents. La reducció del nombre total de partícules, permet fer un estudi més complet de les característiques dinàmiques del sistema que ens ocupa i, a més, ens serveix com a punt de partida d'un futur estudi d'aquesta mateixa reacció amb les sis partícules movent-se directament sobre la superfície de potencial

corresponent a les nostres parametritzacions de l'MNDO sense necessitat d'emprar cap expressió analítica per a aquesta superfície.

Si bé la idea de considerar al grup metil com a una única partícula no és nova², fins ara mai no s'ha utilitzat en un estudi mitjançant trajectòries clàssiques tridimensionals essent aquest grup metil la partícula atacant A en una reacció del tipus $A+BC \rightarrow AB+C$. Els resultats del factor preexponencial i de l'energia d'activació (úniques dades comparables actualment amb el valor experimental), derivats a partir de l'estudi de trajectòries, són els que donaran suport o no a la validesa del model de tres centres per a aquesta reacció.

VI.1.- SUPERFICIE D'ENERGIA POTENCIAL.

La superfície d'energia potencial que s'ha emprat per tal de fer l'estudi dinàmic de la reacció que ens ocupa, és del tipus "LEPS generalitzada" (veure apartat V.2.5), convenientment ajustada a partir dels resultats MNDO/P1.

Atès que aquesta superfície esdevé una corba de Morse quan la distància d'una de les partícules respecte a les altres dues és molt gran, és necessari conèixer l'energia de dissociació D_e , la distància d'equilibri r^* i el paràmetre exponencial β de cadascuna de les tres parelles de partícules que intervenen en una reacció del tipus $A+BC$. En el nostre cas, com que la reacció és del tipus $A+BB \rightarrow AB+B$, les úniques parelles de partícules diferents són $H-H$ i CH_3-H . La seva energia de dissociació D_e , s'ha avaluat a partir dels resultats de les entalpies de formació a 298 K de l' H_2 i de l' H , per a la diatòmica $H-H$ i per al CH_4 , juntament amb la del CH_3 i l' H per a CH_3-H , tenint en compte l'energia del punt zero de l' H_2 , CH_3 i CH_4 i també les contribucions tèrmiques a l'entalpia d'acord amb les expressions de l'apartat II.6. En tots els casos les dades són les corresponents a l'MNDO/P1 i es troben a l'apartat IV.1.

Pel que fa a la distància d'equilibri, cal assenyalar que per al CH_3-H no s'ha pres la distància C-H directament, sinó que

s'ha determinat la distància des d'un hidrogen al centre de masses del grup CH₃ restant.

El paràmetre exponencial β , s'ha determinat mitjançant la relació existent entre ell i la freqüència de vibració harmònica, la massa reduïda i l'energia de dissociació D_e d'una corba de Morse

$$\beta = 1.35598 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{\nu} (\mu/D_e)^{1/2} \quad (\text{VI.1})$$

on β ve donada en Å⁻¹ si $\bar{\nu}$ s'expressa en cm⁻¹, D_e en eV i μ en unitats de massa atòmica. La freqüència harmònica de l'H₂, segons el càlcul MNDO/P1 és de 4301 cm⁻¹, tal i com es pot veure en l'apartat IV.1.2. Per al CH₃-H s'ha pres com a freqüència, en la determinació de β , la corresponent al mode normal d'streching del CH₄ que separa (i apropa) un hidrogen respecte al grup metil restant i que és de 3361 cm⁻¹ (veure Taula IV.10).

Els valors corresponents a tots aquests paràmetres es donen en la Taula VI.1 .

Pel que fa a la determinació dels paràmetres S de la superfície "LEPS generalitzada", s'han intentat ajustar de manera que a l'estat de transició els valors calculats de certes magnituds, mitjançant aquesta superfície analítica, siguin el més semblants possible als valors calculats amb el mètode MNDO/P1. El procediment emprat, és del tot idèntic al descrit a l'apartat III.1.1 per tal d'obtenir els paràmetres β_s de l'hidrogen i β_s i β_p del carboni en la reparametrització de l'MNDO. Aquí, s'han pres com a

funcions de referència les distàncies CH₃-H i H-H a l'estat de transició, l'altura de la barrera d'energia potencial, el mòdul de la freqüència imaginària, el valor de la freqüència real d'streching i el valor de la de bending.

La funció Y que s'intenta minimitzar és en aquest cas

$$Y = \sum_{k=1}^L [Y_1(\text{LEPS}) - Y_1(\text{MNDO/P1})]^2 W_1^2 \quad (\text{VI.2})$$

on les Y₁ són les funcions de referència i els W₁ són els factors de pes.

El factor de pes emprat per a cadascuna de les funcions de referència es dona a la Taula VI.2 .

Pel que fa a les distàncies i a ΔV^{\ddagger} , el factor de pes és el mateix que l'emprat en la reparametrització de l'MNDO, mentre que el valor de la freqüència s'ha pres de tal manera que doni la mateixa importància a una desviació de 0.01 Å que a 50 cm⁻¹.

Els valors corresponents als càlculs MNDO/P1 agafats com a referència s'indiquen en la Taula VI.3 .

Cal fer certes aclaracions en relació a aquests valors. La primera d'elles és que com a distància CH₃-H a l'estat de transició, igualment que en el cas del CH₄, s'ha pres la que hi ha entre l'àtom d'hidrogen central i el centre de masses del grup metil. Per altre banda, en la determinació de l'altura de la barrera d'energia potencial, s'ha procedit a partir del valor de l'entalpia d'activació a 298 K i de les energies vibracionals en el punt zero, així com del valor de les contribucions tèrmiques a

TAULA VI.1

Paràmetres de la corba de Morse.

	D_e / eV	$r^* / \text{Å}$	$\beta / \text{Å}^{-1}$
H_2	4.7449	0.662	1.901
$\text{CH}_3\text{-H}$	4.8729	1.193	2.006

TAULA VI.2

Factors de pes per a l'optimització dels paràmetres S de la superfície LEPS.

Funció de referència	Factor de pes
Distàncies	100 Å^{-1}
ΔV^\ddagger	115 eV^{-1}
Freqüències	0.02 cm

TAULA VI.3

Valors de referència per a l'optimització dels paràmetres S de la superfície LEPS.

Funció de referència	Valor de referència
Distància CH ₃ -H (E.T.)	1.390 Å
Distància H-H (E.T.)	0.807 Å
ΔV^\ddagger	0.5642 eV
$ \nu^\ddagger $ (E.T.)	1863 cm ⁻¹
ν stretching (E.T.)	1792 cm ⁻¹
ν bending (E.T.)	445 cm ⁻¹

l'entalpia, tant de l'estat de transició com de l'H₂, seguint el camí invers a l'utilitzat en la determinació de l'entalpia d'activació a partir de l'altura de la barrera en els càlculs "ab initio" (capítol IV) i descrit en l'apartat II.6.4. En quant a les freqüències, que en el cas del model de tres centres corresponen a l'streching real i al bending degenerat, s'han pres com a valors de referència els que a l'MNDO/P1 estan associats als modes normals de vibració que més s'assemblen a aquestes vibracions d'streching i bending tricèntriques.

La minimització de la funció Y s'ha fet mitjançant el mètode de Davidon-Fletcher-Powell³. Les derivades parcials d'Y respecte als paràmetres S que calen en aquest procediment, s'han avaluat per diferències finites. S'han provat diferents valors inicials dels paràmetres i s'ha donat per acabat el procés de minimització quan la variació relativa de la funció Y en passar d'un cicle al següent ha estat menor que 10^{-5} .

Els valors obtinguts dels paràmetres per als quals la funció Y pren el valor més petit són 0.0846 i 0.1408 per als $\text{CH}_3\text{-H}$ i H-H respectivament.

Els valors resultants a partir d'ells, de les funcions de referència, són els de la Taula VI.4 .

Si es comparen els valors de les Taules VI.3 i IV.4, s'observa que les distàncies $\text{CH}_3\text{-H}$ i H-H obtingudes són 0.06 Å i 0.022 Å més grans, respectivament, de les que es pretenien obtenir, essent però l'error menor del 5%. Pel que fa a l'altura de la barrera, la diferència no arriba a les 0.4 kcal/mol. Les freqüències, en canvi, donen errors relatius superiors, observant-se la discrepància més gran en la freqüència de bending per la qual s'ha obtingut un valor que és gairebé el doble del que es pretenia. Aquestes diferències no són salvables utilitzant una superfície LEPS. El petit nombre de paràmetres a ajustar (tres en general i només dos en el cas de la reacció que ens ocupa atès que l' H_2 és homonuclear) fa que les superfícies LEPS no siguin prou flexibles a l'hora de reproduir els valors de les sis funcions de referència escollides.

TAULA VI.4

Valors obtinguts de les funcions de referència en l'optimització dels paràmetres S de la superfície LEPS.

Funció de referència	Valors obtinguts
Distància CH ₃ -H	1.450 Å
Distància H-H	0.830 Å
ΔV^\ddagger	0.5502 eV
$ \nu^\ddagger $ (E.T.)	2021 cm ⁻¹
ν stretching	1564 cm ⁻¹
ν bending	863 cm ⁻¹

VI.2.- FUNCIO OPACITAT

L'estudi de la funció opacitat a una determinada energia traslacional relativa E_R i a un estat vibro-rotacional (v,J) , és a dir, $P(b)=P_R(E_R,v,J,b)$, ens proporciona una mesura del tipus i del grau de la reactivitat, si es varien adequadament aquests E_R , v i J inicials.

Tenint present el petit tamany de la molècula d' H_2 , pot esperar-se que només hi hagi reacció amb el radical metil si ambdós s'apropen bastant i que, per tant, el valor del paràmetre màxim d'impacte (b_{max}) no sigui gaire gran. D'acord amb això és probable que $P(b)$ sigui diferent de zero només per a valors de b petits.

En l'obtenció de la funció opacitat, s'ha procedit a fer diferents càlculs de trajectòries amb diferents valors inicials d' E_R , v i J . Val a dir, fent un petit incís, que totes les trajectòries d'aquesta reacció s'han fet amb un ρ° de 6 Å (apartat V.2.3), distància suficientment gran com perquè l'energia d'interacció del radical metil i la molècula d' H_2 sigui despreciable. Els valors de R_- , R_+ i $\tau/2$ (apartat V.2.2) per a tots els v i J emprats es donen en l'Apèndix 2. Pel que fa al pas d'integració s'ha utilitzat en la reacció que ens ocupa un valor de 0.5×10^{-16} s pels casos en què $v=0$, i de 0.3×10^{-16} s pels altres.

Ambdós valors s'han trobat a partir d'exploracions prèvies. d'acord amb els criteris de conservació de l'energia i moment angular al llarg de les trajectòries, i de reproducció de les condicions inicials per integració enrera (apartat V.2.3).

Continuant amb la determinació de la funció opacitat podem dir que s'han considerat, pel que fa a les condicions inicials, dues energies relatives de 0.6 i 1.6 eV, dos nivells vibracionals, $v=0$ i $v=1$, i dos nivells rotacionals, $J=0$ i $J=6$, tenint en compte totes les combinacions possibles entre sí. Per mitjà d'uns estudis previs s'ha observat que b_{\max} és normalment més petit que 2.0 Å, la qual cosa està d'acord amb el que s'ha dit anteriorment respecte del tamany de l' H_2 , si bé per a certes condicions inicials supera aquest valor. En tots els casos en què b_{\max} és inferior a 2.0 Å s'han calculat 2000 trajectòries a cadascuna de les condicions inicials d' E_R , v i J , prenent com a b_{\max} per al càlcul (valor de b per sobre del qual no es calcula cap trajectòria) precisament aquest valor de 2.0 Å. En els altres casos s'ha pres com a valor de b_{\max} per al càlcul 2.5 Å, fent llavors 2500 trajectòries. El paràmetre d'impacte de cada trajectòria s'ha seleccionat aleatòriament a partir d'una distribució uniforme entre 0 i b_{\max} en comptes de fer-ho entre 0 i b_{\max}^2 , ja que com assenyala Muckerman⁴ per al segon cas, si el nombre total de trajectòries no és gaire gran els resultats corresponents als b petits tenen molta imprecisió degut a què amb aquesta distribució en b^2 es calculen més trajectòries per a valors de b alts que per a valors de b baixos. Fent una divisió de l'interval

($0, b_{\max}$) en subintervalos de 0.1 Å. d'acord amb el nombre de trajectòries totals calculades, n'hi ha de l'ordre de 100 d'elles en cada un d'aquests subintervalos.

En les Figures VI.1 a VI.8 es troben les representacions de $P(b)$ en funció de b de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ a totes les condicions inicials abans indicades i també de les reaccions $\text{CD}_3 + \text{H}_2$, $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ i $\text{CD}_3 + \text{D}_2$ resultants de fer substitucions isotòpiques. En realitat són histogrames fets a partir de la relació entre el nombre de trajectòries reactives i el nombre total de trajectòries calculades en cada interval de 0.1 Å.

A valors de v i J fixats s'observa que en augmentar l'energia relativa E_R , b_{\max} també augmenta. Aquest comportament s'ha observat en altres treballs^{5,6} i està d'acord qualitativament amb el model de línies de centres de les reaccions amb "energia llindar"⁷ (energia mínima per sota de la qual no hi ha reacció) que condueix a

$$b_{\max}^2 \propto (1 - E_0 / E_R)^{1/2} \quad (\text{VI.3})$$

on E_0 és aquesta energia llindar. També es pot veure que $P(b)$ augmenta en qualsevol interval al créixer E_R , degut a la major facilitat de la partícula incident per a accedir a la zona de forta interacció i tenir lloc així la reacció.

A l'augmentar J mantenint E_R i v fixats, també creix el valor de $P(b)$, tant a $v=0$ com a $v=1$. Això es deu a que donada una separació inicial ρ^0 i un paràmetre d'impacte b , si J és zero la

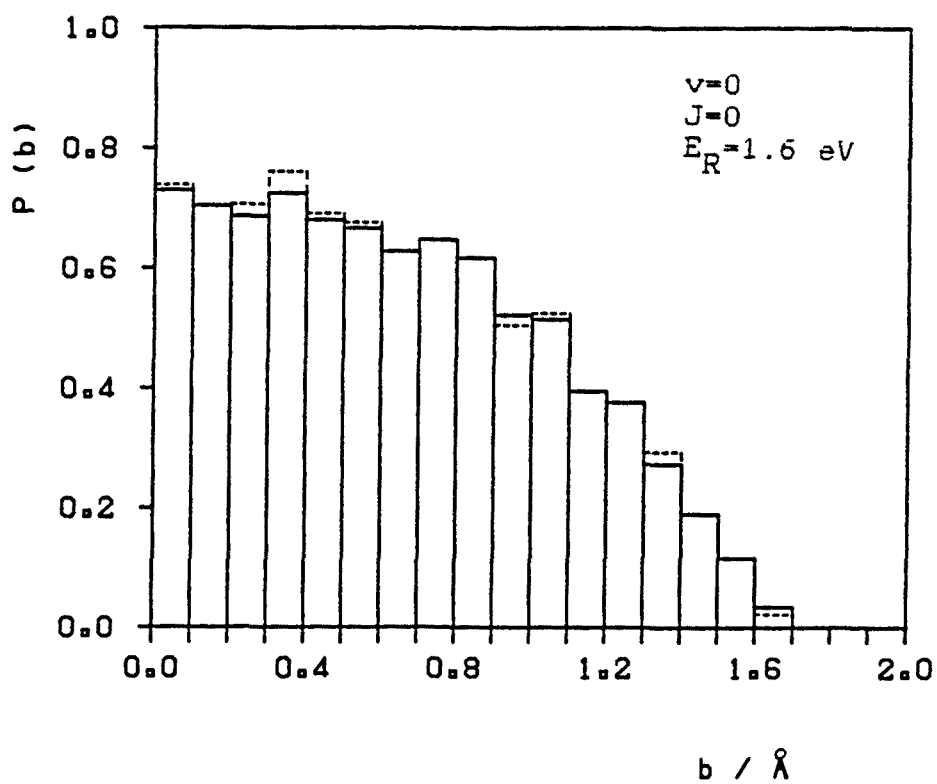
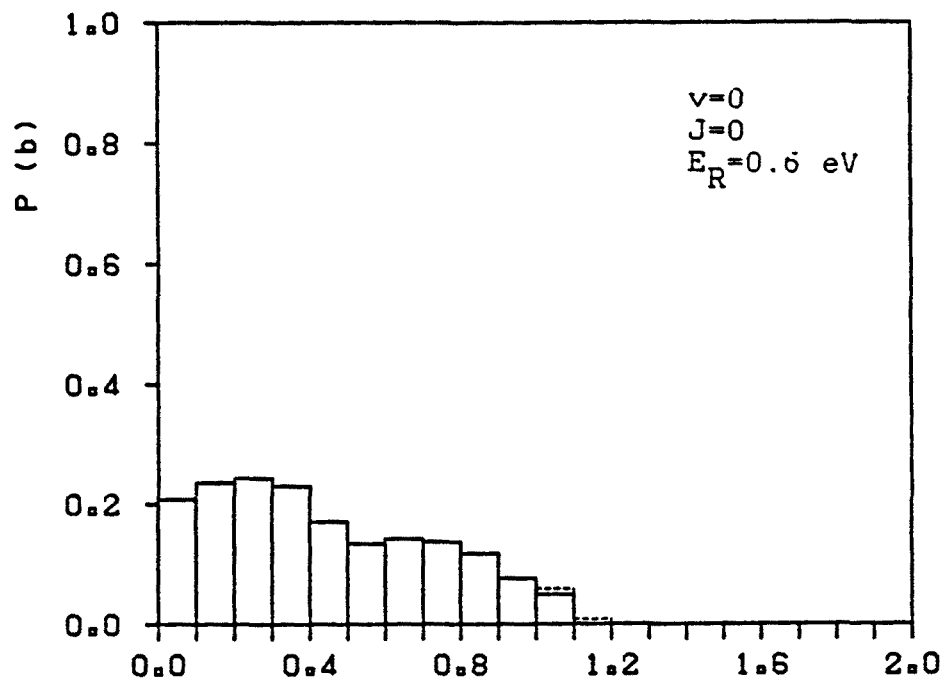


Figura VI.1.- Funcio opacitat de les reaccions CH_3+H_2 (línia continua) i CD_3+H_2 (línia discontinua) a les condicions que s'indiquen.

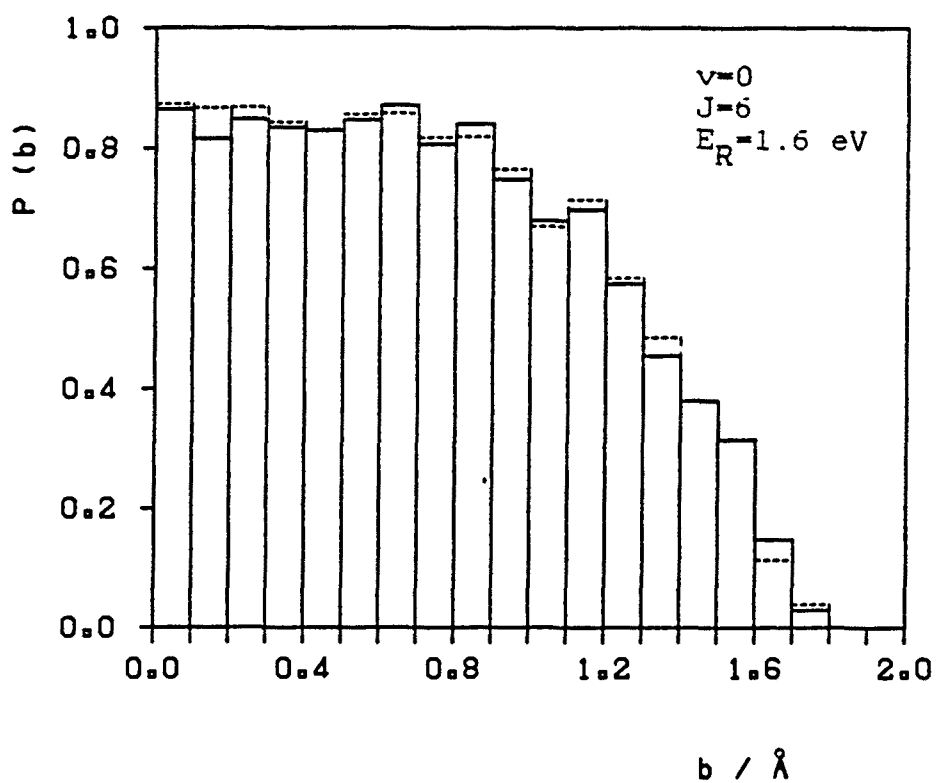
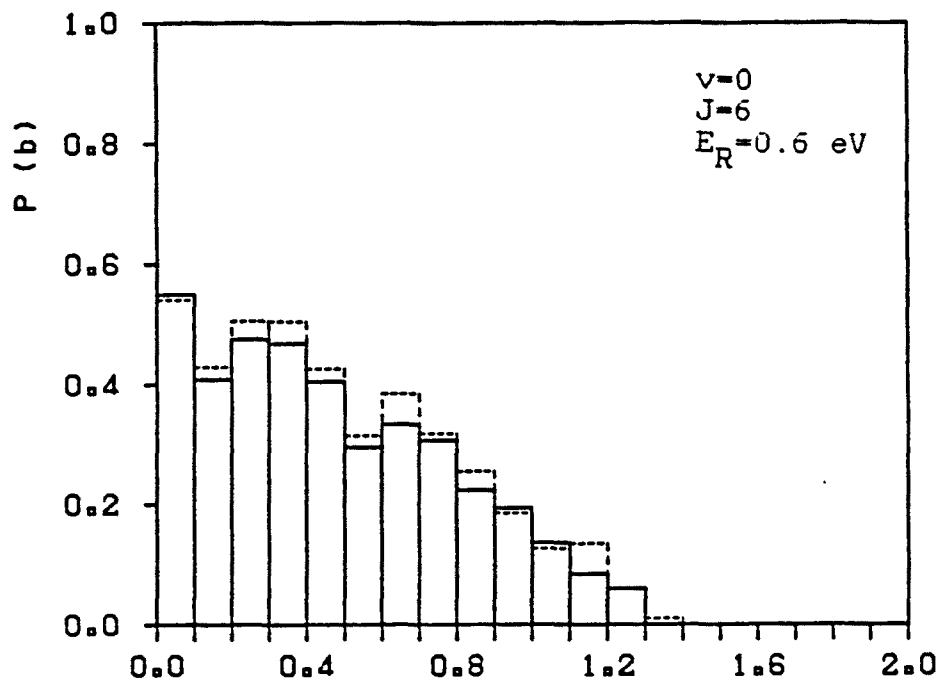


Figura VI.2.- Funció opacitat de les reaccions CH_3+H_2 (línia continua) i CD_3+H_2 (línia discontinua) a les condicions que s'indiquen.

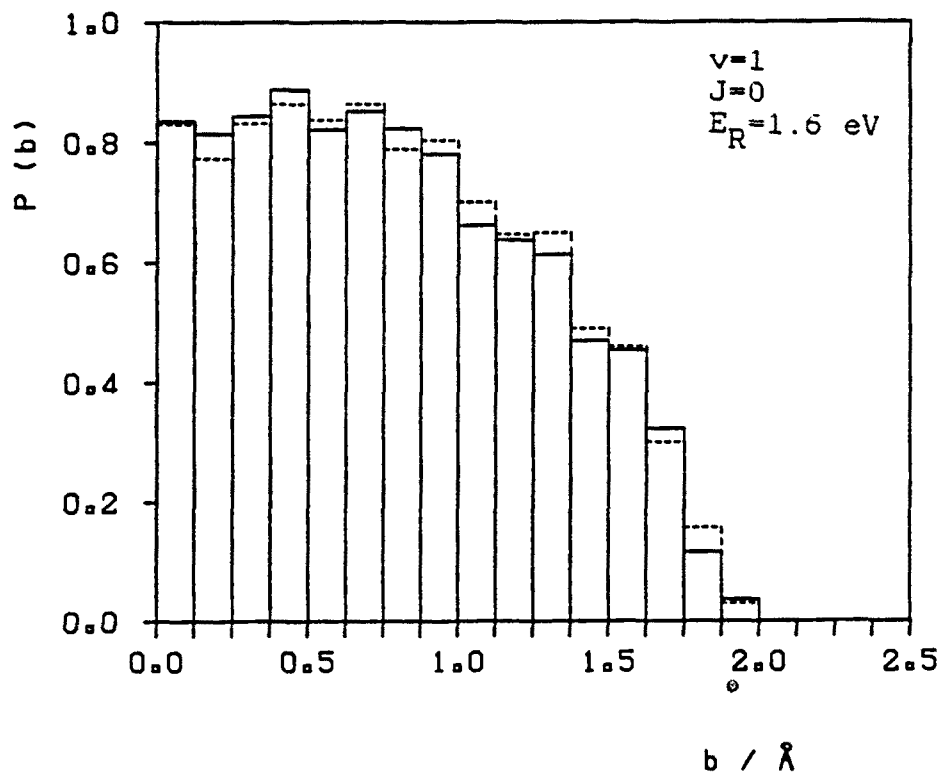
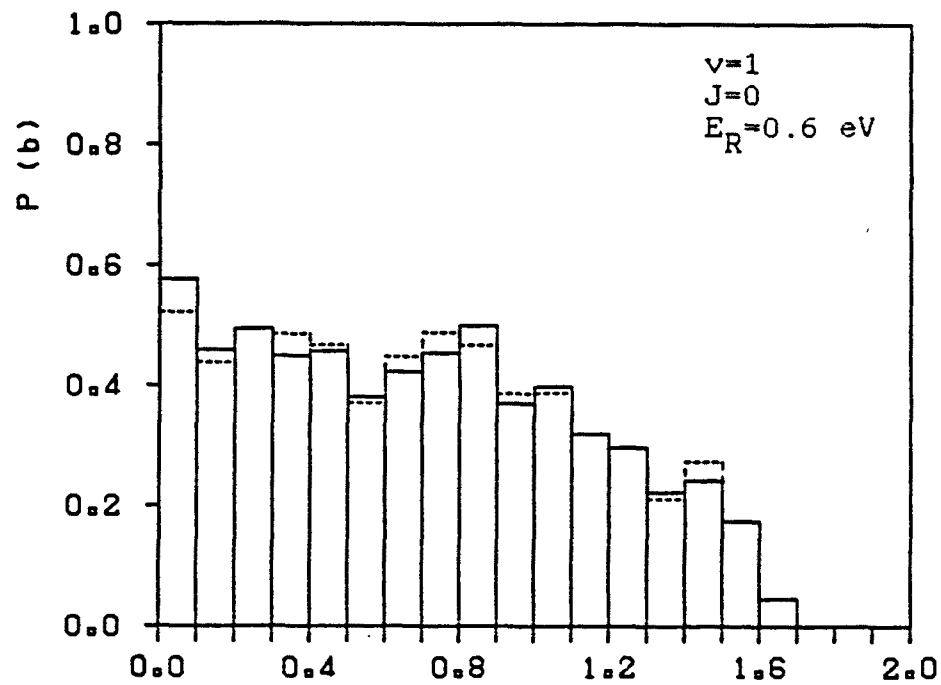


Figura VI.3.- Funció opacitat de les reaccions CH_3+H_2 (línia continua) i CD_3+H_2 (línia discontinua) a les condicions que s'indiquen.

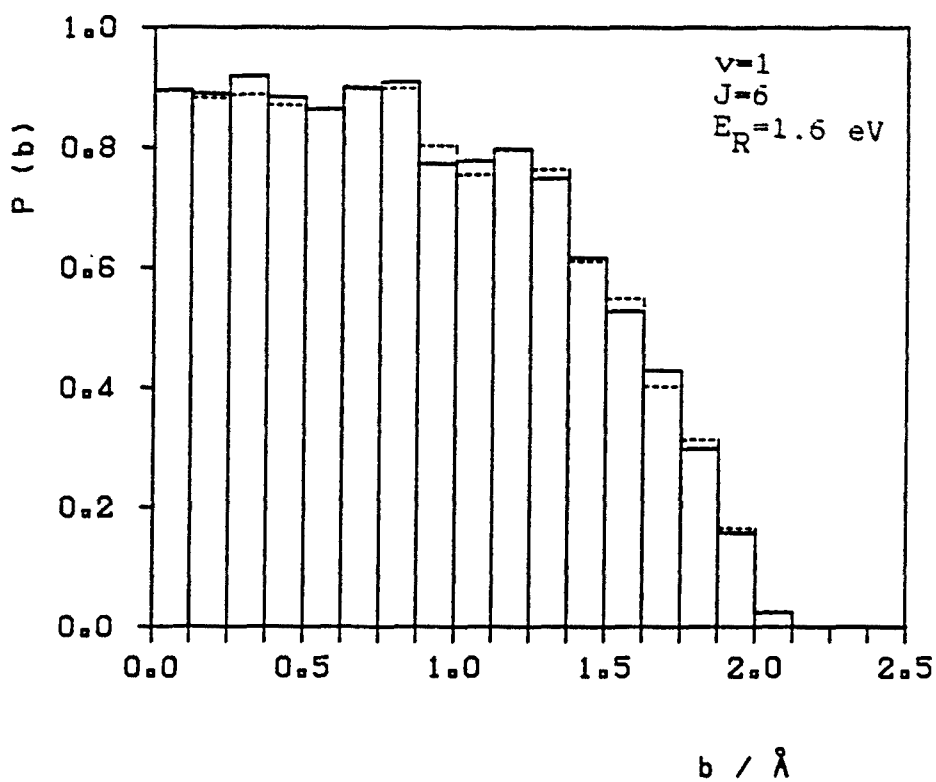
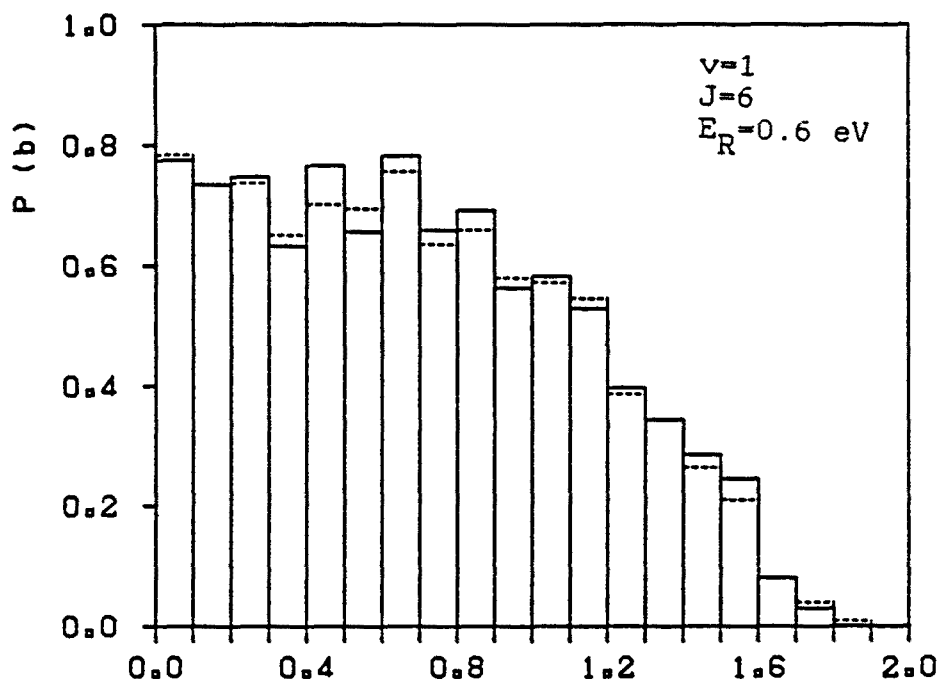
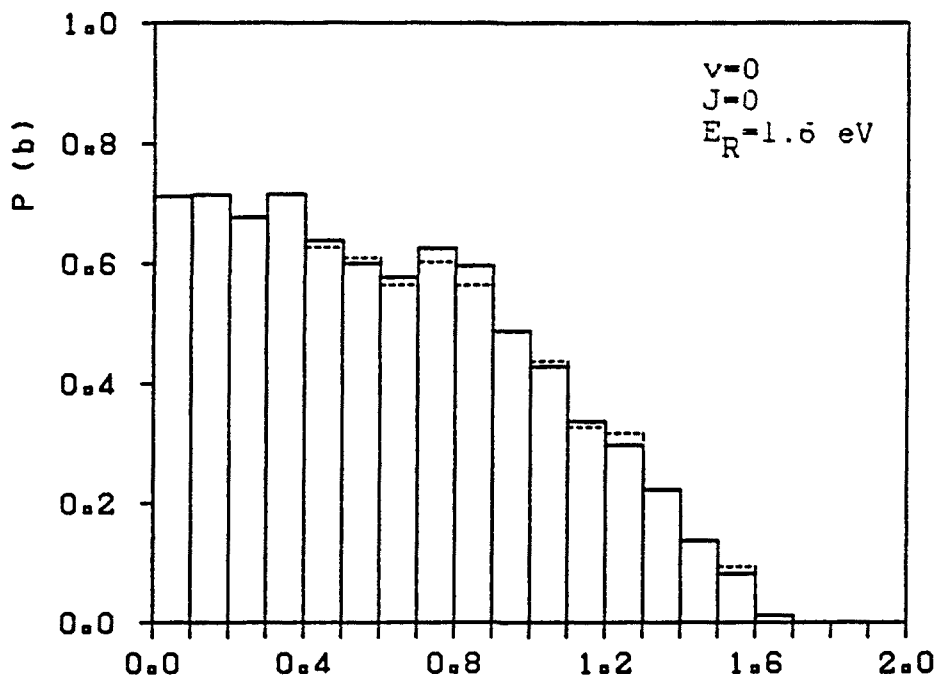
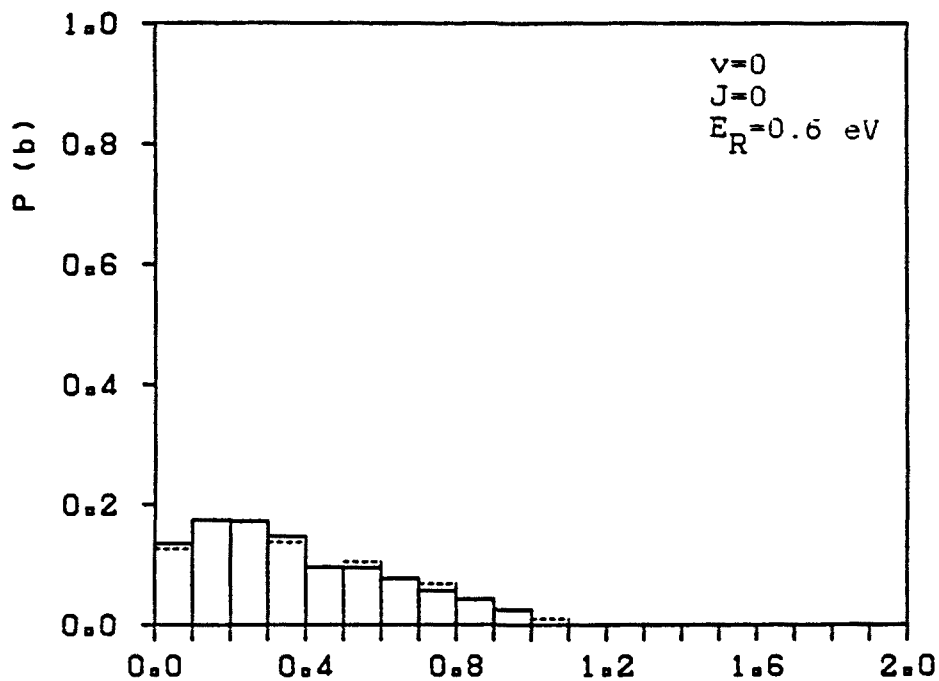


Figura VI.4.- Funcio opacitat de les reaccions CH_3+H_2 (linia contínua) i CD_3+H_2 (linia discontinua) a les condicions que s'indiquen.



$b / \text{Å}$

Figura VI.5.- Funcio opacitat de les reaccions $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ (linia continua) i $\text{CD}_3 + \text{D}_2$ (linia discontinua) a les condicions que s'indiquen.

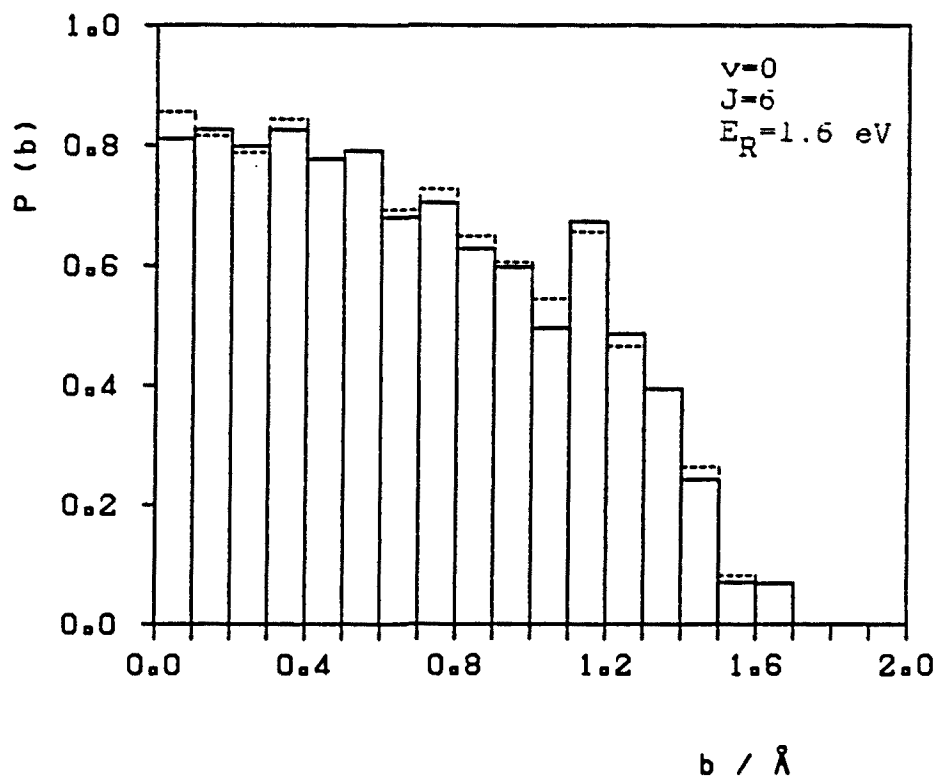
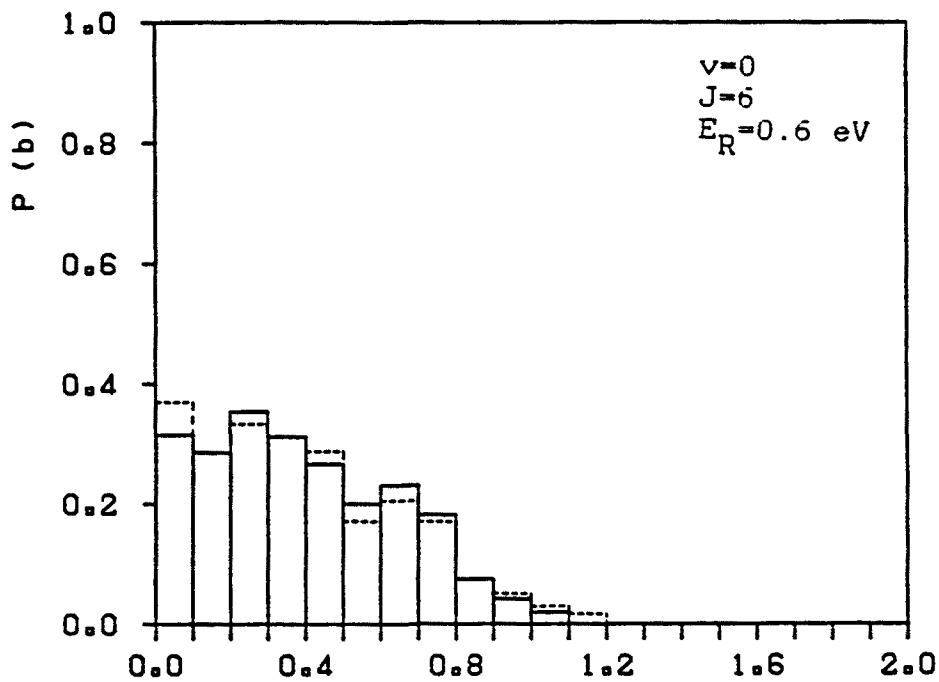


Figura VI.6.- Funció opacitat de les reaccions $CH_3 + D_2$ (línia contínua) i $CD_3 + D_2$ (línia discontinua) a les condicions que s'indiquen.

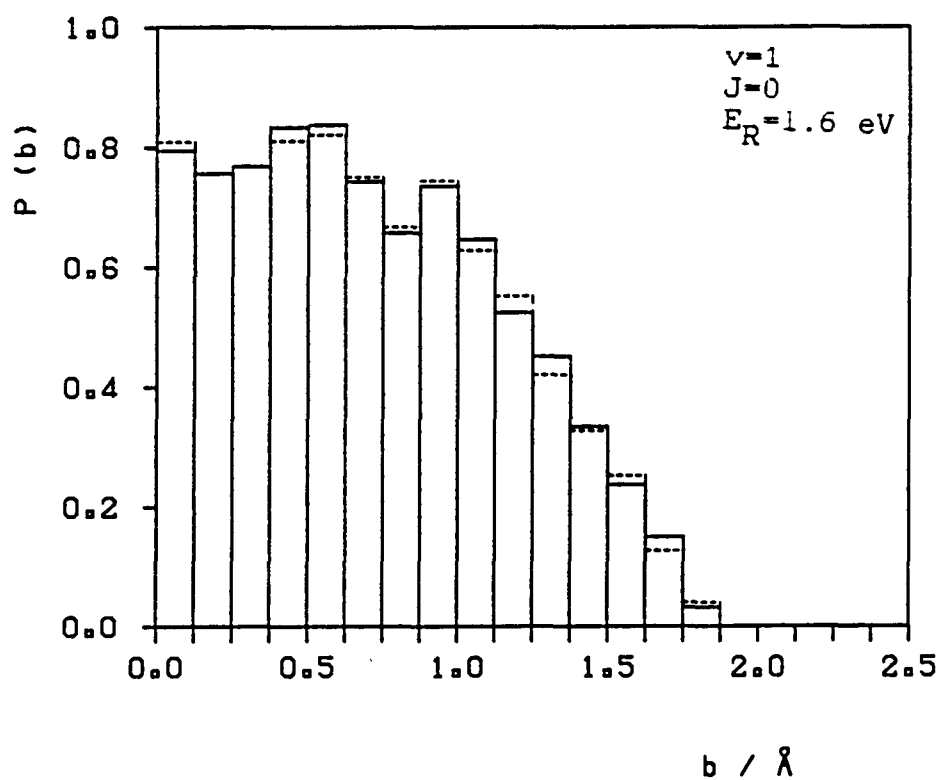
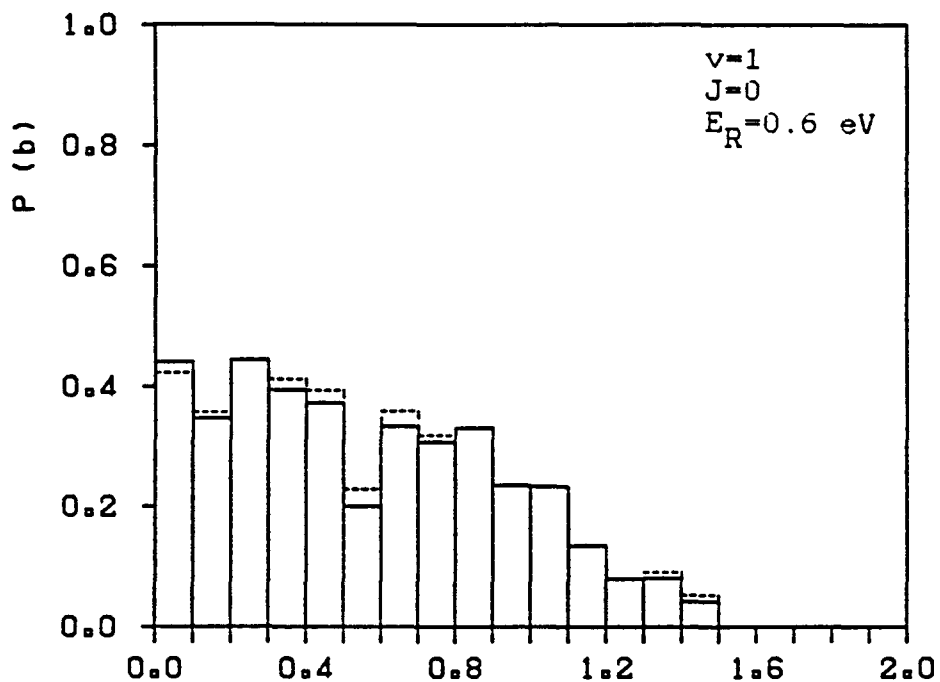


Figura VI.7.- Funció opacitat de les reaccions $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ (línia contínua) i $\text{CD}_3 + \text{D}_2$ (línia discontinua) a les condicions que s'indiquen.

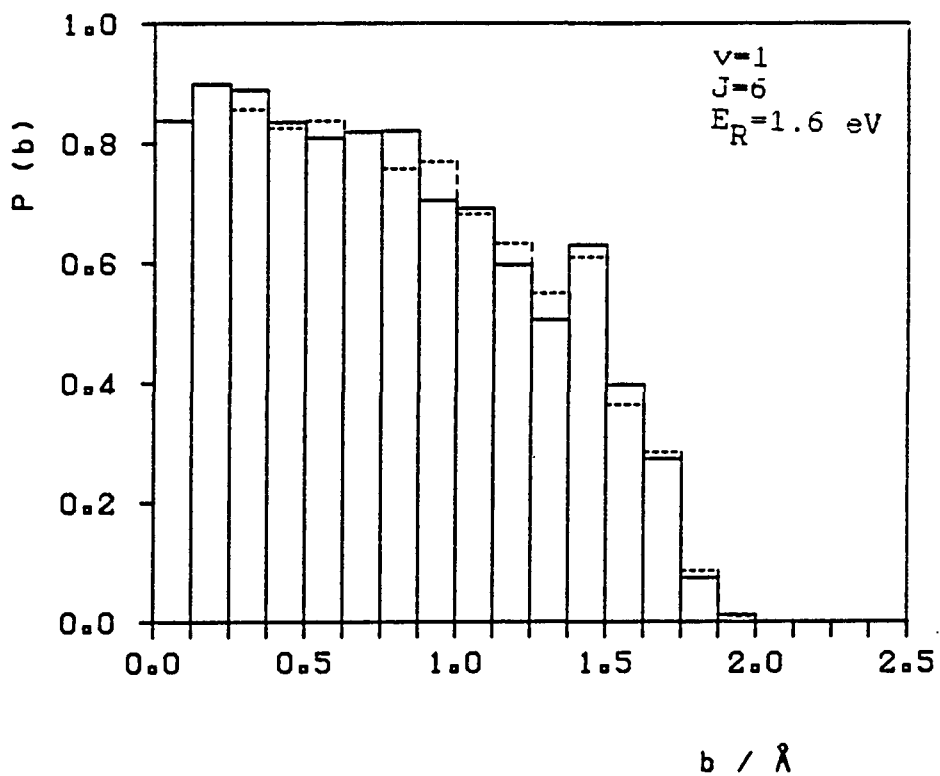
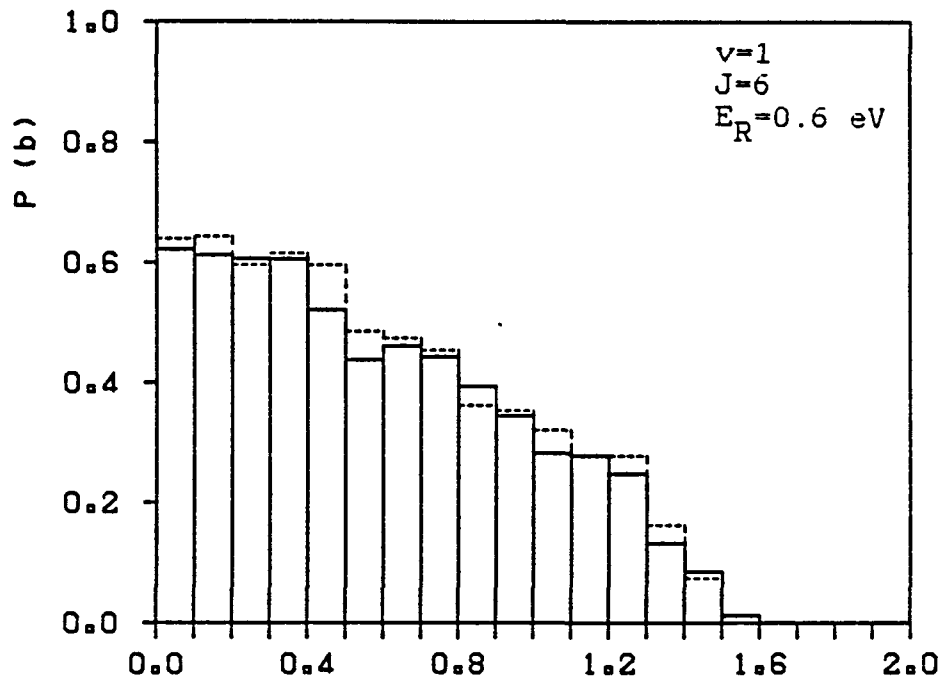


Figura VI.8.- Funció opacitat de les reaccions $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ (línia contínua) i $\text{CD}_3 + \text{D}_2$ (línia discontinua) a les condicions que s'indiquen.

molècula diatòmica no té temps de girar durant el procés de col·lisió, de manera que si està mal orientada d'entrada, ho seguirà estant en instants posteriors, mentre que si J és superior a zero la molècula gira i es pot orientar el més favorablement possible al llarg de la trajectòria.

Una prova addicional ve donada en termes dels mapes de corbes de potencial en coordenades polars (Figures VI.9 i VI.10). En ells s'observa que la direcció d'atac més favorable es la col·lineal (en tots quatre cassos, a distàncies diferents) i la més desfavorable és la perpendicular.

A l'augmentar la distància internuclear del diàtom s'observa que s'afavoreix l'apropament de l'atacant CH_3 en la forma col·lineal envers les altres. La interpretació és la següent : A cadascuna de les figures observem que a un valor donat de l'energia potencial, el màxim apropament es dona en la direcció col·lineal. Si la separació del diàtom és suficientment gran (però encara molècula) s'observa fins i tot l'aparició d'un mínim de potencial al començament de la formació del $\text{CH}_3\text{-H}$.

Pel que fa al valor de b_{max} , al variar J , aquest creix lleugerament. Això es deu a què a l'augmentar de fet la reactivitat global per la possibilitat d'orientació, pot haver-hi alguna trajectòria reactiva, que abans no ho era, a algun valor de b lleugerament més gran.

Fixats E_R i J , si s'augmenta v també ho fa b_{max} considerablement. Això és fàcilment interpretable en termes de la mecànica clàssica ja que augmentant v , creix també l'amplitud de la vibra-

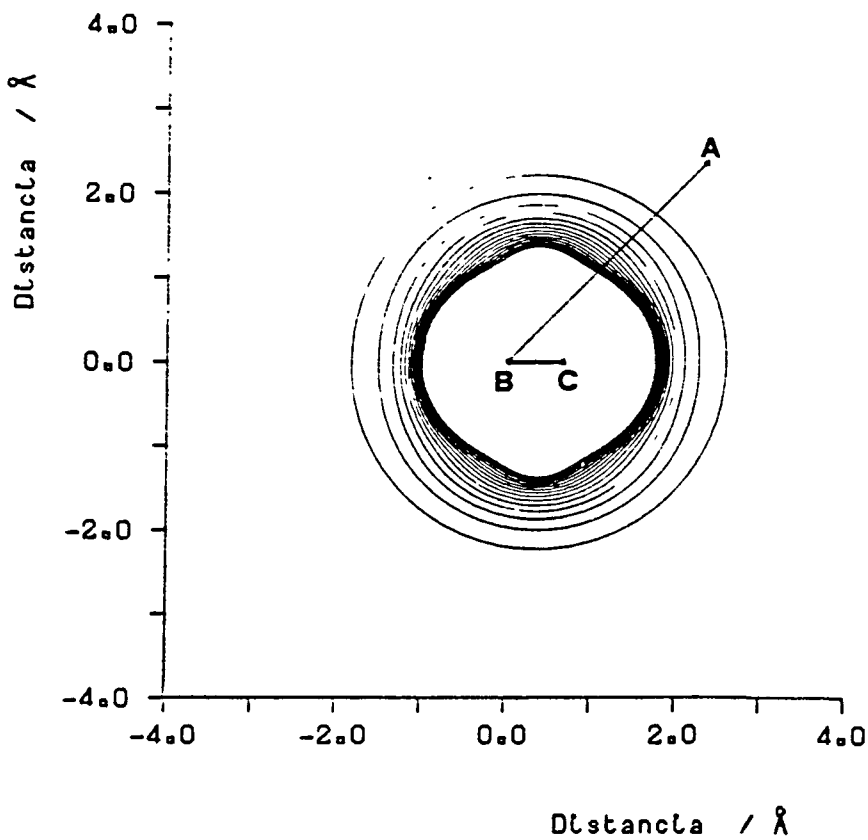
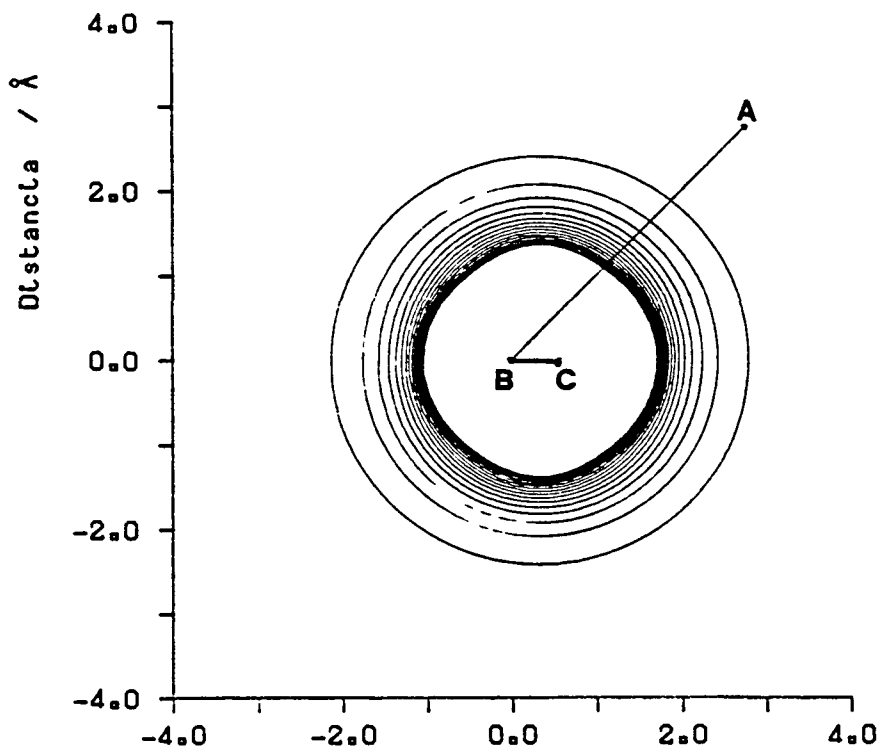


Figura VI.9.-Representació en coordenades polars del mapa de corbes equipotencials del sistema $\text{CH}_3\text{-H-H}$ segons la superfície LEPS. La separació H-H és de 0.662 \AA (Figura superior) i de 0.750 \AA (Figura inferior).

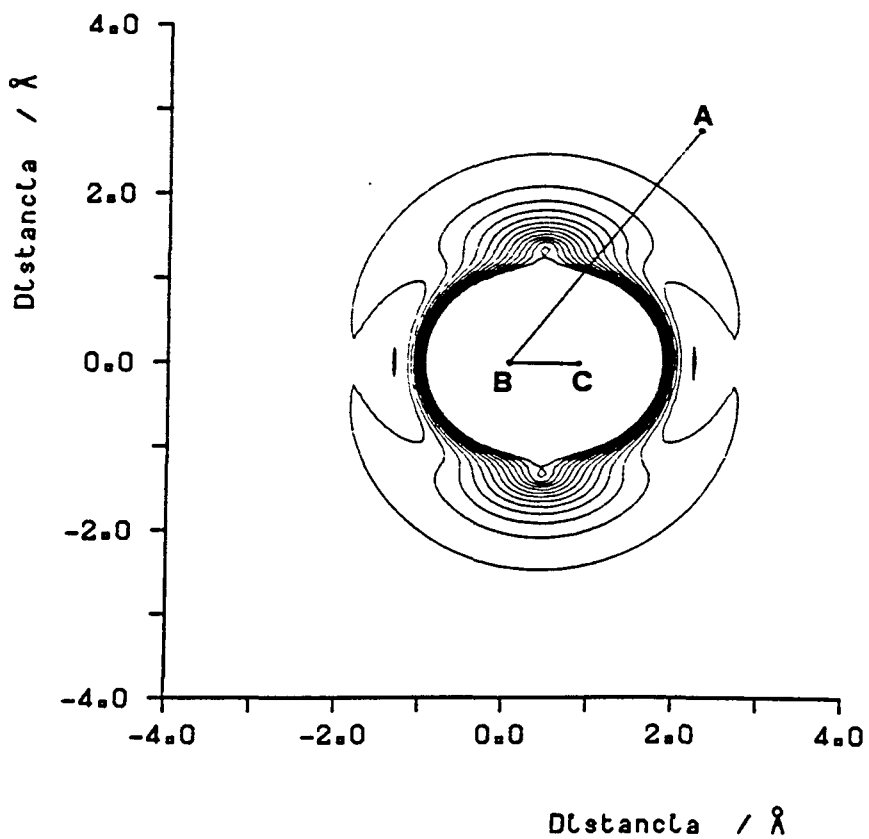
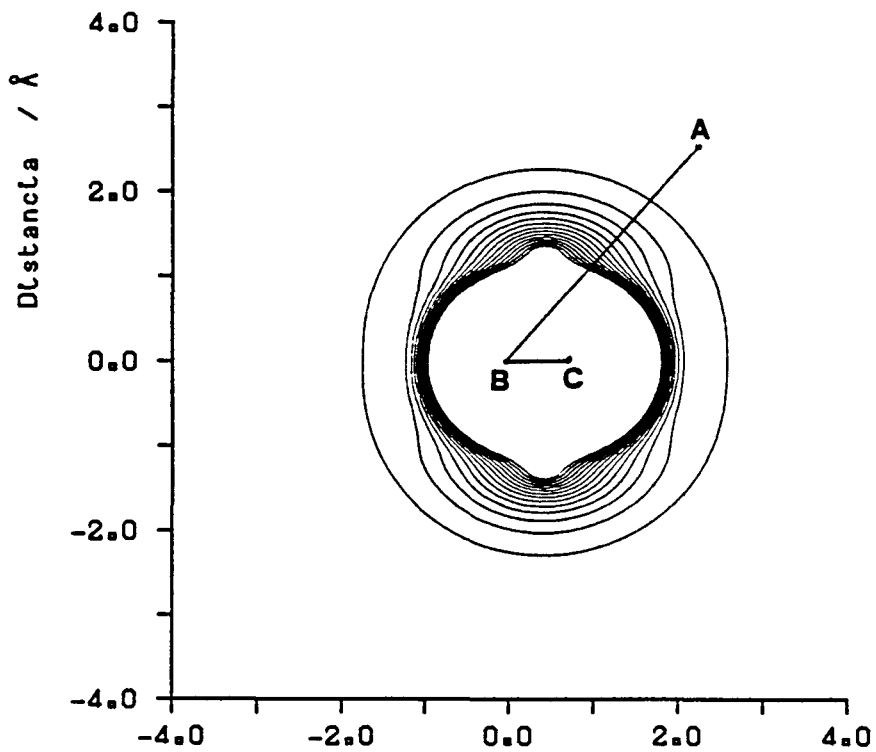


Figura VI.10.-Representació en coordenades polars del mapa de corbes equipotencials del sistema $\text{CH}_3\text{-H-H}$ segons la superfície LEPS. La separació H-H es de 0.830 \AA (Figura superior) i de 0.900 \AA (Figura inferior).

ció, amb la qual cosa el tamany efectiu del diàtom en la col·lisió és més gran.

En les Figures VI.1 a VI.4 observem que les funcions opacitat de les reaccions $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i $\text{CD}_3 + \text{H}_2$ són pràcticament les mateixes (excepte petites variacions), la qual cosa és d'esperar tenint en compte que la substitució isotòpica ha de donar lloc a un efecte cinètic isotòpic secundari, i més en el nostre cas en què l'únic que s'ha fet es substituir una partícula de massa 15 uma per una de massa lleugerament superior (18 uma) i que per tant ha d'implicar uns canvis molt petits en la reactivitat.

En la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ (Figures VI.5 a VI.8) s'observa un comportament idèntic respecte a l'energia traslacional, rotacional i vibracional al de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i el canvi del CH_3 pel CD_3 també comporta uns efectes molt petits.

Comparant la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ amb la $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ s'observa una disminució de la reactivitat en la segona, especialment a energies baixes. Aquesta disminució s'explica en termes de la disminució del tamany efectiu del diàtom al passar de l' H_2 al D_2 a uns mateixos valors de v i J , ja que clàssicament l'amplitud de la vibració és més petita en el cas del D_2 . També en ésser el tamany efectiu més petit, el valor de b_{max} és lògic que sigui, almenys, lleugerament més baix, tal i com s'observa. A energies més grans aquestes diferències no són tan accentuades perquè la reactivitat ja és de per si gran en els dos cassos.

VI.3.- REACTIVITAT DEL SISTEMA PER A ENERGIA RELATIVA IGUAL A L'ALTURA DE LA BARRERA DE POTENCIAL

VI.3.1.- Secció eficaç

A una energia traslacional relativa igual a l'altura de la barrera de potencial, s'ha procedit a fer una sèrie de trajectòries per a diferents estats vibracionals a fi de veure el possible efecte de la vibració. El nombre de trajectòries calculades s'ha pres de manera que la desviació standard en S_R sigui menor del 10%.

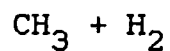
Com es pot veure a la Taula VI.5, la secció eficaç reactiva augmenta en funció del número quàntic vibracional, tal com era d'esperar segons la interpretació ja vista en l'apartat VI.2 en termes del tamany molecular efectiu que depèn del nivell vibracional.

S'observa que la variació en el valor d' S_R és gran al canviar v en una unitat. Aquest augment gran de la reactivitat és lògic no solament en termes del tamany molecular sinó també en termes de l'aport energètic que suposa un quantum vibracional (0.55 eV).

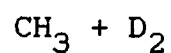
Es interessant comparar la reactivitat del $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ amb el

TAULA VI.5

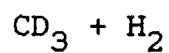
Secció eficaç i desviació standard a $E_R = \Delta V^\ddagger$ i diferents v inicials.



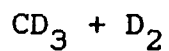
v	N	N_R	$b_{\text{max}} / \text{Å}$	$S_R / \text{Å}^2$	$s / \text{Å}^2$
0	1500	117	1.2	0.35	0.03
1	900	207	1.8	2.34	0.14
2	600	196	2.4	5.91	0.35



0	1500	64	1.2	0.19	0.02
1	900	122	1.8	1.38	0.12
2	600	120	2.4	3.62	0.30



0	1500	115	1.2	0.35	0.03
1	900	206	1.8	2.33	0.14
2	600	189	2.4	5.70	0.34



0	1500	65	1.2	0.20	0.02
1	900	126	1.8	1.43	0.12
2	600	112	2.4	3.38	0.29

seu isotòpic $\text{CH}_3 + \text{D}_2$. S'observa que en les mateixes condicions, les seccions eficaces són més petites, si bé es veu el mateix tipus de comportament al créixer el número quantic vibracional. L'explicació es troba en l'aportació energètica més petita d'un quantum vibracional del D_2 respecte a la de l' H_2 .

En les reaccions amb CD_3 , el seu comportament a les mateixes condicions pràcticament no es pot diferenciar del de les reaccions del CH_3 , la qual cosa ja era d'esperar tenint en compte que, en el nostre model, el grup CH_3 o el CD_3 queda reduït a una partícula no estructurada. Així, el pas d'un a l'altre només ve caracteritzat per un lleuger increment en la massa i per tant les característiques de reactivitat han de quedar pràcticament inalterades.

VI.3.2.- Distribució d'energia accessible en els productes

A partir de les mateixes trajectòries descrites a l'apartat VI.3.1 podem obtenir la distribució d'energia en els productes, la qual està íntimament relacionada amb les forces de interacció que són les causants de la reacció química.

A la Taula VI.6 es donen els valors mitjos de l'energia traslacional, rotacional i vibracional dels productes en percentatge d'energia accessible.

Podem observar, en cada una de les quatre reaccions isotòpi-

TAULA VI.6

Percentatges d'energia traslacional (\bar{E}_{TR}), rotacional (\bar{E}_{ROT}) i vibracional (\bar{E}_{VIB}) mitja dels productes a $E_R = \Delta V^\ddagger$ i diferents v inicials.

CH₃ + H₂

v	$\bar{E}_{TR} / \%$	$\bar{E}_{ROT} / \%$	$\bar{E}_{VIB} / \%$
0	42.7	8.5	48.7
1	27.6	13.2	59.2
2	22.8	15.1	62.1

CH₃ + D₂

0	48.8	6.8	44.4
1	34.1	11.8	54.1
2	27.3	14.6	58.1

CD₃ + H₂

0	42.7	8.6	48.7
1	27.2	13.1	59.7
2	23.5	14.5	62.0

CD₃ + D₂

0	47.0	7.4	45.6
1	32.9	11.3	55.8
2	28.2	13.9	57.9

ques, com a característica més notòria, que el tant per cent d'energia accessible corresponent a la vibració representa una quantitat important (de l'ordre del 50% o més), creixent aquest contingut a mesura que augmenta el nivell vibracional dels reactius. A la vegada es pot observar que el corresponent augment de l'energia vibracional de productes al créixer v , és a costa de la disminució del tant per cent d'energia traslacional (el tant per cent d'energia rotacional també augmenta lleugerament). Aquest creixement de l'energia de vibració dels productes òbviament és degut a què en augmentar el contingut energètic total hi ha la possibilitat de formar molècules de productes en nivells vibracionals més excitats tenint en compte el principi de conservació de l'energia.

Si bé a partir de les dades de la primera columna de la Taula VI.6 s'observa una disminució notable del $\% \bar{E}_{TR}$, la qual cosa podria fer pensar en què les molècules de productes surten cada vegada menys excitades traslacionalment, això no és cert en termes absoluts tal i com es pot comprovar a la Taula VI.7 per als sistemes $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i $\text{CH}_3 + \text{D}_2$.

L'energia traslacional mitja dels productes és molt semblant al valor de l'energia traslacional dels reactius (una mica més petita). A més, els seus valors, també són molt semblants entre ells al variar v . En augmentar v , l'aport d'energia vibracional dels reactius queda essencialment com a energia vibracional de productes. La major part de l'energia, tant traslacional com vibracional, roman així com a tal al passar de reactius a pro-

TAULA VI.7

Valors mitjos de l'energia translacional (\bar{E}_{TR}), rotacional (\bar{E}_{ROT}) i vibracional (\bar{E}_{VIB}) dels productes a $E_R = \Delta V^\ddagger$ i diferents v inicials.

CH₃ + H₂

v	\bar{E}_{TR}/eV	\bar{E}_{ROT}/eV	\bar{E}_{VIB}/eV
0	0.404	0.081	0.460
1	0.407	0.195	0.875
2	0.458	0.304	1.249

CH₃ + D₂

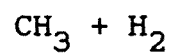
0	0.423	0.060	0.385
1	0.425	0.147	0.672
2	0.442	0.237	0.942

ductes.

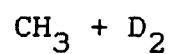
Com a conseqüència d'aquest manteniment del repartiment d'energies a l'augmentar v de reactius, es pot esperar la possibilitat d'obrir de manera més efectiva nous canals vibracionals de productes que en el cas de produir-se una gran excitació traslacional. A la Taula VI.8 es donen les ocupacions relatives dels nivells vibracionals de productes en funció del número quàntic vibracional v , on es fa palesa aquesta obertura de nous nivells vibracionals.

TAULA VI.8

Percentatges d'ocupació dels nivells vibracionals dels productes a $E_R = \Delta V^+$ i diferents v inicials.



v	($v'=0$)/%	($v'=1$)/%	($v'=2$)/%	($v'=3$)/%	($v'=4$)/%	($v'=5$)/%
0	23.9	76.1	-	-	-	-
1	7.7	21.7	65.3	5.3	-	-
2	4.4	5.3	19.9	44.7	25.7	-



0	25.0	71.9	3.1	-	-	-
1	9.0	15.6	63.1	12.3	-	-
2	3.3	15.0	14.2	38.4	28.3	0.8

VI.4.- SECCIONS EFICACES I CONSTANTS DE VELOCITAT

VI.4.1.- Poblacions relatives dels nivells vibracionals i rotacionals

D'acord amb el que s'ha exposat en l'apartat V.3.2, per tal de poder calcular constants de velocitat d'una reacció és necessari realitzar un gran nombre de trajectòries variant adequadament les condicions inicials que les defineixen (E_R , v , J , ℓ , b , R , Θ , ψ i η).

Pel que fa als nivells vibracionals de la molècula diatòmica, per a una mescla en equilibri tèrmic a una determinada temperatura T , la població relativa (en tant per ú) ve donada per la distribució de Maxwell-Boltzmann

$$P_N(T) = \frac{e^{-N h \nu / kT}}{Z_{vib}} \quad ; \quad N=0,1,2,\dots \quad (VI.4)$$

Pels nivells vibracionals es té per altre banda

$$P_J(T) = \frac{(2J+1) e^{-E_J/kT}}{Z_{rot}} \quad ; \quad J=0,1,2,\dots \quad (VI.5)$$

Si la molècula diatòmica és homonuclear i l'spin nuclear dels àtoms components no és nul, aquesta expressió deixa d'ésser

certa. Així, en el cas de l' H_2 les poblacions relatives vénen donades per

$$P_{J(\text{senar})}(T) = f_{J(\text{senar})} \frac{(2J+1)e^{-E_J/KT}}{Z_{\text{ROT}}} ; J=1,3,5,\dots \quad (\text{VI.6})$$

$$P_{J(\text{parell})}(T) = f_{J(\text{parell})} \frac{(2J+1)e^{-E_J/KT}}{Z_{\text{ROT}}} ; J=0,2,4,\dots \quad (\text{VI.7})$$

amb $f_{J(\text{senar})} = 3/4$ i $f_{J(\text{parell})} = 1/4$, mentre que per al D_2 $f_{J(\text{senar})} = 1/3$ i $f_{J(\text{parell})} = 2/3$.

A la Taula VI.9 s'indiquen les poblacions relatives dels nivells vibracionals de l' H_2 i del D_2 (en %) a 300 K i 900 K suposant les freqüències de vibració calculades amb la parametrització P1 de l'MNDO.

TAULA VI.9

Poblacions dels nivells vibracionals (en %) de l' H_2 i D_2 .

v	T/K	H_2		D_2	
		300.0	900.0	300.0	900.0
0		100.0	99.90	100.0	99.23
1		-	0.10	-	0.77
2		-	-	-	0.01

A la Taula VI.10 es mostren les poblacions relatives dels nivells rotacionals (en tant per cent) també de l'H₂ i del D₂ a 300 K i 900 K, prenent la distància internuclear d'equilibri de l'H₂ com la calculada amb l'MNDO/P1.

TAULA VI.10

Poblacions relatives (en %) dels nivells rotacionals de l'H₂ i del D₂.

J	T/K	H ₂		D ₂	
		300.0	900.0	300.0	900.0
0		15.99	5.85	22.95	7.97
1		70.73	41.27	23.87	10.58
2		8.91	14.08	38.27	27.63
3		4.26	28.46	8.94	13.41
4		0.10	4.60	5.32	21.18
5		0.01	4.98	0.52	7.03
6		-	0.45	0.14	7.99
7		-	0.29	0.01	1.96
8		-	-	-	1.68

Dels valors de la Taula VI.9 es desprèn que només és necessari considerar el nivell vibracional fonamental a fi de determinar la constant de velocitat tant per a la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ com per a les resultants a partir d'ella mitjançant substitució isotòpica. D'acord amb la Taula VI.10 per altre banda, només cal considerar uns quants nivells rotacionals (<10).

VI.4.2.- Seccions eficaces

A les Taules VI.11 i VI.12, es donen els valors de les seccions eficaces de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ per a $v=0$ i J des d'1 a 7 i per a $v=1$ i $J=0$ i $J=6$ respectivament a diferents energies relatives E_R . El nombre de trajectòries calculades de cadascun dels grups de condicions inicials, s'ha pres procurant que la desviació standard en S_R fos menor del 10%.

Per tal de precisar l'energia llindar s'han fet conjunts de 1500 trajectòries, baixant l'energia traslacional de 0.2 en 0.2 eV. S'ha pres com a energia llindar aquella en què no hi ha cap trajectòria reactiva.

A un valor de l'energia relativa, E_R , s'observa una tendència a augmentar S_R quan J creix.

Tanmateix s'observa que a l'augmentar l'energia rotacional no canvia el valor de l'energia llindar des de $J=0$ fins a $J=4$ dintre dels marges d'imprecisió, i només per als valors de J més

TAULA VI.11

Secció eficaç (S_R) i desviació standard (s) de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ per a $v=0$ i a diferents valors de J .

v	J	E_R / eV	$S_R / \text{Å}^2$	$s / \text{Å}^2$	$b_{\text{max}} / \text{Å}$
0	0	0.38	0.00	0.00	0.5
		0.40	0.01	0.00	0.5
		0.42	0.02	0.00	0.6
		0.44	0.04	0.01	0.7
		0.46	0.05	0.01	0.8
		0.48	0.11	0.01	0.9
		0.50	0.18	0.02	0.9
		0.60	0.55	0.05	1.2
		0.70	0.85	0.07	1.4
		0.80	1.08	0.10	1.5
		0.90	1.56	0.12	1.5
		1.00	2.07	0.19	1.5
		1.10	2.17	0.21	1.6
		1.20	2.54	0.24	1.7
		1.30	2.61	0.26	1.8
		1.40	2.68	0.26	1.8
		1.50	3.77	0.28	1.8
		1.60	3.48	0.30	1.9

TAULA VI.11 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	1	0.38	0.00	0.00	0.5
		0.40	0.01	0.00	0.5
		0.42	0.03	0.00	0.6
		0.44	0.07	0.01	0.7
		0.46	0.13	0.01	0.8
		0.48	0.18	0.02	0.9
		0.50	0.24	0.02	0.9
		0.60	0.64	0.05	1.2
		0.70	0.88	0.09	1.4
		0.80	1.28	0.11	1.5
		0.90	1.84	0.18	1.5
		1.00	2.10	0.19	1.5
		1.10	2.76	0.22	1.6
		1.20	2.72	0.24	1.7
		1.30	2.88	0.26	1.8
		1.40	3.16	0.27	1.8
1.50	3.73	0.28	1.8		
1.60	3.86	0.31	1.9		

TAULA VI.11 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	2	0.38	0.00	0.00	0.5
		0.40	0.01	0.00	0.5
		0.42	0.03	0.00	0.6
		0.44	0.06	0.01	0.7
		0.46	0.14	0.01	0.8
		0.48	0.18	0.02	0.9
		0.50	0.30	0.03	1.0
		0.60	0.76	0.07	1.2
		0.70	1.19	0.10	1.4
		0.80	1.53	0.12	1.5
		0.90	2.17	0.19	1.5
		1.00	2.12	0.19	1.5
		1.10	3.09	0.25	1.7
		1.20	2.69	0.24	1.7
		1.30	3.56	0.28	1.8
		1.40	3.80	0.28	1.8
1.50	3.94	0.29	1.8		
1.60	3.70	0.31	1.9		

TAULA VI.11 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	3	0.38	0.00	0.00	0.5
		0.40	0.00	0.00	0.5
		0.42	0.02	0.00	0.6
		0.44	0.07	0.01	0.7
		0.46	0.14	0.01	0.8
		0.48	0.19	0.02	1.0
		0.50	0.27	0.03	1.0
		0.60	0.73	0.07	1.2
		0.70	1.45	0.11	1.4
		0.80	1.77	0.12	1.5
		0.90	2.24	0.19	1.5
		1.00	2.49	0.21	1.6
		1.10	2.81	0.24	1.7
		1.20	3.24	0.25	1.7
		1.30	3.29	0.27	1.8
		1.40	3.77	0.28	1.8
1.50	3.83	0.28	1.8		
1.60	4.39	0.32	1.9		

TAULA VI.11 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	4	0.38	0.00	0.00	0.5
		0.40	0.01	0.00	0.5
		0.42	0.04	0.01	0.7
		0.44	0.08	0.01	0.8
		0.46	0.13	0.01	0.9
		0.48	0.19	0.02	1.0
		0.50	0.33	0.03	1.0
		0.60	0.90	0.08	1.3
		0.70	1.46	0.11	1.4
		0.80	2.33	0.19	1.5
		0.90	2.59	0.20	1.5
		1.00	2.47	0.21	1.6
		1.10	3.36	0.25	1.7
		1.20	3.84	0.26	1.7
		1.30	4.55	0.29	1.8
		1.40	3.70	0.28	1.8
		1.50	4.38	0.29	1.8
		1.60	4.20	0.32	1.9

TAULA VI.11 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	5	0.36	0.00	0.00	0.6
		0.38	0.01	0.00	0.6
		0.40	0.02	0.00	0.6
		0.42	0.08	0.01	0.8
		0.44	0.14	0.02	0.9
		0.46	0.19	0.02	1.0
		0.48	0.30	0.03	1.1
		0.50	0.37	0.03	1.1
		0.60	0.96	0.09	1.4
		0.70	1.60	0.16	1.4
		0.80	2.19	0.19	1.5
		0.90	2.50	0.20	1.5
		1.00	3.43	0.23	1.6
		1.10	3.72	0.26	1.7
		1.20	3.66	0.26	1.7
		1.30	4.17	0.29	1.8
		1.40	3.87	0.29	1.8
		1.50	4.75	0.29	1.8
1.60	4.99	0.33	1.9		

TAULA VI.11 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	6	0.34	0.00	0.00	0.6
		0.36	0.01	0.00	0.7
		0.38	0.05	0.01	0.8
		0.40	0.08	0.01	0.8
		0.42	0.12	0.01	0.9
		0.44	0.25	0.02	1.0
		0.46	0.33	0.03	1.1
		0.48	0.44	0.03	1.2
		0.50	0.49	0.05	1.2
		0.60	1.15	0.10	1.4
		0.70	1.88	0.18	1.5
		0.80	2.26	0.19	1.5
		0.90	2.45	0.23	1.7
		1.00	3.48	0.25	1.7
		1.10	3.60	0.26	1.7
		1.20	4.36	0.26	1.7
		1.30	4.41	0.29	1.8
1.40	4.38	0.29	1.8		
1.50	5.26	0.29	1.8		
1.60	5.33	0.33	1.9		

TAULA VI.11 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{Å}^2$	$s / \text{Å}^2$	$b_{\text{max}} / \text{Å}$
0	7	0.32	0.00	0.00	0.7
		0.34	0.01	0.00	0.8
		0.36	0.05	0.01	0.9
		0.38	0.14	0.02	0.9
		0.40	0.18	0.02	0.9
		0.42	0.32	0.03	1.1
		0.44	0.41	0.03	1.1
		0.46	0.55	0.04	1.2
		0.48	0.68	0.05	1.3
		0.50	0.88	0.08	1.3
		0.60	1.56	0.15	1.4
		0.70	2.20	0.21	1.6
		0.80	3.06	0.23	1.6
		0.90	3.48	0.25	1.7
		1.00	3.78	0.26	1.7
		1.10	4.41	0.29	1.8
		1.20	4.48	0.29	1.8
		1.30	4.82	0.29	1.8
		1.40	5.26	0.29	1.8
		1.50	5.56	0.29	1.8
1.60	5.37	0.33	1.9		

TAULA VI.12

Secció eficaç (S_R) i desviació standard (s) de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ per a $v=1$ i a diferents valors de J .

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{Å}^2$	$s / \text{Å}^2$	$b_{\text{max}} / \text{Å}$
1	0	0.60	2.56	0.21	2.0
		1.00	4.80	0.38	2.1
		1.30	5.73	0.43	2.2
		1.60	6.48	0.47	2.3
1	6	0.60	3.94	0.34	2.0
		1.00	6.14	0.40	2.1
		1.30	7.30	0.44	2.2
		1.60	7.31	0.48	2.3

grans (5, 6 i 7) s'observa una lleugera disminució, tal i com pot esperar-se per l'aport d'energia degut a la rotació respecte de l'energia total.

A mesura que augmenta E_R també augmenta la secció eficaç de reacció S_R , si bé es poden observar algunes fluctuacions degudes probablement a què es tracta de valors que tenen una certa dispersió.

Aquesta dependència d' S_R respecte d' E_R és típica de les reaccions amb barrera.⁷

Tenint en compte que la reactivitat d'un sistema depèn de l'energia total posada en joc en el procés de col·lisió i que aquesta ve donada com una suma de contribucions de diversos tipus d'energia, es pot esperar que els diferents repartiments puguin dur a diferents graus de reactivitat. D'això se'n diu "selectivitat".⁸ Com que l'excitació rotacional representa una petita aportació energètica, les dues formes més importants de l'energia a considerar, en quant al repartiment, són la translació i la vibració. Pot succeir que una mateixa quantitat d'energia en forma translacional o vibracional pugui fer variar considerablement la reactivitat del sistema.

D'acord amb les Taules VI.11 i VI.12 pot estimar-se, a la zona d'energies properes a la llindar, l'efectivitat segons cada tipus d'energia, notant-se que no hi ha una predominança forta d'una envers l'altre, és a dir, en valor mig ambdues formes d'energia són equiparables en quant a la reactivitat. Així doncs, en aquesta reacció no hi ha una predisposició en el repartiment

d'energies dels reactius en quant a afavorir la reactivitat; no mostra una selectivitat notòria.

Aquest fet és consistent amb les característiques de la superfície d'energia potencial emprada, ja que la situació de la barrera de potencial no és ni massa avançada ni massa retardada. Això es veu amb els percentatges d'increment, a l'estat de transició de l'enllac que es forma i del que es trenca que són del 22% i 25% respectivament, i que també es pot veure observant els mapes de corbes equipotencials (Figures V.11 i V.12) tant en el sistema de coordenades usual com en el sistema de coordenades escalades i angulades⁹ on la superfície d'energia potencial està distorsionada com a conseqüència de l'efecte de les masses de les partícules que participen en la reacció i que diagonalitzen l'energia cinètica. En aquests casos no hi ha afavoriment de la reactivitat en funció del repartiment de l'energia total, la qual cosa no passa quan les barreres són molt retardades o molt avançades.

Tanmateix, la curvatura del camí de reacció de reactius fins a l'estat de transició és molt suau, de tal manera que podem dir que els moviments de translació segons aquesta coordenada i el de vibració perpendicular a ella estan poc acoblats, és a dir, hi ha poca tendència a transformar translació en vibració i al revés. En aquests casos tant s'afavoreix la reactivitat mitjançant l'energia translacional com la vibracional, al menys a energies no excessivament elevades.⁹

Clàssicament per a remuntar la barrera de potencial ΔV^\ddagger ,

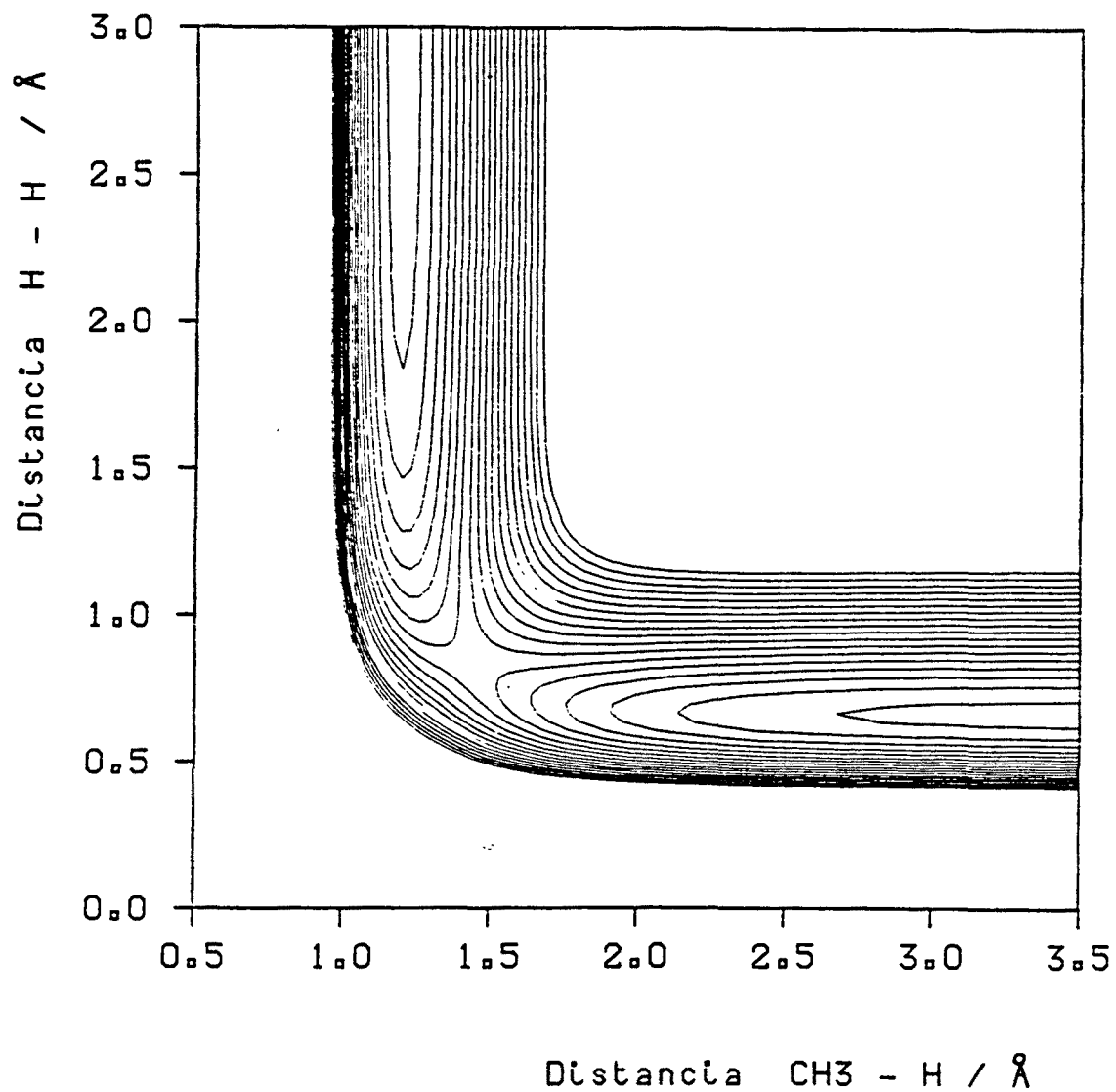


Figura VI.11.- Superfície de potencial LEPS de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{H}$ a una configuració col·lineal d'atac.

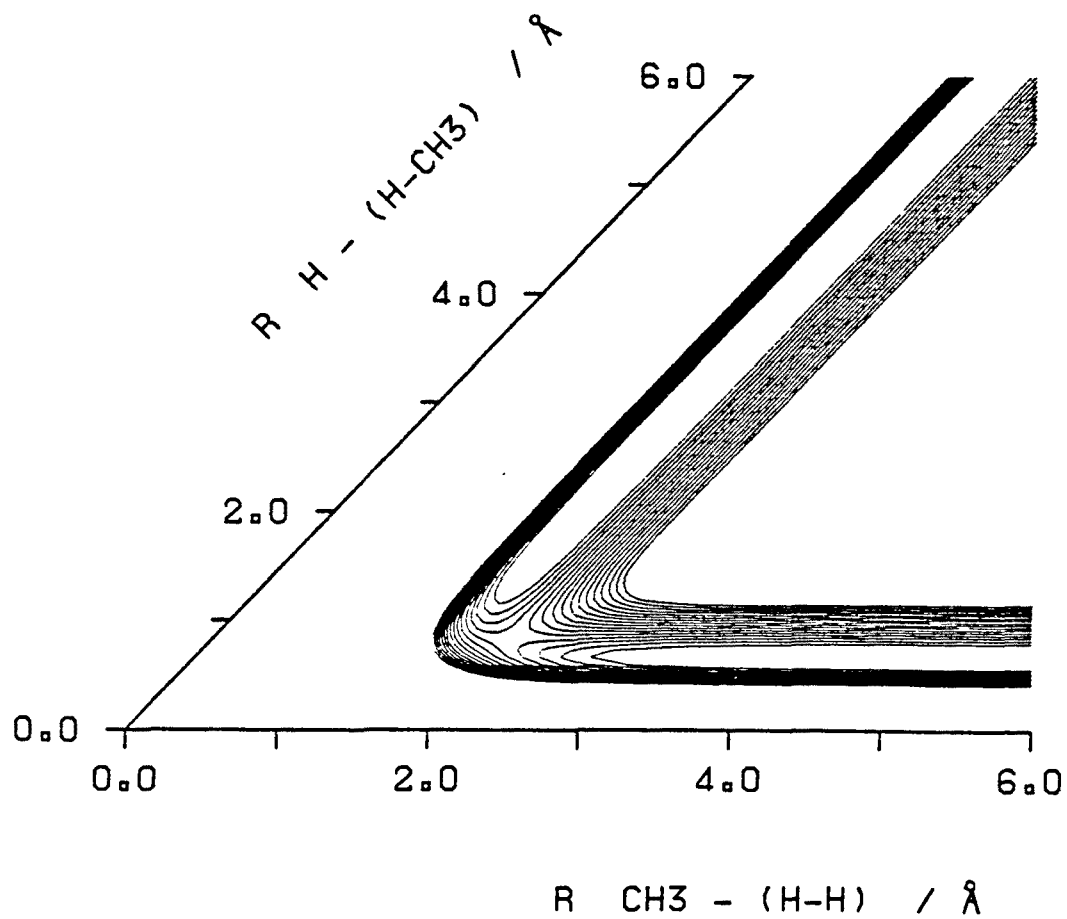


Figura VI.12.- Corbes d'energia potencial en el sistema de coordenades escalades i angulars de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{H}$ segons la superfície LEPS a una configuració col·lineal d'atac.

l'energia traslacional mínima vindrà donada com la diferència entre ΔV^\ddagger i l'energia vibracional de la diatòmica. En sistemes com el nostre on hi ha un acoblament feble entre la translació i la vibració, el valor de l'energia traslacional llindar calculada mitjançant trajectòries és proper a l'esmentada energia traslacional mínima. En el nostre cas l'energia traslacional mínima, és de l'ordre de 0.3 eV mentre que el valor trobat per trajectòries és de 0.38 eV. En els casos en què la curvatura en la zona del màxim és forta (l'acoblament és fort, barrera retardada), aquesta energia traslacional mínima discrepa fortament del valor de l'energia llindar trobat.^{10,11}

A $v=1$ amb $J=0$ i $J=6$ també es tenen els valors de la secció eficaç en la Taula VI.12 a unes quantes energies traslacionals. El que s'observa és un comportament anàleg al discutit abans per a $v=0$, és a dir, hi ha un augment d' S_R a l'augmentar J i E_R .

També s'ha efectuat el mateix tipus d'estudi de reactivitat per al sistema isotòpic $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ i els resultats es mostren en la Taula VI.13 .

D'una manera genèrica s'observa que el comportament és completament semblant al descrit per al sistema $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, és a dir, que la reactivitat augmenta amb v , J i E_R . Això queda explicat pel fet dels mapes de corbes de potencial en el sistema de coordenades angulades (Figura VI.13), ja que degut a les característiques de les masses de les partícules d'aquest sistema és pràcticament superposable al corresponent al $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ per la qual cosa el comportament ha d'esser molt semblant.

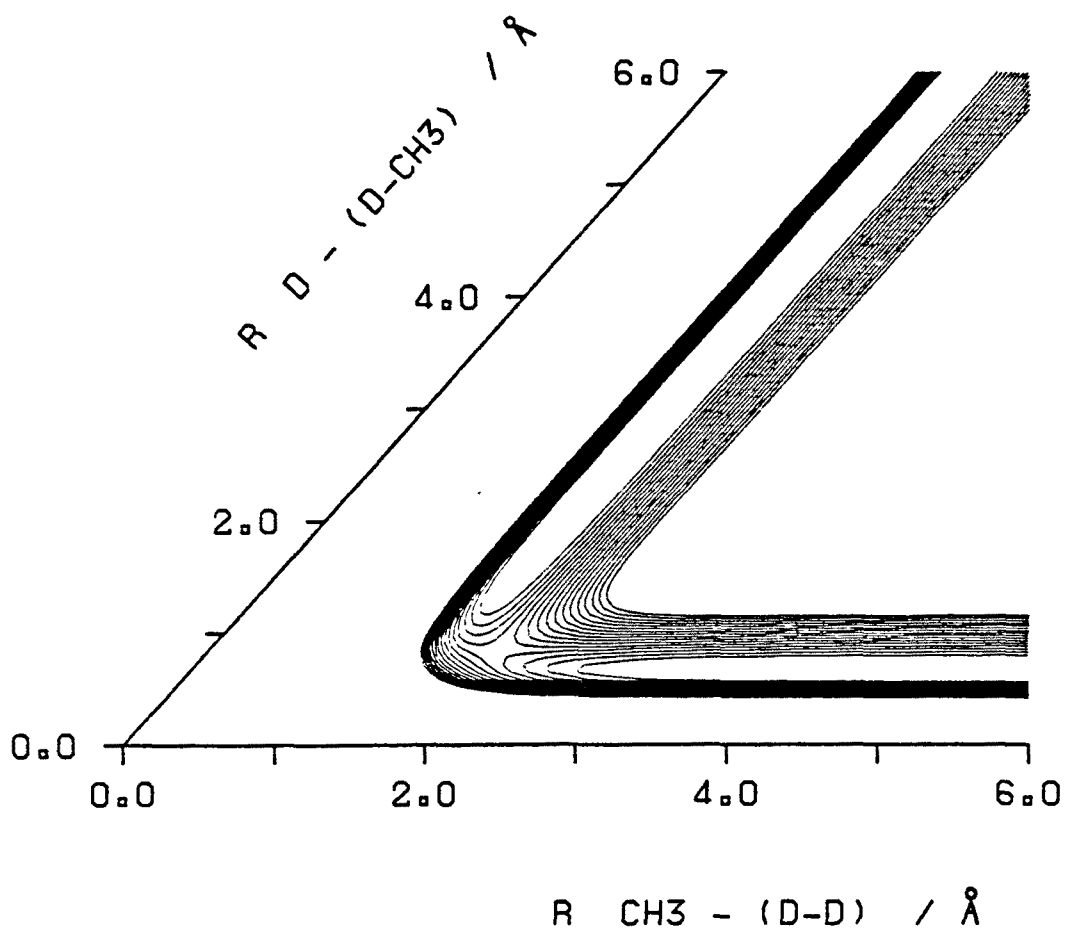


Figura VI.13.- Corbes d'energia potencial en el sistema de coordenades escalades i angulades de la reacció $\text{CH}_3 + \text{D-D}$ segons la superfície LEPS a una configuració col·lineal d'atac.

TAULA VI.13

Secció eficaç (S_R) i desviació standard (s) de la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ a diferents valors de v i J .

v	J	E_R / eV	$S_R / \text{Å}^2$	$s / \text{Å}^2$	$b_{\text{max}} / \text{Å}$
0	0	0.40	0.00	0.00	0.5
		0.42	0.00	0.00	0.6
		0.44	0.00	0.00	0.7
		0.46	0.00	0.00	0.8
		0.48	0.02	0.01	0.9
		0.50	0.07	0.01	0.9
		0.60	0.32	0.04	1.2
		0.70	0.56	0.06	1.4
		0.80	0.85	0.09	1.5
		0.90	1.12	0.11	1.5
		1.00	1.63	0.17	1.5
		1.10	1.69	0.19	1.6
		1.20	2.03	0.22	1.7
		1.30	2.27	0.24	1.8
		1.40	2.27	0.24	1.8
		1.50	3.26	0.27	1.8
		1.60	2.95	0.29	1.9

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	1	0.40	0.00	0.00	0.5
		0.42	0.00	0.00	0.6
		0.44	0.01	0.00	0.7
		0.46	0.01	0.00	0.8
		0.48	0.03	0.01	0.9
		0.50	0.06	0.01	0.9
		0.60	0.26	0.04	1.2
		0.70	0.60	0.07	1.4
		0.80	0.85	0.09	1.5
		0.90	1.41	0.16	1.5
		1.00	1.56	0.17	1.5
		1.10	2.23	0.21	1.6
		1.20	2.69	0.24	1.7
		1.30	2.51	0.25	1.8
		1.40	2.75	0.26	1.8
		1.50	3.19	0.27	1.8
		1.60	3.52	0.30	1.9

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	2	0.40	0.00	0.00	0.5
		0.42	0.00	0.00	0.6
		0.44	0.01	0.00	0.7
		0.46	0.02	0.00	0.8
		0.48	0.06	0.01	0.9
		0.50	0.08	0.01	1.0
		0.60	0.38	0.05	1.2
		0.70	0.63	0.08	1.4
		0.80	1.21	0.11	1.5
		0.90	1.46	0.17	1.5
		1.00	1.86	0.18	1.5
		1.10	2.36	0.23	1.7
		1.20	2.09	0.22	1.7
		1.30	3.09	0.27	1.8
		1.40	2.61	0.26	1.8
		1.50	4.00	0.29	1.8
1.60	3.21	0.30	1.9		

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	3	0.40	0.00	0.00	0.5
		0.42	0.00	0.00	0.6
		0.44	0.01	0.00	0.7
		0.46	0.02	0.01	0.8
		0.48	0.06	0.01	1.0
		0.50	0.11	0.02	1.0
		0.60	0.41	0.05	1.2
		0.70	0.79	0.08	1.4
		0.80	1.19	0.11	1.5
		0.90	1.86	0.18	1.5
		1.00	1.61	0.19	1.6
		1.10	2.33	0.23	1.7
		1.20	2.60	0.24	1.7
		1.30	2.99	0.27	1.8
		1.40	3.16	0.27	1.8
		1.50	3.22	0.27	1.8
1.60	3.25	0.30	1.9		

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	4	0.40	0.00	0.00	0.5
		0.42	0.00	0.00	0.7
		0.44	0.01	0.00	0.8
		0.46	0.02	0.01	0.9
		0.48	0.07	0.01	1.0
		0.50	0.10	0.02	1.0
		0.60	0.50	0.06	1.3
		0.70	0.84	0.09	1.4
		0.80	1.39	0.16	1.5
		0.90	1.46	0.17	1.5
		1.00	1.82	0.19	1.6
		1.10	2.42	0.23	1.7
		1.20	2.39	0.23	1.7
		1.30	3.02	0.27	1.8
		1.40	3.02	0.27	1.8
		1.50	4.07	0.29	1.8
		1.60	3.74	0.31	1.9

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	5	0.40	0.00	0.00	0.6
		0.42	0.00	0.00	0.8
		0.44	0.02	0.01	0.9
		0.46	0.05	0.01	1.0
		0.48	0.08	0.01	1.1
		0.50	0.11	0.02	1.1
		0.60	0.49	0.07	1.4
		0.70	1.15	0.14	1.4
		0.80	1.44	0.16	1.5
		0.90	2.07	0.19	1.5
		1.00	2.39	0.21	1.6
		1.10	3.09	0.25	1.7
		1.20	2.91	0.24	1.7
		1.30	3.09	0.27	1.8
		1.40	2.88	0.26	1.8
		1.50	3.29	0.27	1.8
1.60	4.01	0.31	1.9		

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	6	0.40	0.00	0.00	0.8
		0.42	0.01	0.00	0.9
		0.44	0.03	0.01	1.0
		0.46	0.04	0.01	1.1
		0.48	0.08	0.02	1.2
		0.50	0.13	0.02	1.2
		0.60	0.57	0.07	1.4
		0.70	1.25	0.16	1.5
		0.80	1.48	0.17	1.5
		0.90	1.97	0.22	1.7
		1.00	2.91	0.24	1.7
		1.10	2.33	0.23	1.7
		1.20	3.24	0.25	1.7
		1.30	3.12	0.27	1.8
		1.40	3.49	0.28	1.8
1.50	4.28	0.29	1.8		
1.60	4.42	0.32	1.9		

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	7	0.40	0.00	0.00	0.9
		0.42	0.01	0.01	1.1
		0.44	0.04	0.01	1.1
		0.46	0.05	0.01	1.2
		0.48	0.13	0.02	1.3
		0.50	0.21	0.04	1.3
		0.60	0.62	0.11	1.4
		0.70	1.18	0.16	1.6
		0.80	1.88	0.20	1.6
		0.90	2.57	0.24	1.7
		1.00	2.60	0.24	1.7
		1.10	2.51	0.25	1.8
		1.20	2.85	0.26	1.8
		1.30	3.60	0.28	1.8
		1.40	4.28	0.29	1.8
		1.50	4.51	0.29	1.8
1.60	3.93	0.31	1.9		

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
0	8	0.40	0.01	0.00	0.9
		0.42	0.01	0.01	1.1
		0.44	0.07	0.01	1.1
		0.46	0.14	0.02	1.2
		0.48	0.16	0.02	1.3
		0.50	0.21	0.04	1.3
		0.60	0.94	0.13	1.4
		0.70	1.53	0.18	1.6
		0.80	1.53	0.18	1.6
		0.90	2.45	0.23	1.7
		1.00	2.91	0.24	1.7
		1.10	3.12	0.27	1.8
		1.20	3.16	0.27	1.8
		1.30	3.63	0.28	1.8
		1.40	4.58	0.29	1.8
1.50	4.34	0.29	1.8		
1.60	4.65	0.32	1.9		

TAULA VI.13 (Cont.)

V	J	E_R / eV	$S_R / \text{\AA}^2$	$s / \text{\AA}^2$	$b_{\text{max}} / \text{\AA}$
1	0	0.60	1.63	0.17	2.0
		1.00	3.09	0.24	2.1
		1.30	4.21	0.39	2.2
		1.60	5.10	0.44	2.3
1	6	0.60	2.24	0.20	2.0
		1.00	3.93	0.36	2.1
		1.30	5.07	0.41	2.2
		1.60	6.20	0.46	2.3

També, a les mateixes condicions, s'observa una disminució de la reactivitat en la línia en què ja s'havia dit anteriorment.

De fet es pot veure comparant les taules d' S_R , que a valors de $v=0$ i J petits (0 i 1), almenys a valors d' E_R no massa grans, la secció eficaç de l' H_2 correspon a la del D_2 a una E_R igual a l'anterior més la diferència de punts zero. Aquesta diferència és aproximadament igual a 0.08 eV, mentre que en les taules es dona S_R variant E_R de 0.1 en 0.1 eV. Així doncs, les corbes d' S_R en funció d' E_R en aquesta zona són quasi paral·leles i això explica que l'energia llindar en el cas del D_2 sigui lleugerament més gran que la corresponent a l' H_2 .

VI.4.3.- Constants de velocitat

La constant de velocitat tèrmica d'una reacció elemental del tipus $A + BC \rightarrow AB + C$ ve donada per l'expressió (VI.28)

$$k(T) = \sum_{v,J} F_{BC}(v,J;T) k_{vJ}(T) \quad (VI.8)$$

on

$$F_{BC}(v,J;T) = P_v \cdot P_J \quad (VI.9)$$

essent P_v i P_J les probabilitats d'ocupació dels estats definits per v i J . $k_{vJ}(T)$ és la constant de velocitat microscòpica defi-

nida per l'equació (VI.27)

$$k_{vJ}(T) = N_A \left(\frac{2}{KT} \right)^{3/2} \frac{1}{(\pi \mu_{A,BC})^{1/2}} \int_0^{\infty} S_R(v, J, E_R) e^{-E_R/KT} E_R dE_R \quad (\text{VI.10})$$

essent $S_R(v, J, E_R)$ la secció eficaç total del procés $A + BC(v, J) \rightarrow AB + C$, independentment de l'estat dels productes.

A les Taules VI.14 i VI.15 es recullen les constants de velocitat microscòpiques $k_{vJ}(T)$ per als diferents valors de v i J necessaris en el càlcul de les constants de velocitat macroscòpiques. Aquestes, per la seva banda, es troben per a l'interval de temperatures que va de 300 a 900 K a la Taula VI.16, tant les de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ com les de la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$. Donat que des d'un punt de vista pràctic interessen més les constants de velocitat macroscòpiques d'aquestes reaccions, pel fet de disposar de valors experimentals, és convenient fer alguns comentaris respecte als valors calculats.

Per a ambdues reaccions s'observa que a partir dels valors de $k(T)$, les representacions de $\log k$ enfront d' $1/T$ proporcionen bones línies rectes de les quals, a partir de l'ordenada en l'origen i el pendent, es poden determinar els factors preexponencials A i les energies d'activació E_a , és a dir, que en bona aproximació les constants de velocitat són del tipus d'Arrhenius $A \exp(-E_a/RT)$. Els valors calculats d'aquests paràmetres es troben en la Taula VI.17.

En la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ s'observa que l' E_a obtinguda mitjançant el càlcul de trajectòries concorda molt acceptablement

TAULA VI.14

Constantes microscòpiques de velocitat (en $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i error relatiu, de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, a diferents valors de v i J .

v	J	T	K_{vJ}	$E_R(\%)$
0	0	300.0	0.1373×10^4	15.62
		400.0	0.8530×10^5	13.38
		500.0	0.1092×10^7	12.04
		600.0	0.6277×10^7	11.17
		700.0	0.2263×10^8	10.58
		800.0	0.6065×10^8	10.17
		900.0	0.1329×10^9	9.88
0	1	300.0	0.2087×10^4	12.52
		400.0	0.1278×10^6	11.07
		500.0	0.1579×10^7	10.30
		600.0	0.8728×10^7	9.85
		700.0	0.3039×10^8	9.57
		800.0	0.7906×10^8	9.40
		900.0	0.1691×10^9	9.30

TAULA VI.14 (Cont.)

v	J	T	K_{vJ}	E_R (%)
0	2	300.0	0.2221×10^4	12.34
		400.0	0.1401×10^6	10.95
		500.0	0.1770×10^7	10.24
		600.0	0.9964×10^7	9.82
		700.0	0.3520×10^8	9.54
		800.0	0.9259×10^8	9.33
		900.0	0.1996×10^9	9.18
0	3	300.0	0.2129×10^4	12.51
		400.0	0.1354×10^6	11.17
		500.0	0.1723×10^7	10.45
		600.0	0.9795×10^7	9.96
		700.0	0.3502×10^8	9.59
		800.0	0.9331×10^8	9.30
		900.0	0.2036×10^9	9.07

TAULA VI.14 (Cont.)

v	J	T	K_{vJ}	E_R (%)
0	4	300.0	0.2546×10^4	13.72
		400.0	0.1576×10^6	11.98
		500.0	0.1994×10^7	11.02
		600.0	0.1132×10^8	10.39
		700.0	0.4047×10^8	9.93
		800.0	0.1078×10^9	9.58
		900.0	0.2351×10^9	9.30
0	5	300.0	0.4777×10^4	13.38
		400.0	0.2491×10^6	11.62
		500.0	0.2843×10^7	10.75
		600.0	0.1506×10^8	10.27
		700.0	0.5116×10^8	9.97
		800.0	0.1313×10^9	9.77
		900.0	0.2783×10^9	9.62

TAULA VI.14 (Cont.)

v	J	T	K_{vJ}	E_R (%)
0	6	300.0	0.1156×10^5	13.81
		400.0	0.4836×10^6	11.81
		500.0	0.4857×10^7	10.77
		600.0	0.2361×10^8	10.18
		700.0	0.7537×10^8	9.81
		800.0	0.1843×10^9	9.58
		900.0	0.3759×10^9	9.41
0	7	300.0	0.3172×10^5	12.88
		400.0	0.1103×10^7	10.91
		500.0	0.9893×10^7	10.00
		600.0	0.4438×10^8	9.56
		700.0	0.1332×10^9	9.34
		800.0	0.3099×10^9	9.21
		900.0	0.6073×10^9	9.12

TAULA VI.15

Constantes microscòpiques de velocitat (en $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i error relatiu, de la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$, a diferents valors de v i J .

v	J	T	K_{vJ}	$E_R(\%)$
0	0	300.0	0.1601×10^3	21.99
		400.0	0.1554×10^5	18.21
		500.0	0.2605×10^6	16.04
		600.0	0.1791×10^7	14.68
		700.0	0.7326×10^7	13.77
		800.0	0.2154×10^8	13.12
		900.0	0.5066×10^8	12.65
0	1	300.0	0.1960×10^3	23.97
		400.0	0.1653×10^5	20.91
		500.0	0.2578×10^6	18.67
		600.0	0.1716×10^7	17.04
		700.0	0.6950×10^7	15.86
		800.0	0.2047×10^8	14.99
		900.0	0.4853×10^8	14.33

TAULA VI.15 (Cont.)

v	J	T	K_{vJ}	E_R (%)
0	2	300.0	0.2847×10^3	20.80
		400.0	0.2380×10^5	18.65
		500.0	0.3657×10^6	17.07
		600.0	0.2388×10^7	15.88
		700.0	0.9483×10^7	14.96
		800.0	0.2742×10^8	14.23
		900.0	0.6389×10^8	13.64
0	3	300.0	0.3380×10^3	19.08
		400.0	0.2854×10^5	17.10
		500.0	0.4357×10^6	15.73
		600.0	0.2820×10^7	14.70
		700.0	0.1110×10^8	13.90
		800.0	0.3183×10^8	13.26
		900.0	0.7364×10^8	12.75

TAULA VI.15 (Cont.)

v	J	T	K_{vJ}	$E_R(\%)$
0	4	300.0	0.3489×10^3	21.23
		400.0	0.2969×10^5	18.73
		500.0	0.4620×10^6	16.90
		600.0	0.3038×10^7	15.57
		700.0	0.1207×10^8	14.61
		800.0	0.3477×10^8	13.91
		900.0	0.8046×10^8	13.38
0	5	300.0	0.4910×10^3	19.48
		400.0	0.3809×10^5	17.88
		500.0	0.5595×10^6	16.65
		600.0	0.3567×10^7	15.67
		700.0	0.1398×10^8	14.89
		800.0	0.4010×10^8	14.27
		900.0	0.9288×10^8	13.75

TAULA VI.15 (Cont.)

v	J	T	K_{vJ}	E_R (%)
0	6	300.0	0.5701×10^3	24.92
		400.0	0.4253×10^5	21.45
		500.0	0.6201×10^6	18.99
		600.0	0.3950×10^7	17.23
		700.0	0.1546×10^8	15.98
		800.0	0.4421×10^8	15.07
		900.0	0.1020×10^9	14.38
0	7	300.0	0.9253×10^3	25.14
		400.0	0.6481×10^5	22.21
		500.0	0.8819×10^6	20.53
		600.0	0.5278×10^7	19.30
		700.0	0.1967×10^8	18.27
		800.0	0.5426×10^8	17.38
		900.0	0.1220×10^9	16.60

TAULA VI.15 (Cont.)

v	J	T	K_{vJ}	E_R (%)
0	8	300.0	0.1307×10^4	21.39
		400.0	0.8764×10^5	19.11
		500.0	0.1176×10^7	17.66
		600.0	0.6992×10^7	16.58
		700.0	0.2584×10^8	15.75
		800.0	0.7045×10^8	15.09
		900.0	0.1561×10^9	14.54

TAULA VI.16

Constants macroscòpiques de velocitat^a de les reaccions $\text{CH}_3 + \text{I}$
i $\text{CH}_3 + \text{D}_2$.

T / K	$\text{CH}_3 + \text{H}_2$ k(T)	$\text{CH}_3 + \text{D}_2$ k(T)
300	0.1987×10^4	0.2446×10^3
400	0.1250×10^6	0.2245×10^5
500	0.1589×10^7	0.3674×10^6
600	0.9048×10^7	0.2516×10^7
700	0.3248×10^8	0.1037×10^8
800	0.8711×10^8	0.3085×10^8
900	0.1917×10^9	0.7343×10^8

^a En $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

amb el valor experimental (10.09 ± 1.0 kcal/mol) la qual cosa era d'esperar degut a l'ajust de l'altura de la barrera en la superfície LEPS a fi de què proporcionï una bona dependència tèrmica. Pel que fa referència al factor preexponencial, els valors calculats són acceptablement propers al valor experimental¹² ($\log A = 8.93 \pm 0.4$). No obstant, la discrepància posa d'alguna manera en evidència el fet de què no és totalment correcte la suposició d'aproximar el grup metil atacant a una partícula "esfèrica", degut a l'efecte estèric o geomètric que tindrà en realitat aquesta espècie, i que en el nostre cas, com era d'esperar porta a una sobreestimació de la constant de velocitat. Un comportament formalment anàleg s'observa també en la reacció isotòpica $\text{CH}_3 + \text{D}_2$, per a la qual el valor experimental¹² d' E_a és de 11.9 ± 0.5 kcal/mol i el de $\log A$ és de 8.85 ± 0.2 .

El càlcul de les constants de velocitat dels processos $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ permet obtenir també les relacions entre les constants de velocitat d'aquests processos a una temperatura fixada, és a dir, permet estimar l'efecte cinètic isotòpic donat per la relació k_H/k_D . Els valors obtinguts d'aquesta relació, ja sigui per interpolació o bé directament, condueixen als valors $k_H/k_D = 5.9$ (385 K) i $k_H/k_D = 4.3$ (500 K) mentre que els experimentals¹³ (apartat IV.4.1) són de l'ordre de 5 i 3.3 respectivament. La concordància de valors és acceptablement bona, si bé hi ha en ambdós casos una sobreestimació de l'efecte cinètic isotòpic. És important assenyalar que aquest efecte isotòpic disminueix en augmentar la temperatura, la qual cosa està d'acord, com es pot

veure amb les dades experimentals.

TAULA IV.17

Energia d'activació^a i factor preexponencial^b

	CH ₃ + H ₂	CH ₃ + D ₂
E _a	10.44	11.47
log A	10.82	10.65

a En kcal/mol. b En l mol⁻¹ s⁻¹.

VI.5.- REACTIVITAT SEGONS L'ANGLE INICIAL

Tal i com s'ha vist al parlar de les característiques de la superfície d'energia potencial emprada, el camí més afavoridor es aquell que correspon a una configuració col·lineal d'atac de tal manera que per a geometries apartades de la col·linealitat l'alçada de la barrera de potencial a remuntar per la reacció es cada vegada més gran. Segons això, pot esperar-se que a energies relatives properes a la llindar, agafant una distància inicial fixada i $J=0$ (absència de rotació) es vegi una relació entre l'angle inicial d'atac A-B-C i la reactivitat, de tal manera que a angles elevats s'afavoreixi el canal 1 (productes AB + C) i a angles propers a zero el que estigui afavorit sigui el canal 2 (productes AC + B).

Això, efectivament, s'observa a la Taula VI.18 on es dona per a la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, el nombre de trajectòries reactives respecte a l'angle inicial a diferents valors d' E_R , en el cas corresponent a $v=0$ i $J=0$. Quan l'energia translacional és molt propera a la llindar s'observa que només hi ha reactivitat a les zones extremes ($0^\circ - 50^\circ$ i $130^\circ - 180^\circ$) i a mesura que augmenta l'energia translacional relativa augmenten aquestes zones i a energia suficientment alta es poden, fins i tot, solapar. Això està d'acord amb el fet de que al haver-hi més energia relativa

es pot remuntar una barrera d'energia potencial mes alta (angles més propers a 90°).

TAULA VI.18

Reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. Nombre de trajectòries reactives segons l'angle inicial^{a,b}.

v=0 J=0 Canal 1

angle/graus	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°
E_R / eV									
0.6	-	-	-	-	4	27	12	9	4
1.0	-	3	14	7	3	8	6	5	2
1.3	2	4	3	8	4	3	5	5	-

v=0 J=0 Canal 2

angle/graus	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
E_R / eV									
0.6	5	13	24	9	2	-	-	-	-
1.0	1	6	5	7	10	6	4	1	-
1.3	1	6	6	5	10	4	5	6	-

^a Només s'indica l'extrem superior de cada interval de 10°.

^b El nombre de trajectòries total calculades es de 900 a $E_R=0.6$ eV i de 300 a $E_R=1.0$ eV i $E_R=1.3$ eV.

VI.6.- DISTRIBUCIO ANGULAR DELS PRODUCTES

Referent a la qüestió de si hi han direccions privilegiades respecte del procés de dispersió dels productes en una reacció química elemental, la resposta és que en general sí. Així, doncs, la distribució sol ésser anisotrópica, exceptuant el cas de reaccions en que es forma un "complex de col·lisió"^{7,9} de llarga vida.

Per tal d'intentar veure si existeix aquesta preferència direccional en el cas de la reacció que ens ocupa, i de la que pot esperar-se que sigui "directa" ja que no hi ha cap pou en la seva superfície d'energia potencial, s'ha procedit a determinar el caràcter "forward/backward" obtingut a partir de la relació entre el nombre de trajectories amb els productes dispersats entre 0° i 90° , i entre 90° i 180° (hemisferes anterior i posterior).

A la Taula VI.19 es troben els valors d'aquesta relació (N_F/N_B) a diferents condicions inicials d' E_R , v i J .

A partir de les dades d'aquesta taula es dedueix que la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ es de caràcter "backward". es a dir, que la majoria de les molècules surten dispersades a angles més grans de 90° .

TAULA VI.19

Caràcter "forward/backward" a diferents condicions inicials
(v, J, E_R)

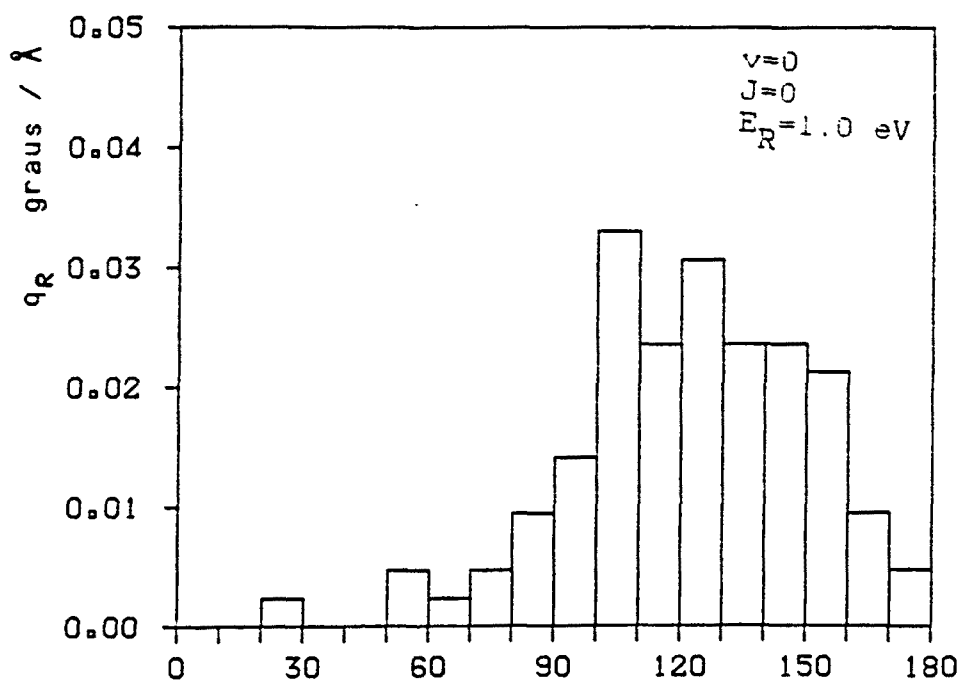
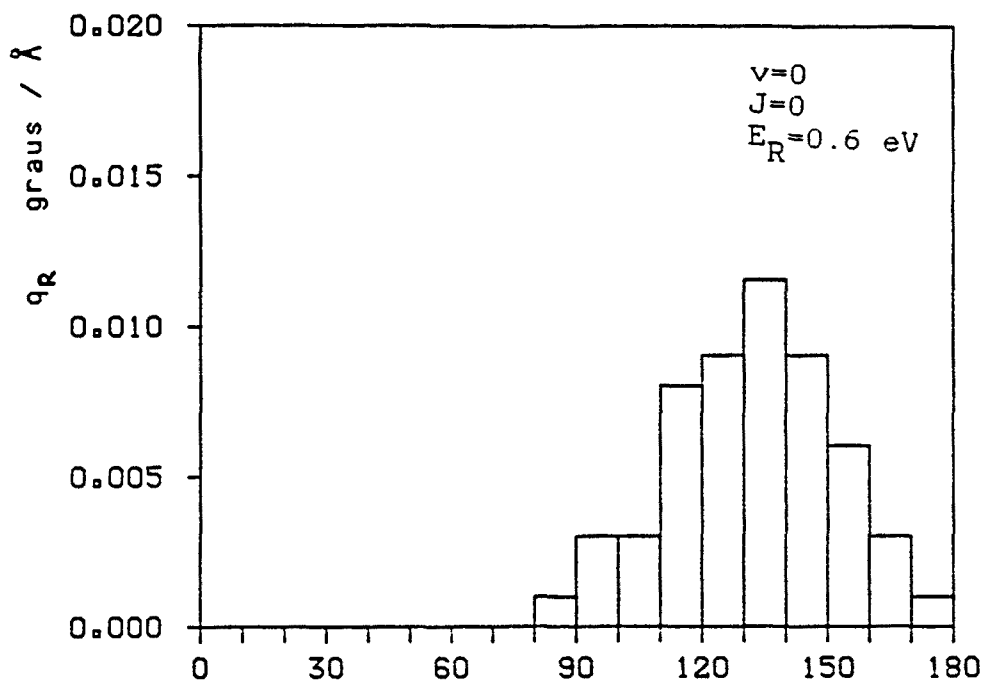
v	J	E_R / eV	N_F/N_B (CH_3+H_2)	N_F/N_B (CH_3+D_2)
0	0	0.6	0.018	0.000
		1.0	0.128	0.078
		1.3	0.400	0.340
		1.6	0.559	0.444
0	6	0.6	0.143	0.018
		1.0	0.353	0.103
		1.3	0.512	0.278
		1.6	0.621	0.519
1	0	0.6	0.326	0.258
		1.0	0.529	0.354
		1.3	0.527	0.431
		1.6	0.918	0.508
1	6	0.6	0.287	0.176
		1.0	0.750	0.667
		1.3	1.086	0.695
		1.6	1.237	0.898

Una informació més detallada respecte a les direccions privilegiades es pot obtenir a partir de la secció eficaç diferencial polar q_R (apartat V.3.3).

A les Figures VI.14 a VI.21 hi ha la representació gràfica en forma de histogrames d'aquesta q_R corresponent a diferents condicions inicials. En elles s'observa que, en general, els angles de dispersió són grans.

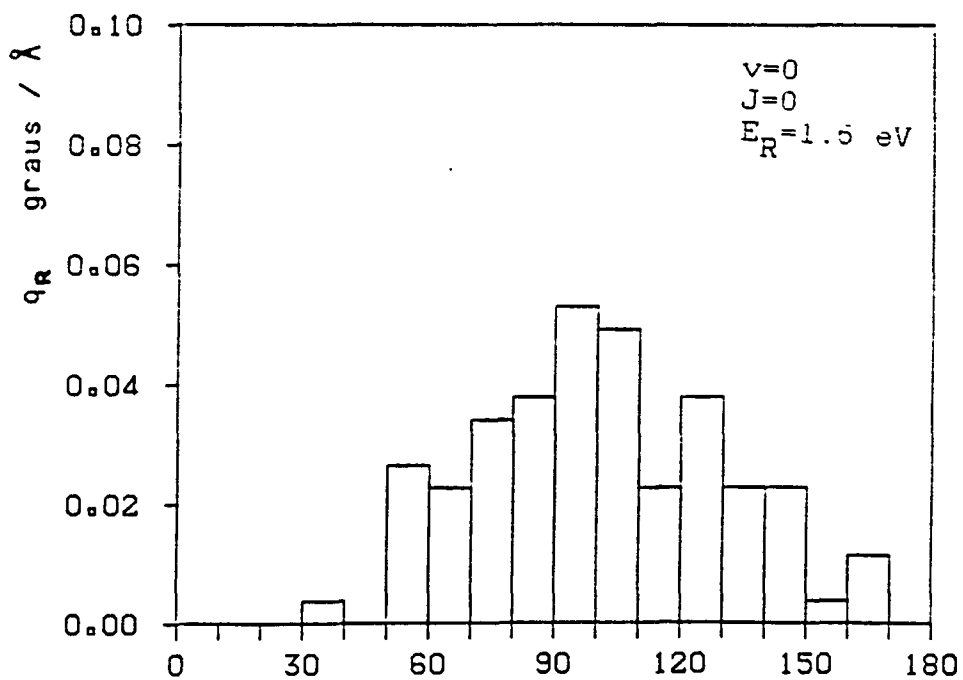
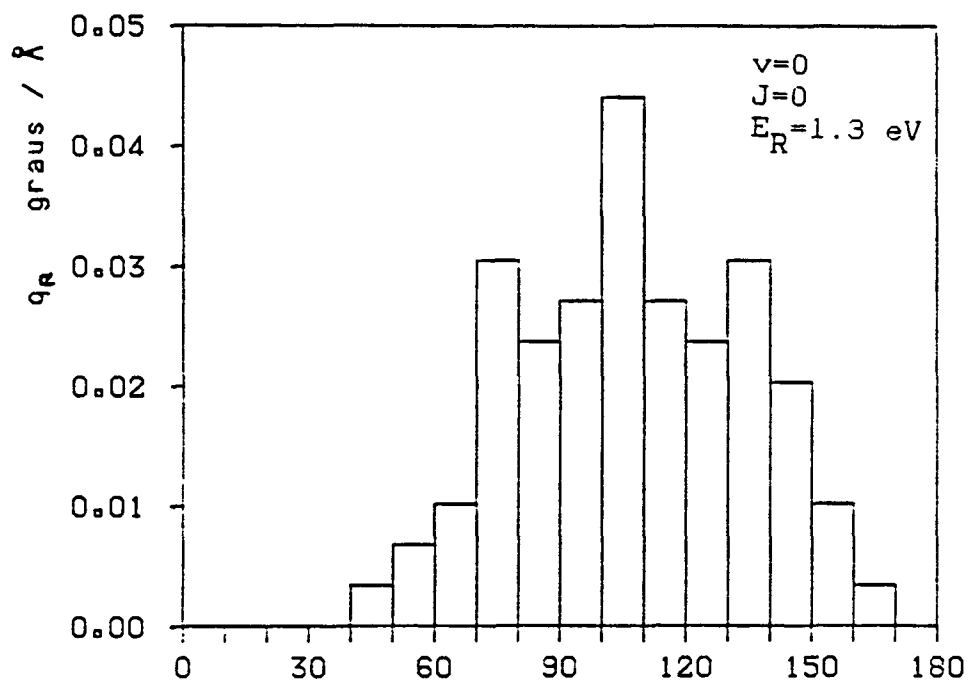
En el cas $v=0$ i $J=0$, a mesura que augmenta l'energia traslacional E_R el màxim de la distribució es desplaça cap a angles més petits i comencen a apareixer trajectories de tipus "forward" cada vegada en més quantitat i la distribució en campana s'eixampla. A la vegada, s'observa que la reactivitat total del sistema també augmenta (la secció eficaç total es l'àrea sota la corba de q_R).

Una interpretació possible d'aquest comportament es pot veure en base a la funció opacitat $P(b)$. Els paràmetres d'impacte involucrats són relativament petits ($< 2.5 \text{ \AA}$). Al ser petits i tenint en compte que la reacció més afavorida és a través de les configuracions properes a la col·lineal, la major part de les trajectòries reactives sortiran rebotades cap enrera, la qual cosa no passaria si els paràmetres d'impacte pels quals hi ha reacció fossin molt grans ja que aleshores, la partícula atacant no va directament dirigida cap a la molècula diatòmica. En el nostre cas les col·lisions són del tipus anomenat "de cap", pel fet d'anar la partícula atacant molt dirigida directament cap a la molècula.⁷



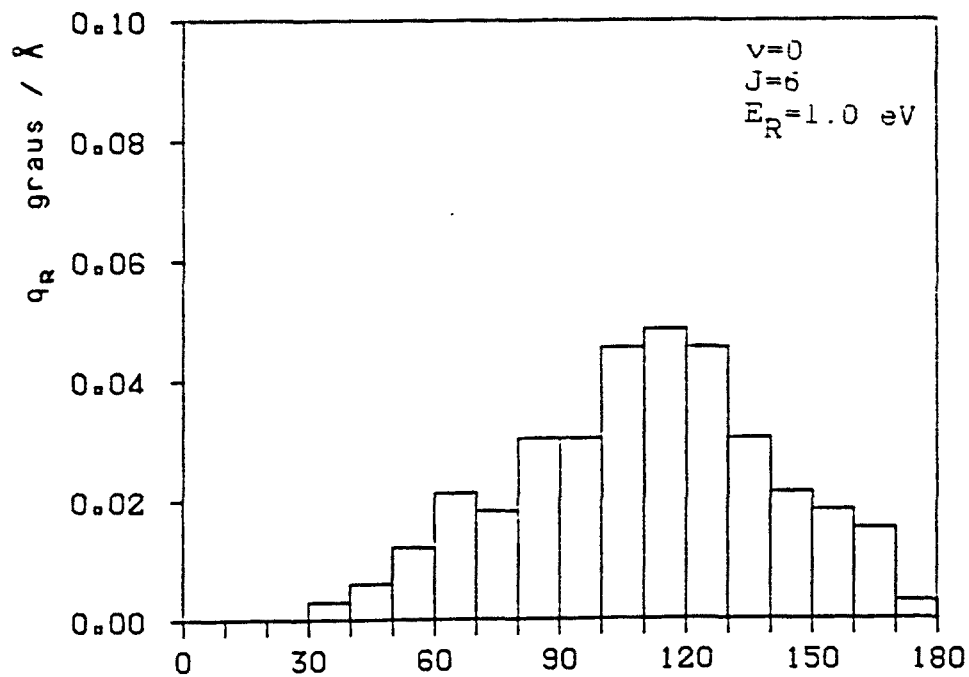
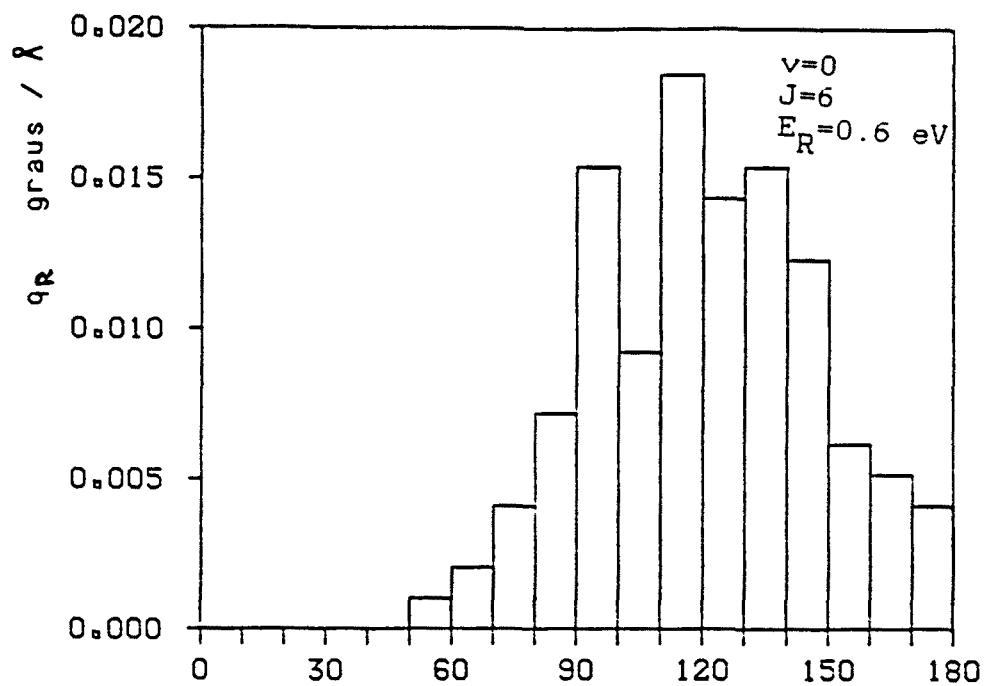
Angle de dispersio / graus

Figura VI.14.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ a les condicions indicades.



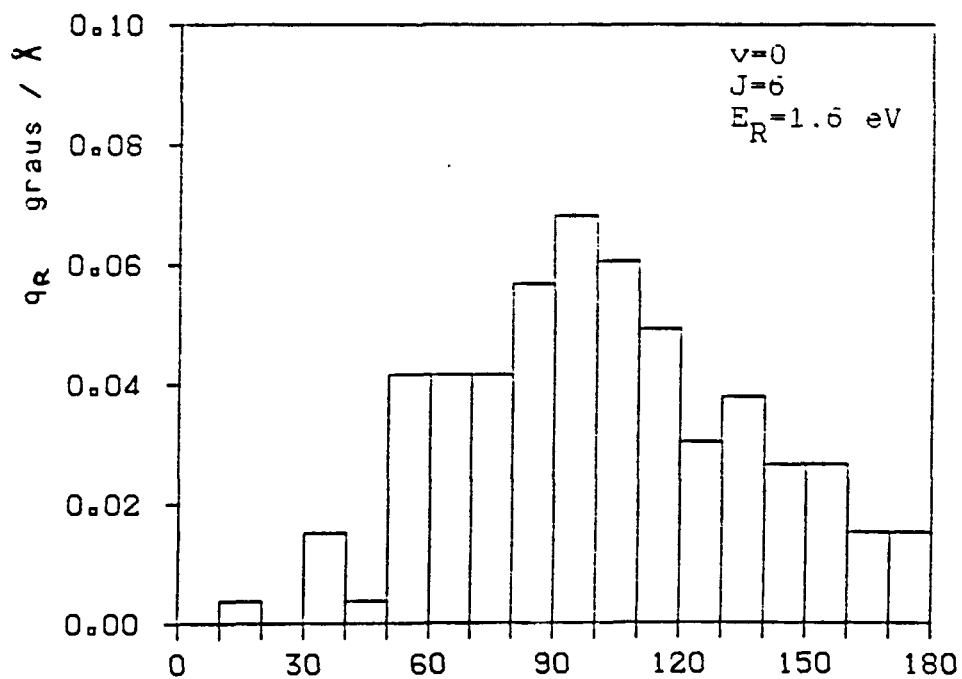
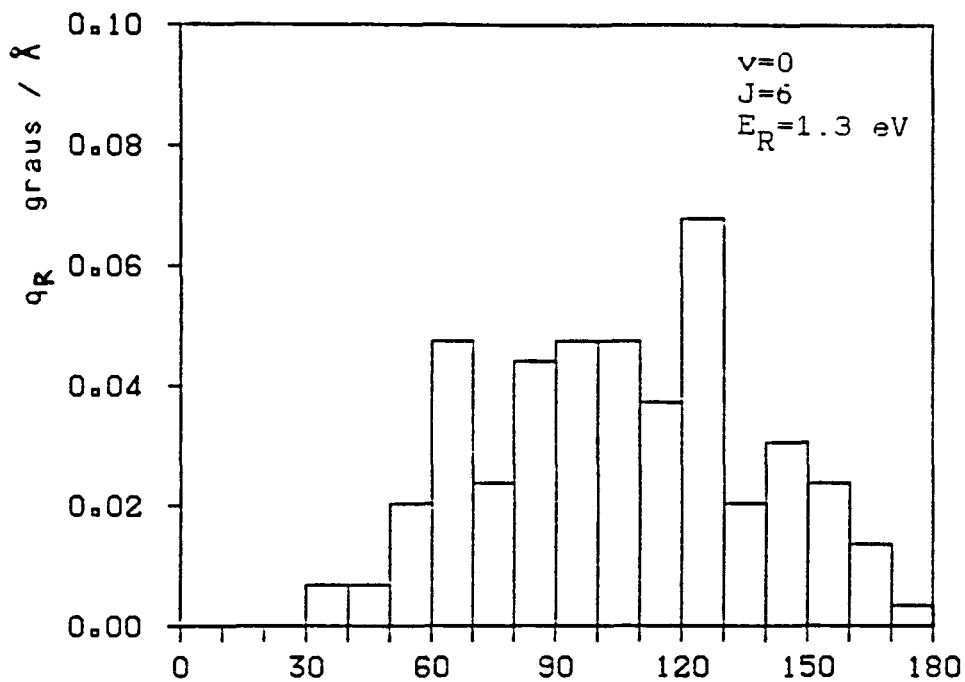
Angle de dispersio / graus

Figura VI.15.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio CH_3+H_2 a les condicions indicades.



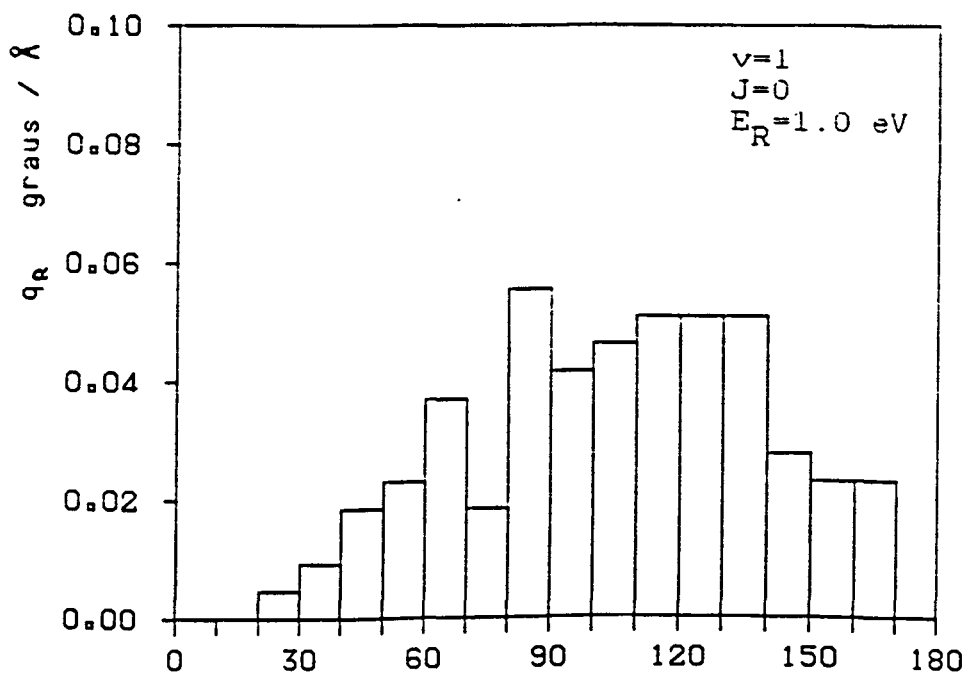
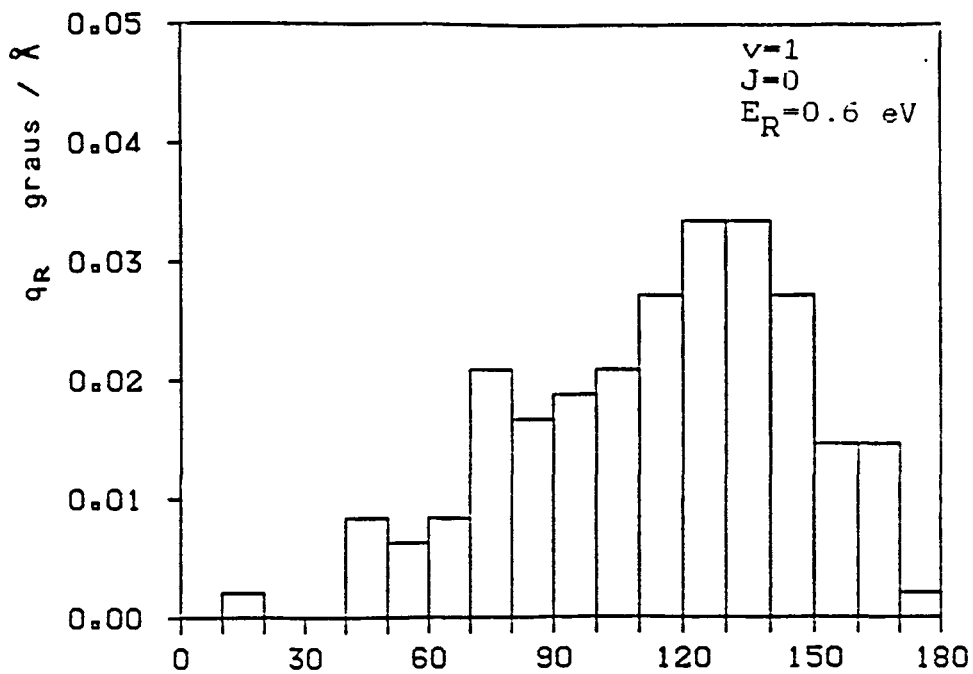
Angle de dispersio / graus

Figura VI.16.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ a les condicions indicades.



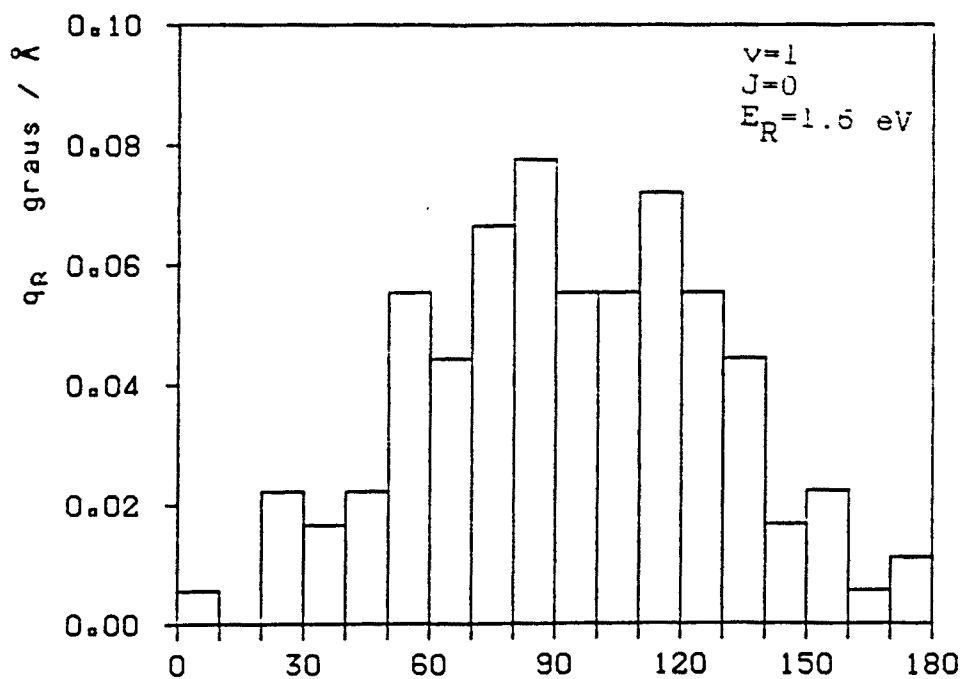
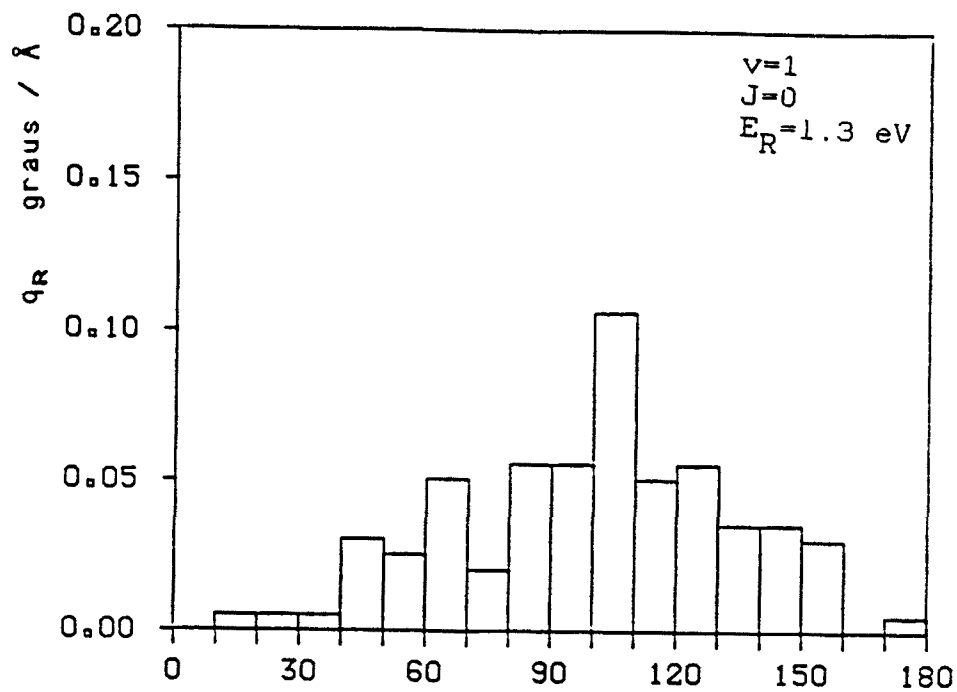
Angle de dispersio / graus

Figura VI.17.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio CH_3+H_2 a les condicions indicades.



Angle de dispersio / graus

Figura VI.18.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio CH_3+H_2 a les condicions indicades.



Angle de dispersio / graus

Figura VI.19.- Seccio ericac diferencial polar de la reaccio CH_3+H_2 a les condicions indicades.

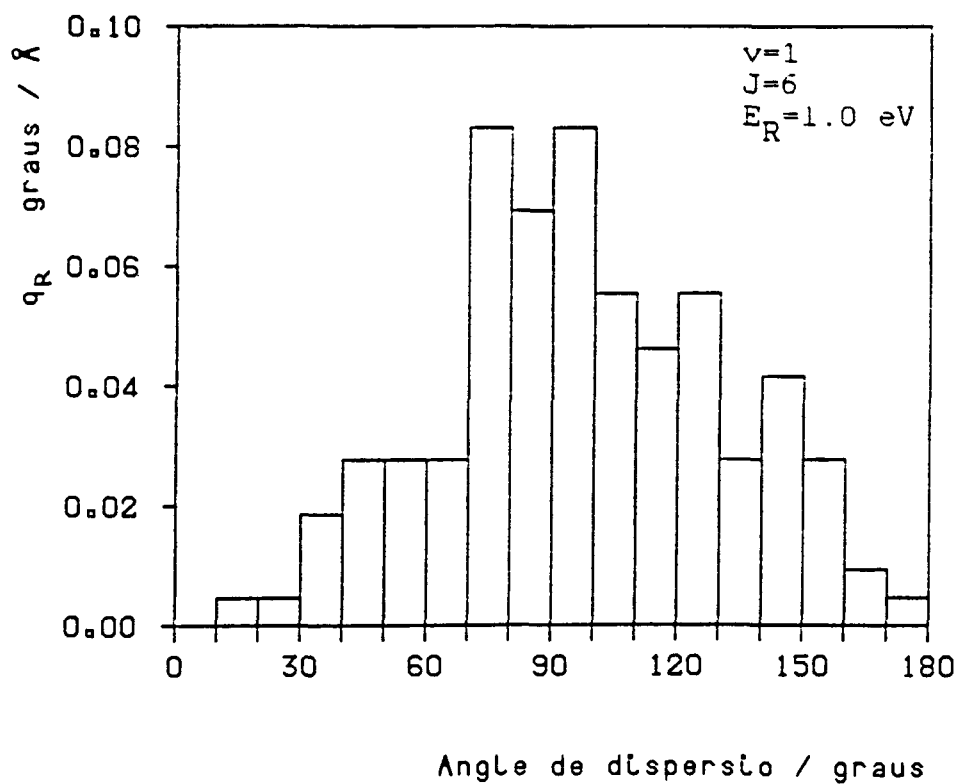
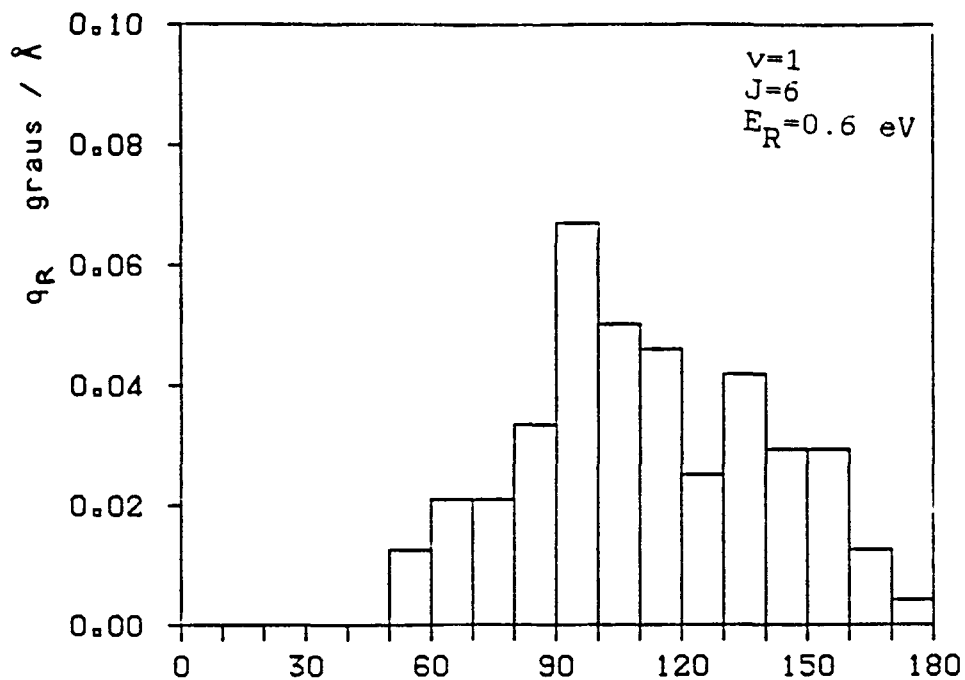
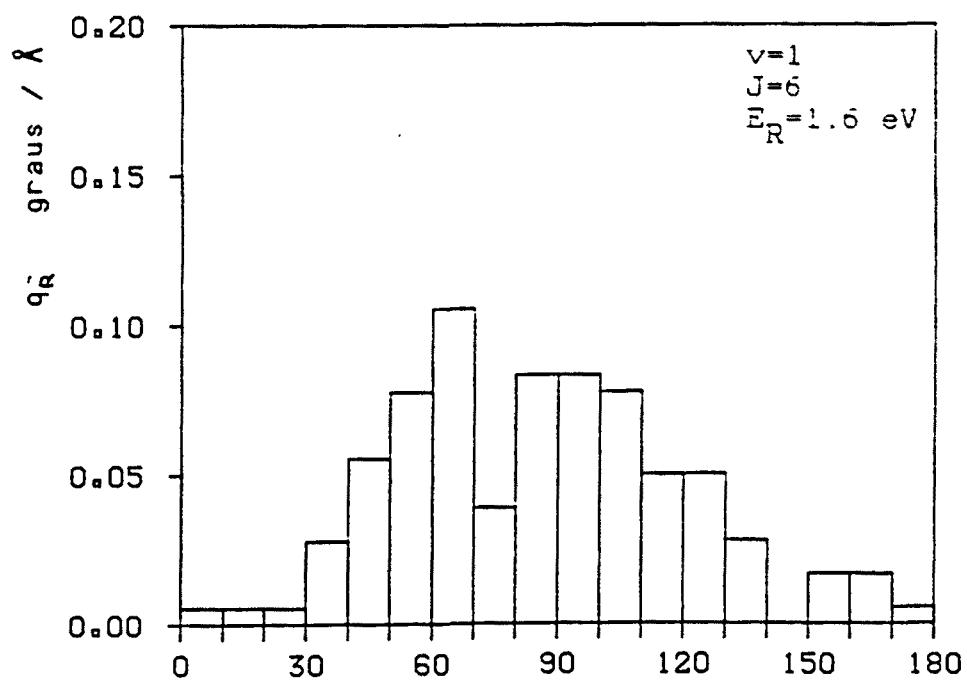
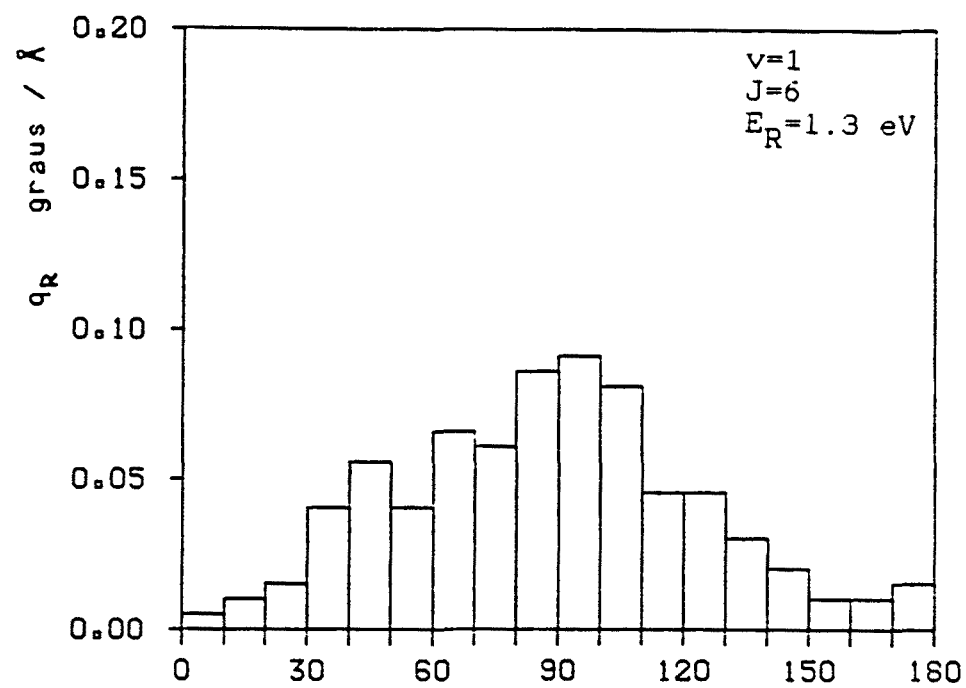


Figura VI.20.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio CH_3+H_2 a les condicions indicades.



Angle de dispersio / graus

Figura VI.21.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio CH_3+H_2 a les condicions indicades.

Quan una trajectoria sondeja una zona de potencial repulsiva l'angle de dispersio és molt gran (efecte "backward") i al revés, si les zones de potencial son atractives (o menys repulsives) els angles de dispersió tendeixen a ésser petits (efecte "forward"). A partir d'aquí es dedueix que els parametres d'impacte grans tenen tendència a donar trajectòries del tipus "forward" i els petits a donar-les "backward".

El valor de b_{\max} augmenta amb E_R i per tant d'acord amb el que s'acaba d'assenyalar el comportament ha d'esser més "forward" (hi han trajectories reactives amb b més grans per les quals les zones de potencial que travessen son menys repulsives).

Al passar a $J=6$ mantenint $v=0$, el comportament general en quant a l'energia de translacio és el mateix que a $J=0$. A mes, pero, s'observa que la reaccio es fa lleugerament mes "forward". Una possible explicació d'aquest fet és en base als parametres d'impacte que augmenten lleugerament, com ja s'ha vist, en funció de J .

Al passar de $v=0$ a $v=1$ (amb $J=0$), tambe s'observa un comportament semblant. La reacció continua essent "backward" i augmenta la reactivitat com ja s'ha vist en la determinació del $P(b)$. A la vegada s'observa que el caràcter "forward" és molt més accentuat per al mateix valor d' E_R com a conseqüència de que el tamany efectiu de la molècula diatomica H_2 és més gran a valors de $v=1$ que a valors $v=0$, amb la qual cosa l'interval de parametres d'impacte augmenta i aleshores augmenta tambe el caracter "forward". Aquest efecte es molt mes accentuat que el degut a la

rotació.

En el cas de la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ es té un comportament similar al de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ en quant a la distribució angular diferencial q_R pel que fa a E_R , v i J , per la qual cosa no s'ha cregut convenient incloure els histogrames corresponents en la present memòria.

Dels valors de la Taula VI.19 es despren que aquesta reacció té un caracter "backward" encara més gran, el que està d'acord amb el tamany efectiu lleugerament més petit del D_2 respecte de l' H_2 , ja que la seva amplitud vibracional és més petita tant a $v=0$ com a $v=1$.

VI.7.- DISTRIBUCIO D'ENERGIA EN ELS PRODUCTES

Una característica important de les reaccions elementals, intimament relacionada amb la superfície d'energia potencial, és el repartiment de l'energia en els productes. La manera en que es faci aquest repartiment depèn de la localització de l'estat de transició en la superfície de potencial, així com de la curvatura del camí de reacció de mínima energia després d'ell. A energies de col·lisió petites, si la curvatura del camí de reacció és forta després de l'estat de transició, l'alliberament d'energia implica una separació del sistema respecte d'aquest camí de mínima energia, la qual cosa comporta una excitació vibracional de productes a la vall de sortida. En canvi, si la barrera està localitzada després de la regió de màxima curvatura del camí de reacció, l'alliberament d'energia serà, en la seva major part, en forma d'energia traslacional. En el nostre cas, la superfície d'energia potencial és tal que l'estat de transició està pràcticament situat a la meitat de la regió de més forta curvatura, és a dir, es tracta d'una barrera molt simètrica, el que ja es podia preveure degut al poc caràcter exotèrmic de la reacció (0.13 eV). Per tant, es pot esperar que no hi hagi un efecte específic accentuat en quant a l'esmentat repartiment d'energies.

A la Taula VI.20 es donen, per a la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, els

TAULA VI.20

Reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. Valors mitjos de l'energia traslacional (\bar{E}_{TR}), rotacional (\bar{E}_{ROT}) i vibracional (\bar{E}_{VIB}) dels productes a diferents condicions inicials ($E_{\text{R}} \cdot v \cdot J$).

$v=0$	$J=0$				
E_{R} / eV	0.6	1.0	1.3	1.6	
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$	0.420	0.667	0.796	0.943	
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$	0.091	0.219	0.424	0.476	
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$	0.484	0.508	0.475	0.575	
$v=0$	$J=6$				
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$	0.468	0.697	0.827	1.021	
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$	0.284	0.434	0.579	0.672	
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$	0.603	0.661	0.686	0.699	
$v=1$	$J=0$				
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$	0.474	0.660	0.827	0.997	
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$	0.204	0.372	0.545	0.626	
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$	0.850	0.896	0.856	0.905	
$v=1$	$J=6$				
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$	0.445	0.673	0.871	1.010	
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$	0.437	0.590	0.676	0.794	
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$	1.043	1.062	1.078	1.121	

valors mitjos de les diferents formes d'energia de productes a diversos valors de l'energia relativa i a diferents valors de v i J . S'observa que a valors de v i J fixats, a mesura que augmenta l'energia relativa de reactius, l'energia vibracional de productes roman practicament constant. Tanmateix, l'energia traslacional mitja de productes va creixent, si bé en una quantia inferior a l'augment de l'energia traslacional de reactius, anant practicament la resta vers la rotació de productes. Mantenint J i E_R constants, l'excitació vibracional resultant de passar de $v=0$ a $v=1$ condueix a una forta excitació vibracional dels productes que si bé no és igual a la quantia d'excitació de reactius, és molt propera a ella. En augmentar J amb valors d' E_R i v fixats, augmenta també el contingut d'energia rotacional de productes. A més s'observa que a una E_R fixada, el contingut mig de l'energia traslacional de productes es practicament constant, independentment de v i J . En resum es pot dir que s'observa una forta tendència a canalitzar energia traslacional de reactius vers energia traslacional i rotacional de productes ($T \rightarrow T'+R'$), de rotació en rotació i vibració ($R \rightarrow R'+V'$) i també de vibració en vibració i rotació ($V \rightarrow V'+R'$). Aquest comportament s'ha observat a energies altes per a reaccions de tipus exotèrmic,⁹ la qual cosa s'interpreta tenint en compte que a energies grans la influència del potencial és petita; no passa el mateix quan l'energia és propera a la llindar. En el nostre cas, aquest comportament s'observa tant a energies altes com baixes i en tots aquests casos queda explicat per la quasi simetria de la barrera i la poca exotermicitat que fa que hi hagi poca tendència a

barrejar els dos tipus més importants d'energia, translació i vibració.

En quant a la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ (Taula VI.21) s'observa un comportament formalment idèntic al descrit en la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$.

A la Taula VI.22 es tenen els tants per cent d'ocupació dels nivells vibracionals de la molècula de producte a diferents condicions inicials per a la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. S'observa que a mesura que augmenta la translació es van obrint nivells vibracionals més alts com ja era d'esperar. S'observa també que la màxima ocupació a $v=0$ està en tots els casos en $v'=1$, produint-se per tant una inversió de població respecte de la distribució tèrmica. A $v=1$ s'observa un màxim en la distribució a $v'=2$. Aquest comportament queda explicat en funció de les característiques ja esmentades de la superfície d'energia potencial emprada, que té poca tendència a convertir translació en vibració i vibració en translació.

En la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ s'observa un comportament molt semblant a l'anterior (Taula VI.23), mantenint-se en general els mateixos percentatges d'ocupació dels nivells vibracionals dels productes, la qual cosa està d'acord amb que s'ha emprat la mateixa superfície i que tant els nivells vibracionals de reactius com de productes disminueixen tots dos en energia al passar d'una reacció a l'altre.

TAULA VI.21

Reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$. Valors mitjos de l'energia traslacional (\bar{E}_{TR}), rotacional (\bar{E}_{ROT}) i vibracional (\bar{E}_{VIB}) dels productes a diferents condicions inicials (E_{R}, v, J).

v=0		J=0			
E_{R} / eV		0.6	1.0	1.3	1.6
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$		0.440	0.721	0.788	0.989
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$		0.084	0.199	0.400	0.453
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$		0.393	0.397	0.428	0.475
v=0		J=6			
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$		0.439	0.699	0.815	0.982
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$		0.174	0.346	0.499	0.577
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$		0.502	0.471	0.502	0.556
v=1		J=0			
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$		0.453	0.683	0.848	1.056
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$		0.144	0.304	0.448	0.502
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$		0.697	0.707	0.698	0.698
v=1		J=6			
$\bar{E}_{\text{TR}} / \text{eV}$		0.442	0.691	0.913	1.010
$\bar{E}_{\text{ROT}} / \text{eV}$		0.230	0.416	0.514	0.692
$\bar{E}_{\text{VIB}} / \text{eV}$		0.821	0.786	0.765	0.790

TAULA VI.22

Reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$. Percentatges d'ocupació dels nivells vibracionals dels productes a diferents condicions inicials (E_R, v, J).

$v=0$	$J=0$				
E_R / eV		0.6	1.0	1.3	1.6
($v'=0$) / %		21.1	33.0	41.6	32.6
($v'=1$) / %		78.9	59.1	51.9	41.3
($v'=2$) / %		-	7.9	6.5	23.9
($v'=3$) / %		-	-	-	1.1
($v'=4$) / %		-	-	-	1.1
$v=0$	$J=0$				
($v'=0$) / %		17.0	17.4	20.0	20.6
($v'=1$) / %		65.1	52.1	42.3	44.0
($v'=2$) / %		17.9	28.7	31.5	26.2
($v'=3$) / %		-	0.9	5.4	7.1
($v'=4$) / %		-	0.9	0.8	2.1

TAULA VI.22 (Cont.)

v=1	J=0				
E_R / eV		0.6	1.0	1.3	1.6
(v'=0) / %		11.5	8.7	14.2	11.1
(v'=1) / %		18.0	25.0	30.1	30.8
(v'=2) / %		62.3	47.0	31.8	36.7
(v'=3) / %		8.2	18.3	19.5	11.1
(v'=4) / %		-	1.0	4.4	7.7
(v'=5) / %		-	-	-	2.6
CH_3+H_2		v=1	J=6		
(v'=0) / %		10.6	8.3	4.9	8.3
(v'=1) / %		11.7	14.3	16.7	14.4
(v'=2) / %		31.9	35.3	36.7	40.1
(v'=3) / %		42.6	32.3	29.2	16.7
(v'=4) / %		3.2	8.3	9.0	10.6
(v'=5) / %		-	1.5	2.8	7.6
(v'=6) / %		-	-	0.7	1.5

TAULA VI.23

Reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$. Percentatges d'ocupació dels nivells vibracionals dels productes a diferents condicions inicials (E_R, v, J).

$v=0$	$J=0$				
E_R/eV		0.6	1.0	1.3	1.6
($v'=0$) / %		18.8	29.0	26.9	28.2
($v'=1$) / %		78.1	58.0	52.2	46.2
($v'=2$) / %		3.1	13.0	20.9	17.9
($v'=3$) / %		-	-	-	3.8
($v'=4$) / %		-	-	-	2.6
($v'=5$) / %		-	-	-	1.3

$v=0$	$J=6$				
($v'=0$) / %		8.9	16.7	23.9	24.8
($v'=1$) / %		71.5	58.3	40.2	31.6
($v'=2$) / %		19.6	24.0	26.1	33.2
($v'=3$) / %		-	-	8.7	6.0
($v'=4$) / %		-	1.0	1.1	1.7
($v'=5$) / %		-	-	-	0.9
($v'=6$) / %		-	-	-	0.9
($v'=7$) / %		-	-	-	0.9

TAULA VI.23 (Cont.)

$v=1$	$J=0$				
	E_R/eV	0.6	1.0	1.3	1.6
$(v'=0) / \%$		9.0	10.4	16.9	13.0
$(v'=1) / \%$		21.8	17.9	21.7	19.6
$(v'=2) / \%$		47.4	42.6	26.4	33.6
$(v'=3) / \%$		21.8	25.4	20.5	19.6
$(v'=4) / \%$		-	3.7	13.3	10.9
$(v'=5) / \%$		-	-	1.2	2.2
$(v'=6) / \%$		-	-	-	1.1

$v=1$	$J=6$				
$(v'=0) / \%$		7.5	9.4	11.0	10.7
$(v'=1) / \%$		12.1	17.6	16.0	21.4
$(v'=2) / \%$		23.4	29.4	34.0	29.5
$(v'=3) / \%$		51.4	31.8	26.0	22.3
$(v'=4) / \%$		5.6	10.6	9.0	8.0
$(v'=5) / \%$		-	1.2	2.0	6.3
$(v'=6) / \%$		-	-	2.0	0.9
$(v'=7) / \%$		-	-	-	0.9

VI.8.- COMPARACIO AMB ELS RESULTATS DE TRAJECTORIES A 6 CENTRES

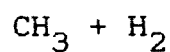
Respecte a la secció eficaz de reacció . en la Taula VI.24 es donen els valors calculats en base al model que considera el grup CH_3 com una única partícula. La comparació directa amb els resultats obtinguts per Chapman i Bunker¹ que consideren el CH_3 com el que és, un grup format per quatre partícules, mostra que els valors obtinguts en el present treball son anormalment elevats. Aquest resultat era en principi previsible en base al caràcter "isotropic" en quant a la reaccionabilitat que presuposa el fet de reduir el grup metil a una sola partícula. Els resultats dels càlculs tant semiempírics com "ab initio" mostren que la estructura inicialment plana (o gairebe plana) del radical metil es distorsiona fortament al passar a l'estructura de l'estat de transició, confirmant la idea intuitiva de l'efecte esteric que podem esperar en la reacció que estudiem i que mostra el caràcter no isotròpic de l'atacant en quant a la reactivitat.

Una manera empírica de corregir aquest defecte, o el que es el mateix, d'introduir el caràcter no isotròpic de la interacció es pot fer en base al raonament següent : La distorsió del radical metil des de la geometria plana inicial cap a l'estructura en forma de paraigües en la zona de forta interacció, implica que sobre una esfera centrada en l'àtom de carboni apareixin quatre

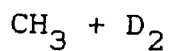
direccions. aproximadament dirigides cap als vertexs d'un tetraedre, de les quals tres estan ocupades per atoms d'hidrogen i tan sols una estaria vacant, de manera que nomes en aquesta direcció hi hauria possibilitat de reaccionar per abstracció de l'hidrògen. Això indica que la probabilitat de reacció basada en el caràcter isotròpic de la partícula esfèrica atacant estaria sobreestimat en un factor aproximadament de quatre. Si aquest factor s'inclou en les S_R calculades en el present treball, les seccions eficaces obtingudes tenen valors que si bé no són totalment coincidents amb els de Chapman i Bunker, s'hi apropen molt i esdevenen comparables, tant en les reaccions $CH_3 + H_2$ i $CH_3 + D_2$ com en les reaccions $CD_3 + H_2$ i $CD_3 + D_2$. Evidentment la introducció del factor $1/4$, tant en els valors d' S_R com en les magnituds relacionades amb elles, no s'ha de veure més que com el factor esteric de tipus empíric que fa que s'apropin els valors calculats per als models de tres i sis partícules, si bé la seva justificació es fa de manera raonada.

TAULA VI.24

Seccions eficaces obtingudes amb els models de 3 i 6 centres a diferents condicions inicials^{a,b}



$E_R / \text{kcal mol}^{-1}$	v	$S_R / \text{Å}^2$	$(S_R/4) / \text{Å}^2$	$S_R(6 \text{ centres}^S) / \text{Å}^2$
25	0	2.606	0.652	0.694
25	1	5.427	1.357	1.005
25	2	8.345	2.086	1.508
40	0	4.128	1.032	1.508
65	0	5.228	1.307	1.885



25	0	2.165	0.541	0.377
25	1	4.084	1.021	-
25	2	5.808	1.452	1.457
40	0	3.550	0.887	-
65	0	4.901	1.225	-

TAULA VI.24 (Cont.)

CD₃ + H₂

E_R / kcal mol ⁻¹	v	S_R / Å ²	$(S_R/4)$ / Å ²	$S_R(6 \text{ centre}^S)$ / Å ²
25	0	2.697	0.674	0.352
25	1	5.391	1.348	-
25	2	8.306	2.076	1.005
40	0	4.151	1.038	1.005
65	0	5.292	1.323	1.646

CD₃ + D₂

25	0	2.223	0.556	0.503
25	1	4.097	1.024	-
25	2	5.898	1.474	1.458
40	0	3.652	0.913	-
65	0	4.926	1.231	-

^a. Les seccions eficaces s'han determinat d'acord amb una distribució rotacional tèrmica a 300 K, tal com es fa en el treball de Chapman i Bunker.¹ ^b. El nombre de trajectòries calculades a cada valor d'(E_R,v) és de 1000.

VI.9.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- S. Chapman, D.L. Bunker. J. Chem. Phys., 62,2890(1975).
- 2.- N.C. Blais, D.L. Bunker, J. Chem. Phys., 37,2713(1962); M. Karplus, L.M. Raff, J. Chem. Phys., 41,1267(1964).
- 3.- R. Fletcher, M.J.D. Powell, Comput. J., 6,163(1963); W.C. Davidon, ibid, 10,406(1968).
- 4.- J.T. Muckerman, J. Chem. Phys., 54,1155(1971).
- 5.- M. Gonzalez. Tesi de Llicenciatura. Facultat de Quimica, Univ. Barcelona. (1983).
- 6.- R. Sayós. Tesi de Llicenciatura. Facultat de Quimica, Univ. Barcelona. (1983).
- 7.- R.D. Levine. R.B. Bernstein. Molecular Reaction Dynamics. Oxford University Press (1974).
- 8.- A. González Ureña. "Cinetica y Dinamica Molecular de las Reacciones Químicas Elementales", Alhambra Universidad, (1985).
- 9.- P.J. Kuntz. "Features of Potential Energy Surfaces and Their Effect on Collisions", Dynamics of Molecular Collisions, Ed. W.H. Miller, Plenum Press, (1976).
- 10.- D.G. Truhlar and D.A. Dixon, "Direct-mode Chemical Reactions II : Classical Theories ". en Atom-Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist. R.B. Bernstein (1979).

- 11.- J.M. Lucas, Tesi Doctoral. (1987). (Resultats no publicats).
- 12.- J.A. Kerr, M.J. Parsonage. "Evaluated kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radical". Butterworth, London, (1976).
- 13.- G. Schatz, A.F. Wagner, T.H. Dunning Jr., J. Phys. Chem. 88,221(1984).

VII.-REACCIO $\text{CH}_3 + \text{CH}_4$. TRAJECTORIES QUASICLASSIQUES

En l'apartat IV.2 corresponent a l'estudi de la reacció d'abstracció d'un àtom d'hidrogen del metà per part del radical metil, s'indiquen alguns dels estudis tant teòrics com experimentals referents a aquesta reacció. Des del punt de vista dinàmic, l'únic estudi realitzat és el de Kuppermann i Hipes¹, en el que fan un tractament quàntic col·lineal d'aquesta reacció emprant una superfície LEPS i considerant a ambdós grups metil com a partícules no estructurades.

El nostre estudi també s'ha realitzat amb el model de tres centres i s'ha emprat una superfície LEPS, si bé el tractament s'ha fet mitjançant trajectòries quasiclàssiques tridimensionals.

Conve assenyalar que en aquesta reacció la reducció d'un grup metil a una única partícula no es fa com en la reacció amb l'H₂ solament per al radical metil atacant (partícula A de la reacció $A + BC \rightarrow AB + C$) sinó que, a més, es fa per al grup alliberat (partícula C).

VII.1.- SUPERFÍCIE D'ENERGIA POTENCIAL

La superfície d'energia potencial utilitzada en l'estudi d'aquesta reacció és, com en el cas de la reacció del radical metil amb l' H_2 , del tipus "LEPS generalitzada", ajustada prenent com a referència els resultats dels càlculs corresponents a l'MNDO/P1.

Com que la reacció és del tipus $A + BA \rightarrow AB + A$, les úniques parelles de partícules diferents són CH_3-H i CH_3-CH_3 . D'aquesta última, malgrat que no es considerarà l'estudi dinàmic de la reacció $CH_3 + CH_3-H \rightarrow C_2H_6 + H$, pel fet de no haver-se detectat experimentalment d'una manera directa², cal conèixer també els paràmetres que intervenen en la corresponent corba de Morse en què es converteix la superfície LEPS quan la distància entre l'hidrogen i els grups metil és prou gran.

Pel que fa a l'energia de dissociació D_e , la del CH_3-H és la mateixa que s'indica en la Taula VI.1 i la corresponent al CH_3-CH_3 , en comptes de determinar-la com en el cas del CH_3-H , degut a l'excés d'estabilitat dels enllaços C-C segons el mètode MNDO/P1 (apartat IV.3), s'ha procedit a cercar amb aquest mètode, l'estat de transició de la reacció $CH_3 + CH_3-H \rightarrow C_2H_6 + H$ trobant-se que la seva entalpia d'activació és de 35.15 kcal/mol. i s'ha pres com a energia de dissociació D_e del CH_3-CH_3 , la que corres-

pon al $\text{CH}_3\text{-H}$ menys aquest valor calculat. D'aquesta manera s'assegura en la reacció $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \text{ ----> } \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$ una barrera d'almenys 34.15 kcal/mol i que per tant no interfereix en el càlcul de trajectòries amb la reacció que ens interessa estudiar.

Respecte a l'estat de transició de la reacció $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{-H} \text{ ----> } \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$, podem dir que els dos carbonis i l'hidrogen que es separa estan alineats, essent la distància C-C d'1.758 Å i la distància C-H d'1.198 Å, amb el grup metil central situat de tal manera que cada hidrogen forma un angle de 87.90° respecte a la línia d'unió dels dos carbonis.

Pel que fa a les distàncies d'equilibri, la del $\text{CH}_3\text{-H}$ es troba en la Taula VI.1 i com a distància $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ s'ha pres la que hi ha entre els centres de masses dels dos grups metil en el càlcul MNDO/P1. Els paràmetres exponencials B s'han determinat mitjançant la relació (VI.1). El valor d'aquest paràmetre del $\text{CH}_3\text{-H}$, també es troba en la Taula VI.1, mentre que el del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ s'ha determinat a partir de la freqüència de 1235 cm^{-1} que correspon al mode normal d'streching, calculat amb l'MNDO/P1, que separa (i apropa) un grup metil respecte l'altre.

Els valors corresponents a tots aquests paràmetres (inclosos els del $\text{CH}_3\text{-H}$), s'indiquen a la Taula VII.1.

TAULA VII.1

Paràmetres de la corba de Morse.

	D_e / eV	$r^* / \text{Å}$	$\beta / \text{Å}^{-1}$
CH ₃ -H	4.8728	1.193	2.006
CH ₃ -CH ₃	3.3919	1.689	2.497

La determinació dels paràmetres S ajustables de la superfície "LEPS generalitzada". es fa d'acord amb el procediment indicat a l'apartat VI.1. En el cas que ens ocupa, a la Taula VII.2 es mostren els valors de les funcions de referència i els obtinguts per als valors de 0.1054 i -0.4722, dels paràmetres S resultants del procés de minimització i corresponents al CH₃-H i CH₃-CH₃ respectivament.

TAULA VII.2

Obtencio dels parametres S de la superfície LEPS.

Funció de referencia	Valor de referència	Valor obtingut
Distància CH ₃ -H (E.T.)	1.336 Å	1.423 Å
ΔV^\ddagger	0.7508 eV	0.7362 eV
ν^{CH} (E.T.)	1961 cm ⁻¹	2257 cm ⁻¹
$\nu^{\text{stretching}}$ (E.T.)	637 cm ⁻¹	1506 cm ⁻¹
ν^{bending} (E.T.)	1356 cm ⁻¹	815 cm ⁻¹

S'observa que igual al que passa en la reaccio del CH₃ amb l'H₂, el valor obtingut de la distància CH₃-H es més gran que el valor de referencia. En aquella reaccio és superior en 0.06 Å i en aquesta ho es en 0.057 Å. Per altra banda, la diferència entre el valor ΔV^\ddagger de referencia i l'obtingut en les dues reaccions també és practicament el mateix. Per a les freqüències, en canvi, no trobem una correlació semblant si bé els valors obtinguts de les freqüències de bending i d'streching en les dues reaccions són molt propers entre sí.

El petit nombre de parametres a ajustar (nomes dos pel fet de ser iguals els reactius i els productes) fa que la superfície

LEPS no sigui prou flexible per tal d'ajustar millor els valors de les cinc funcions de referència escollides.

VII.2.- REACTIVITAT I ANGLE INICIAL

Des del punt de vista qualitatiu, es pot esperar que la reacció presenti un efecte esteric o d'orientació molt important degut a la presència del grup metil en l'H-CH₃, de manera que l'abstracció de l'àtom d'hidrogen presuposi la necessitat d'una orientació d'atac molt prefixada. Aquests efectes han de reflectir-se en la superfície d'energia potencial a tres cossos, utilitzada al realitzar l'estudi dinàmic, en forma d'una zona fortament repulsiva per a l'apropament metil-metil. Si s'observen els mapes de corbes d'energia potencial en coordenades polars de les Figures VII.1 i VII.2, es veu que la direcció d'atac més favorable es la col·lineal amb l'angle A-B-C de 180° i la més desfavorable és també col·lineal però amb l'angle igual a 0°. Aquest efecte es tant més significatiu quan més distorsionada es la distància internuclear de la diatòmica H-CH₃ (Figura VII.2), on es veu clarament l'aparició d'una zona atractiva i d'una altra repulsiva ben diferenciades.

Segons tot això, es pot esperar que a una distància inicial donada, les diferents orientacions inicials de les trajectòries no siguin igualment reactives. Per tal de confirmar-ho s'ha procedit a calcular grups de 4000 trajectòries a diferents valors d'E_R, v i J prenent en totes elles un valor de 6 Å per a r⁰, de

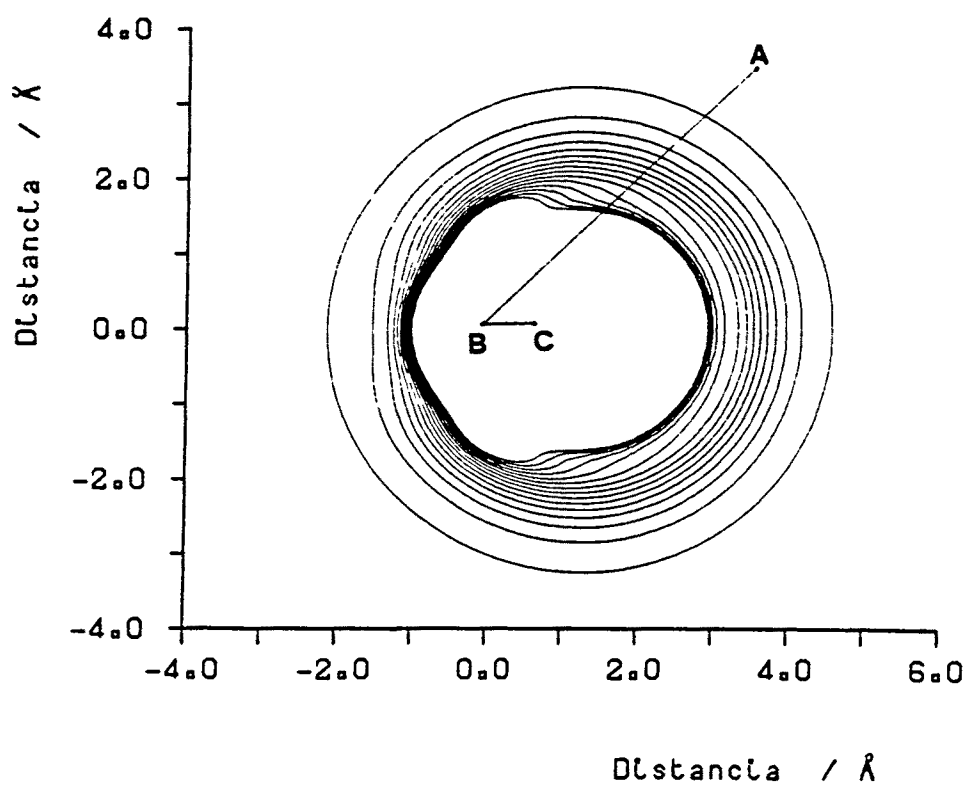
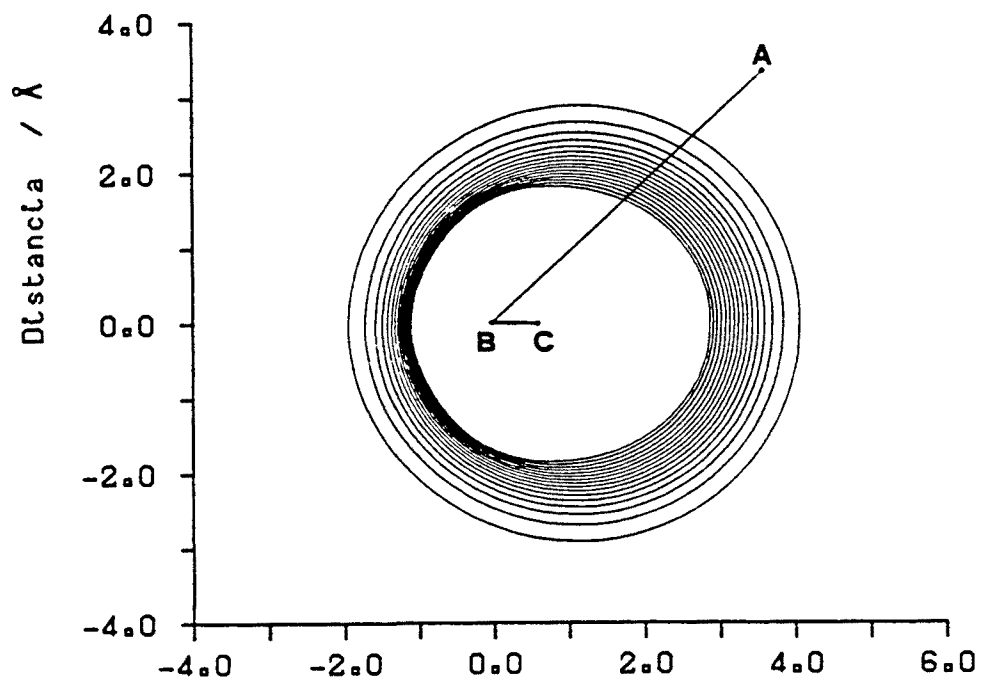


Figura VII.1.- Representació en coordenades polars del mapa de corbes equipotencials del sistema $\text{CH}_3\text{-H-CH}_3$ segons la superfície LEPS. La separació H-CH_3 es d'1.193 Å (Figura superior) i d'1.350 Å (figura inferior).

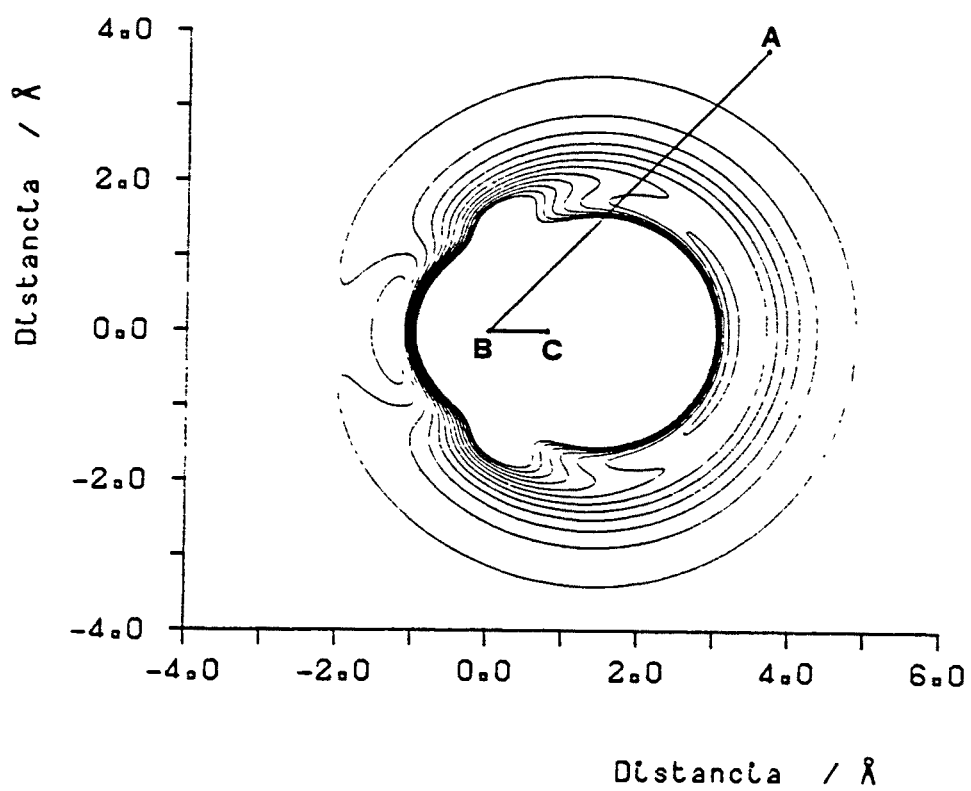


Figura VII.2.- Representació en coordenades polars del mapa de corbes equipotencials del sistema $\text{CH}_3\text{-H-CH}_3$ segons la superfície LEPS. La separació H-CH_3 es d'1.423 Å.

manera que així la interacció inicial entre la partícula incident i el diàtom es pràcticament despreciable. Els valors de \dot{R}_- , R_+ i $\tau/2$ per als diferents valors de v i J es donen en l'Appendix 2. El pas d'integració emprat ha estat de 0.3×10^{-16} s, el qual assegura la conservació de l'energia i el moment angular total al llarg de les trajectòries. Els valors de b_{\max} utilitzats al realitzar el calcul, es troben en la Taula VII.6. El paràmetre d'impacte en cada trajectòria s'ha seleccionat aleatoriament a partir d'una distribució uniforme entre 0 i b_{\max}^z .

Efectivament, tal i com es veu en les Taules VII.3 i VII.4, quan $E_R = 1.0$ eV, $v=0$ i $J=0$, només hi ha trajectòries reactives a valors de l'angle propers a 180° . En augmentar E_R fins a 1.5 eV mantenint els mateixos valors que abans de v i J , s'observa un comportament semblant però s'amplia l'interval de valors de l'angle d'atac que donen trajectòries reactives cap a valors més petits, com a conseqüència de que la major aportació d'energia traslacional fa factible el remuntar barreres d'orientacions menys favorables.

TAULA VII.3

Nombre de trajectòries reactives^a segons l'angle inicial.^b

Angle inicial			10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
v	J	E_R^c									
0	0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	0	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	14	1.0	-	-	-	-	-	-	4	5	8
0	14	1.5	-	1	1	15	15	24	17	18	11
0	30	1.0	7	28	39	31	25	24	27	22	23
1	0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	0	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	14	1.0	-	-	-	-	3	13	6	11	18
1	30	1.0	13	36	52	51	42	48	29	36	30

^aEl nombre total de trajectòries calculades a cada (v,J, E_R) es de 4000. ^bNomés s'indica l'extrem superior de cada interval de 10°.

^cEn eV.

TAULA VII.4

Nombre de trajectòries reactives^a segons l'angle inicial^b

			Angle inicial								
			100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°
v	J	E _R ^c									
0	0	1.0	-	-	-	-	-	-	6	9	4
0	0	1.5	-	-	-	-	1	15	12	12	6
0	14	1.0	12	16	5	13	18	4	12	6	4
0	14	1.5	22	10	8	8	6	4	4	-	2
0	30	1.0	32	39	30	38	33	30	13	12	2
1	0	1.0	-	-	-	1	10	20	16	7	4
1	0	1.5	-	-	1	12	12	19	12	11	4
1	14	1.0	21	28	23	27	35	23	18	11	1
1	30	1.0	38	51	35	43	30	36	18	10	3

^aEl nombre total de trajectòries calculades a cada (v,J,E_R) es de 4000. ^bNomés s'indica l'extrem superior de cada interval de 10°.

^c En eV.

A $v=0$. fixant E_R i augmentant el valor de J a 14 i a 30 s'observa que els intervals s'amplien notablement i en el darrer cas ($J=30$) totes les diferents orientacions poden conduir a productes. Hi ha, per tant, un efecte important de la rotació.

Quan $v=1$ s'observa un comportament paral·lel al descrit quan $v=0$, amb la característica de que per als mateixos valors de J i E_R . l'interval d'angles d'atac reactius, és lleugerament més ampli, la qual cosa està d'acord amb el major contingut energètic que presuposa el nivell vibracional $v=1$ enfront del $v=0$.

L'efecte d'ampliació de l'interval d'angles inicials reactius per part de la rotació de la diatómica, pot interpretar-se d'una manera relativament senzilla tal com s'exposa a continuació. Per al valor de $J=0$, el període rotacional de la molècula tendeix a infinit i per tant només aquelles orientacions inicials que tenen un valor de l'angle $A-B-C$ proper a 180° podran ser reactives, és a dir, el con de reactivitat és molt petit. Passant a l'altre situació extrema estudiada, la corresponent al valor de $J=30$, el període rotacional de l' $H-CH_3$ és igual a 4.5×10^{-14} s, mentre que el temps mig corresponent a la meitat d'una trajectòria en aquestes condicions és de l'ordre de 10×10^{-14} s, de manera que l' $H-CH_3$ pot efectuar dues rotacions completes. Com que l' $H-CH_3$ té el seu centre de masses situat pràcticament sobre el grup metil, és com si només l'hidrogen girés en torn del metil de tal manera que produeix un efecte d'apantallament d'aquest enfront el metil atacant i com que la rapidesa de la rotació és prou elevada, qualsevol orientació

inicial podrà donar lloc a la reaccio. En el cas del valor intermig de $J=14$ el període rotacional resulta ser de 9.14×10^{-14} s i l'efecte es semblant encara que menys accentuat ja que pel fet de ser més lenta la rotació, l'apantallament del grup metil de l'H-CH₃ és més feble i aleshores l'interval d'angles inicials reactius no és tan ampli. L'efecte de la rotació és més del tipus d'orientació que d'aport energètic, com es fa ben pales observant les files segona i tercera de la Taula VII.6 que tenen una energia total molt semblant.

VII.3.- DISTRIBUCIO ANGULAR DELS PRODUCTES

A la Taula VII.5 es troben les relacions N_F/N_B corresponents a diferents condicions inicials d' E_R , v i J , determinades a partir del nombre de trajectòries reactives amb angles de dispersió menors i majors de 90° respectivament.

TAULA VII.5

Relacio "forward"/"backward" a diferents condicions inicials
(v, J, E_R)

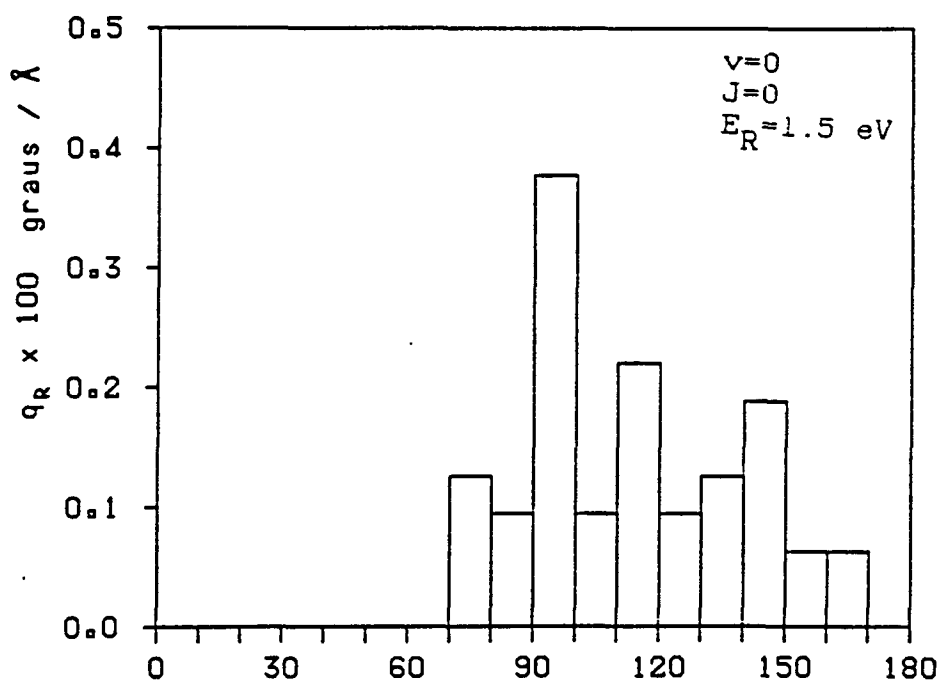
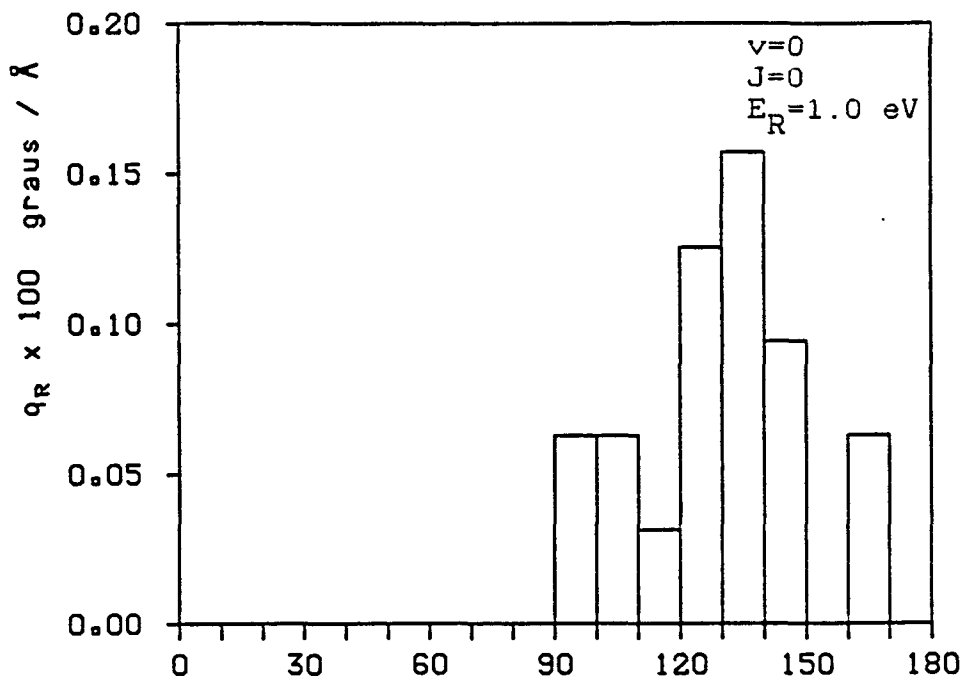
v	J	E_R / eV	N_F / N_B
0	0	1.0	0.000
0	0	1.5	0.179
0	14	1.0	0.244
0	14	1.5	0.482
0	30	1.0	0.613
1	14	1.0	0.763
1	30	1.0	1.131

S'observa que la reacció té un fort caràcter "backward" i només per al cas $v=1$ i $J=30$, passa a ésser "forward".

Quan $v=0$ i $J=0$ a l'augmentar l'energia relativa, E_R , la reacció es fa més "forward" com també passa en la reacció del radical metil amb l' H_2 . El mateix succeeix a $v=0$ i E_R fixada a l'augmentar el número quàntic rotacional, així com al passar de $v=0$ a $v=1$ amb E_R i J fixats. L'explicació és idèntica a la donada en l'apartat VI.6 per a la reacció $CH_3 + H_2$.

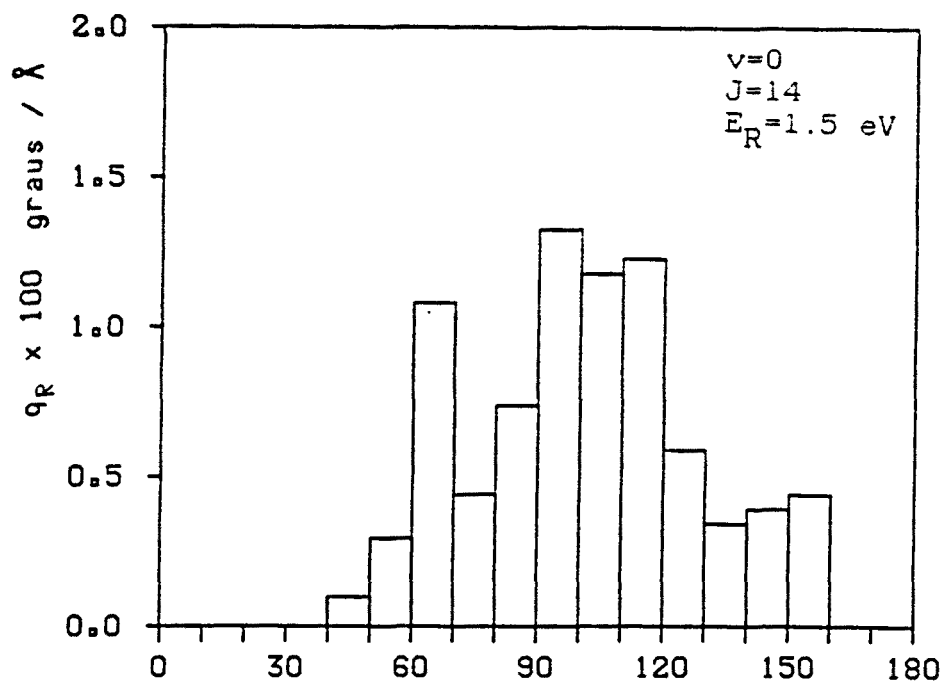
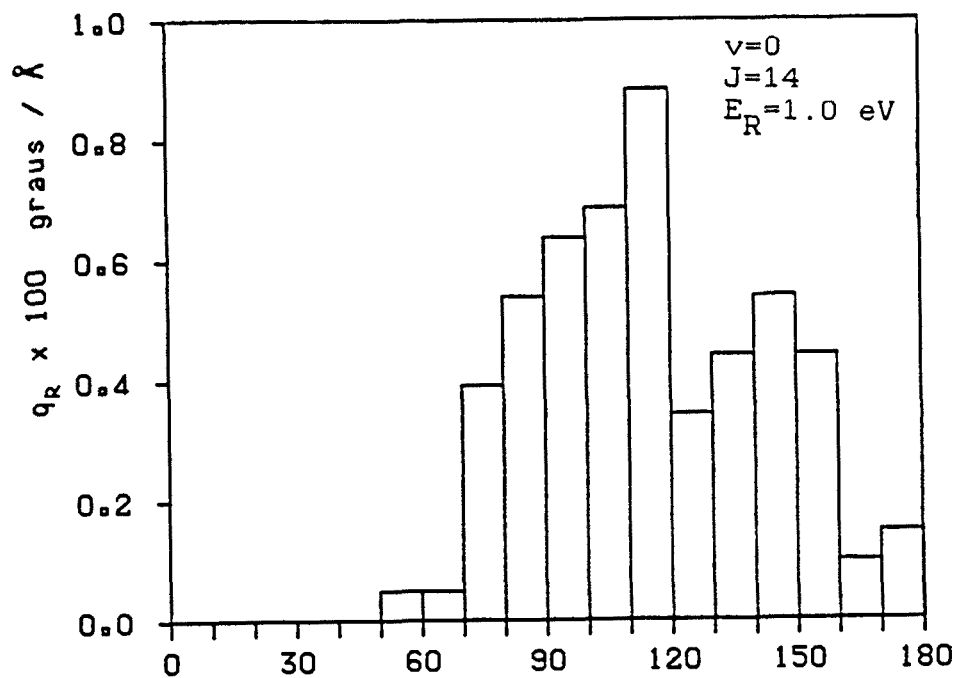
Observant les Figures VII.1 i VII.2 de l'apartat VII.2. on es mostren els mapes de corbes d'energia potencial en coordenades polars de la reacció que ens ocupa, es veu que a una determinada energia, el caràcter "backward" ha d'estar accentuat degut a que l'amplada del con d'acceptació és petita i la majoria de reaccions són de les anomenades directes "de cap" per a les que cal esperar angles de dispersió grans (efecte de rebot)⁴. A l'augmentar J augmenta també el con d'acceptació com ja s'ha vist en l'apartat VII.2, i per tant augmenta el caràcter "forward", ja que trajectòries que no eren reactives quan el con era petit ho poden ésser ara. Aquestes trajectòries tindran paràmetres d'impacte més elevats i per tant caràcter "forward" més accentuat.

Aquest comportament s'observa de manera gràfica en les Figures VII.3 a VII.5, on es representa la secció eficaç diferencial polar en funció de l'angle de dispersió, en forma d'histogrames fets a base d'interval·ls de 10° per a aquest angle.



Angle de dispersio / graus

Figura VII.3.- Secció eficaz diferencial polar de la reaccio $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$ a les condicions indicades.



Angle de dispersió / graus

Figura VII.4.- Secció eficaz diferencial de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$ a les condicions indicades.

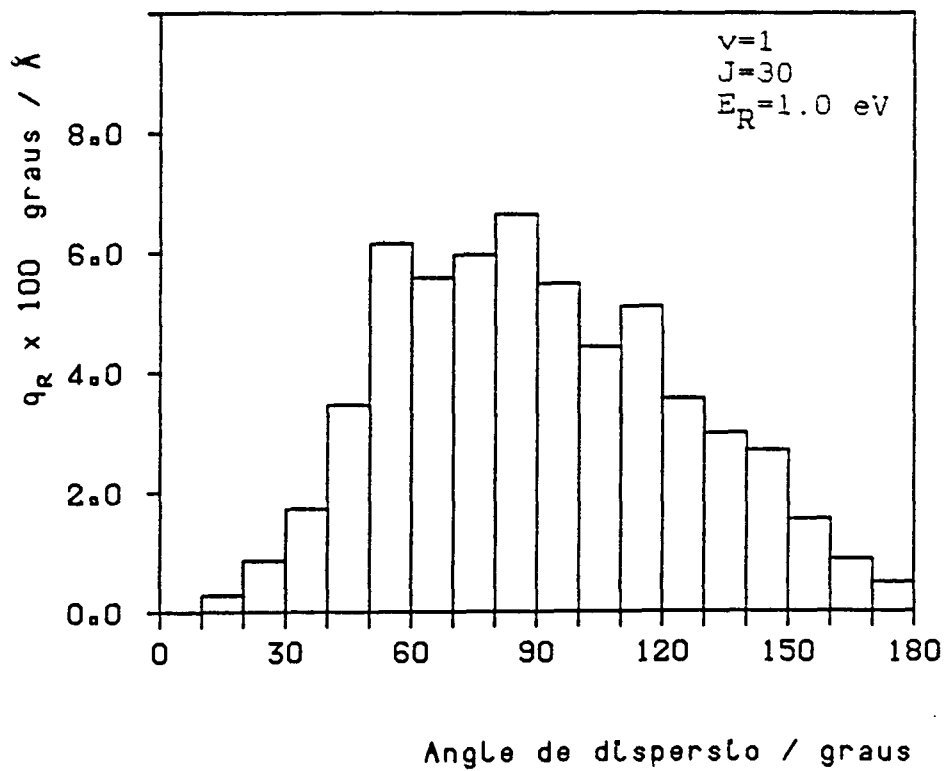
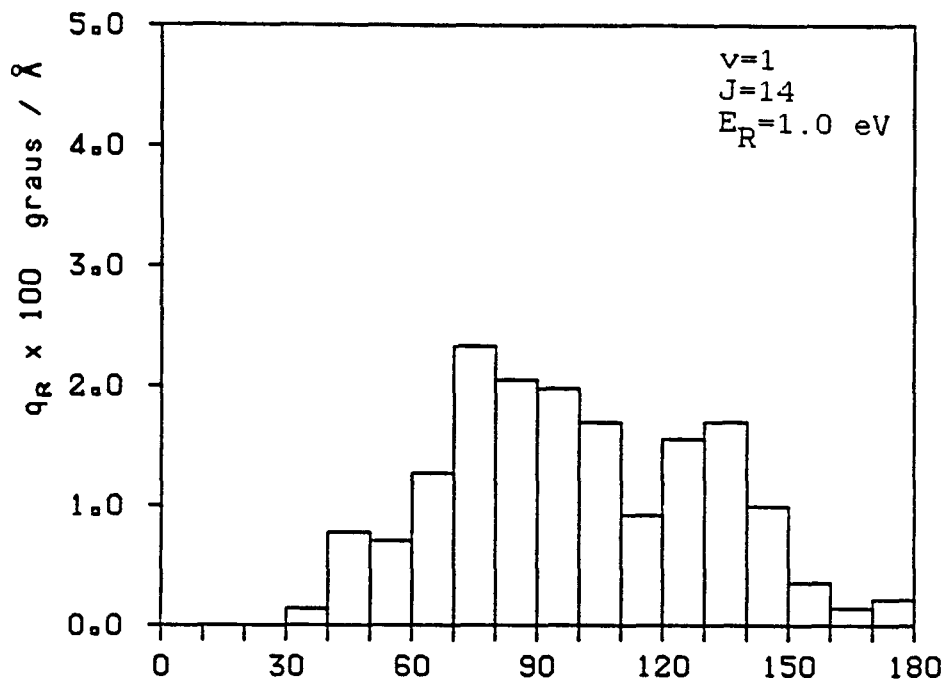


Figura VII.5.- Seccio eficaz diferencial polar de la reaccio $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$ a les condicions indicades.

VII.4.-SECCIONS EFICACES

A l'igual que en la reacció del radical metil amb l'H₂ la superfície d'energia potencial presenta una barrera que no es pot catalogar ni com a avançada ni com a retardada, i més si es té en compte que en la reacció que ens ocupa els reactius i els productes són els mateixos. Sembla, per tant, que també aquí l'augment de reactivitat degut a la translació i a la vibració hauria d'ésser el mateix. No és en canvi així, ja que malgrat la magnitud de l'error, que és gran en alguns casos degut a la poca reactivitat del sistema, s'observa d'acord amb la Taula VII.6 un efecte més important de la vibració que de la translació. Si bé aquests efectes no queden ben interpretats en termes de la superfície d'energia potencial estàtica (Figura VII.6), sí es pot explicar en base a la representació del potencial en el sistema de coordenades angulades i escalades (Figura VII.7), ja que l'angle d'inclinació és molt petit ($\approx 20^\circ$). En termes d'una partícula movent-se en aquest potencial, es té que quan l'angle és molt petit, l'augment d'energia cinètica de translació fa que la trajectòria no s'adapti al camí de mínima energia de manera que la brusca curvatura provoca que la trajectòria es vegi rebotada vers el canal de reactius de manera majoritària. En canvi, la vibració, que d'alguna manera aporta una component de moviment en direcció perpendicular a la translació, fa que la trajectòria

TAULA VII.6

Secció eficaç i desviació standard a diferents condicions inicials (v, J, E_R)

v	J	E_R/eV	N_R^a	$S_R/\text{Å}^2$	$s/\text{Å}^2$	$b_{\text{max}}/\text{Å}$
0	0	1.0	19	0.06	0.01	2.0
0	0	1.5	46	0.14	0.02	2.0
0	14	1.0	107	0.53	0.05	2.5
0	14	1.5	166	0.81	0.06	2.5
0	30	1.0	455	3.22	0.14	3.0
1	0	1.0	58	0.28	0.04	2.5
1	0	1.5	71	0.50	0.06	3.0
1	14	1.0	238	1.68	0.11	3.0
1	30	1.0	601	5.78	0.22	3.5

^a Nombre de trajectòries reactives d'un total de 4000 calculades per a cadascuna de les condicions inicials (v, J, E_R).

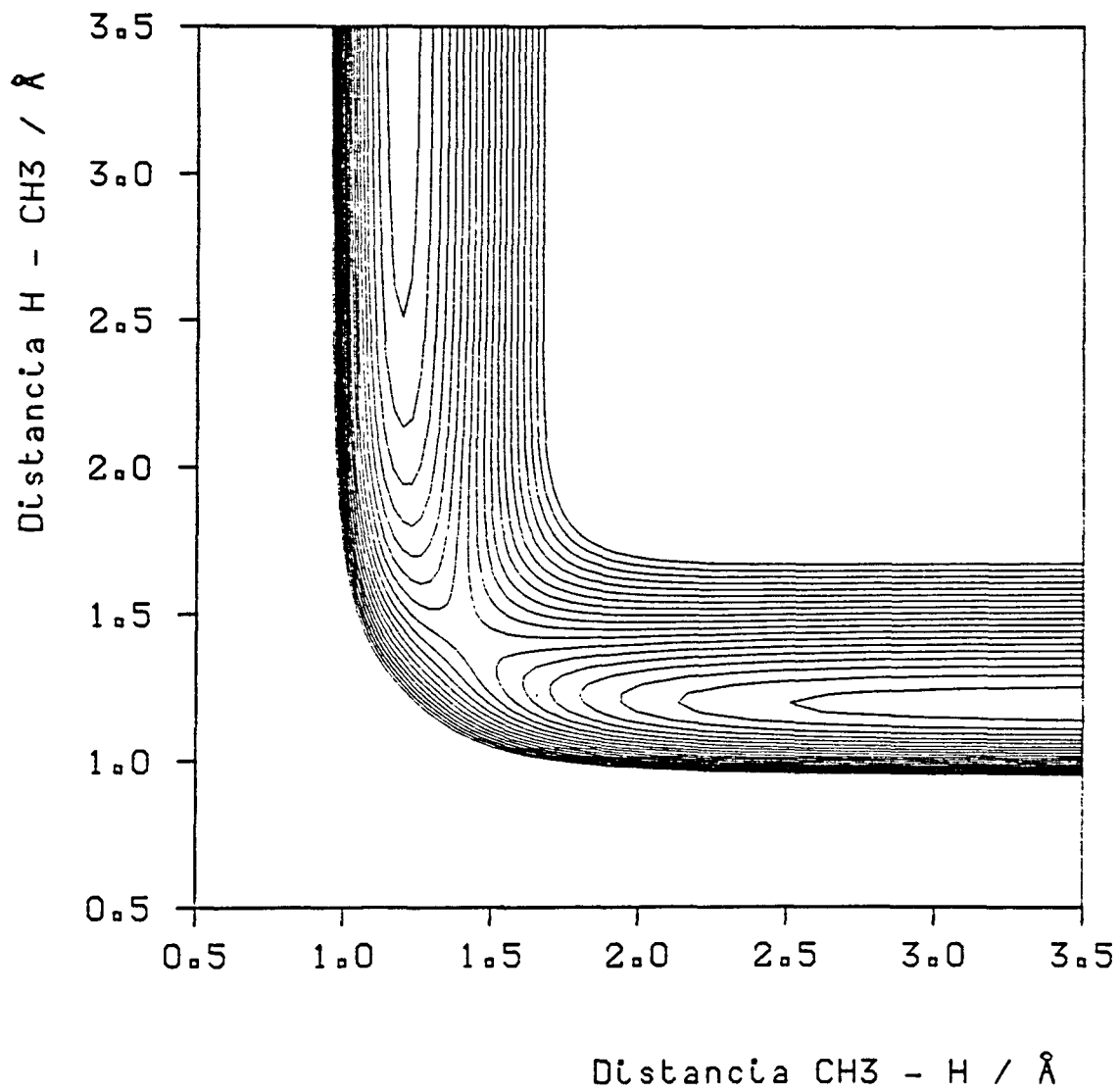


Figura VII.6.- Superfície de potencial LEPS de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$ a una configuració col·lineal d'atac (angle A-B-C de 180°)

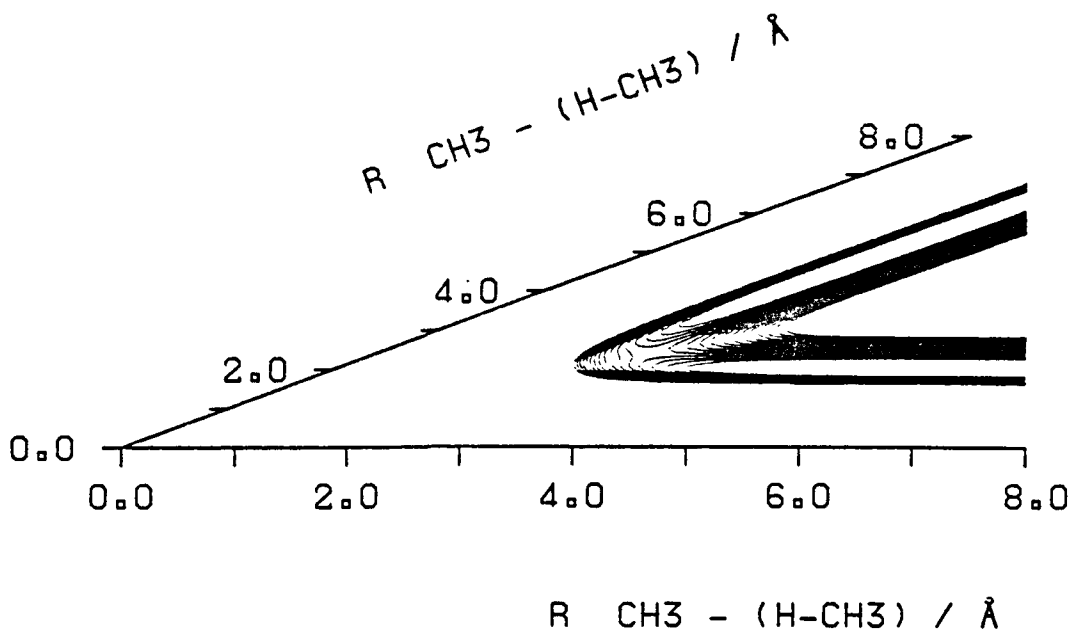


Figura VII.7.- Corba d'energia potencial en el sistema de coordenades escalades i angulades de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$ segons la superfície LEPS a una configuració col·lineal d'atac (angle A-B-C de 180°).

es pugui adaptar mes a la curvatura facilitant l'accés a la vall de productes. Es pot esperar que aquest model, essencialment col·lineal, doni prediccions acurades, almenys a energies baixes, en el cas del nostre sistema $\text{CH}_3 + \text{H-CH}_3$, ja que com s'ha vist en l'apartat VII.2 hi ha un efecte molt gran de l'orientació cap a angles d'atac propers a la configuració col·lineal, almenys en absència d'energia rotacional inicial del diatom. Aquest efecte és substancialment diferent a l'observat en el cas del sistema $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, on l'angle d'inclinació és més gran ($\approx 47^\circ$) i on, per tant, la reactivitat respecte de l'energia translacional no està tan desafavorida.

Respecte a l'energia rotacional podem dir que l'augment de J porta a un creixement substancial de la secció eficaç reactiva. Això s'explica tenint en compte per una banda, que a $J=14$ i $J=30$ l'energia rotacional és força important (0.33 eV i 1.44 eV respectivament) i per altre banda, pel fet de que l'H giri al voltant del grup metil (apartat VII.2), la qual cosa fa que augmenti el con d'acceptació i per tant també l'interval de parametres d'impacte reactius.

VII.5.- DISTRIBUCIO DE L'ENERGIA EN ELS PRODUCTES

A la Taula VII.7. es donen els valors mitjos de les diferents formes d'energia en els productes a diferents condicions inicials d' E_R , v i J .

Si bé l'estudi no ha estat realitzat d'una manera tan exhaustiva com en el cas de la reacció del radical metil amb l' H_2 , atès la baixa reactivitat del sistema, s'observa que la pauta general de comportament, en quant a distribució de l'energia en els productes, es totalment semblant i d'una manera resumida podem dir que a valors de v i J fixats, a mesura que augmenta l'energia relativa dels reactius, l'energia vibracional dels productes es manté pràcticament constant i en canvi l'energia translacional mitja creix, encara que en una quantitat inferior a l'augment de l'energia translacional dels reactius, transferint-se la resta cap a la rotació ($T \rightarrow T' + R'$).

Si J i l'energia relativa, E_R , es mantenen constants, l'excitació vibracional resultant al passar de $v=0$ a $v=1$ condueix a una forta excitació vibracional de productes i també augmenta la rotacional, i en canvi, la translació roman gairebé constant ($V \rightarrow V' + R'$, R' petit). En augmentar J a valors d' E_R i v fixats, augmenta molt el contingut d'energia rotacional en els productes, anant pràcticament la resta de l'energia cap a la vibració

$R \rightarrow R' + V'$).

Aquesta analogia en el comportament, amb la reacció amb l' H_2 , queda plenament justificada amb la total simetria de la superfície d'energia potencial respecte al canal de reactius i al canal de productes.

Relacionada amb la distribució d'energia es té la distribució dels nivells vibracionals de les molècules de producte. Aquesta ve donada en la Taula VII.8 a diferents condicions inicials dels reactius. Com a característica general podem dir que a un valor de v constant, l'augment d'energia traslacional fa que es vagin obrint nous nivells vibracionals més alts dels productes. Si bé la quantia de l'ocupació d'aquests és petita enfront de la del nivell vibracional fonamental, $v'=0$ pel cas en què $v=0$, i del primer excitat, $v'=1$ quan $v=1$.

Un augment de l'energia rotacional, tant a $v=0$ com a $v=1$, a un valor de l'energia relativa, E_R , donat, comporta que s'ocupin nivells vibracionals més excitats si bé amb poca quantitat, d'acord amb la transferència energètica ($R \rightarrow R' + V'$), on l'energia rotacional R es transforma pràcticament tota en R' . Per al valor de $v=0$ no s'observa inversió de població, és a dir, que majoritàriament es té que $v'=0$.

L'augment de $v=0$ a $v=1$, a valors fixats de l'energia relativa, E_R , i de J , fa que passi a ocupar-se majoritàriament el nivell vibracional $v'=1$ enfront del $v'=0$, la qual cosa està d'acord amb la distribució d'energia abans indicada ($V \rightarrow V' + R'$) on V passa essencialment a V' .

TAULA VII.7

Valors mitjos de l'energia traslacional, (\bar{E}_{TR}), rotacional, (\bar{E}_{ROT}) i vibracional (\bar{E}_{VIB}), dels productes a diferents condicions inicials.

v	J	E_R / eV	\bar{E}_{TR} / eV	\bar{E}_{ROT} / eV	\bar{E}_{VIB} / eV
0	0	1.0	0.928	0.068	0.212
0	0	1.5	1.290	0.228	0.190
0	14	1.0	0.942	0.337	0.256
0	14	1.5	1.386	0.398	0.252
0	30	1.0	1.108	1.044	0.502
1	0	1.0	0.920	0.186	0.519
1	0	1.5	1.326	0.291	0.508
1	14	1.0	0.962	0.394	0.596
1	30	1.0	1.104	1.050	0.909

TAULA VII.8

Percentatges d'ocupació dels nivells vibracionals del producte a diferents condicions inicials (v, J, E_R).

$v=0$

Condicions inicials ^a	J=0	J=0	J=14	J=14	J=30
	$E_R=1.0$	$E_R=1.5$	$E_R=1.0$	$E_R=1.5$	$E_R=1.0$
($v'=0$) / %	100	93.5	86.0	83.1	46.8
($v'=1$) / %	-	6.5	14.0	15.7	39.3
($v'=2$) / %	-	-	-	1.2	8.1
($v'=3$) / %	-	-	-	-	4.0
($v'=4$) / %	-	-	-	-	1.1
($v'=5$) / %	-	-	-	-	0.7
$v=1$					
($v'=0$) / %	22.4	23.9	18.9	-	10.8
($v'=1$) / %	77.6	71.8	63.9	-	31.3
($v'=2$) / %	-	4.2	16.8	-	33.9
($v'=3$) / %	-	-	0.4	-	15.0
($v'=4$) / %	-	-	-	-	6.7
($v'=5$) / %	-	-	-	-	1.8
($v'=6$) / %	-	-	-	-	0.5

^a L'energia E_R ve donada en eV.

L'efecte esmentat abans de que l'energia traslacional de reactius es transforma en la del mateix tipus en productes ja ha estat vist amb anterioritat en sistemes del tipus pesat-lleuger-pesat^{1,3}. A energies traslacionals baixes la vibració és molt ràpida, de manera que el xoc entre l'àtom i el diàtom pot considerar-se com si fos entre dues partícules pesades sota un potencial promig, és a dir, que la vibració i la traslació no están acoblades. si be aquest no acoblament cada vegada s'acompleix menys a mesura que l'energia relativa augmenta. En altres paraules, per a la configuració col·lineal pesat-lleuger-pesat, qualsevol moviment en la coordenada pesat-lleuger implica una gran quantitat de moviment en l'altre coordenada. Tanmateix el plantejament mecanoquantic de Kuppermann¹ posa en evidència l'esmentada manca d'acoblament.

A més en aquests tipus de sistemes, en el cas en que les dues partícules pesades siguin idèntiques, els nivells quàntics finals i inicials son també idèntics i s'evidencia el fort caràcter vibracionalment adiabàtic de la reacció.

VII.6.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- P.G. Hipes and A. Kupermann, J. Phys. Chem., 90,3630(1986).
- 2.- R.A. Back, Can. J. Chem., 61,916(1983).
- 3.- P.J. Kuntz, "Features of Potential Energy Surfaces and Their Effect on Collision". en Dynamics of Molecular Collisions, Ed. W.H. Miller. Plenum Press, (1976).
- 4.- R.D. Levine, R.B. Bernstein. Molecular Reaction Dynamics. Oxford University Press (1974).

VIII.- CONCLUSIONS

Mètodes semiempírics

1.- La simple reparametrització parcial del mètode MNDO, consistent en l'ajust dels paràmetres β_s de l'hidrogen i els β_s i β_p del carboni per tal de reproduir les geometries moleculars i les entalpies de formació de l'hidrogen, meta i radical metil, condueix a dues noves parametritzacions d'aquest mètode, anomenades MNDO/P1 i MNDO/P2. Ambdues parametritzacions es diferencien pel fet de què la segona intenta forçar la coplanarietat dels àtoms del radical metil. El valor de la relació β_s/β_p del carboni en les dues parametritzacions es proper a 1.5 i, per tant, difereix substancialment dels trobats amb la versió original de l'MNDO (2.393) i amb el nou mètode semiempíric d'orbitals moleculars AM1 (2.036).

2.- Encara que les parametritzacions MNDO/P1 i MNDO/P2 donen per a les reaccions radicalaries d'abstracció d'hidrogen estudiades resultats estructurals i energètics similars, s'ha comprovat que els resultats de la parametrització MNDO/P1 sempre s'ajusten més als valors experimentals.

3.- En la reacció d'abstracció d'hidrogen del radical metil amb l'hidrogen molecular, la parametrització MNDO/P1 prediu una estructura geomètrica de l'estat de transició que és menys avançada cap a la dels productes que en el cas de l'MNDO i que està més

d'acord amb la obtinguda amb calculs ab initio (POL-CI) que inclouen l'efecte de les funcions de polarització i de l'energia de correlació electronica. Per altre banda, l'energia d'activació calculada amb aquesta parametrització és un 15% més gran que el valor experimental. mentre que la calculada amb l'MNDO ho és un 150%. A més, els efectes cinètics isotòpics primaris calculats amb la parametrització MNDO/P1, gairebe coincideixen amb els calculats ab initio amb la base 3-21G i estan en bon acord amb els valors experimentals.

4.- En la reacció d'abstracció d'hidrogen del radical metil amb el metà, la parametrització MNDO/P1 prediu una energia d'activació que és un 20% més gran que el valor experimental, mentre que l'MNDO dóna un valor que es un 100% massa gran i que gairebe coincideix amb els calculats a nivell ab initio sense incloure la correlació electronica. Per altre banda, encara que els efectes cinètics isotòpics calculats amb aquesta parametrització només estan moderadament d'acord amb els valors experimentals, els resultats són de la mateixa qualitat que els obtinguts ab initio amb la base 3-21G.

5.- En la reacció d'abstracció d'hidrogen del radical metil amb l'età, la parametrització MNDO/P1 prediu una energia d'activació que és un 30% més gran que el valor experimental. mentre que l'MNDO dóna un valor que és un 150% massa gran i que gairebe coincideix amb el calculat ab initio amb la base 3-21G. A més, els efectes cinètics isotòpics calculats amb aquesta parametrització estan en molt bon acord amb els valors experimentals.

6.- En les reaccions d'abstracció d'hidrogen del radical metil de l'hidrogen molecular, el metà i l'eta. el metode AM1 dona unes energies d'activació que son mes petites que les calculades amb l'MNDO però, per altre banda, prediu artificialment l'existència d'intermedis del tipus complexes de Van der Wals en les regions de la hipersuperfície d'energia potencial properes als reactius i als productes. Això fa que les hipersuperfícies d'energia potencial obtingudes amb l'AM1 no siguin adequades per a realitzar càlculs de trajectories.

7.- En base a consideracions de la qualitat dels resultats obtinguts i del corresponent cost computacional. el metode MNDO reparametrizat (MNDO/P1) resulta ser el mes idoni per a calcular les hipersuperfícies d'energia potencial associades a les reaccions radicalaries d'abstracció d'hidrogen.

Trajectòries guasiclassiques

8.- L'aproximació consistent en suposar el grup metil com una única partícula no estructurada en la reacció elemental $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i en les seves corresponents reaccions isotòpiques. es mostra prou adequada per a descriure correctament el comportament fenomenològic d'aquestes reaccions.

9.- L'anàlisi de les funcions opacitat de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ mostra un clar augment de la reactivitat en augmentar les ener-

gies relatives i els nivells vibracionals i rotacionals de l' H_2 .

10.- Les seccions eficaces de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ augmenten al fer-ho l'energia relativa i els nombres quantics v i J , i la dependència d'ella respecte de l'energia translacional és, a valors de v i J fixats, la típica de les reaccions amb energia llindar.

11.- El valor de l'energia llindar per a la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ sí bé canvia amb el nombre quantic vibracional v , quasi no ho fa respecte al nombre rotacional J .

12.- La reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, a energies no massa altes, no presenta una selectivitat marcada en quant al repartiment de l'energia en els reactius a l'hora d'afavorir la reactivitat, degut a que la barrera de potencial no es ni massa avançada ni massa retardada.

13.- La reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ té una forta tendència a canalitzar energia translacional de reactius vers energia translacional i rotacional de productes, de rotació en rotació i vibració i de vibració en vibració i rotació.

14.- En la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, a energies properes a la llindar s'observa que la configuració col·lineal és la més afavorida en quant a la reactivitat.

15.- La distribució angular dels productes en la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ és essencialment de tipus "backward", havent-hi però una tendència a augmentar el seu caràcter "forward" al creixer l'energia total inicial del sistema.

16.- El descens de reactivitat del model de quatre centres per a

radical metil respecte al d'un sol centre, en la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, s'interpreta senzillament en base a un requeriment de tipus estèric.

17.- En la reacció $\text{CH}_3 + \text{D}_2$, si bé les seccions eficaces a les mateixes condicions inicials d'energia relativa i nivells vibracional i rotacional, són inferiors a les de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, es té que les característiques generals de comportament són completament similars.

18.- La substitució isotòpica d'hidrogens per deuteris en el radical metil no afecta sensiblement a les característiques dinàmiques i de reactivitat de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$.

19.- Els valors calculats dels efectes isotòpics de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$ i derivades són propers als determinats experimentalment, i presenten una dependència tèrmica en el mateix sentit.

20.- La reactivitat dels sistema $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$ amb ambdós grups metils considerats com a partícules no estructurades mostra un efecte orientacional molt accentuat, la qual cosa fa disminuir notoriament la seva reactivitat en front de la de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}_2$.

21.- Les seccions eficaces de la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$ presenten el comportament característic de les reaccions amb barrera, és a dir, a energies no massa elevades, creixen amb l'energia vibracional i amb la rotacional.

22.- En la reacció $\text{CH}_3 + \text{H}-\text{CH}_3$, l'energia vibracional dels reactius es més efectiva que la translacional a l'hora d'afavorir la

reacció. degut a les característiques de les masses de les partícules implicades en la reacció.

23.- En la reacció $\text{CH}_3 + \text{H-CH}_3$, l'energia traslacional de reactius es transforma en la del mateix tipus en productes. d'acord amb les característiques dels sistemes del tipus pesat-lleuger-pesat.

24.- La reacció $\text{CH}_3 + \text{H-CH}_3$ presenta una forta tendència a poblar en els productes, de forma majoritària, els mateixos nivells vibracionals que en els reactius.

25.- La distribució angular dels productes en la reacció $\text{CH}_3 + \text{H-CH}_3$ és essencialment de tipus "backward".

APENDIX 1.- METODES COMPUTACIONALS I PROGRAMES

Tots els càlculs MINDO/3. MNDO i AM1 s'han realitzat amb la versió IBM/CMS¹ del programa MOPAC², amb els paràmetres standards. Els càlculs MNDO/P1 i MNDO/P2 s'han fet amb el mateix programa canviant els paràmetres β_s de l'H i β_s i β_p del C i deixant tots els altres com en l'MNDO. Pels estats singlets s'ha emprat el formalisme RHF³ mentre que pels dobles s'ha fet servir el UHF⁴.

Les geometries dels reactius s'han determinat per minimització de l'energia total respecte a tots els paràmetres geomètrics, mitjançant el procediment standard DFP (Davidon-Fletcher-Powell⁵). Els estats de transició per la seva part s'han trobat amb el mètode de la coordenada de reacció i posterior refinament per minimització del gradient de l'energia⁶. Per a tots els punts estacionaris obtinguts s'ha calculat i diagonalitzat la matriu de constants de força en coordenades cartesianes (matriu del Hessià). S'ha confirmat així que el punt és un mínim si no s'ha obtingut cap valor propi negatiu. Si en canvi n'hi ha un de negatiu és un estat de transició. En el programa MOPAC la matriu del Hessià s'obté per diferències finites de gradients que a més es calculen per diferències finites d'energies que s'avaluen, per cada coordenada nuclear, a geometries moleculars lleugerament desplaçades de la configuració nuclear d'equilibri. Conve precisar aquí que malgrat el supòsit de que els mètodes semiempírics

que ens ocupen donen directament entalpies de formació dels sistemes a 25° C. el càlcul de la matriu del Hessia es fa com si en realitat donessin energies potencials.

Pel que fa als càlculs "ab initio" s'ha emprat una versió IBM/CMS⁷ modificada⁷ del paquet de programes GAUSSIAN 80⁸. Els estats singlets s'han calculat a nivell SCF amb una funció d'ona monoconfiguracional de tipus RHF³. mentre que els dobles ho han estat amb una de tipus UHF⁴. Les optimitzacions de geometria s'han efectuat amb les corresponents restriccions de simetria i amb les bases 3-21G⁹ o 4-31G¹⁰. emprant mètodes que calculen el gradient analíticament^{11,12}. S'ha afegit al paquet GAUSSIAN 80 un algorisme d'avaluació de la matriu del Hessia per diferències finites de gradients analítics¹³. càlcul de freqüències harmòniques i determinació de magnituds termodinàmiques.

Per acabar, els càlculs de trajectòries s'han fet mitjançant el programa CTAMYM¹⁴. que és una modificació del programa CLASTR¹⁵. Amdos es basen en el plantejament de Kaplus. Porter i Sharma¹⁶. i utilitzen una superfície de potencial de tipus LEPS.

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- S. Olivella. QCPE Bull.. 4.109(1984).
- 2.- J.J.P. Stewart, QCPE Bull, 3.101(1983).
- 3.- C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23,69(1951).
- 4.- J.A. Pople, R.K. Nesbet, J. Chem. Phys., 22,571(1954).
- 5.- R. Fletcher, M.J.D. Powell, Comput. J., 6,163(1963).
W.C. Davidon. ibid, 10,406(1968).
- 6.- J.W. Mclver. A. Komornicki. Chem. Phys. Lett., 10.303(1971).
- 7.- A. Solé. Resultats no publicats.
- 8.- J.S. Binkley, R.A. Whiteside. R. Krishnan. R. Seeger, D.J. De Frees, H.B. Schlegel, S. Topiol. L.R. Kahn, J.A. Pople, QCPE, 13(1981) N° 406.
- 9.- J.S. Binkley, J.A. Pople. W.J. Hehre. J. Am. Chem. Soc.. 102, 939(1980).
- 10.- R. Ditchfield. W. Hehre. J.A. Pople, J. Chem. Phys.. 54. 724 (1971).
- 11.- H. B. Schlegel, J. Comput. Chem.. 3.214(1982).
- 12.- B.A. Murtagh, R.W.H. Sargent, Comput. J., 13,185(1970).
- 13.- Pulay, Mol. Phys., 17,197(1969).
- 14.- D.G. Hopper, QCPE, 10(1974) N° 248.
- 15.- J. T. Muckerman, QCPE, 9(1973) N° 229.
- 16.- M. Kaplus. R.N. Porter, R.D. Sharma. J. Chem. Phys., 43, 3259(1965).

APENDIX 2.- PUNTS DE RETORN I SEMIPERIODE DE VIBRACIO DELS
SISTEMES DIATOMICIS

Per a una molecula distomica BC donat un nivell vibro-rotacional (v,J) d'energia $E_{v,J}$, els punts de retorn clàssics R_- i R_+ s'avaluen d'acord amb l'equació (VI.10) que també pot expressar-se en la forma següent

$$E_{v,J} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}R^2} - V_{BC}(R) = 0$$

i que en el nostre cas s'ha resolt mitjançant el metode de Newton-Raphson.

Pel que fa al semiperiode de vibracio ($\tau/2$) que ve donat per l'expressio (VI.11), s'ha obtingut a partir de l'equació diferencial següent

$$\frac{dR}{dt} = \left\{ \frac{2}{\mu_{BC}} \left[E_{v,J} - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}R^2} - V_{BC}(R) \right] \right\}^{1/2}$$

mitjançant el metode de Runge-Kuta. Es comença quan $t=0$ en $R=R_-$ i amb un pas d'integracio fixat (que s'ha agafat de 10^{-19} s) i es resol l'equació fins a arribar a $R=R_+$. El temps que ha passat es igual a $\tau/2$.

En les Taules A2.1, A2.2 i A2.3 es donen els valors d' R_- , R_+ i $\tau/2$ per a tots els nivells vibro-rotacionals utilitzats corresponents a l' H_2 , el D_2 i CH_3-H respectivament.

TAULA A2.1

H_2				
v	J	R_- (Å)	R_+ (Å)	$(\tau/2) \cdot 10^{-14}$ s
0	0	0.5505	0.8048	0.3991
	1	0.5521	0.8066	0.3996
	2	0.5551	0.8105	0.4005
	3	0.5596	0.8164	0.4020
	4	0.5651	0.8245	0.4041
	5	0.5714	0.8352	0.4069
	6	0.5783	0.8487	0.4106
	7	0.5853	0.8653	0.4154
1	0	0.4814	0.9405	0.4253
	6	0.5108	0.9900	0.4404
2	0	0.4386	1.0597	0.4573

TAULA A2.2

D₂

v	J	R ₋ (Å)	R ₊ (Å)	(τ/λ)/10 ⁻¹⁴ s
0	0	0.5667	0.7794	0.5594
	1	0.5675	0.7803	0.5597
	2	0.5691	0.7822	0.5603
	3	0.5714	0.7850	0.5612
	4	0.5744	0.7888	0.5626
	5	0.5779	0.7938	0.5643
	6	0.5819	0.7999	0.5664
	7	0.5862	0.8074	0.5691
1	0	0.5063	0.8853	0.5841
	6	0.5219	0.9077	0.5927
2	0	0.4684	0.9730	0.6124

TAULA A2.3

CH₃-H

v	J	R ₋ (Å)	R ₊ (Å)	(τ/2)/10 ⁻¹⁴ s
0	0	1.0990	1.3082	0.5073
	14	1.1102	1.3268	0.5210
	30	1.1379	1.4138	0.5794
1	0	1.0400	1.4137	0.5316
	14	1.0504	1.4359	0.5476

