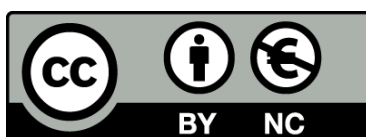




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudio teórico de procesos elementales reactivos: reacciones del $O(^3P)$ con $CS(X^1\Sigma^+)$ y $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$

Ramón Sayós Ortega



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència [Reconeixement- NoComercial 4.0. Espanya de Creative Commons](#).

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia [Reconocimiento - NoComercial 4.0. España de Creative Commons](#).

This doctoral thesis is licensed under the [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0. Spain License](#).

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

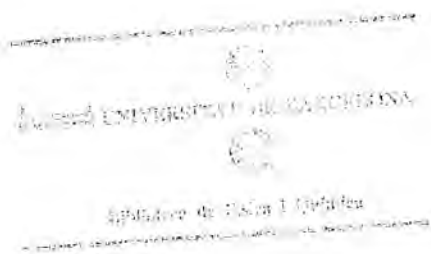
" ESTUDIO TEORICO DE PROCESOS ELEMENTALES REACTIVOS .

REACCIONES DEL $O(^3P)$ CON $CS(X^1\Sigma^+)$ Y $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$ "

Memoria presentada para optar al Grado
de Doctor en Química por el licenciado
D.Ramón Sayós Ortega

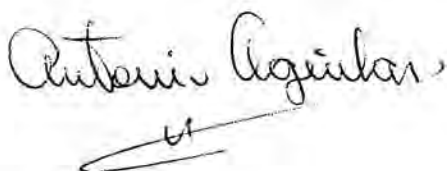


Barcelona , Noviembre de 1988 .



ANTONIO AGUILAR NAVARRO , Profesor titular del
Departamento de Química Física de la Universidad de
Barcelona

CERTIFICA : Que el presente trabajo , titulado " Estudio
teórico de procesos elementales reactivos .
Reacciones del $O(^3P)$ con $CS (X^1\Sigma^+)$ y
 $CS_2 (X^1\Sigma_g^+)$ " , ha sido realizado bajo su
dirección por el Licenciado en Química
D. Ramón Sayós Ortega
y que constituye su memoria de Tesis
Doctoral .



Barcelona , Noviembre de 1988 .

FAUSTO SANZ CARRASCO , Catedrático y Director del
Departamento de Química Física de la Universidad de
Barcelona

CERTIFICA : Que el presente trabajo , titulado " Estudio
teórico de procesos elementales reactivos .
Reacciones del $O(^3P)$ con $CS(X^1\Sigma^+)$ y
 $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$ " , ha sido realizado en este
Departamento bajo la dirección del Profesor
Dr. Antonio Aguilar Navarro . Este
trabajo constituye la Memoria de Tesis
Doctoral del Licenciado en Química
D. Ramón Sayós Ortega , cuya
presentación se autoriza .



UNIVERSITAT DE BARCELONA
DEPARTAMENT
DE
QUÍMICA FÍSICA
DIVISIÓ DE CIÈNCIES
EXPERIMENTALS I MATEMÀTIQUES

Barcelona , Noviembre de 1988 .

Mis más sinceros agradecimientos a :

A Antonio Aguilar , Director de esta Tesis Doctoral , por el entusiasmo que me ha transmitido en el estudio de la Cinética y Dinámica Molecular Reactiva a lo largo de estos años , primero como Profesor y luego como Director de la Tesina y de esta Tesis Doctoral , y por la ayuda que me ha brindado siempre que la he necesitado .

A Elvi por su comprensión durante estos años de intenso trabajo , y por su excelente aportación en el mecanografiado de una parte de esta Memoria .

A Joan , mi hermano , por su valiosa e imprescindible ayuda en el mecanografiado de una gran parte de la Memoria .

A Miguel González , un buen amigo durante todos estos años , que me ha dado todo su apoyo en los momentos más difíciles de este trabajo .

A Joan Torrent , por su amistad y ánimo en la realización de esta Tesis .

A Margarita Albertí , quien ha colaborado en el mecanografiado de la Memoria , y a J.M. Lucas , A.Solé y J.Andrés , miembros también del grupo de Cinética y Dinámica Molecular del Departamento de Química Física , quienes siempre han estado abiertos a ofrecerme cualquier tipo de ayuda que haya necesitado .

A S.Olivella y J.M.Bofill , profesores del Departamento de Química Orgánica , que me han permitido la utilización del grupo de programas MOPAC , y que me han ayudado a solucionar cuantas dudas me han ido surgiendo .

A F.Illas y J.Rubio , por su colaboración en la realización de los cálculos ab initio con pseudopotenciales presentados en esta Memoria .

Al resto de compañeros del Departamento de Química Física por su ayuda en diversas ocasiones durante este trabajo .

Al Ministerio de Educación y Ciencia , por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador , que permitió realizar la Tesina e iniciar esta Tesis Doctoral .

A mi familia , por su cariño y su confianza en mí durante todos estos años .

A mis padres

A Elvi

INDICE

I. INTRODUCCION .	1
II. FUNDAMENTOS TEORICOS .	4
1. TRATAMIENTO TEORICO DE PROCESOS ELEMENTALES BIMOLECULARES REACTIVOS .	5
1.1. Cálculo teórico de la SEP . Potenciales analíticos .	5
1.1.1. SEP LEPS generalizada .	8
1.1.2. SEP LEPS + IDI .	9
1.1.3. SEP Blais-Bunker .	10
1.1.4. SEP HMF .	11
1.1.5. SEP Sorbie-Murrell .	13
1.1.6. SEP DMBE .	16
1.1.7. SEP BO .	17
1.2. Método de trayectorias clásicas .	19
1.2.1. Sistemas triatómicos .	20
1.2.1.1. Ecuaciones del movimiento .	20
1.2.1.2. Selección de las condiciones iniciales .	22
1.2.2. Sistemas poliatómicos .	24
1.2.2.1. Ecuaciones del movimiento .	25
1.2.2.2. Selección de las condiciones iniciales .	26
1.2.3. Sección eficaz de reacción y constantes de velocidad .	34
1.2.4. Análisis de las propiedades finales de los productos .	36
1.2.4.1. Discriminación de productos .	36
1.2.4.2. Distribución de energía .	37
1.2.4.3. Distribución angular .	39
2. REFERENCIAS .	41
III. PROGRAMACION DEL CALCULO Y DEL ANALISIS DE LAS SEP ANALITICAS .	44

1. CONSTANTES DE FUERZA ANARMONICAS DE MOLECULAS TRIATOMICAS . TRANSFORMACIONES DE ESAS CONSTANTES ENTRE COORDENADAS CURVILINEAS Y RECTILINEAS PARA UNA MOLECULA TRIATOMICA LINEAL .	45
1.1. Constantes de fuerza en coordenadas curvilíneas y rectilíneas .	46
1.2. Determinación del tensor B para una molécula triatómica lineal .	49
1.3. Determinación de la matriz [A] para una molécula triatómica lineal .	54
1.4. Determinación del tensor T para una molécula triatómica lineal .	55
1.5. Transformación de las constantes de fuerza para una molécula triatómica lineal .	56
2. TRANSFORMACION DE CONSTANTES DE FUERZA DE COORDENADAS CARTESIANAS A INTERNAS .	57
3. SEP TIPO SORBIE-MURRELL .TIPOS DE AJUSTE .	63
4. ANALISIS DE LA SEP TIPO SORBIE-MURRELL .	67
5. REFERENCIAS .	68
IV. PROGRAMACION DEL CALCULO Y DEL ANALISIS DE LAS TRAYECTORIAS CLASICAS .	70
1. TRAYECTORIAS CLASICAS EN SISTEMAS TRIATOMICOS .	71
2. TRAYECTORIAS CLASICAS EN SISTEMAS POLIATOMICOS .	72
3. REFERENCIAS .	81
V. APLICACION DE LA METODOLOGIA DESARROLLADA A REACCIONES DE INTERES	82
VI. ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION $O(^3P) + CS(X^1\Sigma^+)$	84
1. INFORMACION SOBRE LA REACCION .	85

1.1. Trabajos experimentales .	85
1.2. Trabajos teóricos .	89
2. ESTUDIO CUANTICO MNDO - HE / CI DE LA SEP TRIPLETE FUNDAMENTAL DEL SISTEMA OCS .	89
2.1. Elección del método .	89
2.2. Características de la SEP triplete fundamental .	90
3. ESTUDIO DINAMICO MEDIANTE TRAYECTORIAS CLASICAS .	96
3.1. Ajuste funcional de la SEP OCS triplete fundamental .	96
3.2. Cálculo de las trayectorias .	104
3.3. Resultados .	106
3.3.1. Secciones eficaces de reacción .	106
3.3.2. Constantes de velocidad .	112
3.3.3. Modo de reacción .	115
3.3.4. Distribución angular de los productos .	125
3.3.5. Distribución de energía en productos .	133
4. DISCUSION .	142
5. REFERENCIAS .	144
VII. ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION $O(^3P) + CS_2(X^1\Sigma_g^+)$	146
1. INFORMACION SOBRE LA REACCION .	147
1.1. Trabajos experimentales .	147
1.2. Trabajos teóricos .	153
2. ESTUDIO CUANTICO DE LA SEP TRIPLETE FUNDAMENTAL DEL SISTEMA OSCS .	154

2.1.	Estudio MINDO/3-UHF .	156
2.1.1.	Procedimiento de cálculo .	156
2.1.2.	Características de la SEP triplete fundamental .	157
2.2.	Estudio MNDO-UHF .	165
2.2.1.	Procedimiento de cálculo .	165
2.2.2.	Características de la SEP triplete fundamental .	166
2.3.	Estudio ab initio con pseudopotenciales a nivel HF , HF / MP2 y HF / CIPSI .	172
2.3.1.	Procedimiento de cálculo .	172
2.3.2.	Características de la SEP triplete fundamental .	173
2.4.	Comparación entre los diferentes resultados .	180
3.	ESTUDIO DINAMICO MEDIANTE TRAYECTORIAS CLASICAS .	182
3.1.	Ajuste funcional de la SEP OCSS triplete fundamental .	182
3.1.1.	Potencial triatómico $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$.	187
3.1.2.	Potencial triatómico $OCS(X^1\Sigma^+)$.	193
3.1.3.	Potencial triatómico $SSO(^1A', ^1A_1)$.	198
3.1.4.	Potencial tetratómico OCSS suma de los términos de uno , dos y tres cuerpos .	205
3.1.5.	Potencial tetratómico OCSS con inclusión del término de cuatro cuerpos .	207
3.1.5.1.	SEP1 .	207
3.1.5.2.	SEP2 .	217
3.2.	Cálculo de trayectorias clásicas .	224
3.3.	Resultados .	237
3.3.1.	Secciones eficaces de reacción .	237
3.3.2.	Constantes de velocidad .	248
3.3.3.	Modo de reacción .	250
3.3.4.	Distribución angular de los productos .	262
3.3.5.	Distribución de energía en productos .	275

4. DISCUSION .	295
5. REFERENCIAS .	297
VIII. CONCLUSIONES .	301
IX. APENDICES .	306
1. APENDICE A . ESTUDIO CLASICO DE LA VIBRACION MOLECULAR .	307
2. APENDICE B . SELECCION DEL MOMENTO ANGULAR A PARTIR DE LAS DISTRIBUCIONES $P(L)$ Y $P(L_z)$.	310
2.1. Funciones de distribucion térmica $P(L)$ y $P(L_z)$ para una molécula trompo simétrica .	310
2.2. Muestreo de L_z mediante el método de rechazo .	313
2.3. Muestreo de L mediante la función de distribución acumulativa .	314
3. APENDICE C .ECUACIONES QUE RELACIONAN LAS DERIVADAS DEL POTENCIAL Y LOS COEFICIENTES DEL TERMINO DE 3 CUERPOS EN LA SEP SORBIE-MURRELL .	319
4. REFERENCIAS .	319

I. INTRODUCCION

Desde que Boltzmann encontró que las colisiones intermoleculares eran las principales responsables de la mayoría de los fenómenos físicos y químicos de velocidad observables en sistemas de fluidos, hasta la fecha, una de las metas en este campo ha sido el estudio teórico y experimental detallado de los procesos de colisión inelásticos, elásticos y reactivos, y la conexión de las propiedades microscópicas derivadas directamente de los mismos con las propiedades macroscópicas obtenidas en experimentos de "bulk". Con el desarrollo de la electrónica moderna y de las técnicas de vacío, han ido apareciendo técnicas experimentales cada vez más sofisticadas (haces moleculares, quimiluminiscencia, láser,) que han ayudado a la obtención de un conocimiento más profundo de los procesos de colisión atómico-moleculares. Así mismo, la aparición de potentes ordenadores ha permitido un mayor impulso de los estudios teóricos, muchos de los cuales eran inicialmente inviables por falta de tiempo de cálculo, llegándose a establecer una fuerte interdependencia entre la teoría y el experimento en este campo de la Dinámica Molecular. Un reconocimiento de la importancia de esta área interdisciplinaria ha sido dado recientemente con la concesión del Premio Nobel de Química (1986) a los profesores D.R. Herschbach, Y.T.Lee y J.C.Polanyi, los cuales han desarrollado una importante labor en el estudio experimental de los procesos reactivos elementales.

El estudio teórico de los procesos reactivos elementales puede ser llevado a cabo desde un punto de vista riguroso resolviendo la ecuación de Schrödinger del sistema. Sin embargo, debido a que los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, normalmente se considera válida la separación del movimiento electrónico y nuclear (aproximación de Born-Oppenheimer), suponiendo que el movimiento nuclear se efectúa bajo un potencial que es la suma de la repulsión nuclear y del campo promedio debido a los electrones, denominado superficie de energía potencial (SEP) para el movimiento nuclear. Esta puede ser calculada resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica para cada configuración nuclear. Un método útil y relativamente sencillo de resolver el movimiento nuclear se basa en suponer que los núcleos se comportan clásicamente, siguiendo las ecuaciones de Hamilton con ese potencial (Método de trayectorias clásicas). Este método aproximado, aunque puede ser inadecuado en determinados sistemas y condiciones, presentando también algunas limitaciones, se ha revelado como una valiosa herramienta en los estudios de la dinámica de reacción en sistemas del tipo átomo + molécula diatómica. También ha sido aplicado aunque en menor extensión a sistemas con mayor número de átomos, donde aumenta la complejidad en el cálculo de las trayectorias, en la selección de las condiciones iniciales y en el análisis de los resultados. Sin embargo, la mayor dificultad en estos estudios yace en el cálculo de la SEP (o las SEP si hay cruces importantes) debido a que al existir un mayor número de variables internas (p.ej. distancias

internucleares), se han de calcular muchos más puntos de la misma (en algunos casos siendo excesivamente costoso), volviéndose también más laboriosa la obtención de una buena expresión analítica de la SEP. Por esta razón, en la mayoría de los estudios realizados hasta la fecha de este tipo se han considerado potenciales empíricos que ajustan datos de tipo espectroscópico y algunos resultados de cálculos ab initio o semiempíricos, tomándose los resultados del cálculo de trayectorias como un test final de la misma.

En el grupo de Cinética y Dinámica Molecular del Departamento de Química Física de la Universidad de Barcelona, hasta el inicio de esta Tesis sólo se habían realizado estudios mediante trayectorias clásicas en sistemas triatómicos reactivos del tipo $A + BC$. Así, uno de los objetivos de la presente Tesis ha sido por un lado la adquisición de los conocimientos necesarios para el estudio teórico de procesos bimoleculares reactivos en sistemas poliatómicos, y por otra el desarrollar un conjunto de algoritmos y programas que permitan la realización de los mismos de una manera sistemática. Por otro lado, para la aplicación de esta metodología, se ha escogido la reacción $O(^3P) + CS_2$, la cual presenta varios canales reactivos, y donde existe una interesante información experimental y teórica, pero no hay ningún estudio de trayectorias clásicas tridimensionales, el cual permitiría aclarar algunos aspectos intrigantes de la misma. La reacción anterior constituye una de las etapas elementales del láser químico de CO formado a partir del sistema CS_2 / O_2 , cuya reacción principal de bombeo del láser es la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow CO^* + S(^3P)$. Así, debido a la elevada inversión vibracional producida, a la escasa información existente a nivel teórico y a varias características similares con la reacción de $O(^3P) + CS_2$, también se ha hecho un estudio teórico completo de esta reacción.

A continuación se indica la estructura general de la Memoria de la Tesis Doctoral. En el capítulo II se presenta una revisión de la metodología empleada habitualmente en los estudios de trayectorias clásicas bimoleculares de sistemas triatómicos y poliatómicos. En el capítulo III y IV se muestra un resumen de los programas desarrollados y utilizados en el cálculo de SEP analíticas y de las trayectorias clásicas, así como de los algoritmos creados en este trabajo. En el capítulo V se indican algunas de las características comunes de ambas reacciones. En el capítulo VI se presenta un estudio bibliográfico de los trabajos experimentales y teóricos de la reacción $O(^3P) + CS$, se construye una SEP analítica tipo Sorbie-Murrell empleando los resultados más relevantes de un estudio MNDO-CI y se calculan trayectorias clásicas para un amplio número de condiciones iniciales, realizándose al final una discusión de toda la información. Finalmente, en el capítulo VII se hace un estudio similar de la reacción $O(^3P) + CS_2$, si bien en este caso se emplean varios métodos cuánticos (MINDO/3, MNDO y ab initio con pseudopotenciales) en el cálculo de los puntos estacionarios de la SEP, construyéndose dos SEP analíticas tipo Sorbie-Murrell modificadas, con las cuales se calculan trayectorias clásicas.

II. FUNDAMENTOS TEORICOS

II.1. TRATAMIENTO TEORICO DE PROCESOS ELEMENTALES BIMOLECULARES REACTIVOS

El estudio teórico de las colisiones atómicas y moleculares que conducen a procesos elementales reactivos requiere en general la solución de la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano completo del sistema . Sin embargo, para las energías de colisión de interés químico , las velocidades nucleares son suficientemente pequeñas en comparación a las de los electrones , de manera que la separación de Born-Oppenheimer del movimiento nuclear y electrónico puede ser considerada válida en la mayoría de sistemas . Además, en muchos sistemas químicos también es posible suponer que una simple función de onda electrónica representa el estado de los electrones durante todo el proceso reactivo (aproximación adiabática) . Así , bajo estas aproximaciones , la energía electrónica representa un potencial promedio ($V(R)$) de las fuerzas que ejercen los electrones sobre los núcleos [1,3] . Este potencial que depende de las $3N-6$ coordenadas nucleares para un sistema de N átomos , una vez eliminado el centro de masas , se denomina hipersuperficie o superficie de energía potencial (SEP) .

El tratamiento riguroso del movimiento nuclear implica la solución de la correspondiente ecuación de Schrödinger nuclear . No obstante , en muchos sistemas químicos , debido a que los átomos son mucho más pesados que los electrones , un enfoque clásico de los núcleos puede resultar adecuado . Esto se lleva a cabo utilizando $V(R)$ como función de energía potencial en las ecuaciones clásicas del movimiento (ecuaciones de Newton , Hamilton o Lagrange) . La resolución de estas ecuaciones permite determinar las trayectorias de los átomos o moléculas para cada conjunto de condiciones iniciales . Sin embargo , debido a que una simple trayectoria no puede representar el resultado de un proceso real de colisión , es necesario realizar un gran número de las mismas sobre diferentes condiciones iniciales , para obtener distribuciones de las propiedades de interés del sistema .

II.1.1. Cálculo teórico de la SEP. Potenciales analíticos

El cálculo de la superficie de energía potencial requiere resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para cada una de las diferentes configuraciones nucleares posibles del sistema . No obstante , como estas son infinitas , en general suele resolverse dicha ecuación para un número suficientemente grande de geometrías nucleares que sean accesibles al sistema para la energía total de colisión utilizada en el estudio . Debido a que la resolución de la ecuación sólo puede hacerse exactamente en sistemas monoeléctricos , es necesario recurrir a diferentes aproximaciones . De acuerdo con el tipo de aproximaciones realizadas , los posibles métodos de

determinación de la SEP pueden ser clasificados en cuatro grandes categorías [1] : ab initio , semiteóricos , semiempíricos y empíricos .

En los *métodos ab initio* la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica se realiza con toda la exactitud posible . Entre los principales cabe citar los métodos Hartree-Fock (HF) , multiconfiguracional (MC) , de interacción de configuraciones (CI) , multireferencial (MRCI) y de enlace de valencia generalizado (GVB) .

En los *métodos semiteóricos* se realiza un tratamiento diferente de los electrones del core y los de la capa de valencia , justificado por el hecho de que los últimos son los más importantes en la formación de los enlaces químicos . Esto se lleva a cabo utilizando potenciales efectivos de los "core" , consiguiéndose así una considerable reducción del tiempo de cálculo . Estos potenciales efectivos son representados mediante formas funcionales o modelos de potencial apropiados , tales como funciones radiales o funciones angulares . Los parámetros de estos modelos de potencial pueden ser escogidos de manera que ajusten cálculos ab initio con todos los electrones o bien que alternativamente reproduzcan determinados resultados experimentales . El método de pseudopotenciales rigurosos o el AIM ("atoms in molecules") son de este tipo . La comparación con los cálculos ab initio muestra en general resultados de calidad similar .

Los *métodos semiempíricos* suelen estar basados en el método de los orbitales moleculares (MO) para tratar explícitamente los electrones de valencia . En estos métodos se emplean fuertes aproximaciones en los cálculos , ya en la función de onda utilizada , en la base de funciones o en el cálculo de las integrales , de manera que la reducción de la complejidad de los cálculos permite el estudio de sistemas complejos (sistemas con elevado número de átomos y electrones) . Se introducen unos parámetros que normalmente ajustan datos empíricos . En este grupo pueden clasificarse los métodos siguientes : Hückel , INDO , CNDO , SINDO , MINDO , MNDO , AM1,..., etc . También existen métodos de este tipo basados en el método de enlace de valencia (VB) como el método DIM ("Diatomics in Molecules") [4] . En este último método el operador hamiltoniano electrónico se divide en términos atómicos y diatómicos , construyéndose la función de onda como un producto antisimétrico de funciones atómicas . Este tratamiento sería exacto si se utilizase un conjunto completo de funciones de base .

En general los métodos semiempíricos suministran una primera aproximación (al menos semicuantitativa) de las características de la SEP del sistema estudiado , y suelen ser más válidos en el tratamiento de moléculas grandes (reacciones orgánicas) . Sin embargo , para pequeños sistemas también pueden ser adecuados en el caso de que los parámetros del método ajusten propiedades de los reactivos y productos del sistema estudiado , o cuando se realice una reparametrización particular [5] para ese sistema en concreto .

Los *métodos empíricos* proporcionan expresiones analíticas de la SEP basadas en algún modelo físico de tipo electrostático , en la generalización de algún tratamiento basado en el método VB , o en formas funcionales con parámetros ajustables que presentan comportamientos razonables . Dentro de esta categoría pueden ser destacados los siguientes : función London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) , función de conmutación de Blais-Bunker , función hiperbólica (HMP) , función Sorbie-Murrell , función LEPS + ion dipolo (IDI) , función de energía basada en la doble expansión del potencial de interacción a varios cuerpos (DMBE) , función "Bond-Order" ,...,etc .

Las funciones analíticas mencionadas suelen ser de una gran utilidad en los estudios de tipo dinámico . El tratamiento clásico o cuántico de los procesos de colisión implica un elevado número de cálculos de la energía $V(R)$ (y de las derivadas de la misma en el primer caso) que han de ser rápidos y fáciles para hacer viable el estudio . La utilización de SEP analíticas sencillas que ajustan datos ab initio o de tipo empírico cumple con esta condición permitiendo además interpolar zonas del potencial que no han sido calculadas a nivel ab initio o de las que no se dispone de información experimental . En general las SEP analíticas deben cumplir unos mínimos requisitos para poder ser consideradas válidas en estudios de tipo dinámico :

- a) La SEP debe describir correctamente el potencial en las zonas asintóticas (para un sistema triatómico ABC serían las regiones A+BC, AB+C, AC+B y A+B+C). Esto asegura que la energética de los posibles procesos de colisión sea correcta (entalpías de reacción, energías de disociación,..., etc.)
- b) La SEP debe representar bien las zonas de la SEP en donde se conocen datos de cálculos no empíricos u otra clase de información aprovechable .
- c) La SEP debe conectar suavemente y de una manera físicamente razonable las zonas asintóticas y aquellas de fuerte interacción .
- d) La SEP debe también comportarse adecuadamente desde un punto de vista físico en aquellas zonas de la misma donde no se dispone de ningún tipo de información.
- e) La SEP debe reflejar las propiedades de simetría del sistema estudiado . Así , la SEP para el estudio de la reacción $A+B_2 \rightarrow AB+B$ debe ser simétrica respecto al intercambio de los dos átomos B .

En las siguientes secciones se presenta un breve resumen de las SEP analíticas que

cumplen con estos requisitos y que habitualmente se utilizan en cálculos de tipo dinámico .

II.1.1.1. SEP LEPS generalizada

Esta superficie , posiblemente la más utilizada en cálculos dinámicos hasta la fecha, esta basada en la expresión de London [6] que describe el sistema H_3 a partir del método VB . Posteriores modificaciones a esta expresión realizadas por Eyring , Polanyi , Sato y Kuntz [7-9] condujeron a la SEP de London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) generalizada , que es la forma más utilizada de la misma .

El potencial para un sistema triatómico ABC puede expresarse según la ecuación :

$$V(R_1, R_2, R_3) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{Q_i}{1+S_i} \right) - \left[\frac{1}{2} \sum_{i<j}^3 \left(\frac{J_i}{1+S_i} - \frac{J_j}{1+S_j} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II.1)$$

donde Q_i y J_i representan en el desarrollo inicial las integrales bicéntricas de Coulomb y de intercambio de la i -ésima diatómica ($AB \equiv 1$, $BC \equiv 2$ y $CD \equiv 3$) . Estas se calculan a partir de dos funciones empíricas de energía potencial que describen el estado fundamental ($E_i(-)$) y el primer estado excitado ($E_i(+)$) de cada molécula diatómica , normalmente representadas por funciones Morse y anti-Morse respectivamente :

$$E_{i(-)} = D_{e(i)} \left[e^{-2\beta_i(R_i - R_i^0)} - 2e^{-\beta_i(R_i - R_i^0)} \right] = \frac{Q_i + J_i}{1 + S_i} \quad (II.2)$$

$$E_{i(+)} = \frac{1}{2} D_{e(i)} \left[e^{-2\beta_i(R_i - R_i^0)} + 2e^{-\beta_i(R_i - R_i^0)} \right] = \frac{Q_i - J_i}{1 - S_i} \quad (II.3)$$

$D_{e(i)}$, R_i^0 y β_i son los parámetros Morse de la curva fundamental de la diatómica i -ésima .

Si bien esta SEP analítica dispone de tres parámetros (en sistemas del tipo ABC) , la flexibilidad de la misma no es suficientemente grande para sistemas con pozos de potencial en la SEP . En estos casos se añaden términos adicionales o se emplean otras SEP analíticas .

Las funciones LEPS y LEPS generalizada han sido ampliamente usadas en cálculos de trayectorias clásicas para sistemas reactivos triatómicos ($H+H_2$ [10] , $Cl+Cl_2$ [11] , $F+H_2$, HD

y D_2 [12], $F+I_2$ [13], ..., etc.) e incluso en sistemas poliatómicos considerando la aproximación a tres centros ($H+ClCH_3$ [14], $H+BrCH_3$ [15], $F+CH_4$ [16], $T+CH_4$ [17], ..., etc.). También se ha extendido a sistemas tetratómicos ABCD [18] realizando la correspondiente modificación a la ecuación II.1 :

$$V(R_1, \dots, R_6) = \sum_{i=1}^6 \left(\frac{Q_i}{1+S_i} \right) - \left[\frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{J_1}{1+S_1} + \frac{J_2}{1+S_2} - \frac{J_5}{1+S_5} - \frac{J_6}{1+S_6} \right)^2 + \left(\frac{J_3}{1+S_3} + \frac{J_4}{1+S_4} - \frac{J_1}{1+S_1} - \frac{J_2}{1+S_2} \right)^2 + \left(\frac{J_5}{1+S_5} + \frac{J_6}{1+S_6} - \frac{J_3}{1+S_3} - \frac{J_4}{1+S_4} \right)^2 \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.4})$$

donde los índices $i = 1, \dots, 6$ se refieren a los pares diatómicos AB, CD, AC, BD, BC y AD respectivamente.

Esta última SEP se ha aplicado principalmente a reacciones tipo AB+CD ($H_2 + F_2$ [19], $HBr + Cl_2$ [20], $HBr + BrCl$ [20], $H_2 + D_2$ [21], ..., etc.).

II.1.1.2. SEP LEPS+IDI

En el estudio de los sistemas ion-molécula ($A^{z+} + BB$) se ha utilizado recientemente una SEP tipo LEPS con un término empírico (V_{IDI}) [22] que mejora la descripción de la interacción ion-dipolo inducido, e incrementa en gran medida la flexibilidad de la función. Así,

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{LEPS}(R_1, R_2, R_3) + V_{IDI}(R_1, R_2, R_3) \quad (\text{II.5})$$

donde V_{LEPS} viene dado por la ecuación II.1 y V_{IDI} por la siguiente ecuación :

$$V_{IDI}(R_1, R_2, R_3) = \sum_{i=1}^3 f_i \left(-\frac{Z^2 \alpha_i}{2 R_i^4} + \frac{K_i}{R_i^{n_i}} \right) \quad (\text{II.6})$$

donde R_1 es la distancia de A al centro del enlace BB, R_2 es la distancia de $B_{(1)}$ al punto a lo largo del enlace $AB_{(2)}^{z+}$ donde se puede suponer que está localizada la carga z , y R_3 es equivalente a R_2 permutando los átomos $B_{(1)}$ y $B_{(2)}$; Z es la carga del ion, las α_i son las

polarizabilidades estáticas de las especies neutras B y BB ($\alpha_2 = \alpha_3$) y K_i y n_i son parámetros ajustables (en este caso $K_2 = K_3$ y $n_2 = n_3$). Los factores f_i representan los pesos con que participan cada una de las siguientes situaciones límites del sistema : $A^{z+} + BB$, $AB_{(2)}^{z+} + B_{(1)}$ y $AB_{(1)}^{z+} + B_{(2)}$ que son accesibles energéticamente a bajas energías de colisión . Estos factores cuya suma es la unidad , deben tender a cero cuando las distancias internucleares correspondientes tienden a infinito . Se suelen expresar por funciones del tipo :

$$f_i = \frac{e^{-A_i (R_i - R_i^e)}}{\sum_{i=1}^3 e^{-A_i (R_i - R_i^e)}} \quad (\text{ II.7 })$$

donde el parámetro A_i puede considerarse como un nuevo parámetro ajustable o bien puede ser estimado con argumentos de tipo físico [23] .

La aplicación de esta SEP (ec.II.5) a los sistemas $C^+ + H_2$ [22 , 24-25], $N^+ + H_2$ [26] y $O^+ + H_2$ [27] , algunas de cuyas superficies tienen pozos , indica un excelente comportamiento de esta nueva SEP . Así mismo , también podría extenderse a sistemas tipo $A^{z+} + BC$ y a sistemas tetraatómicos .

II.1.1.3. SEP Blais-Bunker

Otra clase de función que ofrece una suave interpolación entre la zona de reactivos y productos , pero que no muestra una estrecha relación entre sus parámetros y la topología de la superficie es el potencial de Blais y Bunker [28] que emplea funciones de conmutación . El potencial más simple para el sistema $A + BC \rightarrow AB + C$ tiene dos términos Morse , un término de conmutación y uno de repulsión :

$$V(R_1, R_2, R_3) = D_{e(1)} (e^{-2\beta_1(R_1 - R_1^0)} - 2e^{-\beta_1(R_1 - R_1^0)}) + D_{e(2)} (e^{-2\beta_2(R_2 - R_2^0)} - 2e^{-\beta_2(R_2 - R_2^0)}) + D_{e(2)} (1 - \tanh (aR_1 + b)) e^{-\beta_2(R_2 - R_2^0)} + D e^{-\beta(R_3 - R_3^0)} \quad (\text{ II.8 })$$

donde β_1 , β_2 , $D_{e(1)}$, $D_{e(2)}$, R_1^0 y R_2^0 son los parámetros Morse de las curvas diatómicas AB y BC respectivamente y a , b , D , β y R_3^0 son parámetros ajustables . El tercer término reduce la atracción entre B y C cuando se acerca el átomo A , y el cuarto término representa una interacción repulsiva entre los átomos A y C (si no es posible la formación de la molécula AC) .

Se pueden añadir más términos permutando los índices correspondientes a los átomos A , B y C [29] .

Esta función más flexible que la LEPS no permite tratar sistemas donde B=C . No obstante , esta función y versiones relacionadas con ésta han sido aplicadas en distintos estudios sistemáticos de trayectorias a tres centros de las reacciones de M + CH₃I con M = Li , Na , K , Rb , Cs , Fr [28 , 30-31] con buenos resultados .

Funciones empíricas de este tipo con un mayor número de términos de conmutación y algún término adicional también han sido utilizadas en estudios de tipo dinámico en sistemas poliatómicos considerando cuatro o más centros (K + C₂H₅I [32] , T + CH₄ , CD₄ [33] , O₃ + NO [34] , CH₃ + H₂ [35] ,... ,etc) .

II.1.1.4. SEP HMF

Una función más flexible que la anterior es la función hiperbólica ("Hyperbolic Map Function") propuesta por Blais , Bunker y Parr [36-37] . Según esta función el camino de mínima energía entre reactivos (A + BC) y productos (AB + C) viene representado por una hipérbola rectangular :

$$U = x \cdot y \tag{ II.9 }$$

donde $x = R_{AB} - R_{AB}^0$ e $y = R_{BC} - R_{BC}^0$, definiéndose unas hipérbolas conjugadas que interseccionan ortogonalmente al camino de mínima energía :

$$v = (y^2 - x^2) / 2 \tag{ II.10 }$$

El punto de intersección de ambas hipérbolas depende del valor de v . Así , si v es muy negativo , entonces las dos hipérbolas se cortan en la zona del canal de entrada (R_{AB} grande) , mientras que en caso contrario se cortan en la zona del canal de salida (R_{BC} grande) . Por tanto , los valores de v dan una medida de la distancia recorrida a lo largo del camino de mínima energía . Definiendo un parámetro S como la distancia entre un punto (x,y) y el punto intersección (x⁰,y⁰) de ambas hipérbolas (ec.II.9-10) , la SEP viene dada por una función generalizada de tipo Morse :

$$V(R_{AB} , R_{BC} , \alpha) = F(\alpha, v) \cdot D(v) \cdot \left[e^{-2\beta(v)S} - 2 e^{-\beta(v)S} \right] \tag{ II.11 }$$

donde α es el ángulo entre el enlace BC y la línea que va desde A al punto medio del enlace BC , $F(\alpha, v)$ es una función angular y , $\beta(v)$ y $D(v)$ son los parámetros de Morse . La dependencia de los parámetros β y D con v rige el cambio gradual de los parámetros Morse de la molécula reactivo BC en los de la molécula producto AB . Existen dos alternativas principales que pueden ser aplicadas a β o D [38] . En la primera ,

$$D = D_{BC} + A \frac{e^U}{1 + e^U} + B \frac{e^U}{(1 + e^U)^2} \quad (\text{II.12})$$

$$U = \frac{2\pi (v - v^0)}{L} + \ln \left(\frac{B + A}{B - A} \right) \quad (\text{II.13})$$

$$A = D_{AB} - D_{BC} \quad (\text{II.14})$$

$$B = 2D_M - D_{AB} - D_{BC} \pm [D_M (D_M - D_{AB} - D_{BC}) + D_{AB} D_{BC}]^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

y de forma similar para β . Esta es una función de Eckart que se utiliza si se desea proporcionar un máximo o un mínimo en la SEP (signo + ó - de la ec.II.15) con un valor D_M en ese punto (v^0) y con una anchura regulada por el parámetro L .

Si los cambios son monótonos , es mejor utilizar las siguientes expresiones :

$$D = (D_{AB} + D_{BC}) / 2 + (D_{AB} - D_{BC}) W / 2 \quad (\text{II.16})$$

$$W = a (v - v^0) [1 + a^2 (v - v^0)^2]^{-1/2} \quad (\text{II.17})$$

de manera que D decrezca cerca de v^0 con una rapidez gobernada por el parámetro a .

La función angular $F(\alpha, v)$ viene expresada por la ecuación :

$$F(\alpha, v) = 1 - \frac{(D_{AB} - D_{BC}) \cdot f(\alpha)}{(D_{AB} + D_{BC}) \cdot [1 + a^2 (v - v^0)^2]} \quad (\text{II.18})$$

que vale la unidad para valores de v muy positivos o negativos . Diferentes funciones $f(\alpha)$ pueden ser utilizadas . Para solventar el caso $B = C$ puede emplearse la siguiente expresión :

$$f(\alpha) = C (1 - \cos 2\alpha)^n \quad (\text{II.19})$$

siendo C y n parámetros ajustables .

Existe una cierta correlación entre los parámetros de este tipo de SEP y las propiedades medias del cálculo de trayectorias : v^0 , y en segundo lugar U^0 regulan la partición de la energía en los productos $AB + C$; β_M , a y v^0 afectan a la sección eficaz de reacción ; la combinación de D_M y v^0 pueden influir en la probabilidad de activación vibracional de la reacción ,...,etc .

Funciones de este tipo también han sido utilizadas en la construcción de SEP para sistemas poliatómicos ($Rb + CH_3I$ [39-40]) .

II.1.1.5. SEP Sorbie-Murrell

Una función que ajusta tanto SEP atractivas como repulsivas es la desarrollada por Sorbie-Murrell [41] sobre la base de una expansión a varios cuerpos del potencial ("many body expansion" (MBE)) . Para un sistema triatómico ABC con distancias internucleares R_1 (R_{AB}), R_2 (R_{BC}) y R_3 (R_{AC}) adopta la siguiente expresión :

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_A^{(1)} + V_B^{(1)} + V_C^{(1)} + V_{AB}^{(2)}(R_1) + V_{BC}^{(2)}(R_2) + V_{AC}^{(2)}(R_3) + V_{ABC}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (\text{II.20})$$

Los términos monoatómicos ($V_A^{(1)}$, $V_B^{(1)}$ y $V_C^{(1)}$) representan el valor de la energía del átomo correspondiente cuando este se separa adiabáticamente del resto del conjunto de átomos , siendo nulos cuando los átomos están en su estado electrónico fundamental . Los términos diatómicos ($V_{AB}^{(2)}$, $V_{BC}^{(2)}$ y $V_{AC}^{(2)}$) son potenciales que tienden asintóticamente a cero cuando la correspondiente distancia internuclear (R_i) tiende a ∞ . El término triatómico ($V_{ABC}^{(3)}$) depende de las tres distancias internucleares , de manera que si uno de los tres átomos se lleva a una distancia suficientemente grande (∞) tiende a cero .

La SEP global del sistema puede ser representada por la ec.II.20 siempre que los límites de disociación atómicos de las moléculas diatómicas y triatómicas (esto último si existe la molécula ABC y hay varios isómeros de la misma) coincidan . Es decir , cuando la SEP sea monovaluada . En caso contrario , se han de construir las SEP diabáticas (V_{aa} , V_{bb} ,...) una para cada límite de disociación atómico , determinar los potenciales de perturbación (V_{ab} ,...) del sistema y diagonalizar la matriz correspondiente [42] . Así , para una SEP bivaluada se determinan los valores propios diagonalizando la matriz 2×2 :

$$\begin{pmatrix} V_{aa} & V_{ab} \\ V_{ba} & V_{bb} \end{pmatrix} \quad (\text{ II.21 })$$

obteniéndose la SEP fundamental V_X y la primera excitada V_B :

$$V_{B/X} = (1/2) \{ V_{aa} + V_{bb} \pm [(V_{aa} - V_{bb})^2 + 4 (V_{ab})^2]^{1/2} \} \quad (\text{ II.22 })$$

Los términos diatómicos del potencial (ec.II.20) suelen ser potenciales de Rydberg extendidos (ec.II.23) , los cuales ajustan muy bien datos ab initio o espectroscópicos de las diatómicas (valores RKR o campos de fuerza anarmónicos) .

$$V^{(2)} = -D_e (1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3) e^{-a_1\rho} \quad (\text{ II.23 })$$

con $\rho = R - R_e$, y siendo D_e la energía de disociación y R_e la distancia internuclear de equilibrio de la molécula diatómica en el estado electrónico correspondiente . Los parámetros a_1 , a_2 y a_3 pueden también ser obtenidos analíticamente a partir de las constantes de fuerza f_2 , f_3 y f_4 . Un mayor número de parámetros a_i permitiría un ajuste aún mejor .

El término triatómico se expresa como el producto de una función polinómica P y una función T , la cual asegura la anulación del término triatómico cuando se aleja uno cualquiera de los tres átomos ,

$$V_{ABC}^{(3)} (R_1 , R_2 , R_3) = P (R_1 , R_2 , R_3) \cdot T (R_1 , R_2 , R_3) \quad (\text{ II.24 })$$

$$P (R_1 , R_2 , R_3) = V^0 \left(1 + \sum_{i=1}^3 C_i \rho_i + \sum_{i \leq j=1}^3 C_{ij} \rho_i \rho_j + \sum_{i \leq j \leq k=1}^3 C_{ijk} \rho_i \rho_j \rho_k + \dots \right) \quad (\text{ II.25 })$$

donde el grado del polinomio utilizado dependerá de los parámetros que se quieran introducir , empleándose como variables del mismo desplazamientos de las distancias internucleares respecto a los valores de una estructura de referencia (R_1^0 , R_2^0 , R_3^0) del tipo $\rho_i = R_i - R_i^0$ o bien combinaciones ortogonales de éstas , adaptadas a la simetría permutacional del sistema (coordenadas internas de simetría) :

$$S_i = \sum_{j=1}^3 b_{ij} \rho_j \quad (\text{ II.26 })$$

Existen unas reglas (Apéndice 2 de la ref.[42]) que pueden facilitar la construcción de este tipo de coordenadas y la obtención de la estructura de referencia compatible con esa simetría .

La función T , denominada función de alcance , que ha mostrado mejores resultados , es la basada en el producto de tangentes hiperbólicas siguiente :

$$T (R_1 , R_2 , R_3) = \prod_{i=1}^3 \left(1 - \tanh \frac{\gamma_i S_i}{2} \right) \quad (\text{ II.27 })$$

donde γ_1 , γ_2 y γ_3 son parámetros ajustables y donde cada término del productorio decae exponencialmente (como $2 e^{-\gamma_i S_i}$) a cero para valores grandes de R_i ($S_i \rightarrow \infty$) .

El procedimiento más habitual en la construcción de este tipo de superficies , consiste en determinar los potenciales diatómicos a partir de datos espectroscópicos (D_e y f_i) , y a continuación , a la vista de la simetría del sistema , se escoge una estructura de referencia y unas coordenadas internas S_i , determinándose analíticamente (resolviéndose el sistema de ecuaciones lineales correspondiente) los parámetros del polinomio (V^0 , C_i , C_{ij} , C_{ijk} , ...) según los datos ab initio o espectroscópicos disponibles del sistema (energía , geometría y constantes de fuerza de los posibles mínimos equivalentes o no que existan en la SEP) , para cada conjunto de parámetros (γ_1 , γ_2 , γ_3) . Estos últimos parámetros no lineales son optimizados por prueba y error , siguiéndose el criterio de que no den una conducta sin sentido físico a la SEP (p. ej., que aparezcan falsos mínimos muy estables , barreras de potencial muy grandes a la salida de los mínimos , fuertes interacciones a distancias elevadas, ..., etc.) . La utilización de las coordenadas S_i permite descartar de entrada coeficientes del polinomio , facilitando así su determinación en SEP con varios mínimos , aunque siempre es posible el empleo de las coordenadas ρ_i .

Los parámetros del polinomio también pueden ser obtenidos por el método de mínimos cuadrados ajustando directamente un conjunto de puntos ab initio de la SEP ($C^+ + H_2$ [44]) o bien ajustando los valores esperados de la energía en cada nivel vibracional según el procedimiento variacional de Whitehead-Handy [45] (SO_2 y O_3 [46] , HCN y HCP [47] , ..., etc.) .

Estos tipos de SEP han sido aplicadas a muchos sistemas triatómicos (ClO_2 , C_3 , H_2O , HCO , HNO , ..., etc [42]) si bien como máximo se han considerado superficies bivaluadas .

La ampliación de esta SEP (ec.II.20) a sistemas tetratómicos o con un mayor número de átomos (n) es inmediata desde el punto de vista formal :

$$V_{AB\dots N}(\mathbf{R}) = \sum V_I^{(1)} + \sum V_{IJ}^{(2)}(R_{IJ}) + \sum V_{IJK}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI}) + \dots + V_{AB\dots N}^{(n)}(\mathbf{R}) \quad (\text{II.28})$$

donde aquí \mathbf{R} indica las $n(n-1)/2$ distancias internucleares existentes en un sistema de n átomos y los sumatorios se extienden a todas las posibles interacciones . Así , SEP monovaluadas de este tipo han sido utilizadas en varios sistemas tetratómicos (H_4 , NH_3 , H_2CO , H_2C_2 , H_2O_2 , ClO_3 [47] , ..., etc) y en los sistemas H_5 y H_6 [48] , llegándose como máximo al término de cuatro cuerpos en estos últimos potenciales . En estos estudios se ha observado una buena convergencia del desarrollo a varios cuerpos del potencial , siendo el de cuarto orden (u órdenes superiores) un término de ajuste fino que proporciona un potencial más exacto . Una ventaja adicional en la construcción de un potencial con la MBE proviene del hecho de que éste se forma a partir de los potenciales de los diferentes fragmentos posibles , lo cual ayuda a realizar una sencilla implementación de los potenciales construídos para pequeñas moléculas en un banco de datos , de manera que puedan ser utilizados para generar los de otros sistemas mayores .

II.1.1.6 SEP DMBE

Varandas [49-50] ha desarrollado una nueva superficie analítica de potencial partiendo del desarrollo MBE (ec.II.28) , realizando una doble partición de los términos moleculares del potencial ("Double Many Body Expansion" (DMBE)) del siguiente tipo :

$$\begin{aligned} V_{IJ}^{(2)}(R_{IJ}) &= V_{IJ,\text{HF}}^{(2)}(R_{IJ}) + V_{IJ,\text{corr}}^{(2)}(R_{IJ}) \\ V_{IJK}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI}) &= V_{IJK,\text{HF}}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI}) + V_{IJK,\text{corr}}^{(3)}(R_{IJ}, R_{JK}, R_{KI}) \\ \dots\dots\dots &\dots\dots\dots \\ V_{AB\dots N}^{(n)}(\mathbf{R}) &= V_{AB\dots N,\text{HF}}^{(n)}(\mathbf{R}) + V_{AB\dots N,\text{corr}}^{(n)}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

donde el primero indica la energía (extended-) Hartree-Fock (HF) , obtenida a partir de cálculos SCF ab initio con corrección del error de superposición de base , y el segundo representa la componente de energía de correlación , la cual se determina de manera semiempírica mediante

interpolación a partir de los coeficientes de la energía de dispersión de los diferentes canales asintóticos de la SEP . Una detallada descripción de las funciones analíticas empleadas para cada uno de esos términos puede encontrarse en las referencias anteriormente citadas .

Las ventajas de este nuevo enfoque (DMBE) sobre la SEP de Sorbie-Murrell (MBE) pueden ser resumidas en cuatro aspectos : a) se aprecia una velocidad de convergencia de la MBE diferente a pequeñas separaciones , donde la energía HF es la contribución dominante , y a grandes separaciones , donde domina la energía de correlación interatómica (dispersión) ; b) la separación de los términos de energía en esas dos contribuciones facilita la utilización de formas funcionales diferentes , generalmente derivables de argumentos físicos ; c) permite interpolar la SEP a distancias intermedias , donde cálculos ab initio con inclusión de correlación electrónica son demasiado costosos ; d) esta partición de la energía de correlación total siguiendo las ideas corrientes químico-cuánticas , da un significado físico a cada componente de la energía , siendo así más apropiada para un tratamiento semiempírico . Así pues , esta nueva SEP permite tratar moléculas químicamente estables y moléculas de van der Waals dentro del mismo formalismo .

Esta SEP sólo ha sido aplicada a un limitado número de sistemas (HeH_2 [49,51] , HeLi_2 [51] , HO_2 [51] ,..., etc.) aunque con un buen comportamiento en todos ellos .

II.1.1.7 SEP BO

Una nueva formulación de la SEP para un sistema triatómico , basada en las variables "bond order" (BO) utilizadas inicialmente en el método BEBO [52-53] , ha sido realizada por García y Laganá [54] generalizando un estudio previo de los mismos autores sobre la construcción de un potencial diatómico (BO) [55] . Según este nuevo tratamiento el potencial global puede ser expresado según la MBE :

$$V (R_1, R_2, R_3) = \sum_{i=1}^3 V^{(2)} (R_i) + V^{(3)} (R_1, R_2, R_3) \quad (\text{II.30})$$

de igual manera que en una SEP Sorbie-Murrell monovaluada (ec.II.20) , pero diferenciándose de esta última en las formas funcionales de los términos diatómicos y triatómico :

$$V^{(2)}(R_i) = - D_e(i) \sum_{j=1}^N a_{ij} n_i^j \quad (\text{II.31})$$

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \sum_{j,k,l}^M C_{jkl} n_1^j n_2^k n_3^l \quad \begin{array}{l} j+K+1 \neq j \neq k \neq l \\ j+K+1 \leq M \end{array} \quad (\text{II.32})$$

y donde las coordenadas "bond order" del i -ésimo diátomo están definidas [52-53] como :

$$n_i = e^{-b_i (R_i - R_i^e)} \quad (\text{II.33})$$

siendo b_i un parámetro ajustable y R_i^e la distancia internuclear de equilibrio , y donde n_i varía entre 0 y 1 . Si la expansión en $V^{(2)}(R_i)$ es truncada a $j = 2$ el potencial diatómico BO es similar al potencial Morse (con $b_i = \beta_i$, $a_{i1} = 2$ y $a_{i2} = -1$) .

La optimización de los coeficientes de los polinomios (a_{ij} y C_{jkl}) son obtenidos mediante una regresión lineal en un ajuste de los datos ab initio y espectroscópicos disponibles sobre el sistema .

Este método presenta como ventajas más importantes en comparación con la SEP Sorbie-Murrell las siguientes : a) elimina la necesidad de la estructura de referencia en el término triatómico , ya que en él se utilizan las coordenadas BO definidas para cada molécula diatómica , eliminando por tanto la arbitrariedad de su elección para muchos sistemas y reduciendo el procedimiento de optimización global ; b) tampoco se considera explícitamente la función de alcance del término triatómico que en la SEP Sorbie-Murrell implica la optimización costosa de los parámetros no lineales γ_i ; c) aumenta considerablemente la rapidez en el cálculo de las derivadas del potencial (y de la energía) debido a la forma polinómica del mismo , lo cual la hace muy apropiada para estudios de trayectorias clásicas ; d) reduce el problema de la aparición de falsos mínimos en la SEP . Esta función puede extenderse fácilmente a sistemas poliatómicos , introduciendo las coordenadas correspondientes n_i y aumentando el desarrollo hasta términos de mayor orden .

El test de esta SEP ha sido efectuado sobre el sistema H_3 [54] , indicando un ajuste correcto de la misma y mejor que el realizado con otros potenciales , siendo aplicada también a los sistemas $BeHF$ [54] y $LiHF$ [56] .

II.1.2. Método de trayectorias clásicas

El tratamiento clásico del movimiento nuclear en los sistemas de N átomos resolviendo las correspondientes ecuaciones de Hamilton :

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (\text{II.34})$$

donde $H = H (q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ representa el hamiltoniano clásico del sistema , simplifica enormemente el estudio teórico de los procesos de colisión , si bien existen determinadas situaciones donde puede ser inadecuado [4] , siendo en estos casos más correcto el tratamiento mecanocuántico o semiclásico . Así , el método de trayectorias clásicas (MTC) es el más apropiado cuanto mayores son las masas nucleares y la energía en cada grado de libertad del sistema (dentro de la aproximación Born-Oppenheimer) . Esto es debido a que la longitud de la onda de de Broglie (λ) asociada disminuye al aumentar el momento ($\lambda = h/p$) , de manera que cuando se hace más pequeña que la distancia en la cual el potencial puede considerarse constante , la naturaleza ondulatoria (cuántica) del movimiento nuclear puede ser despreciada y el enfoque clásico resulta válido . El MTC da resultados más exactos cuando la información deseada está suficientemente promediada . Esta propiedad está relacionada con las ecuaciones de Ehrenfest , las cuales muestran que los valores esperados mecanocuánticos de la posición $\langle \vec{x} \rangle$ y del momento $\langle \vec{p} \rangle$ satisfacen las ecuaciones clásicas del movimiento con el potencial promedio $\langle V(\vec{x}) \rangle$. Sin embargo , la Mecánica Clásica supone que estos están gobernados por el potencial en la posición media $V(\langle \vec{x} \rangle)$. Así , la validez del tratamiento clásico requiere que la anchura ($\Delta \vec{x}$) de las coordenadas cubiertas por un paquete de ondas representativo sea pequeña . Si bien los paquetes de ondas representativos de los átomos y moléculas a las energías químicas son bastante anchos , el MTC puede ser todavía adecuado siempre que se obtengan magnitudes bien promediadas . El MTC no es apropiado cuando la energía total de los reactivos es comparable o inferior a la energía de la barrera de potencial que separa los reactivos de los productos . En estas regiones umbrales es donde los efectos de tipo túnel pueden ser significativos y el MTC puede subestimar la probabilidad de reacción . Tampoco es adecuado para predecir fenómenos de resonancias o interferencias , o para calcular probabilidades de reacción estado-estado que sean "clásicamente prohibidas en el sentido de la matriz clásica S" .

Existen varios planteamientos distintos de las ecuaciones de Hamilton (ec.II.34) y de la selección de condiciones iniciales según el tipo de sistema estudiado (A + BC , A + BCD , AB + CD, ..., etc.) , con el fin de conseguir una mejor visualización de las trayectorias y una reducción de la complejidad de las ecuaciones , facilitando así su programación , el cálculo de las mismas y la interpretación de los resultados .

II.1.2.1. Sistemas triatómicos

El MTC ha sido aplicado en mayor medida a sistemas triatómicos (A + BC), razón por la cual existe una metodología estándar bien probada para los mismos . Para estos sistemas suele realizarse una discretización de la energía interna de la molécula diatómica reactivo correspondiente a los estados cuánticos de la misma . Sin embargo , una vez empezada la trayectoria esta restricción cuántica es relajada , de manera que la evolución temporal del sistema es gobernada por la Mecánica Clásica . Así , se denominan trayectorias cuasiclásicas debido a la elección cuántica de los niveles vibro-rotacionales (v, J) iniciales .

II.1.2.1.1. Ecuaciones del movimiento

Para las masas puntuales m_A , m_B y m_C con coordenadas cartesianas (q_1, q_2, \dots, q_9) y momentos conjugados (p_1, p_2, \dots, p_9) respectivamente , la función hamiltoniana H' para el potencial $V(q_1, q_2, \dots, q_9)$ adopta la forma :

$$H' = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2 m_A} p_i^2 + \frac{1}{2 m_B} p_{i+3}^2 + \frac{1}{2 m_C} p_{i+9}^2 \right) + V(q_1, q_2, \dots, q_9) \quad (\text{ II.35 })$$

Debido a que no es necesario considerar el movimiento del centro de masas en ausencia de fuerzas externas , se puede utilizar un conjunto de coordenadas generalizadas (coordenadas de Jacobi) :

$$\begin{aligned} Q_j &= q_{j+6} - q_{j+3} \\ Q_{j+3} &= q_j - \frac{(m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6})}{m_B + m_C} \quad j = 1, 2, 3 \\ Q_{j+6} &= \frac{m_A q_j + m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6}}{M} \end{aligned} \quad (\text{ II.36 })$$

con $M = m_A + m_B + m_C$. En este nuevo sistema de coordenadas , (Q_1, Q_2, Q_3) representan las coordenadas cartesianas de C respecto de B , (Q_4, Q_5, Q_6) las de A con respecto al c.d.m. de BC , y (Q_7, Q_8, Q_9) las del c.d.m. de ABC .

Con este nuevo sistema de coordenadas de función hamiltoniana H' puede ser expresada [57] como :

$$H = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2\mu_{BC}} P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} P_{i+3}^2 + \frac{1}{2M} P_{i+6}^2 \right) + V(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) \quad (\text{II.37})$$

donde $\mu_{BC} = m_B \cdot m_C / (m_B + m_C)$ y $\mu_{A,BC} = m_A \cdot (m_B + m_C) / M$ son las masas reducidas correspondientes a los movimientos interno y relativo respectivamente , y donde V indica explícitamente su independencia de las coordenadas del c.d.m. .

De acuerdo con esta función de Hamilton y las coordenadas generalizadas , las ecuaciones clásicas del movimiento (ec.II.34) adoptan las siguientes expresiones :

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_j} \quad \dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} = \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial R_k} \right) \left(\frac{\partial R_k}{\partial Q_j} \right) \quad j = 1, 2, \dots, 9 \quad (\text{II.38})$$

donde $R_1, R_2,$ y R_3 son las distancias internucleares AB , BC , y AC respectivamente , iguales a

$$\begin{aligned} R_1 &= \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i + Q_{i+3} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ R_2 &= \left[\sum_{i=1}^3 Q_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\ R_3 &= \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_i - Q_{i+3} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{II.39})$$

De las 18 ecuaciones diferenciales simultáneas de primer orden pueden ser eliminadas las 6 que corresponden al movimiento del c.d.m. . Así , quedan 12 ecuaciones , de las cuales hay 4 que representan la energía y el momento angular \vec{L} . Normalmente no se lleva a cabo la reducción a 8 ecuaciones teniendo en cuenta la conservación de la energía y de \vec{L} , debido a que aumenta la complejidad de las ecuaciones ; se utilizan como test de la exactitud de la integración . Esta se realiza mediante los métodos de integración numéricos habituales [58] . Generalmente se utiliza un paso de integración fijo (h) que es escogido de manera que se conserve la energía y el momento angular (\vec{L}) , y que la trayectoria reproduzca nuevamente las condiciones iniciales (con una precisión que depende del tipo de estudio) después de una inversión temporal de las

ecuaciones de Hamilton (es decir que sea "back-integrable") . En el caso de trayectorias complejas (atrapadas durante un cierto periodo de tiempo en un pozo de potencial) pueden encontrarse problemas de convergencia , y en estos casos debe utilizarse un integrador con un paso de integración variable , de manera que se reduzcan considerablemente los errores de truncamiento acumulados en la integración de toda la trayectoria . No obstante , si se determinan propiedades muy promediadas , los problemas de convergencia de las trayectorias pueden ser soslayados .

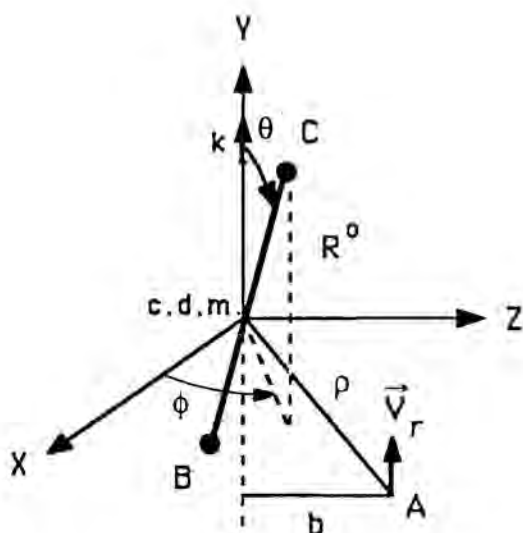
II.1.2.1.2. Selección de las condiciones iniciales

Antes de integrar las ecuaciones clásicas del movimiento es necesario especificar los valores iniciales de las coordenadas y momentos { Q_i^0, P_i^0 $i = 1, 2, \dots, 6$ } . Estos valores iniciales dependen de la elección de un conjunto de parámetros de colisión , los cuales son parámetros geométricos que caracterizan , y por tanto diferencian a cada colisión . Para una colisión del átomo A con la molécula diatómica BC en el estado vibrorrotacional (v, J) y con una energía traslacional relativa E_T fijada ($E_T = 1/2 \mu_{A,BC} \cdot V_T^2$) , existen parámetros de colisión { b, θ, ϕ, η y R^0 } . Si se coloca al átomo A y al centro de masas de BC en el plano YZ (sin pérdida de generalidad) , de acuerdo con la figura II.1 , y con la velocidad relativa $\vec{V}_T = \vec{V}_A - \vec{V}_{BC}$ dirigida según la dirección positiva del eje Z , entonces los parámetros de colisión son los siguientes :

- b : es el parámetro de impacto .
- θ : es el ángulo entre la dirección del enlace BC y el eje +Z.
- ϕ : es el ángulo entre la proyección del enlace BC en el plano XY y el eje +X .
- η : es el ángulo que especifica la orientación inicial del momento angular de la molécula BC con referencia a un vector perpendicular al eje internuclear BC ($\vec{R} \times \vec{k}$) .
- R^0 : es la distancia internuclear de equilibrio y se suele tomar igual a los puntos clásicos retorno mínimo (R^-) y máximo (R^+) correspondientes al nivel vibro-rotacional (v, J) [4 , 57] . Es equivalente a tomar la fase vibracional .

También se ha de fijar la distancia inicial de A al centro de masas de BC (ρ) a la cual empiezan y acaban las trayectorias (igual para todos) . El valor de ρ debe ser suficientemente grande para que la interacción entre el átomo y la molécula diatómica sea despreciable .

FIGURA III. Algunos parámetros que definen la colisión A+BC .



A partir de los parámetros anteriormente definidos pueden expresarse los valores iniciales de las coordenadas generalizadas y momentos :

$$\begin{array}{ll}
 Q_1^0 = R^0 \operatorname{sen} \theta \cos \phi & P_1^0 = P^0 (\operatorname{sen} \theta \cos \eta - \cos \theta \cos \phi \operatorname{sen} \eta) \\
 Q_2^0 = R^0 \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi & P_2^0 = P^0 (\cos \theta \cos \eta + \cos \theta \operatorname{sen} \phi \operatorname{sen} \eta) \\
 Q_3^0 = R^0 \cos \theta & P_3^0 = P^0 (\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \eta) \\
 Q_4^0 = 0 & P_4^0 = 0 \\
 Q_5^0 = b & P_5^0 = 0 \\
 Q_6^0 = -(\rho^2 - b^2)^{1/2} & P_6^0 = \mu_{A,BC} V_r
 \end{array} \quad (\text{II.40})$$

donde

$$P^{02} = (P_1^0)^2 + (P_2^0)^2 + (P_3^0)^2 = J(J+1) \hbar^2 / R^{\pm 2} \quad (\text{II.41})$$

La elección de las variables b , θ , ϕ , η y R^0 se realiza escogiendo valores al azar (empleando números pseudoaleatorios) en aquellos intervalos que permitan determinar las secciones eficaces de reacción y las constantes de velocidad (ver sección II.1.2.3) mediante la aplicación del método de Montecarlo (u otro similar) al cálculo de las integrales correspondientes [4,58]. Según este método la evaluación de uno integral multidimensional del tipo

$$I = \int_0^1 \int_0^1 \dots \int_0^1 f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \cdot dx_2 \dots dx_n \quad (\text{II.42})$$

se puede aproximar al valor medio de la función $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ con N valores de las variables seleccionadas al azar $\{x_1^{(i)}, x_2^{(i)}, \dots, x_n^{(i)}\}$ con $i = 1, 2, \dots, N$:

$$I \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_1^{(i)}, x_2^{(i)}, \dots, x_n^{(i)}) \quad (\text{II.43})$$

con un error proporcional a $N^{-1/2}$ y por tanto con una rápida convergencia. Las variables $\{x_k^{(i)}\}$ se escogen como números pseudoaleatorios entre 0 y 1. Así, si consideramos la orientación de la molécula BC, como hay igual probabilidad de tener una orientación para cada elemento diferencial de ángulo sólido ($d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$), $dx_k = C_k \sin \theta d\theta$ y la integración da igual a:

$$x_k = \int_0^{x_k} dx_k = C_k \int_0^{\theta} \sin \theta d\theta = C_k (1 - \cos \theta) \quad (\text{II.44})$$

y como $0 \leq \theta \leq \pi \Rightarrow C_k = 1/2$ para que $0 \leq x_k \leq 1$, de manera que si $k = 1$,

$$\theta = \arccos(1 - 2x_1) \quad (\text{II.45})$$

Análogamente se obtendrían las distribuciones de las restantes variables:

$$\begin{aligned} b &= b_{\max} (x_2)^{1/2} \\ \phi &= 2\pi x_3 \\ \eta &= 2\pi x_4 \\ R^0 &= R^- \text{ o } R^+ \text{ (alternativamente)} \end{aligned} \quad (\text{II.46})$$

donde b_{\max} es el parámetro de impacto por encima del cual las colisiones no son reactivas.

II.1.2.2. Sistemas poliatómicos

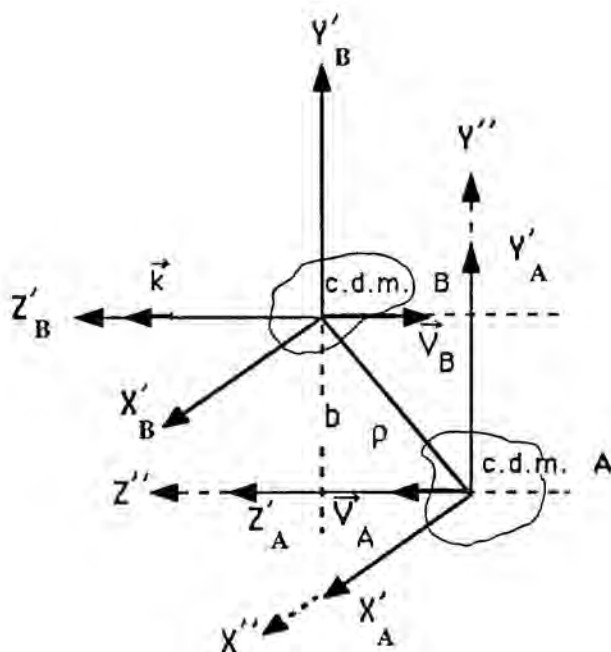
II.1.2.2.1. Ecuaciones del movimiento

Debido a la mayor variedad existente de procesos de colisión bimoleculares en sistemas poliatómicas ($A + BCD$, $AB + CD$, $AB + CDE$, ... , etc) , se han generado diversos sistemas de coordenadas que suponen diferentes planteamientos de las ecuaciones de Hamilton (ec.II.34) y de la elección de las condiciones iniciales de las mismas . La utilización de conjuntos específicos de coordenadas para sistemas de un determinado tipo ($A + BCD$ [32,59] , $AB+CD$ [21,59] , $A + BCDEF$ [60] , ... , etc) presenta las ventajas ya mencionadas para los sistemas $A + BC$, pero implica a menudo la necesidad de utilizar programas diferentes según el sistema estudiado . Un enfoque más general , que incluya incluso a los sistemas triatómicos $A + BC$ y a los procesos unimoleculares , permite reducir esfuerzos y posibles equivocaciones en la programación y el manejo de esos programas .

Un tratamiento general de un proceso bimolecular entre dos fragmentos (átomos o moléculas) A y B con N_A y N_B átomos respectivamente , puede , ser , realizado utilizando inicialmente dos sistemas de coordenadas fijos en el espacio ($X_A'-Y_A'-Z_A'$ y $X_B'-Y_B'-Z_B'$) , con los planos YZ coincidentes , con ejes con igual sentido , y con origen en sus respectivos c.d.m. , una vez se hayan elegido los correspondientes valores iniciales respecto a esos sistemas de ejes de las coordenadas y momentos { $q_i^{o'}$, $p_i^{o'}$ $i = 1, 2, \dots, 3N_A$; $q_j^{o'}$, $p_j^{o'}$ $j = N_A+1, \dots, N_B$ } de cada fragmento , según los métodos que serán descritos en la sección siguiente . Luego , se refieren las coordenadas y momentos de B al sistema de ejes que pasa por el c.d.m. de A , teniendo en cuenta la definición de los parámetros ρ y b y la coincidencia de los planos YZ (figura II.2) , y se añade la velocidad relativa $\vec{V}_T = \vec{V}_B - \vec{V}_A$, dando a cada fragmento la velocidad necesaria ($\vec{V}_A = m_B \cdot V_T / (m_A + m_B) \cdot \vec{k}$ y $\vec{V}_B = -m_A \cdot V_T / (m_A + m_B) \cdot \vec{k}$ a lo largo del eje Z) para que el c.d.m. del sistema A+B permanezca en reposo . Por tanto ,

$$\begin{aligned}
 (q_{3i-2}^{o''}, q_{3i-1}^{o''}, q_{3i}^{o''}) &= (q_{3i-2}^{o'}, q_{3i-1}^{o'}, q_{3i}^{o'}) & i=1, 2, \dots, N_A \\
 (p_{3i-2}^{o''}, p_{3i-1}^{o''}, p_{3i}^{o''}) &= (p_{3i-2}^{o'}, p_{3i-1}^{o'}, p_{3i}^{o'} + \mu_{AB} \cdot v_T) & \text{(II.47)} \\
 (q_{3j-2}^{o''}, q_{3j-1}^{o''}, q_{3j}^{o''}) &= (q_{3j-2}^{o'}, q_{3j-1}^{o'}, q_{3j}^{o'} + (\rho^2 - b^2)^{\frac{1}{2}}) \\
 (p_{3j-2}^{o''}, p_{3j-1}^{o''}, p_{3j}^{o''}) &= (p_{3j-2}^{o'}, p_{3j-1}^{o'}, p_{3j}^{o'} - \mu_{AB} \cdot v_T) & j=N_A+1, N_A+2, \dots, N_B
 \end{aligned}$$

FIGURA II.2. Sistema de ejes cartesianos para el proceso de colisión de dos fragmentos (A + B).



La integración de las ecuaciones de hamilton se realiza empleando coordenadas q_i^0 y momentos p_i^0 cartesianos (no generalizados) respecto a un sistema de ejes fijo en el laboratorio $X''-Y''-Z''$, cuyo origen coincide con la posición inicial del c.d.m. de A (figura II.2) . La integración numérica y el chequeo de la misma se realiza de forma análoga a la de los sistemas A + BC .

II.1.2.2.2. Selección de las condiciones iniciales

A) Método cuasi-clásico

La especificación de estados estacionarios internos de una molécula antes y después de una colisión presenta normalmente muchas dificultades (especialmente para moléculas poliatómicas) Esto se debe a que la anarmonicidad y el acoplamiento de Coriolis no permiten una correcta separación del Hamiltoniano molecular , aún en ausencia de las interacciones sufridas durante la colisión , impidiendo la determinación de buenas constantes de movimiento que puedan caracterizar los estados propios semiclásicos de la molécula . No obstante , con ciertas

aproximaciones , han sido determinadas las llamadas "good action-angle variables" [61] para sistemas triatómicos utilizando métodos de perturbaciones clásicas [62-64] en la resolución de la ecuación molecular de Hamilton - Jacobi . Una vez determinadas las nuevas variables , se puede realizar la asignación de los correspondientes números cuánticos vibro-rotacionales a través de una truncación (regla de cuantización de Bohr-Sommerfeld) al número entero más próximo de las acciones correspondientes (ver capítulo 10 de la ref. [61]) .

El proceso de selección de las condiciones iniciales va justamente en sentido inverso . Se seleccionan los números cuánticos y luego se obtienen las coordenadas y momentos cartesianos (ec.II.47) utilizando las ecuaciones correspondientes . Esta metodología se ha aplicado a algunos procesos de colisión no reactivos ($L_1^+ + CO_2$ [65] , $A_T + OCS$ [66],...,etc) , determinándose los estados semiclásicos uniciales y/o finales de la molécula , y a escasas reacciones ($O + CS_2 \rightarrow CS + SO$ colineal [67] , $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ [68-69] , $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ [70] ,...,etc) en comparación a otros métodos , posiblemente debido a que las diferentes características de las moléculas poliatómicas (simetría , número de átomos , anarmonicidad,...,etc) implican una mayor dificultad en su programación .

Para moléculas diatómicas este método cuasiclásico ha sido ampliamente utilizado siguiendo los procedimientos estándar de Mukerman [71] o de Porter , Raff y Miller [72] .

B) Método de muestreo de los modos normales para energías fijas

Se supone en este método [73] una separación de los movimientos de vibración y rotación de la molécula de N átomos , constando de las siguientes etapas :

- (1) Se calculan las amplitudes A_i de cada uno de los modos normales (ec.IX.26 del apéndice A) para las energías E_i escogidas , y la energía vibracional total E_{vib}^0 que se quiere introducir :

$$E_{vib}^0 = \sum_{i=1}^{3N-6} E_i \quad (II.48)$$

- (2) Se calculan las coordenadas normales (ec.IX.18) y las velocidades normales (ec.IX.23) empleando una fase igual a $2\pi\xi_i$, siendo ξ_i un número pseudoaleatorio entre 0 y 1:

$$\begin{aligned} Q_i &= A_i \cos (2\pi\xi_i) \\ \dot{Q}_i &= -\omega_i A_i \sin (2\pi\xi_i) \end{aligned} \quad i = 1 , 2 , \dots , 3N - 6 \quad (II.49)$$

- (3) Se realiza una transformación de las $\{ Q_i \}$ y $\{ \dot{Q}_i \}$ a las coordenadas y momentos cartesianos respecto de los ejes fijos en el laboratorio y con origen en el c.d.m. de la molécula :

$$\begin{aligned} [x] &= [M^{-1/2}][L][Q] + [x^0] \quad 1) \\ [p_x] &= [M^{-1/2}][L][\dot{Q}] \end{aligned} \quad (\text{ II.50 })$$

donde $[M]$ es la matriz diagonal de las masas atómicas , $[L]$ es la matriz ortogonal de los vectores propios obtenidos en la diagonalización de la matriz de constantes de fuerza en coordenadas cartesianas ponderadas (ver apéndice A) y $[x^0]$ es la matriz de las coordenadas de equilibrio respecto al c.d.m. de la molécula .

- (4) Debido a que los modos normales sólo son exactos para desplazamientos infinitesimales , su utilización suele introducir un falso momento angular \vec{L}_F . Así , una vez determinado , se añade a la molécula el valor del momento angular seleccionado \vec{L}_S (con una determinada energía rotacional E_{rot}^0) formado el vector :

$$\vec{L} = \vec{L}_S - \vec{L}_F \quad (\text{ II.51 })$$

y sumando a cada átomo la correspondiente velocidad rotacional $\vec{\omega} \times \vec{r}_i$, donde

$$\vec{\omega} = [I^{-1}]\vec{L} \quad (\text{ II.52 })$$

y $[I^{-1}]$ es la inversa del tensor de inercia , y \vec{r}_i es el vector que indica la posición de cada átomo respecto a su centro de masas .

- (5) Se calcula la energía interna usando el Hamiltoniano correcto ($E = T+V$) y se compara con la que se quiere introducir en la molécula (E^0) :

$$E^0 = E_{\text{vib}}^0 + E_{\text{rot}}^0 \quad (\text{ II.53 })$$

Si la diferencia es grande ($|E - E^0| / E^0 > 0.001$) las coordenadas y momentos son escalados uniformemente según las siguientes expresiones :

$$\begin{aligned} [x'] &= ([x] - [x^0]) (E^0 / E)^{1/2} + [x^0] \\ [p_x'] &= [p_x] (E^0 / E)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{ II.54 })$$

1) Las matrices vienen representadas entre corchetes.

y se vuelven a referir al c.d.m. las coordenadas y momentos . Luego se sigue en (4) . En general la convergencia suele ser rápida (2 ó 3 escalados como máximo) . A partir de las coordenadas y momentos se calcula el momento angular (\vec{L}_S') y la energía rotacional ($E_{rot} = (1/2) \vec{\omega} \cdot \vec{L}_S'$) finales .

- (6) Se lleva acabo una orientación al azar de la molécula empleando los ángulos de Euler (θ , ϕ , χ) [61] , girando ésta con sus ejes fijos en ella X - Y - Z con relación a los fijos en el laboratorio X' - Y' - Z' , teniendo los sistemas su origen en el c.d.m. de la molécula :

$$\begin{aligned} [x'] &= [R(\theta, \phi, \chi)] [x] \\ [p_x'] &= [R(\theta, \phi, \chi)] [p_x] \end{aligned} \quad (II.55)$$

Los ángulos $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ y $0 \leq \chi \leq 2\pi$ son escogidos de acuerdo con las expresiones :

$$\theta = \arcsin(2\xi_1 - 1) \quad \phi = 2\pi\xi_2 \quad \chi = 2\pi\xi_3 \quad (II.56)$$

siendo ξ_i un número pseudoaleatorio distribuido uniformemente en el intervalo : $0 \leq \xi_i \leq 1$.

Si la colisión es entre dos moléculas A y B , se repetiría el mismo proceso (1) - (6) para la segunda molécula .

- (7) Se selecciona un parámetro de impacto b según la ecuación :

$$b = b_{max} \cdot \xi^{1/2} \quad (II.57)$$

siendo b_{max} el parámetro de impacto máximo para una determinada energía traslacional relativa de los reactivos ($E_T = (1/2)\mu_{A,B} \cdot V_T^2$) y ξ un número pseudoaleatorio ($0 \leq \xi \leq 1$) .

- (8) Se sigue el proceso indicado en la sección II.1.2.2.1. , escogiéndose el sistema de ejes en el laboratorio X''-Y''-Z'' con origen en el c.d.m. de A (figura II.2) en su posición final .

La comprobación de la estabilidad de la asignación de energía realizada a los modos normales , al menos durante un tiempo comparable al que transcurre desde que se inicia la trayectoria hasta que empieza a interaccionar apreciablemente con el otro reactivo , requiere dos condiciones : a) que las amplitudes máximas de los modos normales , una vez realizado el escalado , sean iguales a las especificadas por las energías normales , y b) que las amplitudes

máximas y las envolventes de los modos normales permanezcan constantes durante ese tiempo . En general , salvo en SEP muy anarmónicas o en niveles vibracionales muy excitados , se cumple razonablemente bien las dos condiciones anteriores (en la sección VII.3.2 se presenta un estudio de la vibración en la molécula CS₂) .

Las energías E_i introducidas en cada modo pueden escogerse de manera que sean las energías discretas correspondientes al punto cero (para T = 300 K la mayoría de las moléculas se encontrarán mayoritariamente en el nivel vibracional fundamental) o bien que correspondan a niveles vibracionales excitados (T altas , excitaciones con Láseres,...,etc) .

La energía rotacional (E_{rot}⁰) y el momento angular \vec{L}_S (se denominará \vec{L} en adelante) seleccionado para una molécula poliatómica pueden ser obtenidos asumiendo la separación de los movimientos de vibración y rotación de acuerdo con los dos procedimientos siguientes :

a) Se supone una distribución de Boltzmann de la energía rotacional a lo largo de cada momento principal de inercia con un valor medio de K·T / 2 . Así ,

$$E_{rot}^0 = (3/2) K T \quad (II.58)$$

o K·T si la molécula es lineal . Según esto , cada componente de \vec{L} será determinada independientemente de acuerdo con la expresión :

$$L_i = \pm (I_i K T)^{1/2} \quad i = x , y , z \quad (II.59)$$

siendo I_i los momentos de inercia principales de la molécula en su posición de equilibrio . Si la molécula es lineal L_z = 0 ,

b) Se escoge la energía rotacional de una distribución térmica , tratando la molécula como si fuera un trompo simétrico (I_x = I_y ≠ I_z) , empleando las siguientes distribuciones de probabilidad [74] para L y L_z :

$$\begin{aligned} P(L_z) &= e^{-L_z^2 / 2 I_z K T} & 0 \leq L_z \leq \infty & \quad (II.60) \\ P(L) &= L e^{-L^2 / 2 I_x K T} & L_z \leq L \leq \infty & \end{aligned}$$

donde P (L_z) es muestreada según el método de rechazo de Von Neumann y P (L) mediante la función de distribución acumulativa (ver apéndice B) , de manera que

$$L = [L_z^2 - 2 I_x K T \ln (1 - \xi_1)]^{1/2} \quad (\text{II.61})$$

donde ξ_1 es un número pseudoaleatorio distribuido uniformemente entre 0 y 1 . Las componentes L_x y L_y se calculan a partir de las siguientes expresiones :

$$\begin{aligned} L_x &= (L^2 - L_z^2)^{1/2} \cos. (2 \pi \xi_2) \\ L_y &= (L^2 - L_z^2)^{1/2} \text{sen.} (2 \pi \xi_2) \end{aligned} \quad (\text{II.62})$$

siendo ξ_2 similar a ξ_1 . Según esto la energía rotacional E_{rot}^o se calcula como

$$E_{\text{rot}}^o = \sum_{i=x,y,z} \frac{J_i^2}{2 I_i} \quad (\text{II.63})$$

Para moléculas lineales $L_z = 0$ y L es obtenido según la ec.II.61 .

Este método de selección de las condiciones iniciales ha sido utilizado en muchos procesos bimoleculares poliatómicos ($\text{H} + \text{CH}_3$ [73] , $\text{H}_2 + \text{CH}_3$ [35] , $\text{O}_3 + \text{NO}$ [34] , $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ [75] , ...,etc) , convirtiéndose en un método estándar [76] para sistemas poliatómicos , tanto en procesos bimoleculares como en unimoleculares .

C) Método de muestreo de las ortantes

Si la molécula muestra una gran anarmonicidad y un fuerte acoplamiento vibro-rotacional , se han de utilizar procedimientos de selección multidimensionales debido a que las coordenadas x_i y los momentos conjugados p_{x_i} no tienen distribuciones de probabilidad independientes (procesos intramoleculares) . Para sistemas triatómicos de este tipo , Bunker encontró que una técnica de muestreo de rechazo podía ser usada de manera exacta para muestrear el espacio fásico (x , p_x) [38] . Sin embargo , para moléculas mayores , Bunker y Hase [77-78] observaron que este procedimiento consumía un tiempo de cálculo excesivo , y utilizaron un método de muestreo aproximado "orthant sampling" (los ortantes son en un espacio n-dimensional equivalentes a los cuadrantes y octantes de un espacio bidimensional y tridimensional respectivamente) . La idea básica de este método puede ser ilustrada considerando un conjunto microcanónico de n osciladores armónicos [79] . En este caso , el hamiltoniano clásico puede ser expresado en términos de unas coordenadas escaladas y momentos conjugados Q_i' y P_i' :

$$H(P', Q') = \sum_{i=1}^n (Q_i'^2 + P_i'^2) \quad (\text{II.64})$$

Esta ecuación representa una hipersfera $2n$ dimensional de radio $H^{1/2}$, y se pueden seleccionar puntos de esta hipersfera escogiendo un vector unitario $2n$ dimensional $\{x_i \ i = 1, \dots, 2n\}$, multiplicando cada una de sus componentes x_i por $H^{1/2}$:

$$Q_i' = H^{1/2} \cdot x_i \quad P_i' = H^{1/2} \cdot x_{n+i} \quad (\text{II.65})$$

Las componentes x_i son escogidas de acuerdo con la distribución de probabilidad relativa [77]:

$$P(x_i) = \left[1 - \sum_{j=1}^{i-1} x_j^2 - x_i^2 \right]^{(2n-i-2)/2} \quad (\text{II.66})$$

que puede ser muestreada según el método de rechazo de Von Neumann (Apéndice B). Este método es exacto cuando se aplica a osciladores armónicos.

Para una molécula de N átomos (habrán 2^{6N-6} ortantes si se elimina el c.d.m.) el método consta de las siguientes etapas:

(1) Se determinan las dimensiones de la hipersfera para una energía interna fijada E^0 :

$$H(x, p_x) = E^0 = E_{\text{vib}}^0 + E_{\text{rot}}^0 \quad (\text{II.67})$$

Esto se realiza colocando los átomos en su posición de equilibrio x_i^0 y con todos los momentos conjugados nulos. Los x_i y p_{x_i} son entonces variados independientemente hasta encontrar los valores mínimos y máximos ²⁾ de los mismos ($x_i^-, x_i^+, p_{x_i}^+ = -p_{x_i}^-, i=1, \dots, 3N$).

(2) Se calcula un vector unitario $6N$ dimensional a partir de la ec. II.66:

$$\vec{\xi} = (\xi_1, \dots, \xi_{3N}, \xi_{3N+1}, \dots, \xi_{6N}) \quad (\text{II.68})$$

²⁾ Como la energía total E^0 en algunos casos puede ser mayor a la energía umbral de rotura de algún enlace, se han de poner restricciones a los x_i^- y x_i^+ para no seleccionar estados de los productos. Además x_i^- y x_i^+ no serán iguales debido a la anarmonicidad del potencial.

(3) Para obtener una relación correcta entre la energía cinética media $\langle T \rangle$ y la energía potencial media $\langle V \rangle$ ³⁾ se escalan uniformemente $p_{x_i}^-$ y $p_{x_i}^+$ utilizando un parámetro P_{escal} (para osciladores armónicos $\langle T \rangle = \langle V \rangle$), y luego se calculan las coordenadas y momentos iniciales

$$\begin{aligned} p_{x_i} &= \pm \xi_i \cdot (p_{x_i}^-, p_{x_i}^+) \cdot P_{\text{escal}} \\ x_i^+ &= \xi_{3N+1} [(x_i^-, x_i^+) - x_i^0] + x_i^0 \end{aligned} \quad (\text{ II.69 })$$

donde ambos parámetros indican que se toman los valores mínimo o máximo según que un número pseudoaleatorio ξ sea mayor o menor a 0.5 . Así , se ha seleccionado aleatoriamente uno de los 2^{6N-6} ortantes .

Después de esto se refieren las coordenadas x_i y momentos p_{x_i} al c.d.m. , y se siguen los pasos (4)-(8) del método anterior .

Este método ha sido aplicado a grandes y pequeñas moléculas (CH_3NC [77-78] , C_2H_5 [81] , HCCCl [82] , HCCH [82] , ...,etc) fundamentalmente en procesos unimoleculares , pero también podría aplicarse a procesos bimoleculares (p.ej. átomo+molécula poliatómica) siguiendo los pasos indicados en la sección 1.2.2.1.

Los mismos autores también han desarrollado un método más sofisticado basado en el método de muestreo de los ortantes y denominado método de muestreo progresivo [77] que en ciertos casos se reduce al primero .

D) Método de muestreo microcanónico de los modos normales

Este es un método exacto para osciladores armónicos , y un método aproximado y complementario del método de los ortantes para osciladores anarmónicos . Según este método [79] , se escogen las energías E_i de los n osciladores armónicos clásicos de un conjunto microcanónico , según la ecuación :

$$E_i = \left[E_{\text{vib}}^0 - \sum_{j=1}^{i-1} E_j \right] \left(1 - \xi_i \frac{1}{n-i} \right) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{ II.70 })$$

3) Se ha observado que para superficies de potencial anarmónicas , la integración de varias trayectorias de la molécula a intervalos de tiempo aleatorios cumple que $\langle V \rangle \approx \langle T \rangle$ [80-81] .

donde

$$E_i^o = \sum_{i=1}^n E_i \quad (\text{II.71})$$

y $0 \leq \xi_i \leq 1$ es un número pseudoaleatorio . Una vez seleccionadas las energías E_i se siguen las mismas etapas ((1) - (8)) que en el método de muestreo de los modos para energías fijas .

II.1.2.3. Sección eficaz de reacción y constantes de velocidad

La consideración de los átomos a moléculas como esferas de radio definido permite asignar a los procesos de colisión un tamaño efectivo , denominado sección eficaz (S) , que indica una área en la cual se puede considerar que ocurre ese proceso en cuestión [3] . Así , para una colisión $A + B$ con un determinado parámetro de impacto b (figura II.1) , la probabilidad de que una colisión sea reactiva será función de b ($P_r (b)$) , disminuyendo a cero para grandes parámetros b ($b > b_{\max}$) . En el caso de que para los parámetros $b \leq b_{\max}$ P_r no dependiera de b , la sección eficaz del proceso de reacción (S_r) sería igual a πb_{\max}^2 . Sin embargo , cada anillo del blanco no tendrá la misma probabilidad de reacción P_r aunque si se puede considerar normalmente igual para todo el anillo . Según esto , S_r podrá obtenerse realizando una suma ponderada según $P_r (b)$ de todos los elementos anulares $2 \pi b db$ entre 0 y b_{\max} :

$$S_r = 2 \pi \int_0^{b_{\max}} P_r (b) b db \quad (\text{II.72})$$

La probabilidad de reacción no solo dependerá de b sino también de la energía traslacional relativa de los reactivos y de sus estados internos . Así , para un proceso de colisión entre dos moléculas A y B cuyos estados internos vienen indicados globalmente por los números cuánticos v, J :

$$S_r (E_r, v, J) = 2 \pi \int_0^{b_{\max}} P_r (E_r, v, J, b) b db \quad (\text{II.73})$$

La resolución de la integral puede llevarse a cabo mediante el método de Montecarlo (ec.II.43) seleccionando el parámetro de impacto b de una distribución uniforme en b^2 ($0 \leq b^2 \leq b_{\max}^2$) según la ec.II.57 [57] . De este modo se obtiene la siguiente expresión aproximada :

$$S_r(E_r, v, J) \cong \pi b_{\max}^2 \frac{N_r(E_r, v, J)}{N(E_r, v, J)} \quad (\text{II.74})$$

con una desviación estándar

$$\Delta S_r = S_r(E_r, v, J) \left[\frac{N - N_r}{N \cdot N_r} \right]^{1/2} \quad (\text{II.75})$$

y donde N_r y N representan el número de trayectorias reactivas y el número total de trayectorias calculadas respectivamente, disminuyendo el error ΔS_r rápidamente al principio, pero lentamente a partir de un determinado N .

En muchos trabajos experimentales sobre reacciones átomo-molécula se determinan secciones eficaces de reacción para una determinada energía de colisión (E_r) y una temperatura T de la molécula blanco. Estas secciones eficaces denominadas térmicas pueden calcularse a partir de la ec.II.74 realizando una suma estadística sobre todos los niveles vibro-rotacionales de la molécula:

$$S_r(E_r, T) = \sum_v \sum_J P_{vJ}(T) \cdot S_r(E_r, v, J) \quad (\text{II.76})$$

donde $P_{vJ}(T)$ representa la función de distribución vibro-rotacional de la molécula. Para una molécula diatómica donde se considere despreciable la interacción vibro-rotación $P_{vJ}(T)$ puede obtenerse según la ecuación:

$$P_{vJ}(T) = (Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}})^{-1} (2J+1) e^{-E_{vJ}/K_B T} \quad (\text{II.77})$$

donde Z_{rot} y Z_{vib} son las funciones de partición rotacional y vibracional de la molécula respectivamente, y donde E_{vJ} representa la energía del estado interno (v, J) de la misma.

Una vez conocida la sección eficaz de reacción $S_r(E_r, v, J)$, la constante velocidad microscópica o específica [3] a una determinada temperatura, puede ser obtenida integrando sobre la función Maxwelliana de distribución de energía traslacional relativa:

$$K_{vJ \rightarrow v'J'}(T) = N \left(\frac{2}{K_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi \mu_{A,B}} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} S_r(E_r, v, J | v', J') E_r e^{-\frac{E_r}{K_B T}} dE_r \quad (\text{II.78})$$

donde K_B es la constante Boltzmann, $\mu_{A,B}$ es la masa reducida de las dos partículas ($\mu_{A,B} = m_A m_B / (m_A + m_B)$), N es el número de Avogadro y $S_r(E_r, v, J | v', J')$ es la sección eficaz de reacción para unos determinados estados internos de los reactivos (v, J) y de los productos (v', J'). Si no se especifican los estados internos de los productos en el cálculo de la sección eficaz de reacción (ec.II.74), se obtendrá directamente la $K_{vJ}(T)$, la cual también puede ser calculada a través del sumatorio:

$$K_{vJ}(T) = \sum_{v', J'} K_{vJ \rightarrow v' J'}(T) \quad (\text{II.79})$$

Si se considera una distribución térmica de los estados internos de los reactivos (p.ej., para $A + BC(v, J)$) se puede calcular la constante macroscópica de velocidad:

$$K(T) = \sum_{v, J} P_{vJ}(T) \cdot K_{vJ}(T) \quad (\text{II.80})$$

donde $P_{vJ}(T)$ vendría dado en este caso por la ecuación II.77.

II.1.2.4. Análisis de las propiedades finales de los productos

II.1.2.4.1. Discriminación de productos

La finalización de una trayectoria reactiva ocurre cuando ésta pasa de la región del espacio físico de los reactivos a la de los productos. Los límites de estas regiones pueden ser definidos a partir de la separación entre grupos de átomos en cada zona y a través de sus energías internas cuando se puede considerar despreciable la interacción entre los grupos (algunas distancias $R_i \geq \rho$). El procedimiento más seguro y práctico consiste en ir comprobando las distancias interatómicas cada cierto número de pasos en la integración, cuyo cálculo también es necesario en la determinación del gradiente del potencial. Por ejemplo, para una trayectoria $A + BCD$ que cumpla que todas las distancias a excepción de R_{AB} y R_{CD} sean mayores que ρ , se podrá en principio parar la integración y clasificar la trayectoria reactiva según el canal $A + BCD \rightarrow AB + CD$. No obstante, a continuación se ha de verificar si las moléculas se encuentran en un estado enlazante, casi-enlazante o bien disociativo [58]. Si la energía interna $E_{int(i)}$ de la molécula i es inferior al límite de disociación se podrá considerar que su estado es enlazante. En caso contrario pueden ocurrir tres casos: a) que $R_i > R_{ib}$ donde R_i es la distancia internuclear de la molécula "i" y R_{ib} indica la posición de la barrera rotacional en el máximo del potencial efectivo

$$V_{\text{ef}(i)} = V_{(i)}(R_{\text{ib}}) + \frac{L_i^2}{2\mu_i R_{\text{ib}}^2} \quad (\text{II.81})$$

donde \vec{L}_i es el momento angular rotacional de la molécula "i" y $V_{(i)}$ la energía potencial, de manera que será un estado disociativo de la misma, b) que $R_i < R_{\text{ib}}$ y $E_{\text{int}(i)} > V_{\text{ef}(i)}$ indicando también un estado disociativo, c) que $R_i < R_{\text{ib}}$ y $E_{\text{int}(i)} < V_{\text{ef}(i)}$ con lo cual la molécula estará en un estado casi-enlazante.

II.1.2.4.2. Distribución de energía

En un proceso de colisión reactiva tipo $A + B \rightarrow C + D$, siendo A, B, C y D átomos o moléculas, la energía total de los reactivos que puede ser transferida a los productos de la reacción (energía accesible (E_{acc})) en cada trayectoria es igual a:

$$E_{\text{acc}} = E_{\text{T}} + E_{\text{int}(A)} + E_{\text{int}(B)} + \Delta E = E_{\text{T}}' + E_{\text{int}(C)} + E_{\text{int}(D)} \quad (\text{II.82})$$

donde $E_{\text{int}(i)}$ es la energía interna de la molécula "i" ($E_{\text{vib}(i)} + E_{\text{rot}(i)}$ se considera válida la separación vibración-rotación) E_{T} y E_{T}' son las energías traslacionales relativas de reactivos y productos respectivamente y ΔE es la diferencia de energía potencial (exoergicidad o endoergicidad) entre los reactivos y productos. Cuando en la selección de las condiciones iniciales no se asigna una cantidad igual de energía interna a cada trayectoria (p.ej., cuando la E_{rot} se obtiene muestreando el momento angular \vec{L} de una distribución térmica, $P(L)$ y $P(L_z)$ (ec.II.60), aunque individualmente se conserva la energía total (ec.II.82), al comparar diferentes trayectorias es necesario utilizar un valor medio de la energía accesible $\langle E_{\text{acc}} \rangle$, el cual se determina empleando en la ec.II.82 el valor medio de la energía correspondiente ($\langle E_{\text{rot}} \rangle$ en el ejemplo anterior).

La energía traslacional relativa de los productos E_{T}' puede ser calculada según la expresión

$$E_{\text{T}}' = (1/2) \mu_{\text{BC}} \cdot V_{\text{r}}^2(\text{BC}) \quad (\text{II.83})$$

donde μ_{BC} es la masa reducida de B-C y $\vec{V}_{\text{r}}(\text{BC})$ es el vector velocidad relativa entre los c.d.m. de B y C. Mediante el método de los histogramas se pueden construir las distribuciones de E_{T}' ($P(E_{\text{T}}')$), las cuales son directamente comparables a las obtenidas en experimentos de haces moleculares cruzados (ver sección VII.3.3.5).

La energía rotacional (E_{rot}) de cada molécula puede ser obtenida según la ecuación :

$$E_{rot} = (1/2) \vec{\omega} \cdot \vec{L} \quad (II.84)$$

donde $\vec{\omega}$ es el vector velocidad angular (ec.II.52) y \vec{L} es el momento angular interno , el cual se obtiene a partir de su definición utilizando coordenadas y momentos cartesianos relativos a su c.d.m. . Si la molécula es lineal ,

$$E_{rot} = L^2 / 2I \quad (II.85)$$

siendo I el momento de inercia de la misma . Como \vec{L}_{total} es una constante de movimiento , se verifica a lo largo de cada trayectoria que

$$\vec{L}_{total} = \vec{L}_A + \vec{L}_B + \vec{L}_{ORB(A-B)} = \vec{L}_C + \vec{L}_D + \vec{L}_{ORB(C-D)} \quad (II.86)$$

donde $\vec{L}_{ORB(i-j)}$ es el momento angular orbital ($\mu_{ij} \vec{R}_{ij} \times \vec{V}_r(ij)$).

Debido a que $\vec{\omega}$ depende del tensor de inercia (ec.II.52) , el cual a su vez depende de la geometría molecular que varia al vibrar la misma , normalmente cuando finaliza la trayectoria de acuerdo con el test de distancias y energías se prosigue al menos durante un periodo vibracional (el mas largo) de la molécula (τ_{vib}) , obteniéndose un valor medio de la energía rotacional :

$$\langle E_{rot} \rangle = \frac{1}{\tau_{vib}} \int_0^{\tau_{vib}} E_{rot}(\tau) d\tau \quad (II.87)$$

En la práctica se aproxima a un sumatorio ,

$$\langle E_{rot} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_{rot}(i) \quad (II.88)$$

donde n (denominado más adelante en el texto como NCROT) es igual a τ_{vib} dividido por el paso de integración .

La desviación estándar de la E_{rot} puede ser calculada como :

$$\Delta E_{\text{rot}} = \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{(E_{\text{rot}}(i) - \langle E_{\text{rot}} \rangle)^2}{n-1} \right\}^{1/2} \quad (\text{II.89})$$

La energía vibracional es obtenida por diferencia entre la energía interna y la energía rotacional. Las distribuciones clásicas de E_{vib} y E_{rot} de cada molécula pueden obtenerse mediante el método de los histogramas. Sin embargo, habitualmente cuando las moléculas productos son diatómicas, se realiza una cuantización de esas energías [12,58], de manera que se puede realizar una mejor comparación entre las distribuciones vibro-rotacionales (v' , J') teóricas y las experimentales.

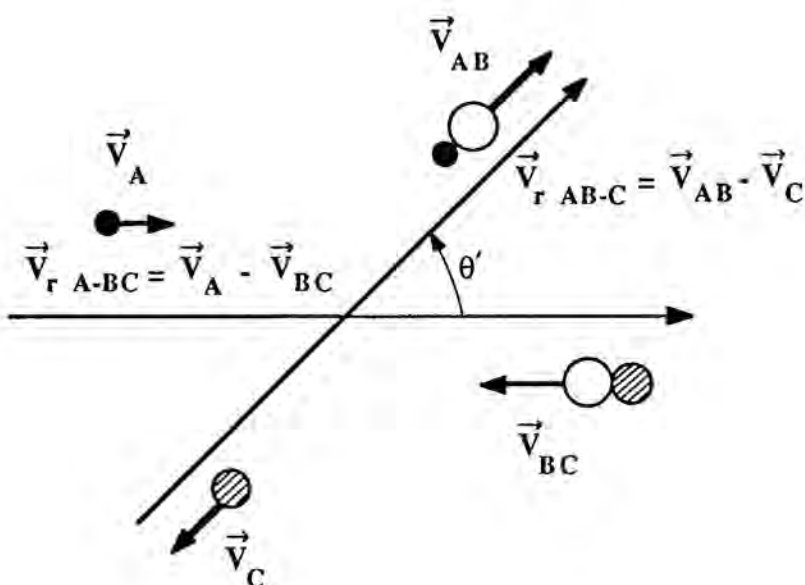
II.1.2.4.3. Distribución angular

El ángulo de "scattering" o ángulo de dispersión (θ') de los productos de la reacción en el sistema del c.d.m. se define para un determinado proceso bimolecular reactivo $A + B \rightarrow C + D$ según la expresión:

$$\theta' = \arccos \frac{\vec{V}_{r A-B} \cdot \vec{V}_{r C-D}}{|\vec{V}_{r A-B}| \cdot |\vec{V}_{r C-D}|} \quad (\text{II.90})$$

donde $\vec{V}_{r i-j}$ es el vector velocidad relativa igual a $\vec{V}_i - \vec{V}_j$. Si uno de los reactivos y uno de los productos son átomos, se definen los vectores velocidad relativa de manera que $\cos\theta' = -1$ cuando el átomo producto se mueve después de la colisión en una dirección colineal y de igual sentido que la del átomo reactivo antes de la colisión. Es decir, que a ángulos $\theta' < 90^\circ$ la molécula formada sale dispersada hacia delante en el sistema del c.d.m. ("forward scattering"), mientras que para $\theta' > 90^\circ$ sale rebotada ("backward scattering") (figura II.3). Si en el proceso reaccionan dos moléculas formándose otras dos, es mejor especificar para evitar confusiones cuales son los vectores velocidad relativa utilizados en la (ec. II.90).

FIGURA II.3. Definición del ángulo de "scattering" para la colisión reactiva $A+BC \rightarrow AB+C$.



La distribución angular de los productos en el sistema del c.d.m. permite determinar si en el sistema estudiado a unas determinadas condiciones iniciales (p.ej. (E_r, v, J)) predomina un mecanismo de rebote ("backward"), de "stripping" ("forward") o intermedio . La magnitud que suele emplear en su estudio es la sección eficaz polar de reacción $Q_r (E_r, v, J, \theta')$ [71] cuya expresión es :

$$Q_r (E_r, v, J, \theta') = \pi b_{\max}^2 \frac{d N_r (E_r, v, J, \theta')}{N (E_r, v, J) d \theta'} \quad (\text{II.91})$$

donde $dN_r (E_r, v, J, \theta')$ es el número de colisiones reactivas con un θ' entre θ' y $\theta' + d\theta'$. Normalmente se escoge un intervalo finito $\Delta\theta'$ igual a 5° ó 10° en su cálculo . Integrando sobre $0^\circ \leq \theta' \leq 180^\circ$ se obtiene la sección eficaz total de reacción (ec.II.74) . También se utiliza a veces la sección eficaz diferencial de reacción por ángulo sólido definida como :

$$\sigma_r (E_r, v, J, \theta') = \frac{Q_r (E_r, v, J, \theta')}{2 \pi \text{sen } \theta'} \quad (\text{II.92})$$

donde $2\pi \text{sen } \theta' d\theta'$ es el diferencial de ángulo sólido ($d\Omega$) . La integración sobre Ω da también la sección eficaz total de reacción .

II.2.REFERENCIAS

- [1] D.M. Hirst , "Potential energy surfaces" , Taylor & Francis , London (1985) .
- [2] E.E. Nikitin y L. Zülicke , "Theory of chemical elementary processes" , Springer-Verlag , Berlín (1978) .
- [3] H. Eyring , D. Henderson y W.Jost , "Physical Chemistry" Vol.VIA , Academic Press , Inc. , New York (1974) .
- [4] R.B. Bernstein , "Atom-Molecule Collision Theory" , Plenum Press , New York (1984) .
- [5] A. Solé , Tesis doctoral , Departamento de Química Física ,Universidad de Barcelona (1987) .
- [6] F. London , Z.Elktrochem. , 35 (1929) 552 .
- [7] H. Eyring y M. Polanyi , Z.Phys. Chem. B 12 (1931) 279 .
- [8] S. Sato , J.Chem.Phys. 23 (1955) 592 , 2465 .
- [9] P.J. Kuntz , E.M. Nemeth , J.C. Polanyi , S.D. Rosner y C.E. Young , J.Chem.Phys. 44 (1966) 1168 .
- [10] R.N. Porter y M. Karplus , J.Chem.Phys. 40 (1964) 1105 .
- [11] H. Eyring , L.Dalla Riva y S.H. Lin , Anales Asoc.Quím.Argentina 59 (1970) 133 .
- [12] J.T. Muckerman , J.Chem.Phys. 54 (1971) 1155 .
- [13] I.W. Fletcher y J.C. Whitehead , J.Chem.Soc.Faraday Trans. II , 78 (1982) 1165 .
- [14] R. Sayós , A. Aguilar . J.M. Lucas , A. Solé y J. Virgili , Chem.Phys. 93 (1985) 265 .
- [15] R. Sayós , M. González y A. Aguilar , Chem.Phys. 98 (1985) 409 .
- [16] A. Gauss , J.Chem.Phys. 65 (1976) 4365 .
- [17] S. Chapman y R.J.Suplinskas , J.Chem.Phys. 60 (1974) 248 .
- [18] M.H.Mok y J.C.Polanyi , J.Chem.Phys. 53 (1970) 4588 .
- [19] D.L.Thompson y R.D.McLaughlin , J.Chem.Phys. 62 (1975) 4284 .
- [20] J.C. Brown , H.E. Bass y D.L.Thompson , J.Chem.Phys. 70 (1979) 2326 .
- [21] N.J. Brown y D.M. Silver , J.Chem.Phys. 65 (1976) 311 .
- [22] M. González , A. Aguilar y J.Virgili , Chem.Phys.Lett. 113 (1985) 179 .
- [23] M. González , Tesis doctoral , Departamento de Química Física ,Universidad de Barcelona (1987) .
- [24] M. González , A. Aguilar y J. Virgili , Chem.Phys.Lett. 113 (1985) 187 .
- [25] M. González y A. Aguilar , Chem.Phys.Lett. 118 (1985) 226 .
- [26] M. González , A. Aguilar y Y.Fernández , Chem.Phys. 104 (1986) 57 .
- [27] M.González , A. Aguilar y M.Gilíbert , Chem.Phys. (1988) . Aceptado para su publicación .
- [28] N.C. Blais y D.L. Bunker , J.Chem.Phys. 37 (1962) 2713 .
- [29] R.Sayós , Tesina de licenciatura , Universidad de Barcelona (1983) .
- [30] L.M. Raff y M.Karplus , J.Chem.Phys. 44 (1966) 1212 .

- [31] M. Karplus y L.M. Raff , *J.Chem.Phys.* 41 (1964) 1267 .
- [32] L.M. Raff , *J.Chem.Phys.* 44 (1966) 1202 .
- [33] D.L. Bunker y M.D. Pattengill , *J.Chem.Phys.* 53 (1970) 3041 .
- [34] S. Chapmam , *J.Chem.Phys.* 74 (1981) 1001 .
- [35] S. Chapmam y D.L. Bunker , *J.Chem.Phys.* 62 (1975) 2890 .
- [36] D.L. Bunker y N.C. Blais , *J.Chem.Phys.* 41 (1964) 2377 .
- [37] D.L. Bunker y C.A. Parr , *J.Chem.Phys.* 52 (1970) 5700 .
- [38] D.L. Bunker , *Met.Comput.Phys.* 10 (1971) 287 .
- [39] D.L. Bunker y E.A. Goring-Simpson , *Chem.Phys.Lett.* 15 (1972) 521 .
- [40] D.L. Bunker y E.A. Goring-Simpson , *Farad.Discuss.Chem.Soc.* 55 (1973) 93 .
- [41] K.S. Sorbie y J.N. Murrell , *Mol.Phys.* 29 (1975) 1387 .
- [42] J.N. Murrell , S. Carter , S.C. Farantos , P. Huxley y A.J.C. Varandas , "Molecular potential energy functions" , John Wiley & Sons Ltd., London (1984) .
- [43] J.N. Murrell y K.S. Sorbie , *J.Chem.Soc.Faraday II* 70 (1974) 1552 .
- [44] E. Herbst , *Chem.Phys.Lett.* 47 (1977) 517 .
- [45] R.J. Whitehead y N.C. Handy , *J.Mol.Spectrosc.* 55 (1975) 356 .
- [46] S. Carter , I.M. Mills , J.N. Murrell y A.J.C. Varandas , *Mol.Phys.* 45 (1982) 1053 .
- [47] J.N. Murrell , S. Carter y L.O. Halonen , *J.Mol.Spectrosc.* 93 (1982) 307 .
- [48] A.J.C. Varandas y J.N. Murrell , *Faraday Discuss. , Chem.Soc.* 62 (1977) 92 .
- [49] A.J.C. Varandas , *Mol.Phys.* 53 (1984) 1303 .
- [50] A.J.C. Varandas , *J.Mol.Struct.* 120 (1985) 401 .
- [51] A.J.C. Varandas y J.Brandão , *Mol.Phys.* 57 (1986) 387 .
- [52] H.S. Johnston , *Avd.Chem.Phys.* 31 (1960) 31 .
- [53] H.S. Johnston y C. Parr , *J.Am.Chem.Soc.* 85 (1963) 2544 .
- [54] E. García y A. Laganá , *Mol.Phys.* 56 (1985) 629 .
- [55] E. García y A. Laganá , *Mol.Phys.* 56 (1985) 621 .
- [56] A. Laganá , O. Gervasi y E. García , *Chem.Phys.Lett.* 143 (1988) 174 .
- [57] M. Karplus , R.N. Porter y R.D. Sharma , *J.Chem.Phys.* 43 (1965) 3259 .
- [58] W.H.Miller , "Dynamics of Molecular Collisions" , Part B , Plenum Press, New York (1976) .
- [59] L.M. Raff , D.L. Thompson , L.B. Sims y R.N. Porter , *J.Chem.Phys.* 56 (1972) 5998 .
- [60] M.D. Pattengill , Ph.D.Thesis , University of California , Ann Arbor , Irvine , California (1969) .
- [61] H. Goldstein , "Classical Mechanics" , Addison-Wesley Publishing Company , Singapore (1980) .
- [62] G.C. Schatz y M.D. Moser , *J.Chem.Phys.* 68 (1978) 1992 .
- [63] G.C. Schatz y M.D. Moser , *Chem.Phys.* 35 (1978) 239 .
- [64] G.C. Schatz y T. Mullony , *J.Phys.Chem.* 83 (1979) 989 .

- [65] G.C. Schatz , J.Chem.Phys. 72 (1980) 3929 .
- [66] L.L. Gibson y G.C. Schatz , J.Chem.Phys. 83 (1985) 3433 .
- [67] H. Elgersma y G.C. Schatz , Chem.Phys. 54 (1981) 201 .
- [68] G.C. Schatz y H. Elgersma , Chem.Phys.Lett. 73 (1980) 21 .
- [69] G.C.Schatz , J.Chem.Phys. 74 (1981) 1133 .
- [70] C.W. Eaker y G.C. Schatz , J.Phys.Chem . 98 (1985) 2612 .
- [71] J.T.Muckerman J.Chem.Phys , 54 (1971) 1155 .
- [72] R.N. Porter , L.M. Raff y W.H. Miller , J.Chem.Phys. 63 (1975) 2214 .
- [73] R.J.Duchovic y W.L. Hase , J.Chem.Phys. 82 (1985) 3599 .
- [74] D.L. Bunker y E.A. Goring-Simpson , Faraday Discuss.Chem.Soc.55 (1973) 93 .
- [75] W.L. Hase , D.M. Ludlow , R.D. Wolf y T.Schlick , J.Phys.Chem. 85 (1981) 958 .
- [76] W.L.Hase , MERCURY Program 453 QCPE , University of Indiana , Bloomington , IN 47401 USA (1983) .
- [77] D.L. Bunker y W.L. Hase , J.Chem.Phys. 59 (1973) 4621 .
- [78] W.L. Hase , J.Chem.Phys. 69 (1978) 4711 .
- [79] W.L. Hase y D.G. Buckowski , Chem.Phys.Lett. 74 (1980) 284 .
- [80] W.L. Hase , "Aspects of the kinetics and dynamics of surface reactions" , AIP Conference Proceedings , 109 , Ed.U.Landman , AIP , New York (1980) .
- [81] W.L. Hase , R.J. Wolf y C.S. Sloane , J.Chem.Phys. 71 (1979) 2911 .
- [82] W.L. Hase y D.F. Feng , J.Chem.Phys. 61 (1974) 4690 .

III. PROGRAMACION DEL CALCULO Y DEL ANALISIS DE LAS SEP ANALITICAS

III.1. CONSTANTES DE FUERZA ANARMONICAS DE MOLECULAS TRIATOMICAS .TRANSFORMACIONES DE ESAS CONSTANTES ENTRE COORDENADAS CURVILINEAS Y RECTILINEAS PARA UNA MOLECULA TRIATOMICA LINEAL

El ajuste de superficies de energía potencial analíticas tipo Sorbie-Murrell para moléculas triatómicas empleando datos espectroscópicos (constantes de fuerza, geometría y energías de disociación) obliga a realizar una transformación de las constantes de fuerza en el sistema de coordenadas internas (r_1, r_2, α) al sistema de coordenadas distancias internucleares (R_1', R_2', R_3') [1] con el fin de determinar los coeficientes del término triatómico de la SEP . Si el campo de fuerzas incluye la anarmonicidad , se pueden emplear dos conjuntos de coordenadas internas diferentes, *curvilíneas o rectilíneas* [2], y la complejidad de la transformación anteriormente citada dependerá del sistema de coordenadas utilizado .

III.1.1.Constantes de fuerza en coordenadas curvilíneas y rectilíneas

En el estudio de campos de fuerza armónicos es costumbre definir $3N-6$ coordenadas internas de desplazamientos R_i ($R_i=R_i'-R_{ie}'$) mediante una *transformación lineal* de las $3N$ coordenadas cartesianas de desplazamientos respecto a la posición de equilibrio ($\Delta X_j=x_j-x_j^e$) del tipo :

$$R_i = \sum_j B_j^i \Delta X_j \quad \begin{array}{l} i = 1,2,\dots,3N-6 \text{ (o } 3N-5 \text{ si es una molécula lineal)} \\ j = 1,2,\dots,3N \end{array} \quad (\text{ III.1 })$$

donde los B_j^i son los típicos elementos de la matriz [B] [3] . Las coordenadas R_i se denominan rectilíneas , ya que realizando los desplazamientos en R_i y manteniendo las otras coordenadas R_j constantes , se produce un desplazamiento de cada átomo según una línea recta desde su posición de equilibrio (figura III.1) .

En cálculos anarmónicos se suele utilizar un conjunto de verdaderas coordenadas internas generalizadas \mathfrak{R}_i [2] 1), geométricamente definidas para cualquier posición instantánea de los núcleos, las cuales están relacionadas con los desplazamientos cartesianos mediante una *transformación no lineal* del tipo :

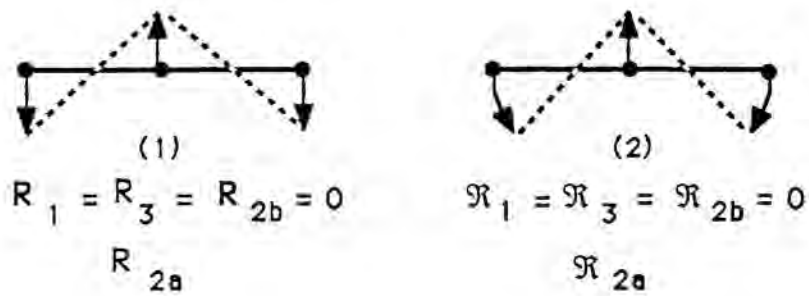
1) Se utilizará la letra \mathfrak{R} en lugar de la letra \mathfrak{R} del alfabeto ruso (se pronuncia 'yah ') que habitualmente se utiliza para estas coordenadas .

$$\mathfrak{R}_i = \sum_j B_j^i \Delta X_j + 1/2 \sum_{j,k} B_{jk}^i \Delta X_j \Delta X_k + 1/6 \sum_{j,k,l} B_{jkl}^i \Delta X_j \Delta X_k \Delta X_l + \dots \quad (III.2)$$

$i = 1, 2, \dots, 3N-6$
 $j, k, l = 1, 2, \dots, 3N$

donde los coeficientes B_j^i , B_{jk}^i , B_{jkl}^i son las derivadas parciales primera, segunda y tercera de \mathfrak{R}_i respecto a los desplazamientos cartesianos, y constituyen el denominado *tensor B*. Las coordenadas \mathfrak{R}_i se denominan curvilíneas en el sentido que desplazamientos en \mathfrak{R}_i manteniendo las otras \mathfrak{R}_j constantes, producen un desplazamiento curvo de cada átomo (figura III.1).

FIGURA III.1 Desplazamientos tipo curvamiento de la molécula triatómica lineal según las coordenadas rectilíneas (1) o curvilíneas (2). En (1) el curvamiento produce un alargamiento de los enlaces para desplazamientos finitos, el cual no ocurre en (2).



Para desplazamientos infinitesimales de los núcleos los dos conjuntos de coordenadas dan la misma descripción del movimiento de vibración molecular debido a que los términos de mayor grado o igual a 2 en la ecuación III.2 son casi nulos. Para desplazamientos finitos, esos términos son apreciables y las constantes de fuerza de mayor orden son diferentes en cada sistema de coordenadas.

La energía potencial admite un desarrollo de Taylor alrededor del mínimo empleando ambos tipos de coordenadas internas. Así,

$$V = \sum_{r \leq s} K_{rs} \mathfrak{R}_r \mathfrak{R}_s + \sum_{r \leq s \leq t} K_{rst} \mathfrak{R}_r \mathfrak{R}_s \mathfrak{R}_t + \sum_{r \leq s \leq t \leq u} K_{rstu} \mathfrak{R}_r \mathfrak{R}_s \mathfrak{R}_t \mathfrak{R}_u + \dots \quad (III.3)$$

$r, s, t, u = 1, 2, \dots, 3N-6$

$$V = \sum_{r \leq s} \bar{K}_{rs} R_r R_s + \sum_{r \leq s \leq t} \bar{K}_{rst} R_r R_s R_t + \sum_{r \leq s \leq t \leq u} \bar{K}_{rstu} R_r R_s R_t R_u + \dots \quad (III.4)$$

o bien si se emplean sumatorios no restringidos en sus índices ,

$$V = 1/2 \sum_{r,s} f_{rs} \mathfrak{R}_r \mathfrak{R}_s + 1/6 \sum_{r,s,t} \bar{f}_{rst} \mathfrak{R}_r \mathfrak{R}_s \mathfrak{R}_t + 1/24 \sum_{r,s,t,u} \bar{f}_{rstu} \mathfrak{R}_r \mathfrak{R}_s \mathfrak{R}_t \mathfrak{R}_u + \dots \quad (\text{III.5})$$

$r,s,t,u = 1,2,\dots,3N-6$

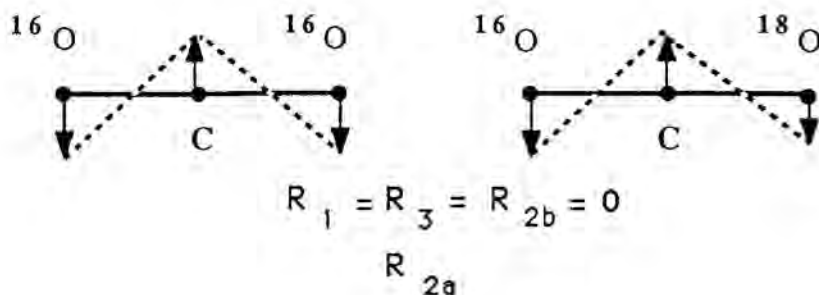
$$V = 1/2 \sum_{r,s} \bar{f}_{rs} R_r R_s + 1/6 \sum_{r,s,t} \bar{f}_{rst} R_r R_s R_t + 1/24 \sum_{r,s,t,u} \bar{f}_{rstu} R_r R_s R_t R_u + \dots \quad (\text{III.6})$$

Hasta términos cuadráticos del potencial ambos desarrollos coinciden ya que las constantes K_{rs} son iguales a las \bar{K}_{rs} ($f_{rs} = \bar{f}_{rs}$). Para coeficientes de mayor orden de la expansión , las \bar{K} son diferentes para cada especie isotópica molecular y difieren de las K , debido a que la definición de las coordenadas R_i depende de las masas atómicas en una manera sutil , ya que aunque los elementos de la matriz B de la ec.III.1 no dependen de las masas atómicas , sí dependen de las mismas los elementos de la matriz β que constituyen los coeficientes de las ecuaciones de Eckart (ec.III.7) , las cuales eliminan las traslaciones y rotaciones ,

$$0 = \sum_j \beta_{ij} \Delta X_j \quad \begin{matrix} i = 3N-5,\dots,3N \\ j = 1,\dots,3N \end{matrix} \quad (\text{III.7})$$

mientras que las coordenadas \mathfrak{R}_i son independientes de las masas [4] por definición . El efecto puede ser visto físicamente en la figura III.2 , la cual muestra iguales desplazamientos en R_{2a} manteniendo $R_1=R_3=R_{2b}=0$ para dos diferentes especies isotópicas del CO_2 . En la especie $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ los átomos de oxígeno son desplazados perpendicularmente al eje internuclear de equilibrio en cantidades diferentes , debido al cumplimiento de la condición rotacional de Eckart , y en consecuencia las dos longitudes de enlace CO sufren variaciones diferentes . Así, las constantes de fuerza anarmónicas de mayor orden en R_{2a} serán diferentes para cada especie isotópica .

FIGURA III.2. Desplazamientos tipo curvamiento de la molécula CO_2 , según las coordenadas rectilíneas para dos especies isotópicas .



desplazamientos .

La relación entre las constantes de fuerza en los sistemas de coordenadas \mathfrak{R}_i y R_i se pueden obtener por diferenciación de V respecto a las coordenadas R_i , substituyendo los correspondientes elementos del tensor T y teniendo en cuenta que en el mínimo las derivadas parciales primeras $(\partial V / \partial \mathfrak{R}_s)_e$ para $s = 1, 2, \dots, 3N-6$ son nulas [5] :

$$\bar{f}_i = (\partial V / \partial R_i)_e = \sum_s (\partial V / \partial \mathfrak{R}_s)_e (\partial \mathfrak{R}_s / \partial R_i)_e = \sum_s f_s T_i^s = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$\begin{aligned} \bar{f}_{ij} &= (\partial^2 V / \partial R_i \partial R_j)_e = \sum_{r,s} (\partial^2 V / \partial \mathfrak{R}_r \partial \mathfrak{R}_s)_e [(\partial \mathfrak{R}_r / \partial R_i) (\partial \mathfrak{R}_s / \partial R_j)]_e + \sum_s (\partial V / \partial \mathfrak{R}_s)_e \cdot \\ &\cdot (\partial^2 \mathfrak{R}_s / \partial R_i \partial R_j)_e = \sum_{r,s} f_{rs} T_i^r T_j^s = \sum_{r,s} f_{rs} \delta_{ri} \delta_{sj} = f_{ij} \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

$$\begin{aligned} \bar{f}_{ijk} &= (\partial^3 V / \partial R_i \partial R_j \partial R_k)_e = \sum_{r,s,t} (\partial^3 V / \partial \mathfrak{R}_r \partial \mathfrak{R}_s \partial \mathfrak{R}_t)_e [(\partial \mathfrak{R}_r / \partial R_i) (\partial \mathfrak{R}_s / \partial R_j) (\partial \mathfrak{R}_t / \partial R_k)]_e + \\ &+ \sum_{r,s} (\partial^2 V / \partial \mathfrak{R}_r \partial \mathfrak{R}_s)_e [(\partial^2 \mathfrak{R}_r / \partial R_i \partial R_j) (\partial \mathfrak{R}_s / \partial R_k) + (\partial^2 \mathfrak{R}_r / \partial R_i \partial R_k) (\partial \mathfrak{R}_s / \partial R_j) + \\ &+ (\partial^2 \mathfrak{R}_r / \partial R_j \partial R_k) (\partial \mathfrak{R}_s / \partial R_i)]_e + \sum_s (\partial V / \partial \mathfrak{R}_s)_e (\partial^3 \mathfrak{R}_s / \partial R_i \partial R_j \partial R_k)_e = \\ &= \sum_{r,s,t} f_{rst} T_i^r T_j^s T_k^t + \sum_{r,s} f_{rs} (T_{ij}^r T_k^s + T_{ik}^r T_j^s + T_{jk}^r T_i^s) \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

$$\begin{aligned} \bar{f}_{ijkl} &= (\partial^4 V / \partial R_i \partial R_j \partial R_k \partial R_l)_e = \sum_{r,s,t,u} f_{rstu} T_i^r T_j^s T_k^t T_l^u + \sum_{r,s,t} f_{rst} (T_{ij}^r T_k^s T_l^t + \\ &+ T_{ik}^r T_j^s T_l^t + T_{il}^r T_j^s T_k^t + T_{jk}^r T_i^s T_l^t + T_{jl}^r T_i^s T_k^t + T_{kl}^r T_i^s T_j^t) + \sum_{r,s} f_{rs} (T_{ij}^r T_{kl}^s + \\ &+ T_{ik}^r T_{jl}^s + T_{il}^r T_{jk}^s + T_{ijk}^r T_l^s + T_{ijl}^r T_k^s + T_{ikl}^r T_j^s + T_{jkl}^r T_i^s) \\ & \qquad \qquad \qquad r,s,t,u = 1, \dots, 3N-6 \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Así pues, la transformación de las constantes de fuerza en coordenadas curvilíneas a las correspondientes en coordenadas rectilíneas se puede realizar mediante la aplicación de las anteriores ecuaciones (ec.III.13-15) si son conocidos los elementos del tensor T , los cuales son a su vez función de los elementos de la matriz $[A]$ y del tensor B según la ec.III.10 .

III.1.2. Determinación del tensor B para una molécula triatómica lineal

En una molécula triatómica lineal BAC existen cuatro coordenadas internas \mathfrak{R}_i que definen la vibración molecular . Dos corresponden a movimientos de alargamiento o acortamiento de los enlaces (\mathfrak{R}_1 y \mathfrak{R}_2), y las otras dos a un movimiento de curvamiento el cual es degenerado (\mathfrak{R}_3 y \mathfrak{R}_4) [4] .

Las coordenadas de alargamiento de un enlace entre dos átomos a y b se definen según la siguiente expresión :

$$\mathfrak{R}_{ab} = |\vec{r}_b - \vec{r}_a| - |\vec{r}_b^e - \vec{r}_a^e| = [\sum_j (\Delta X_j^{ab})^2]^{1/2} - r_{ab}^e \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{III.16})$$

donde \vec{r}_i es el vector que indica la posición instantánea del átomo i y ΔX^{ab} es igual a $x^a - x^b$, $y^a - y^b$ o $z^a - z^b$ para $j = 1, 2$ y 3 respectivamente.

Las coordenadas de curvamiento para moléculas lineales se definen de manera que el curvamiento se produzca en un plano perpendicular a la dirección de un determinado vector unitario \vec{e}_A mediante la relación:

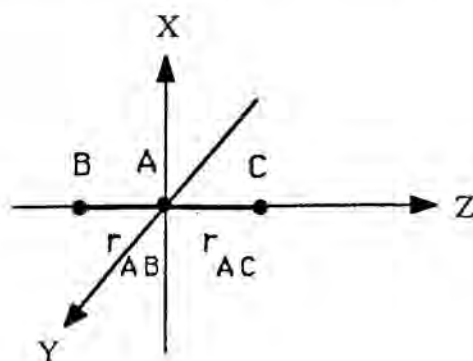
$$\mathfrak{R}_{ij}(A) = \vec{e}_A \cdot (\vec{r}_i \times \vec{r}_j / r_i \cdot r_j) \quad (\text{III.17})$$

donde en este caso \vec{r}_i y \vec{r}_j son los vectores que indican la posición de los átomos i y j respecto del átomo central de la molécula. Según el convenio adoptado, para desplazamientos finitos de $\mathfrak{R}_{ij}(A)$ los vectores \vec{e}_A , \vec{r}_i y \vec{r}_j constituyen un sistema de mano derecha.

Para una molécula lineal BAC dispuesta en el sistema de ejes según se indica en la figura III.3, las cuatro coordenadas ($\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_3, \mathfrak{R}_4$) se pueden escoger de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_1 &= [\sum_j (\Delta X_j^{AB})^2]^{1/2} - r_{AB}^e \\ \mathfrak{R}_2 &= [\sum_j (\Delta X_j^{AC})^2]^{1/2} - r_{AC}^e \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{III.18}) \\ \mathfrak{R}_3(+y) &= +\vec{e}_y \cdot (\vec{r}_{AB} \times \vec{r}_{AC} / r_{AB} \cdot r_{AC}) \\ \mathfrak{R}_3(-x) &= -\vec{e}_x \cdot (\vec{r}_{AB} \times \vec{r}_{AC} / r_{AB} \cdot r_{AC}) \end{aligned}$$

FIGURA III.3. Disposición de la molécula BAC en los ejes cartesianos.



Los vectores \vec{e}_A se escogen iguales a $+\vec{e}_y$ y $-\vec{e}_x$ con el fin de que se transformen las coordenadas $\mathfrak{R}_3 (+y)$ y $\mathfrak{R}_4 (-x)$ de acuerdo con una rotación positiva alrededor del eje Z . Por otra parte , esta elección de las coordenadas de curvamiento tiene la ventaja de que \mathfrak{R}_3 y \mathfrak{R}_4 se transforman según la especie de simetría tipo Π del grupo puntual $C_{\infty v}$ bajo una rotación alrededor del eje Z , mientras que la elección que hacen algunos autores del arco seno de \mathfrak{R}_3 y \mathfrak{R}_4 como coordenadas (ec III.19) no lo cumplen . Esta última definición de las coordenadas de curvamiento ,

$$\beta^+ = \arcsen (\mathfrak{R}_3 (+y)) \quad (\text{ III.19 })$$

$$\beta^- = \arcsen (- \mathfrak{R}_4 (-x))$$

sólo cambia las coordenadas de fuerza cuárticas según la expresión :

$$f_{\mathfrak{R}\mathfrak{R}\mathfrak{R}\mathfrak{R}} = f_{\beta\beta\beta\beta} + 4 f_{\beta\beta} \quad (\text{ III.20 })$$

Una vez conocidas las coordenadas curvilíneas para el sistema triatómico BAC, es necesario determinar los elementos del tensor B. Se han seguido dos procedimientos paralelos para su obtención . En primer lugar , se ha utilizado la definición de las coordenadas \mathfrak{R}_i dadas por Morino y Nakagawa [6] para una molécula triatómica BAC lineal dispuesta en los ejes según se indica en la figura III.3 ,

$$\mathfrak{R}_1 = -\Delta Z_{AB} + \Delta X_{AB}^2 / 2r_{AB}^e + \Delta Z_{AB} \Delta X_{AB}^2 / 2(r_{AB}^e)^2 + \dots$$

$$\mathfrak{R}_2 = \Delta Z_{AC} + \Delta X_{AC}^2 / 2r_{AC}^e + \Delta Z_{AC} \Delta X_{AC}^2 / 2(r_{AC}^e)^2 + \dots \quad (\text{ III.21 })$$

$$\beta^+ = -(\Delta X_{AC} / r_{AC}^e) \{ 1 - (\Delta Z_{AC} / r_{AC}^e) - (\Delta X_{AC}^2 - 3\Delta Z_{AC}^2) / 3(r_{AC}^e)^2 + \dots \} -$$

$$-(\Delta X_{AB} / r_{AB}^e) \{ 1 + (\Delta Z_{AB} / r_{AB}^e) - (\Delta X_{AB}^2 - 3\Delta Z_{AB}^2) / 3(r_{AB}^e)^2 + \dots \}$$

donde por ejemplo ,

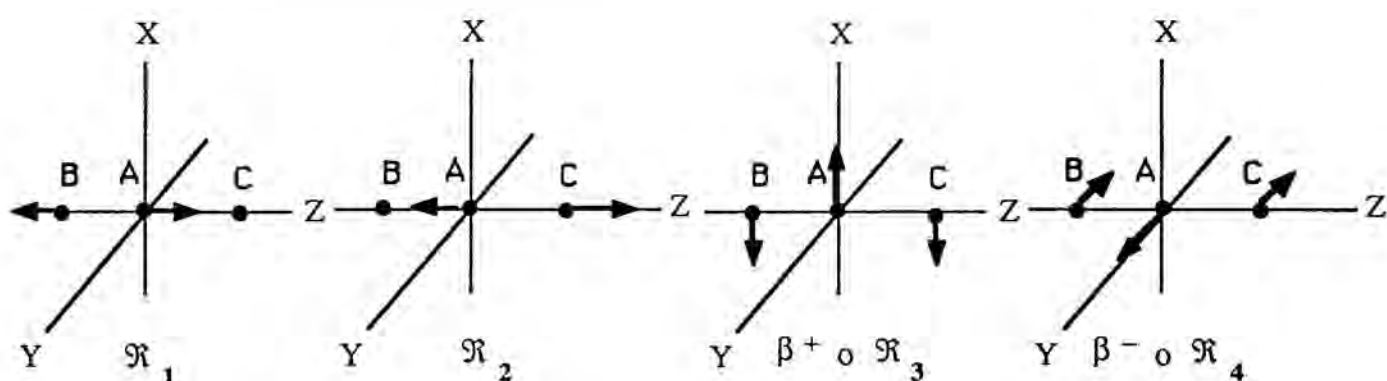
$$\Delta Z_{AB} = Z_{AB} - Z_{AB}^e = (Z_B - Z_A) - (Z_B^e - Z_A^e) = (Z_B - Z_B^e) - (Z_A - Z_A^e) = \Delta Z_B - \Delta Z_A \quad (\text{ III.22 })$$

y de igual manera para los demás desplazamientos .

En esta elección particular de las coordenadas, \mathfrak{R}_1 , \mathfrak{R}_2 y β^+ corresponden a movimientos de tensión lineal de los enlaces y de curvamiento en el plano XZ respectivamente . La

coordenada β^- correspondería a un curvamiento en el plano YZ, si bien, debido a la degeneración de este movimiento, se puede prescindir de esta coordenada y obtener por simetría sus elementos correspondientes del tensor B. Una visualización de estas coordenadas para desplazamientos infinitesimales es dada en la figura III.4.

FIGURA III.4. Coordenadas curvilíneas correspondientes a los modos normales de vibración de una molécula lineal BAC.



Desarrollando hasta términos cúbicos las expresiones anteriores (ec.III.21), empleando los desplazamientos cartesianos de cada átomo respecto a su posición de equilibrio (ec.III.22), se obtiene una expresión como la ec.III.2 para cada coordenada curvilínea, de tal manera que por comparación con esta última, se pueden aislar los elementos del tensor B. En la tabla III.1 se dan los elementos no nulos del tensor B, utilizando como subíndices de los mismos (1, 2, ..., 9) para la secuencia $(\Delta X_A, \Delta Y_A, \Delta Z_A, \Delta X_B, \Delta Y_B, \Delta Z_B, \Delta X_C, \Delta Y_C, \Delta Z_C)$. Debido a que los elementos del tensor B son las derivadas parciales primeras, segundas, terceras, ..., etc. de \mathfrak{R}_i respecto a los desplazamientos cartesianos ΔX_j , los elementos con subíndices permutados tendrán el mismo valor (por ejemplo $B_{14}^1 = B_{41}^1$). Se ha asignado el superíndice 3 a la coordenada β^+ .

TABLA III.1

Elementos no nulos del tensor B .

Coordenada \mathfrak{R}_1

$$B_3^1 = -B_6^1 = 1$$

$$B_{11}^1 = -B_{14}^1 = B_{44}^1 = 1 / r_{AB}^e \quad (30 \text{ elementos no nulos})$$

$$B_{113}^1 = -B_{116}^1 = -B_{134}^1 = B_{146}^1 = B_{344}^1 = -B_{446}^1 = -1 / (r_{AB}^e)^2$$

Coordenada \mathfrak{R}_2

$$B_3^2 = -B_9^2 = -1$$

$$B_{11}^2 = -B_{17}^2 = B_{77}^2 = 1 / r_{AC}^e \quad (30 \text{ elementos no nulos})$$

$$B_{113}^2 = -B_{119}^2 = -B_{137}^2 = B_{179}^2 = B_{377}^2 = -B_{779}^2 = 1 / (r_{AC}^e)^2$$

Coordenada β^+

$$B_1^3 = (1 / r_{AC}^e) + (1 / r_{AB}^e)$$

$$B_4^3 = -1 / r_{AB}^e$$

$$B_7^3 = -1 / r_{AC}^e$$

$$B_{13}^3 = (1 / r_{AC}^e)^2 - (1 / r_{AB}^e)^2$$

$$B_{16}^3 = B_{34}^3 = -B_{46}^3 = (1 / r_{AB}^e)^2 \quad (77 \text{ elementos no nulos})$$

$$B_{19}^3 = B_{37}^3 = -B_{79}^3 = - (1 / r_{AC}^e)^2$$

$$B_{111}^3 = -B_{133}^3 = -2 [(1 / r_{AC}^e)^3 + (1 / r_{AB}^e)^3]$$

$$B_{114}^3 = -B_{136}^3 = -B_{144}^3 = B_{166}^3 = -B_{334}^3 = B_{346}^3 = B_{444}^3 = -B_{466}^3 = 2 / (r_{AB}^e)^3$$

$$B_{117}^3 = -B_{139}^3 = -B_{177}^3 = B_{199}^3 = -B_{337}^3 = B_{379}^3 = B_{777}^3 = -B_{799}^3 = 2 / (r_{AC}^e)^3$$

El segundo método empleado en la determinación de los elementos del tensor B se basa en las ecuaciones desarrolladas por Pariseau et al. [5] para las coordenadas curvilíneas ($\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, \beta^+$), cuya aplicación es mucho más laboriosa. Este segundo método reproduce los anteriores elementos del tensor B, pero añade los valores que corresponden a movimientos fuera del plano XZ. Es decir, da un tensor B más general, si bien, de cara al desarrollo posterior, es perfectamente válida y equivalente la elección particular del movimiento confinado al plano XZ,

la cual simplifica el tratamiento posterior .

III.1.3. Determinación de la matriz [A] para una molécula triatómica lineal

Una vez conocida la matriz [B] se pueden calcular los elementos de la matriz [A] teniendo en cuenta que según la ec.III.10

$$[B] \cdot [A] = [1] \quad (\text{ III.23 })$$

siendo [1] la matriz unidad de dimensión 4x4 . Sin embargo , como la matriz [B] no es cuadrada (4x9) no se puede invertir . Una manera de solucionar el problema se basa en la introducción en la misma de las traslaciones y rotaciones (ec.III.24) , según las ecuaciones de Sayvetz o Eckart (ec.III.7) que amplían la matriz [B] a una matriz [B'] de dimensión 9x9 y que viene dada por :

$$\begin{aligned} T_x &= \sum_j m_j \Delta X_j = 0 \\ T_y &= \sum_j m_j \Delta Y_j = 0 \\ T_z &= \sum_j m_j \Delta Z_j = 0 \\ R_x &= \sum_j m_j (Y_j^e \Delta Z_j - Z_j^e \Delta Y_j) = 0 \\ R_y &= \sum_j m_j (Z_j^e \Delta X_j - X_j^e \Delta Z_j) = 0 \end{aligned} \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{ III.24 })$$

donde X_j^e , Y_j^e y Z_j^e son las coordenadas de la posición de equilibrio del j-átomo relativas a su centro de masas . Así, la ec.III.23 se convierte en

$$[B'] \cdot [A'] = [1'] \quad (\text{ III.25 })$$

siendo [1'] la matriz unidad 9x9 . Ahora la inversión de la matriz no singular [B'] da los elementos de [A'] y por tanto los de [A] . En la tabla III.2 son dados los elementos no nulos de [A] para la disposición de los átomos BAC dada en la figura III.3 .

TABLA III.2

Elementos no nulos de la matriz A .

$$\begin{aligned}a_{13} &= a_{24} = [m_B m_C (r_{AB}^e + r_{AC}^e) r_{AB}^e r_{AC}^e] / S \\a_{43} &= a_{54} = -m_A m_C r_{AB}^e (r_{AC}^e)^2 / S \\a_{73} &= a_{84} = -m_A m_B (r_{AB}^e)^2 r_{AC}^e / S \\a_{31} &= a_{91} = m_B / M \\a_{32} &= a_{62} = -m_C / M \\a_{61} &= -(m_A + m_C) / M \\a_{92} &= (m_A + m_B) / M \\S &= m_B m_C (r_{AB}^e + r_{AC}^e)^2 + m_A m_C (r_{AC}^e)^2 + m_A m_B (r_{AB}^e)^2 \\M &= m_A + m_B + m_C\end{aligned}$$

III.1.4. Determinación del tensor T para una molécula triatómica lineal

A partir de los elementos de la matriz [A] (tabla III.2) y del tensor B (tabla III.1) la aplicación sistemática de las ec.III.10 genera los elementos del tensor T , los cuales son dados en la tabla III.3 . Al igual que el tensor B , los elementos con índices permutados tienen el mismo valor . Los elementos correspondientes a la coordenada β^- son similares a los de la coordenada β^+ .

TABLA III.3

Elementos no nulos del tensor T .

$$\begin{aligned}
 T_1^1 &= T_2^2 = T_3^3 = 1 \\
 T_{33}^1 &= (a_{13} - a_{43})^2 (1 / r_{AB}^e) \\
 T_{33}^2 &= (a_{13} - a_{73})^2 (1 / r_{AC}^e) \\
 T_{13}^3 &= (2m_B / M) \{ [a_{43} / (r_{AB}^e)^2] - [a_{73} / (r_{AC}^e)^2] \} \\
 T_{23}^3 &= -(2m_C / M) \{ [a_{43} / (r_{AB}^e)^2] - [a_{73} / (r_{AC}^e)^2] \} \\
 T_{133}^1 &= -3 (a_{43} / r_{AB}^e)^2 (m_B / M) \\
 T_{233}^1 &= 3 (a_{43} / r_{AB}^e)^2 (m_C / M) \\
 T_{133}^2 &= 3 (a_{73} / r_{AC}^e)^2 (m_B / M) \\
 T_{233}^2 &= -3 (a_{73} / r_{AC}^e)^2 (m_C / M) \\
 T_{113}^3 &= -6 (m_B / M)^2 \{ [a_{43} / (r_{AB}^e)^3] + [a_{73} / (r_{AC}^e)^3] \} \\
 T_{223}^3 &= -6 (m_C / M)^2 \{ [a_{43} / (r_{AB}^e)^3] + [a_{73} / (r_{AC}^e)^3] \} \\
 T_{123}^3 &= 6(m_B m_C / M^2) \{ [a_{43} / (r_{AB}^e)^3] + [a_{73} / (r_{AC}^e)^3] \} \\
 T_{333}^3 &= -2 (a_{13})^3 \{ [1 / (r_{AB}^e)^3] + [1 / (r_{AC}^e)^3] \} + 2 [(a_{43} / r_{AB}^e)^3 + (a_{73} / r_{AC}^e)^3] + \\
 &\quad + 6 (a_{13})^2 \{ [a_{43} / (r_{AB}^e)^3] + [a_{73} / (r_{AC}^e)^3] \} - 6 a_{13} \{ [(a_{43})^2 / (r_{AB}^e)^3] + [(a_{73})^2 / (r_{AC}^e)^3] \}
 \end{aligned}$$

III.1.5. Transformación de las constantes de fuerza para una molécula triatómica lineal

La substitución en las ecuaciones (III.13-III.15) de los elementos del tensor T y de las constantes de fuerza f definidas según la ec.III.5 permite obtener las constantes de fuerza \bar{f} en el sistema de coordenadas rectilíneas (R_1, R_2, R_3, R_4) . Como las coordenadas internas empleadas son desplazamientos respecto a la posición de equilibrio de las distancias de enlace AB y AC , y del ángulo \hat{BAC} en los planos XZ e YZ respectivamente , se puede definir para la coordenada de curvamiento , que es degenerada , una única coordenada $\mathfrak{R}_\alpha = \mathfrak{R}_3^2 + \mathfrak{R}_4^2$ en coordenadas curvilíneas y análogamente en rectilíneas . De esta manera el desarrollo del potencial hasta grado cuártico según la ec.III.3 para una molécula triatómica lineal adopta la siguiente expresión :

$$\begin{aligned}
 V = & K_{11} \mathfrak{R}_1^2 + K_{12} \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2 + K_{22} \mathfrak{R}_2^2 + K_{\alpha\alpha} \mathfrak{R}_\alpha^2 + K_{111} \mathfrak{R}_1^3 + K_{112} \mathfrak{R}_1^2 \mathfrak{R}_2 + \\
 & K_{122} \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2^2 + K_{222} \mathfrak{R}_2^3 + K_{1\alpha\alpha} \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_\alpha^2 + K_{2\alpha\alpha} \mathfrak{R}_2 \mathfrak{R}_\alpha^2 + K_{1111} \mathfrak{R}_1^4 + \\
 & K_{1112} \mathfrak{R}_1^3 \mathfrak{R}_2 + K_{1122} \mathfrak{R}_1^2 \mathfrak{R}_2^2 + K_{1222} \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2^3 + K_{2222} \mathfrak{R}_2^4 + K_{11\alpha\alpha} \mathfrak{R}_1^2 \mathfrak{R}_\alpha^2 + \\
 & K_{12\alpha\alpha} \mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2 \mathfrak{R}_\alpha^2 + K_{22\alpha\alpha} \mathfrak{R}_2^2 \mathfrak{R}_\alpha^2 + K_{\alpha\alpha\alpha\alpha} \mathfrak{R}_\alpha^4
 \end{aligned} \quad (\text{ III.26 })$$

En la tabla III.4 se muestran las constantes f en coordenadas rectilíneas en función de las K en curvilíneas con esta nueva redefinición (programa FIT1). Como puede apreciarse, las constantes de fuerza cuadráticas coinciden en ambos sistemas de coordenadas debido a la elección de los elementos $T_j^i = \delta_{ij}$. Algunas constantes cúbicas y cuárticas son diferentes .

TABLA III.4

Transformación entre las constantes de fuerza en coordenadas rectilíneas (\bar{f}) y curvilíneas (K).

$\bar{f}_{11} = 2 K_{11}$	$\bar{f}_{111} = 6 K_{111}$	$\bar{f}_{1111} = 24 K_{1111}$
$\bar{f}_{12} = K_{12}$	$\bar{f}_{112} = 2 K_{112}$	$\bar{f}_{1112} = 6 K_{1112}$
$\bar{f}_{22} = 2 K_{22}$	$\bar{f}_{122} = 2 K_{122}$	$\bar{f}_{1122} = 4 K_{1122}$
$\bar{f}_{\alpha\alpha} = 2 K_{\alpha\alpha}$	$\bar{f}_{222} = 6 K_{222}$	$\bar{f}_{1222} = 6 K_{1222}$
$\bar{f}_{1\alpha\alpha} = 2 K_{1\alpha\alpha} + 2 T_{33}^1 K_{11} + T_{33}^2 K_{12} + 4 T_{13}^3 K_{\alpha\alpha}$		
$\bar{f}_{2\alpha\alpha} = 2 K_{2\alpha\alpha} + 2 T_{33}^2 K_{22} + T_{33}^1 K_{12} + 4 T_{23}^3 K_{\alpha\alpha}$		
$\bar{f}_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = 24 K_{\alpha\alpha\alpha\alpha} + 12 T_{33}^1 K_{1\alpha\alpha} + 12 T_{33}^2 K_{2\alpha\alpha} + 6 T_{33}^1 T_{33}^2 K_{12} + 8 T_{333}^3 K_{\alpha\alpha} +$ $+ 6 T_{33}^2 T_{33}^2 K_{22} + 6 T_{33}^1 T_{33}^1 K_{11}$		
$\bar{f}_{11\alpha\alpha} = 4 K_{11\alpha\alpha} + 6 T_{33}^1 K_{111} + 8 T_{13}^3 K_{1\alpha\alpha} + 2 T_{33}^2 K_{112} + 4 T_{133}^1 K_{11} +$ $+ 2 T_{133}^1 K_{1\alpha} + 2 T_{133}^2 K_{12} + 4 (T_{13}^3 T_{13}^3 + T_{113}^3) K_{\alpha\alpha}$		
$\bar{f}_{22\alpha\alpha} = 4 K_{22\alpha\alpha} + 6 T_{33}^2 K_{222} + 8 T_{23}^3 K_{2\alpha\alpha} + 2 T_{33}^1 K_{122} + 4 T_{233}^2 K_{22} +$ $+ 2 T_{233}^2 K_{2\alpha} + 2 T_{233}^1 K_{12} + 4 (T_{23}^3 T_{23}^3 + T_{223}^3) K_{\alpha\alpha}$		
$\bar{f}_{12\alpha\alpha} = 2 K_{12\alpha\alpha} + 4 T_{13}^3 K_{2\alpha\alpha} + 4 T_{23}^3 K_{1\alpha\alpha} + 2 T_{33}^1 K_{112} + 2 T_{33}^2 K_{122} +$ $+ 4 (T_{13}^3 T_{23}^3 + T_{123}^3) K_{\alpha\alpha} + 2 T_{233}^1 K_{11} + 2 T_{133}^2 K_{22} + (T_{133}^1 + T_{233}^2) K_{12}$		

III.2.TRANSFORMACION DE CONSTANTES DE FUERZA DE COORDENADAS CARTESIANAS A INTERNAS

En cálculos ab initio o semiempíricos de constantes de fuerza de moléculas se utiliza a menudo un sistema de coordenadas cartesianas referidas al c.d.m. , aunque en algunos casos se emplean también determinados sistemas de coordenadas internas . Sin embargo , la utilización de constantes de fuerza en el ajuste de SEP tipo Sorbie-Murrell requiere normalmente constantes de fuerza en el sistema cuyas coordenadas internas son todas las distancias internucleares independientes de la molécula . Así , es necesario realizar la transformación de las constantes de

fuerza entre esos dos sistemas de coordenadas .

Para una molécula con N átomos hay $N(N-1)/2 = N_d$ distancias internucleares R_i ²⁾ y $3N$ coordenadas cartesianas q_i , de manera que las derivadas parciales primeras y segundas del potencial en el mínimo puede ser calculadas de acuerdo con la regla de la cadena según las siguientes expresiones :

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_e = \sum_{j=1}^{N_d} \left(\frac{\partial V}{\partial R_j} \right)_e \left(\frac{\partial R_j}{\partial q_i} \right)_e \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (\text{III.27})$$

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e = \sum_{k,l=1}^{N_d} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_k \partial R_l} \right)_e \left(\frac{\partial R_k}{\partial q_i} \right)_e \left(\frac{\partial R_l}{\partial q_j} \right)_e + \sum_{k=1}^{N_d} \left(\frac{\partial V}{\partial R_k} \right)_e \left(\frac{\partial^2 R_k}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e \quad (\text{III.28})$$

$i = 1, 2, \dots, 3N \quad j \geq i$

Según esto , la resolución del anterior sistema de ecuaciones lineales (ec.III.28) puede proporcionar directamente las constantes de fuerza cuadráticas $(\partial^2 V / \partial R_k \partial R_l)_e$. Sin embargo , es necesario realizar una reducción previa de las ecuaciones para tener un sistema con igual número de ecuaciones e incógnitas . Por otra parte , si existe simetría molecular no son independientes todas las distancias internucleares , y por tanto existen derivadas parciales primeras $(\partial V / \partial R_j)_e$ no nulas en el mínimo , provocando la aparición de un sistema de ecuaciones compatible e indeterminado , de manera que se ha de tratar cada tipo de molécula de una manera en particular .

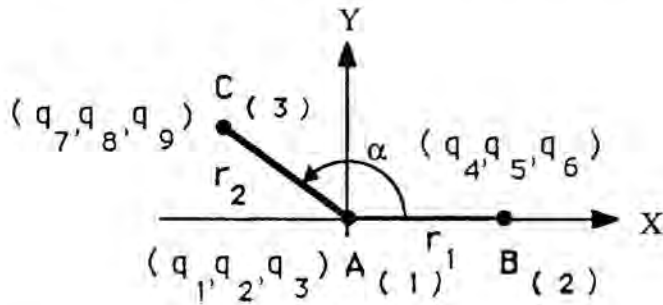
A) Molécula triatómica BAC no lineal

Para una molécula triatómica BAC no lineal con coordenadas cartesianas $\{ q_1, q_2, \dots, q_9 \}$ y coordenadas internas (r_1, r_2, α) definidas en la figura III.5 , las coordenadas distancias internucleares (R_1, R_2, R_3) son iguales a :

$$\begin{aligned} R_1 &= r_1 \\ R_2 &= r_2 \\ R_3 &= (r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos \alpha)^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

²⁾ Se ha cambiado la notación empleada en la sección anterior para las distancias internucleares $(R_i' \rightarrow R_i)$ por comodidad .

FIGURA III.5 Elección de las coordenadas de la molécula BAC .



La obtención de las constantes de fuerza cuadráticas $(\partial^2 V / \partial R_k \partial R_l)_e$ se puede realizar de acuerdo con los siguientes pasos :

- (1) A partir de las coordenadas internas (r_1, r_2, α) se calculan las coordenadas cartesianas de acuerdo con la elección de las mismas indicada en la figura III.5 , y luego se refieren al c.d.m. de la molécula BAC en su posición de equilibrio .
- (2) Se determinan las derivadas parciales primeras y segundas de las coordenadas R_i respecto a las q_j en la posición de equilibrio , teniendo en cuenta que $R_i = R_i(q_1, q_2, \dots, q_9)$.
- (3) Se resuelve el correspondiente sistema de 6 ecuaciones lineales , ya que en este caso todas las derivadas primeras de V $(\partial V / \partial R_j)_e$ son nulas , obteniéndose las 6 constantes de fuerza en coordenadas internas R_j :

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_e \quad i = 1,2,3 \quad j \geq i \quad (III.30)$$

La resolución del sistema de ecuaciones lineales se lleva a cabo utilizando el método de factorización de Crout (subrutina F04AEF de las librerías NAG [7]) .

Las derivadas primeras $(\partial V / \partial R_j)_e$ se pueden obtener a partir de algunas de las constantes de fuerza en coordenadas cartesianas (ec.III.28) . Para la elección de las q_i dada en la figura III.5 ,

$$\begin{aligned}
f_1 &= \left(\frac{\partial V}{\partial R_1} \right)_e = -R_1 \cdot V_{36} \\
f_2 &= \left(\frac{\partial V}{\partial R_2} \right)_e = -R_2 \cdot V_{39} \\
f_3 &= \left(\frac{\partial V}{\partial R_3} \right)_e = -R_3 \cdot V_{69}
\end{aligned}
\tag{ III.31 }$$

Si bien para una molécula BAC no lineal deberían ser nulas , debido al procedimiento numérico usual del cálculo de la V_{ij} a partir de los métodos ab initio o semiempírico , no son exáctamente nulas . Así , y con la finalidad de obtener unas constantes de fuerza cuadráticas f_{ij} que ajusten posteriormente un mínimo en una SEP analítica , se pueden tomar nulas en la resolución del sistema de ecuaciones , asegurando así que el mínimo esté centrado en la posición de equilibrio (R_1^e , R_2^e , R_3^e). La comparación de las $(\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_e$ (recalculadas a partir de las f_{ij} , una vez resuelto el sistema) con las leídas , demuestra que la aproximación anterior es correcta , no afectando significativamente a las correspondientes frecuencias vibracionales ν_i .

La determinación de las constantes de fuerza W_{ij} en el sistema de coordenadas internas (r_1 , r_2 , α) puede ser llevada a cabo empleando las constantes de fuerza f_{ij} de acuerdo con las relaciones desarrolladas en el apéndice 1 de la ref.[1] .

Todas las transformaciones anteriormente indicadas han sido programadas (programa KQR) para un sistema triatómico BAC general , teniendo en cuenta que si p.ej. la molécula es lineal las derivadas primeras en el mínimo verifican la siguiente igualdad (aplicando el método de los Multiplicadores de Lagrange) :

$$f_3 = -f_1 = -f_2 = \lambda \tag{ III.32 }$$

existiendo una dependencia entre algunas f_{ij} . Así , como la existencia de simetría supone la aparición de menos ecuaciones que incógnitas f_{ij} , se ha previsto la realización de un estudio previo del sistemas de ecuaciones (determinando el rango de las matrices) que permita obtener un conjunto de ecuaciones e incógnitas independientes , dándoles valores a las variables dependientes f_{ij} (y f_i) (bien por prueba , bien utilizando los resultados del propio cálculo ab initio o semiempírico) .

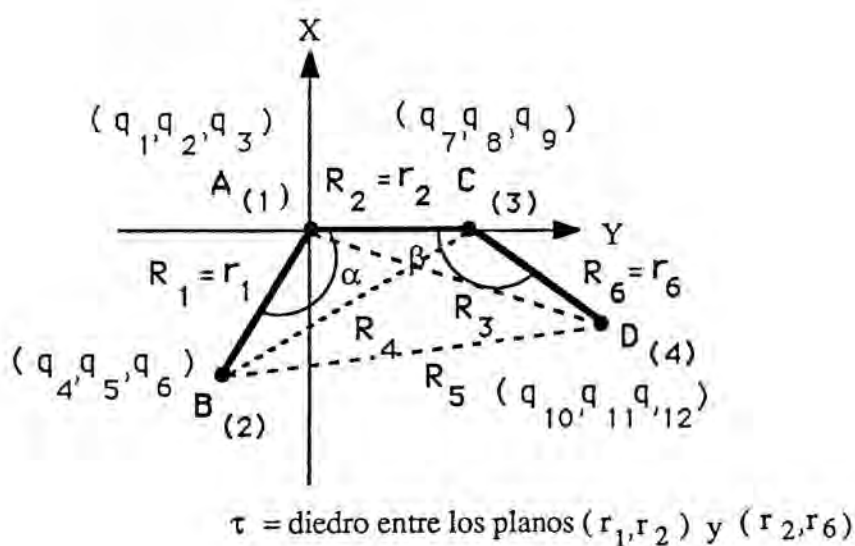
B) Molécula tetratómica BACD

La transformación de constantes de fuerza $V_{ij} \rightarrow f_{ij}$ para una molécula tetratómica ABCD sigue un procedimiento similar al realizado para un sistema triatómico. En la figura III.6 se indica la elección de las coordenadas para un sistema BACD. La elección de los índices JK de las distancias internucleares R_{JK} se ha realizado de acuerdo con el algoritmo:

$$JK = N_K - N_J + (N_J - 1)(2N - N_J) / 2 \quad N_K > N_J \quad (\text{III.33})$$

donde N es el número de átomos y, N_J y N_K son los índices asignados a los dos átomos (1,2...,N).

FIGURA III.6. Elección de las coordenadas de la molécula BACD.



Se ha considerado el caso de una estructura BACD plana ($\tau = 0^\circ$ o 180°), de manera que sólo hay cinco variables R_i independientes, y de acuerdo con las ecuaciones de transformación entre los sistemas de coordenadas C1 ($R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$) y C2 ($r_1, r_2, r_6, \alpha, \beta, \tau$):

$$\begin{aligned}
R_1 &= r_1 \\
R_2 &= r_2 \\
R_3 &= r_2^2 + r_6^2 - 2 r_2 r_6 \cos\beta \\
R_4 &= r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos\alpha \\
R_5 &= (r_1^2 + r_2^2 + r_6^2 - 2 r_1 r_2 \cos\alpha - 2 r_2 r_6 \cos\beta + 2 r_1 r_6 \cos\alpha \cos\beta - 2 r_1 r_6 \sin\alpha \sin\beta \cos\tau)^{1/2} \\
R_6 &= r_6
\end{aligned} \tag{ III.34 }$$

R_5 será dependiente de las demás R_i . Según esto también hay una relación de dependencia entre las f_j (sin embargo , en el mínimo plano las derivadas $W_i = (\partial V / \partial i)_e$ con $i = r_1, r_2, r_6, \alpha, \beta, \tau$ son todas nulas) :

$$\begin{aligned}
f_1 &= \lambda (R_{5\alpha} R_{41} / R_{4\alpha} - R_{51}) \\
f_2 &= \lambda (R_{5\beta} R_{32} / R_{3\beta} + R_{5\alpha} R_{42} / R_{4\alpha} - R_{52}) \\
f_3 &= -\lambda R_{5\beta} / R_{3\beta} \\
f_4 &= -\lambda R_{5\alpha} / R_{4\alpha} \\
f_5 &= \lambda \\
f_6 &= \lambda (R_{5\beta} R_{36} / R_{3\beta} - R_{56})
\end{aligned} \tag{ III.35 }$$

donde λ es un valor que depende del potencial y R_{im} indica las derivadas del sistema de coordenadas C1 respecto al sistema de coordenadas C2 :

$$R_{im} = \left(\frac{\partial R_i}{\partial r_m} \right)_e \quad m = r_1, r_2, r_6, \alpha, \beta, \tau \tag{ III.36 }$$

Las f_i puede calcularse a partir de algunas V_{ij} según las expresiones :

$$\begin{aligned}
f_1 &= -R_1 \cdot V_{36} & f_4 &= -R_4 \cdot V_{69} \\
f_2 &= -R_2 \cdot V_{39} & f_5 &= -R_5 \cdot V_{6\ 12} \\
f_3 &= -R_3 \cdot V_{3\ 12} & f_6 &= -R_6 \cdot V_{9\ 12}
\end{aligned} \tag{ III.37 }$$

Sin embargo, tal como ocurría para ABC, el procedimiento numérico de obtención de la V_{ij} implica que las f_i calculadas con la ecuación anterior no cumplen exáctamente las relaciones dadas en la ec.III.35. Así , por las mismas razones ya comentadas en caso ABC , se puede calcular f_5 (ec.III.37) y luego emplear las ec.III.35 para obtener las otras f_i que se utilizarán en el cálculo de las f_{ij} , resolviendo el sistema de ecuaciones lineales (ec.III.28). Para la estructura BACD plana, de las 21 constantes de fuerza f_{ij} sólo hay 15 independientes, siendo las que dependen de R_5 ($f_{15}, f_{25}, f_{35}, f_{45}, f_{55}, f_{65}$) tratadas como parámetros en la obtención de las

restantes (sistema compatible indeterminado) . Una vez conocidas las f_{ij} pueden calcularse las constantes de fuerza W_{ij} en el sistema de coordenadas internas C_2 considerando las ecuaciones de transformación entre ambos sistemas (ec.III.34) (programa FORUL [8]) .

La determinación de las f_{ij} a partir de las V_{ij} para moléculas BACD (planas o no) ha sido programada de forma similar a la realizada en el programa KQR (programa FIT2) .

III.3. SEP TIPO SORBIE-MURRELL . TIPOS DE AJUSTE

Para los sistemas triatómicos BAC se ha programado la SEP tipo Sorbie-Murrell más general , empleando coordenadas internas de simetría S_i (ec.II.26) , tanto en la función polinómica P hasta grado 5 (ec.II.25) como en la función de alcance T (ec.II.27) . También se han determinado las derivadas analíticas primeras y segundas de la SEP (f_i , f_{ij} , V_i , V_{ij} , W_i , W_{ij}) . A partir de la V_{ij} puede realizarse un análisis de modos normales de vibración y determinarse las frecuencias vibracionales ν_i (programa SM3) .

Debido a que algunos de los sistemas triatómicos de interés en este estudio son lineales (OCS ,SCS) se ha realizado un programa que ajusta la energía , geometría y constantes de fuerza anarmónicas hasta grado cuarto (ec.III.26) de un mínimo en la SEP anterior (programa FIT1) . Como función de alcance en este ajuste se han considerado dos tipos :

$$T (R_1 , R_2 , R_3) = \prod_{i=1}^3 1 - \tanh \left(\frac{\gamma_i \rho_i}{2} \right) \quad (\text{ III.38 })$$

$$T (R_1 , R_2 , R_3) = 1 - \tanh \frac{\gamma}{2} (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3) \quad (\text{ III.39 })$$

donde se considera como estructura de referencia (R_1^0, R_2^0, R_3^0) la geometría de equilibrio de la molécula . Para la primera función de alcance se pueden utilizar las expresiones derivadas por Murrell et al.(Apéndice 1 de la ref. [1]) que relacionan los coeficientes del polinomio con los parámetros γ_i y con las derivadas parciales primeras y segundas del término triatómico $V^{(3)}_{ABC}$ del potencial . Estas últimas se obtienen a partir de las constantes de fuerza f_{ij} y de las derivadas parciales primeras y segundas de los términos diatómicos de acuerdo con la ec.II.20 .

Para la segunda función de alcance (ec.III.39) se han derivado las correspondientes relaciones (Apéndice C) .

El parámetro V^0 del término triatómico (ec.II.25) puede ser calculado en ambos casos substituyendo la geometría del mínimo y su energía en las ec.II.20 y 24 , utilizando como potenciales diatómicos las funciones Rydberg extendidas (ec.II.23) .

Previamente a la determinación de los parámetros del término triatómico se calculan los parámetros de los potenciales diatómicos tipo Rydberg extendido usando la energía de disociación D_e y las constantes de fuerza hasta grado cuarto de cada molécula en el estado electrónico correspondiente (programa RYBON [9]) .

También se ha programado una versión que determina los parámetros de la SEP Sorbie-Murrell ajustando la energía , geometría y constantes de fuerza armónicas de una molécula BAC no lineal [8] .

Para el ajuste de la SEP tipo Sorbie-Murrell de un sistema tetratómico (concretamente BABD) se siguió al principio un procedimiento similar al realizado para el sistema BAC . Se determinaban los parámetros V^0 , C_i , C_{ij} , C_{ijk} , C_{ijkl} , γ_i (ec.III.40-42) necesarios para ajustar las constantes de fuerza armónicas f_{ij} , la energía y geometría del mínimo BABD , teniendo en cuenta la simetría del sistema . Según ésta , varios coeficientes debían ser iguales (permutando los índices $1 \leftrightarrow 2$ y $5 \leftrightarrow 6$, de acuerdo a la figura III.6 con $C=B$) , razón por la cual se necesitaron algunos coeficientes cúbicos y cuárticos del polinomio . Las estructuras de referencia (R_i^0) posibles también estaban sometidas a esta restricción ($R_1^0 = R_2^0$ y $R_5^0 = R_6^0$) .

$$V^{(4)}_{BACD} (R_1 , R_2 , \dots , R_6) = P (\rho_1 , \rho_2 , \dots , \rho_6) \cdot T_i (\rho_1 , \rho_2 , \dots , \rho_6) \quad (\text{III.40})$$

con

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad i = 1 , 2 , \dots , 6 \quad (\text{III.41})$$

y

$$P (\rho_1 , \rho_2 , \dots , \rho_6) = V^0 \left(1 + \sum_{i=1}^6 C_i \rho_i + \sum_{j \geq i=1}^6 C_{ij} \rho_i \rho_j + \sum_{k \geq j \geq i=1}^6 C_{ijk} \rho_i \rho_j \rho_k + \dots \right) \quad (\text{III.42})$$

Como funciones de alcance T_i se utilizaron funciones tipo estándar (ec.III.43-48) que incluyen términos del tipo ($1 - \tanh x$) y algunas que han sido propuestas en este trabajo (ec.III.49-52) :

$$T_1 = 1 - \tanh \left[\frac{\gamma}{2} \left(\sum_{i=1}^6 \rho_i \right) \right] \quad (\text{III.43})$$

$$T_2 = \left(1 - \tanh \left[\frac{\gamma_1}{2} (\rho_1 + \rho_2 + \rho_3) \right] \right) \left(1 - \tanh \left[\frac{\gamma_2}{2} (\rho_4 + \rho_5 + \rho_6) \right] \right) \quad (\text{III.44})$$

$$T_3 = \left(1 - \tanh \left[\frac{\gamma_1}{2} (\rho_1 + \rho_2 + \rho_4) \right] \right) \left(1 - \tanh \left[\frac{\gamma_2}{2} (\rho_3 + \rho_5 + \rho_6) \right] \right) \quad (\text{III.45})$$

$$T_4 = \left(1 - \tanh \left[\frac{\gamma_1}{2} (\rho_1 + \rho_2) \right] \right) \left(1 - \tanh \left[\frac{\gamma_2}{2} (\rho_3 + \rho_4) \right] \right) \left(1 - \tanh \left[\frac{\gamma_3}{2} (\rho_5 + \rho_6) \right] \right) \quad (\text{III.46})$$

$$T_5 = \prod_{i=1}^6 \left(1 - \tanh \frac{\gamma_i \rho_i}{2} \right) \quad (\text{III.47})$$

$$T_6 = 1 - \tanh \left[\gamma \left(\sum_{i=1}^6 \rho_i^2 \right) \right] \quad (\text{III.48})$$

$$T_7 = e^{- \left(\sum_{i=1}^6 \gamma_i \rho_i^2 \right)} \quad (\text{III.49})$$

$$T_8 = \gamma_1^{-\gamma_2} \left(\sum_{i=1}^6 \rho_i^2 \right) \quad (\text{III.50})$$

$$T_9 = \frac{1}{A \sum_{i=1}^6 \rho_i^2 + \gamma^2} \quad (\text{III.51})$$

$$T_{10} = \frac{1}{A \left(\sum_{i=1}^6 \rho_i^2 \right) + 1} \quad (\text{III.52})$$

Como las funciones T_9 y T_{10} no son adimensionales se introduce un parámetro A igual y con las unidades pertinentes para que T sea adimensional .

El ajuste de un mínimo OSCS plano en la SEP triplete fundamental del sistema $O(^3P) + CS_2$ (ver capítulo VII) mostró un comportamiento inadecuado (aparecían siempre varios mínimos muy estables sin significado físico y barreras demasiado altas a la salida del mínimo OSCS ajustado) que la utilización de diferentes estructuras de referencia o funciones de alcance no fue capaz de mejorar. El hecho de la existencia de dos mínimos equivalentes ($B^{\prime}ABD$ y $BAB^{\prime}D$) que impedía utilizar la geometría de un mínimo como estructura de referencia , teniéndose entonces que escoger arbitrariamente una con la simetría adecuada ($R_1^0 = R_2^0$ y $R_5^0 = R_6^0$) , tenía un gran efecto en la aparición de falsos mínimos , razón por la cual se propuso la utilización de dos términos tetratómicos , cada uno centrado en uno de los dos mínimos equivalentes :

$$V^{(4)}_{B^{\prime}ABD} (R_1 , R_2 , \dots , R_6) = V^{(4)}_a (\rho_1 , \rho_2 , \dots , \rho_6) + V^{(4)}_b (\rho_1^{\prime} , \rho_2^{\prime} , \dots , \rho_6^{\prime}) \quad (III.53)$$

$$\rho_i = R_i - R_i^a \quad \rho_i^{\prime} = R_i - R_i^b \quad i = 1 , 2 , \dots , 6 \quad (III.54)$$

siendo R_i^a la geometría de equilibrio del mínimo $B^{\prime}ABD$ y R_i^b la del mínimo $BAB^{\prime}D$ con la misma asignación de los índices en las distancias internucleares R_i (figura III.6). Cada término $V^{(4)}_a$ y $V^{(4)}_b$ es expresado igual que la ec.III.40 pero con un polinomio completo de grado segundo . Así , los 28 coeficientes independientes y el parámetro V^0 de un término $V^{(4)}$ (además de los γ_i de la función de alcance) permiten ajustar un mínimo y su campo de fuerzas armónico , de manera que los coeficientes del otro término $V^{(4)}$ son determinados por la simetría permutacional del sistema . Este nuevo término tetratómico redujo considerablemente la aparición de falsos mínimos , y su combinación con las diferentes funciones de alcance (ec.III.43-52) indicó que la función Lorentziana T_{10} era la que mejor ajustaba el mínimo , ya que permitía una disociación suave (sin barreras de potencial excesivamente altas) del mismo hacia reactivos y productos . Este tipo de función tiene un decaimiento a cero más lento que el de las restantes funciones ($1 / (x^2 + 1) > 1 - \tanh(x) > e^{-x^2} > 1 - \tanh(x^2)$) . Las funciones de alcance del tipo ($1 - \tanh(x)$) son las que en general iban peor ya que tendían a producir colapsaciones de la estructura tetratómica excesivamente estables , carentes de todo significado físico .

El programa FIT2 incluye todas las opciones de ajuste anteriormente indicadas para un mínimo $BAB^{\prime}D$ plano . También se ha considerado el ajuste de un punto estacionario empleando únicamente las derivadas primeras para una estructura plana angular o lineal .

Se ha construído un programa general que calcula la energía , derivadas analíticas primeras y segundas del potencial ($f_i , f_{ij} , V_i , V_{ij}$) y que realiza un análisis de modos normales de vibración para una estructura ($BACD$) con una SEP tipo Sorbie-Murrell , con uno o dos términos y con las funciones de alcance indicadas anteriormente (ec.III.43-52) .

III.4. ANALISIS DE LA SEP TIPO SORBIE-MURRELL

Una vez realizado el tipo de ajuste mencionado en la sección anterior sobre algún punto estacionario en una SEP tipo Sorbie-Murrell , (para un sistema triatómico o tetraatómico), se ha de realizar un estudio de la misma para ver cuales son las conexiones entre los diferentes puntos estacionarios (incluyendo reactivos y productos), y para verificar un razonable comportamiento (ausencia de falsos mínimos , de barreras de potencial excesivamente altas , de interacciones a muy largas distancias,...,etc) de las zonas de la SEP no ajustadas . Este tipo de análisis puede realizarse de forma complementaria a tres niveles :

A) Minimización de la energía

Partiendo de las posibles estructuras para un determinado sistema de N átomos , con geometrías construídas a partir de distancias de enlace de las moléculas menores , se pueden llevar a cabo optimizaciones de la energía sin otras restricciones que las desigualdades triangulares , para poder localizar posibles mínimos en la SEP. Una vez determinado un posible mínimo , un análisis de modos normales de vibración permite conocer si es o no un mínimo . Así, por ejemplo, para un sistema triatómico ABC, se pueden tomar como estructuras de partida las posibles moléculas ABC, BAC y BCA con diferentes ángulos y distancias internucleares .

B) Caminos de mínima energía o método de la coordenada de reacción

El método anterior no permite determinar los puntos de silla que conectan mínimos de la SEP . Es necesario relizar una optimización de la norma del gradiente o bien realizar una optimización de la energía manteniendo constante una variable o combinación de variables , repitiéndose el proceso de optimización para los diferentes valores asignados a la misma . Si a lo largo de esa coordenada de reacción se encuentra un máximo , un análisis posterior de modos normales de vibración puede permitir caracterizar el tipo de punto estacionario (posible punto de silla) existente . Este método también puede ayudar a la localización de mínimos .

C) Diagramas de curvas de nivel

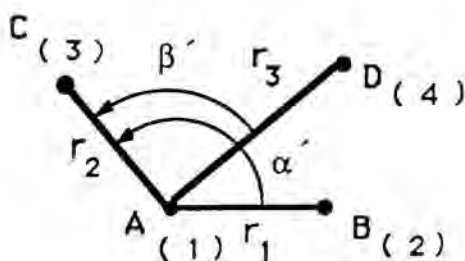
Un tercer método en al análisis de la SEP es la representación de diagramas de contorno o de curvas de nivel de la misma . En estas representaciones se proyecta la SEP en un plano empleando dos variables del potencial , manteniendo fijas las restantes . La visión de estos dibujos permite observar el buen o mal comportamiento local de la SEP y también ayuda en la localización de posibles puntos estacionarios .

La búsqueda de mínimos y de caminos de mínima energía ("Minimum energy path" MEP) ha sido programada para una SEP Sorbie-Murrell en sistemas triatómicos (programa MIN) y tetratómicos (programa MIN1) , utilizando las subrutinas E04ZCF y E04VCF de la librerías NAG [7] . La primera realiza un test sobre el cálculo de los gradientes , y la segunda es la que propiamente realiza la optimización , pudiéndose fijar límites a las variables y constricciones lineales o no lineales de las mismas .

Para los sistemas triatómicos se utilizan las coordenadas (r_1, r_2, α) (figura III.5) en las optimizaciones . En los tetratómicos se han empleado dos sistemas diferentes: a) $(r_1, r_2, r_3, \alpha, \beta, \tau)$ (figura III.6) y b) el sistema de coordenadas $(r_1, r_2, r_3, \alpha', \beta', \tau')$ cuya definición viene dada en la figura III.7 , y que es especialmente válido en el estudio de caminos de mínima energía para la inserción del átomo D (D + BAC) . En los estudios realizados , el empleo de alguna de estas variables como coordenada de reacción ha sido suficiente para el análisis de las SEP.

Diferentes tipos de dibujos de curvas de nivel han sido programados para la SEP Sorbie-Murrell de sistemas triatómicos (programa MAPS [10]) y tetratómicos (programa DIBT4 [10]) . En los capítulos VI y VII se muestran ejemplos de su aplicación .

FIGURA III.7. Sistema de coordenadas internas para la molécula BACD .



τ' = diedro entre los planos (r_1, r_2) y (r_2, r_3)

III.5.REFERENCIAS

- [1] J.N. Murrell , S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley y A.J.C. Varandas, "Molecular potential energy functions", John Wiley & Sons (1984) .
- [2] S. Califano, "Vibrational States", John Wiley & Sons , Ltd.(1976) .

- [3] E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius y P.C. Cross, "Molecular Vibrations", Dover Publications, INC. (1980) .
- [4] A.R. Hoy, I.M. Mills y G. Strey, Mol. Phys. 24 (1972) 1265 .
- [5] M.A. Pariseau , I. Suzuki y J. Overend, J. Chem. Phys. 42 (1965) 2335 .
- [6] Y. Morino y T. Nakagawa, J. Mol. Spect. 26 (1968) 496 .
- [7] NAG Fortran Library , Mark 11 , Numerical Algorithms Group Ltd. , NAG Central Office , Oxford (1984) .
- [8] M. Alberti y R. Sayós , versión no publicada , Departamento Química-Física , Universidad de Barcelona (1988) .
- [9] M. González , versión no publicada , Departamento Química-Física , Universidad de Barcelona (1986) .
- [10] M. González y R. Sayós , versión no publicada , Departamento Química-Física , Universidad de Barcelona (1987) .

**IV. PROGRAMACION DEL CALCULO Y DEL ANALISIS DE LAS
TRAYECTORIAS CLASICAS**

IV.1. TRAYECTORIAS CLASICAS EN SISTEMAS TRIATOMICOS

El cálculo de las trayectorias clásicas tipo A + BC ha sido realizado mediante una versión modificada [1] del programa CTAMYM de Hopper [2]. Para ello, se ha introducido la SEP tipo Sorbie-Murrell y sus derivadas primeras analíticas, de igual manera a como se hizo en el programa SM3. Como esta SEP utiliza funciones de Rydberg extendidas en la descripción de los potenciales diatómicos, se ha ampliado el método de Muckerman [3-4] de separación y cuantificación de la energía vibracional y rotacional de la energía interna de la molécula diatómica producto a esta nuevo tipo de potencial.

También se ha introducido una subrutina que permite determinar el valor máximo y mínimo del potencial (V_{\max} y V_{\min}) a lo largo de cada trayectoria, la cual también proporciona sus geometrías correspondientes. Así, puede saberse si la trayectoria explora zonas cercanas a un mínimo que se haya ajustado entre reactivos y productos, para cada valor de la energía total de colisión. Por otra parte, el valor máximo puede dar una idea de la barrera de potencial para un conjunto de trayectorias con iguales valores de (E_T , v , J).

El dibujo de las trayectorias clásicas se ha realizado utilizando las coordenadas y momentos generados a lo largo de la trayectoria cada cierto número de pasos de integración (programa CTAMYM modificado), los cuales han sido transformados (programa DIBT2 [5]) a las tres distancias internucleares (R_{AB} , R_{BC} , R_{AC}) y al ángulo $\hat{A}BC$, representándose su evolución temporal (ver sección VI.3.3.3).

IV.2. TRAYECTORIAS CLASICAS EN SISTEMAS POLIATOMICOS

Casi al mismo tiempo que se inició este trabajo, en el cual se pensaba construir un programa de trayectorias clásicas para sistemas tetratómicos tipo A + BCD, apareció publicado un programa titulado "A general Monte Carlo classical trajectory computer program" (programa MERCURY) realizado por W.Hase [6], que si bien no podía ser aplicado directamente a este tipo de estudios, si podía servir como programa base para la construcción de un programa que reuniera las características necesarias para hacerlo.

El programa MERCURY original permite en principio estudiar procesos bimoleculares o unimoleculares, pudiéndose emplear tres métodos para la selección de las condiciones iniciales de cada reactivo (molécula): a) método de muestreo de los modos normales de vibración para energías fijas, b) método de muestreo de los ortantes y c) método de muestreo microcanónico

de los modos normales de vibración (ver sección II.1.2.2) . Sin embargo, su programación ha sido realizada dándole una mayor importancia al estudio de los procesos unimoleculares , y presenta abundantes deficiencias para el estudio de procesos bimoleculares . Por esta razón , se ha modificado el programa original (3945 fichas y 33 subrutinas) hasta obtener un programa más adecuado "MERCURY2" (6545 fichas y 46 subrutinas) para procesos bimoleculares .

A continuación se presenta un resumen de todas las correcciones y modificaciones realizadas al programa MERCURY original :

A) Correcciones

Un análisis detallado (ficha a ficha) del programa original mostró diversos errores a lo largo del mismo que fueron subsanados . También se hicieron las correcciones a las subrutinas ROTN y ANGVEL que se publicaron en el boletín del QCPE (Mayo-1983) .

B) SEP Sorbie-Murrell modificada

El programa original solo permitía la utilización de un potencial obtenido mediante una suma de potenciales diatómicos (armónico , Morse , Lennard-Jones generalizado , exponencial de repulsión ,..., etc) , de "bending" armónico , de "wag" armónico , de torsión para un doble enlace,...,etc . Así , se ha introducido un potencial tipo Sorbie-Murrell (ec.II.28) para sistemas tetratómicos empleando una (ec.III.40) o dos funciones (ec.III.53) en el término de cuatro cuerpos y diferentes funciones del alcance del mismo (ec.III.43-52) ; también se han calculado las derivadas primeras analíticamente (Subrutinas LECTOR , SM4 , ENV4 , DERSM4 , DENV4 , DETANH) .

C) Control del tiempo

Debido al elevado número de trayectorias que se requieren normalmente en este tipo de estudios , es necesario saber que tiempo de CPU es gastado en cada fase del cálculo de la trayectoria y el tiempo total consumido en la misma . Por esta razón , se ha añadido una subrutina (SECOND) que calcula el tiempo de CPU , y se han distribuido estratégicamente llamadas a ésta a lo largo del programa .

D) Test de conservación de la energía y del momento angular total

El test introducido se basa en guardar la energía total inicial (E_i) y final (E_f) , el módulo del momento angular total inicial (L_i) y final (L_f) ; luego se determinan los errores relativos :

$$\Delta E = |E_i - E_f| / E_i$$

$$\Delta L = |L_i - L_f| / L_i$$

(IV.1)

y si ΔE o ΔL es menor a un cierto límite ERREL (leído al iniciar las trayectorias) se subdivide el intervalo de integración y se repite la trayectoria con las mismas condiciones iniciales .

E) Test de "back-integration"

Este test consiste en realizar nuevamente la trayectoria una vez acabada cambiando t por $-t$, tomando las condiciones finales de la trayectoria como iniciales para una nueva integración y con el mismo número de ciclos o etapas . La comparación de las coordenadas y momentos cartesianos o de otras propiedades relacionadas con los mismos (distancias internucleares , E_T , v , J , b ,...) después de esta nueva integración con las de $t = 0$ (antes de la integración y después de la "back-integration") permite verificar la bondad de la integración en la trayectoria calculada .

F) Test de finalización y clasificación de la trayectoria

El criterio utilizado en el programa original para determinar si una trayectoria es o no reactiva se basa en comparar una distancia entre dos átomos con un valor suficientemente grande (ρ) donde el potencial de interacción se puede considerar despreciable . Este test puede ir bien para clasificar algunos procesos unimoleculares reactivos (p.ej. la distancia d_{BC} en la reacción $A-B-C \rightarrow A-B + C$), pero en general no va bien para procesos bimoleculares reactivos (p.ej. la distancia d_{BC} en $A + B-C \rightarrow A-B + C$ o $A + B + C$ no permitiría distinguir estos canales) .

Se ha programado un nuevo método de discriminación del proceso ocurrido basado en un test de distancias más completo que el anterior y en un test de energías .

Para un proceso bimolecular reactivo del tipo $A + B \rightarrow C + D$, $E + F$,..., donde A , B , C , ..., son átomos o moléculas, se clasifica inicialmente un proceso reactivo perteneciente a un determinado canal (PATH) cuando todas las distancias entre los átomos del fragmento C y D son mayores a un cierto valor (ρ), y si las distancias entre los átomos que pertenecen a cada fragmento son próximas a los valores de equilibrio de las moléculas C y D ($R_i - R_i^e \leq R_{inc}$) . Así, la comparación de las distancias intermoleculares controla el final de la trayectoria y la de las distancias intramoleculares acaba de clasificar el canal . Previamente al cálculo de las trayectorias se leen los posibles canales reactivos (número de átomos de cada fragmento, sus índices y los valores de las distancias o coordenadas cartesianas de equilibrio correspondientes)

y los valores de ρ y R_{inc} . El valor de R_{inc} se escoge según la energía accesible del proceso de colisión que pueda ir a la vibración de un producto. Para ello se hacen unas trayectorias previas con diferentes R_{inc} ($R_{inc} = 0.5 \text{ \AA}$ es un valor típico).

También se pueden definir procesos unimoleculares (en este caso el número de distancias intermoleculares será nulo), de manera que solo se tienen que comparar las distancias intramoleculares. De igual manera, si uno de los fragmentos es un átomo (en este caso el número de distancias intramoleculares será nulo) sólo se comparan las distancias intramoleculares de la molécula y las distancias átomo-molécula.

El test de distancias se efectúa cada cierto número de ciclos a lo largo de la trayectoria (subrutinas TEST y DISTAN). Una vez finalizada la trayectoria se calcula la energía interna de cada molécula, y si esta es mayor que la energía necesaria para romper el enlace de menor energía de la misma se clasifica previamente como un estado disociativo de la misma. Un estudio posterior más preciso puede permitir distinguir entre un estado disociativo y un estado casi enlazante (sección II.1.2.4.1).

G) Cálculo de V_{min} y V_{max}

De igual manera a como se hizo en el programa CTAMYM se ha introducido el cálculo de la energía potencial mínima y máxima (V_{min} y V_{max}) así como de sus geometrías correspondientes.

H) Análisis de Muckerman

Para una molécula diatómica la energía interna E_{int} puede ser calculada aproximadamente por la siguiente expresión [7]:

$$E_{int} = V(R_e) + h \nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + h B_e J (J+1) - h \nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - h \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J (J+1) - h \bar{D}_e J^2 (J+1)^2 \quad (IV.2)$$

donde ν_e es la frecuencia de vibración fundamental, B_e es la constante rotacional de equilibrio, $\nu_e \cdot x_e$ es la constante de anarmonicidad, α_e es la constante de acoplamiento vibración-rotación y \bar{D}_e es la constante de distorsión centrífuga. Estas propiedades se pueden obtener a partir de las siguientes ecuaciones:

$$B_e = \frac{h}{8 \pi^2 \mu R_e^2} \quad (IV.3)$$

$$\nu_e = \frac{1}{2 \pi} \left[\frac{V''(R_e)}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV.4)$$

$$\nu_e \cdot x_e = \frac{B_e^2 R_e^4}{4 h \nu_e^2} \left[\frac{10 B_e R_e^2}{3 h \nu_e^2} (V'''(R_e))^2 - V^{IV}(R_e) \right] \quad (IV.5)$$

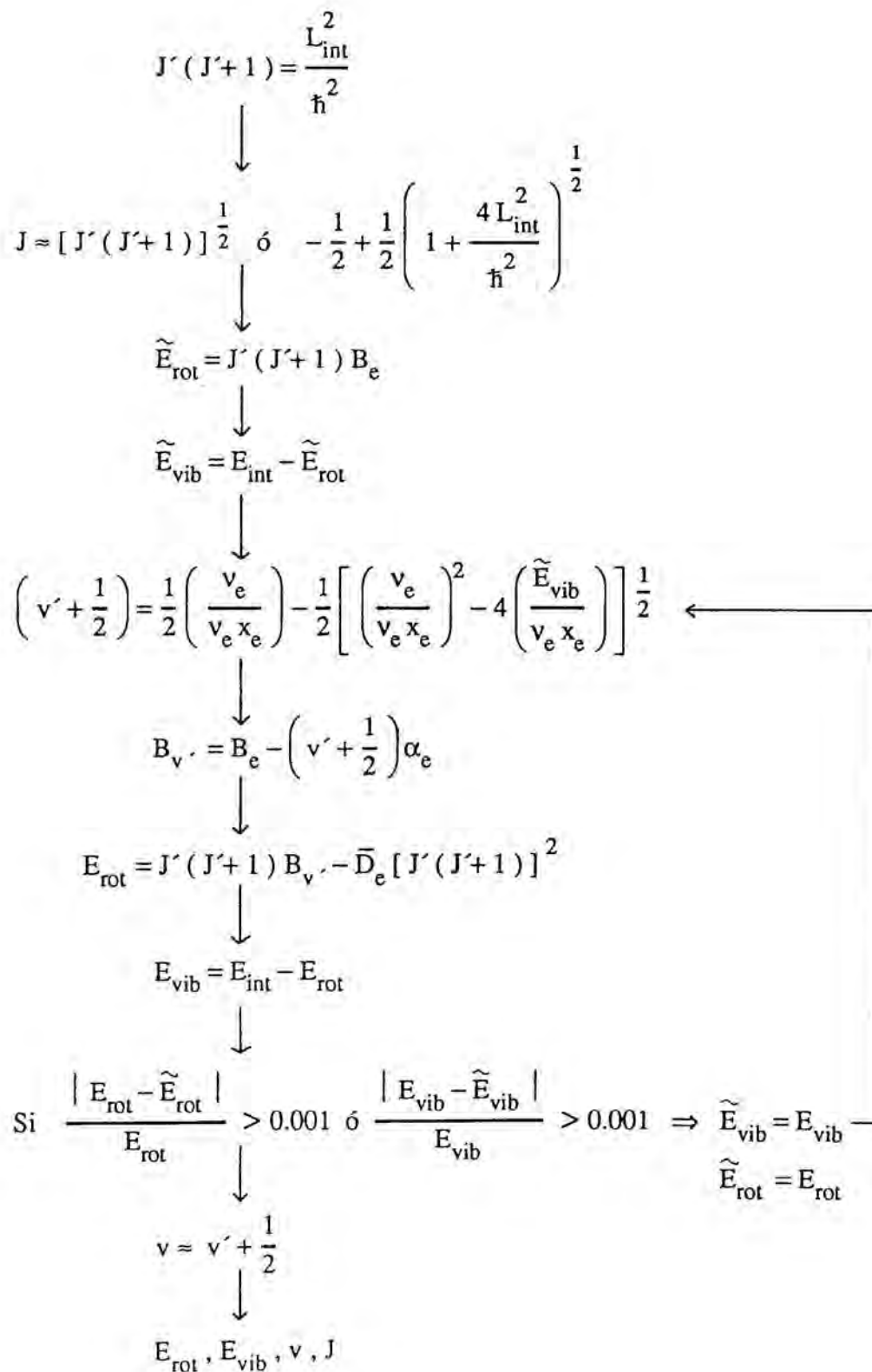
$$\alpha_e = -\frac{2 B_e^2}{\nu_e} \left[\frac{2 B_e R_e^3}{h \nu_e^2} V'''(R_e) + 3 \right] \quad (IV.6)$$

$$\bar{D}_e = \frac{4 B_e^3}{\nu_e^2} \quad (IV.7)$$

donde μ es la masa reducida, R_e la distancia de equilibrio y $V''(R_e)$, $V'''(R_e)$ y $V^{IV}(R_e)$ son las derivadas segunda, tercera y cuarta del potencial $V(R)$ en la posición de equilibrio. Así, para una función de potencial dada pueden determinarse las anteriores propiedades, y la ec.IV.42 permite calcular la energía de cada nivel vibro-rotacional (v, J) .

Para una trayectoria clásica donde se forma una molécula diatómica producto puede realizarse una separación de la energía interna una vez determinado el momento angular rotacional interno de la misma (L_{int}), calculándose la energía vibracional y realizando una truncación a dos números enteros de las variables (v, J) al llevar a cabo un proceso de inversión de la ec.IV.2, según el diagrama mostrado en la figura IV.1 basado en el método de Muckerman [3-4].

FIGURA IV.1. Procedimiento de Muckerman de separación y cuantización de la energía vibracional y rotacional de una molécula diatómica cuya E_{int} clásica se considera igual a la dada cuánticamente por la ec.IV.1. El símbolo " \approx " indica una truncación de un número real a un número entero, y \tilde{E}_{vib} y \tilde{E}_{rot} son estimaciones previas de estas propiedades, cuyos valores finales son E_{vib} y E_{rot} .



En el programa MERCURY2 se ha introducido una subrutina (RESOLE) que realiza este análisis para tres tipos de potencial diatómico : armónico , Morse y Rydberg extendido . Para ello se determinan las correspondientes derivadas $V''(R_e)$, $V'''(R_e)$ y $V^{IV}(R_e)$ que permiten calcular las propiedades ν_e , $\nu_e \cdot x_e$, α_e y \bar{D}_e (ec.IV.4-7) (tabla IV.1) .

TABLA IV.1

Valores de $V''(R_e)$, $V'''(R_e)$ y $V^{IV}(R_e)$ para un potencial diatómico armónico , Morse y Rydberg extendido .

Potencial	$V''(R_e)$	$V'''(R_e)$	$V^{IV}(R_e)$
Armónico : $V = 1/2 K (R-R_e)^2$	K	0	0
Morse : $V = D_e [1 - e^{-\beta (R-R_e)}]^2$	$2\beta^2 D_e$	$-6D_e \beta^3$	$14D_e \beta^4$
Rydberg extendido : ec.II.23	$D_e(a_1^2 - 2a_2)$	$-D_e(2a_1^3 - 6a_1 a_2 + 6a_3)$	$D_e(3a_1^4 - 12a_1^2 a_2 + 24a_1 a_3)$

D) Análisis vibro-rotacional según el modelo clásico de oscilador armónico-rotor no rígido de una molécula poliatómica a lo largo de una trayectoria

Una vez se ha introducido una energía vibracional en cada uno de los modos normales de vibración y un cierto valor de la energía rotacional , empleando el método descrito en la sección 1.2.2.2 del capítulo II , es necesario realizar una verificación de la conservación de la asignación energética realizada al menos durante el intervalo de tiempo en el que se puede considerar nula la interacción entre los reactivos . Por tanto , debe llevarse a cabo un proceso inverso el realizado allí , aunque con algunas salvedades .

Después de un cierto tiempo la molécula habrá sufrido vibraciones , cambiando sus momentos de inercia principales (rotor-no rígido) . Además , la orientación inicial introducida al azar en las coordenadas y momentos (ec.II.55) habrá cambiado respecto a la posición de equilibrio . Todo esto , unido al hecho de que la integración de la trayectoria se realiza en un

sistema de ejes fijos en el laboratorio , dificulta este tipo de análisis .

En primer lugar deben determinarse la posición y velocidad del centro de masas (c.d.m.) de la molécula con el fin de calcular las coordenadas y momentos de la misma respecto a su c.d.m. . Así , queda eliminado el movimiento de traslación .

Debido a que las coordenadas normales [Q] son función de los desplazamientos cartesianos (ec.II.50) respecto a los ejes principales de inercia una vez eliminada la rotación , es necesario determinar los ejes principales [7-8] . Así , se ha de calcular el tensor de inercia $[I_{x'y'z'}]$, el cual por ser una matriz real y simétrica admite una transformación de semejanza ortogonal que lo diagonaliza a $[I_{xyz}]$:

$$[\tilde{C}][I_{x'y'z'}][C] = [I_{xyz}] \quad (IV.8)$$

La matriz [C] contiene en columnas los vectores propios , que son los cosenos directores de los ejes principales x-y-z en el sistema x'-y'-z' . Los valores propios son los momentos principales de inercia I_x , I_y e I_z .

Una vez normalizados y ordenados los vectores propios de mayor a menor valor propio ($I_x \geq I_y \geq I_z$ por convenio) , se ha de verificar que el nuevo sistema de ejes tenga la misma orientación que el antiguo . Es decir , que si inicialmente el sistema de ejes era de mano derecha ,

$$\begin{aligned} \vec{i} \times \vec{j} &= \vec{k} \\ \vec{j} \times \vec{k} &= \vec{i} \\ \vec{k} \times \vec{i} &= \vec{j} \end{aligned} \quad \text{o} \quad \det(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}) = 1 \quad (IV.9)$$

el sistema final también debe serlo . En caso contrario se cambia su orientación .

La transformación de las coordenadas y momentos cartesianos $[x']$ y $[p_{x'}]$ del sistema de ejes iniciales ubicados en el c.d.m. al sistema de ejes principales $[x]$ y $[p_x]$ se realiza mediante matriz [C] :

$$\begin{aligned} [x] &= [C^{-1}][x'] = [\tilde{C}][x'] \\ [p_x] &= [\tilde{C}][p_{x'}] \end{aligned} \quad (IV.10)$$

Con el fin de separar la vibración de la rotación , suponiendo pequeño el acoplamiento entre la vibración y la rotación (energía de Coriolis) , se debe calcular el momento angular (L_x , L_y , L_z) en el sistema de ejes principales :

$$\begin{aligned}
L_x &= \sum_{i=1}^N (x_2 p_{x_3} - x_3 p_{x_2})_i \\
L_y &= \sum_{i=1}^N (x_3 p_{x_1} - x_1 p_{x_3})_i \\
L_z &= \sum_{i=1}^N (x_1 p_{x_2} - x_2 p_{x_1})_i
\end{aligned}
\tag{ IV.11 }$$

donde N es el número de átomos de molécula y $x_1 = x$, $x_2 = y$ y $x_3 = z$. Como la velocidad angular $\vec{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ está relacionada con \vec{L} según la expresión:

$$L_i = I_i \omega_i \quad i = x, y, z \tag{ IV.12 }$$

una vez conocidos L y los momentos de inercia principales se puede calcular ω y la energía rotacional:

$$E_{\text{rotacional}} = (1/2) \sum_i I_i \omega_i^2 \quad i = x, y, z \tag{ IV.13 }$$

Si la molécula es lineal $I_x = I_y$ e $I_z = 0$.

Determinados \vec{L} y $\vec{\omega}$ se puede eliminar la rotación modificando el momento lineal \vec{P} , sumándole a la molécula un $-\vec{L}$, de manera que el momento angular total sea nulo.

$$\begin{aligned}
\vec{P}_{\text{vibracional}} &= \vec{P}_{\text{total}} - \vec{P}_{\text{rotacional}} \\
\vec{P}_{\text{rotacional}} &= \sum_i m_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i) \quad i = 1, 2, \dots, N
\end{aligned}
\tag{ IV.14 }$$

donde \vec{r}_i indica la posición de cada átomo respecto de c.d.m. .

A partir de las coordenadas y momentos cartesianos resultantes se pueden calcular las coordenadas normales de vibración (Q_k), la energía asociada a cada momento (E_k) y la energía vibracional total (E_{vib}) dentro de la aproximación de oscilador armónico. En primer lugar se han de calcular los desplazamientos cartesianos $[x] - [x^0]$. Sin embargo, en algunos casos los átomos quedan intercambiados respecto a la posición de equilibrio, y los desplazamientos en y o z son demasiado grandes, no correspondiendo verdaderamente a una vibración. En este caso, se realiza un giro de 180° alrededor del eje z o y respectivamente (ya

que $I_x \geq I_y \geq I_z$), y luego se recalculan los desplazamientos. Las coordenadas y velocidades normales se calculan a partir de la ec.II.50:

$$\begin{aligned} [Q] &= [\tilde{L}_x] [M] ([x] - [x^0]) \\ [\dot{Q}] &= [\tilde{L}_x] [p_x] \end{aligned} \quad (IV.15)$$

donde $[\tilde{L}_x]$ es la transpuesta de la matriz $[L_x]$ ¹⁾ igual a

$$[L_x] = [M^{-1/2}] [L] \quad (IV.16)$$

A partir de Q_k y \dot{Q}_k se puede calcular la energía asociada a cada modo (E_k) (ver Apéndice A) según la ec.IX.24, y la energía vibracional total (E_{vib}) como

$$E_{vib} = \sum_k E_k \quad K = 1, 2, \dots, 3N-6(5) \quad (IV.17)$$

Para poder comparar la energía vibracional total armónica en la energía vibracional calculada a partir del potencial anarmónico, se ha creado una salida de esta última en el programa MERCURY2. Los valores de Q_k , \dot{Q}_k , E_k y t (tiempo) a lo largo de la trayectoria pueden ser guardados para ser dibujados posteriormente con el programa DIBT4 [9].

La subrutina (QMODE) ha sido esencialmente probada para moléculas triatómicas (angulares y lineales). Para moléculas lineales, en algunos casos la coordenada de "bending" a lo largo de la trayectoria no queda bien descrita ya que aparece con signo cambiado al que le corresponde, aunque en valor absoluto si es correcta, necesitando por tanto un mayor refinamiento de la misma. No obstante, ha permitido realizar un análisis vibro-rotacional correcto de la molécula CS_2 ($X^1\Sigma_g^+$) para varias trayectorias con diferentes energías (ver sección VII.3.2.).

J) Otras modificaciones

Para sistemas tetratómicos se ha programado el cálculo de las seis distancias internucleares, de los doce ángulos entre esas distancias con el mismo átomo central, y de seis ángulos diedros. Las variables seleccionadas y el tiempo a lo largo de una trayectoria pueden ser guardados en un fichero para su posterior dibujo con el programa DIBT4.

¹⁾ [L] es la matriz ortogonal de los vectores propios obtenidos en la diagonalización de las constantes de fuerza en coordenadas cartesianas ponderadas (ver Apéndice A). No se refiere al momento angular.

Se ha introducido la opción de realizar varias trayectorias con números pseudoaleatorios iniciales previamente leídos , lo cual es muy útil cuando se repiten conjuntos de trayectorias reactivas .

Se ha programado un sistema de clasificación de las trayectorias en intervalos del parámetro de impacto inicial y del ángulo de "scattering" de cada canal (reactivo o no) y globalmente . También se calcula el número de trayectorias reactivas , no reactivas y rechazadas (estas últimas cuando no se conserva E o \vec{L}) .

Un cálculo de los valores medios de las energías vibracionales y rotacionales seleccionadas inicialmente y escogidas finalmente después de realizar los escalados correspondientes de x y p_x (sección II.1.2.2.2) , así como de las energías vibro-rotacionales de las moléculas una vez finalizada la trayectoria según el canal asignado , ha sido añadido al programa MERCURY2 para facilitar el tratamiento de la información .

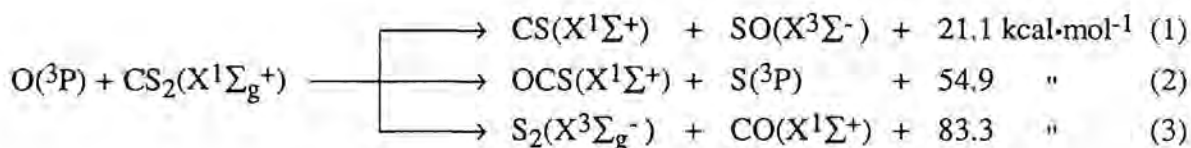
También han sido realizadas otras correcciones menores al programa original , tales como mejorar los formatos de entrada y salida , añadir unidades a las propiedades , permitir la escritura de más variables , ...,etc .

IV.3 REFERENCIAS

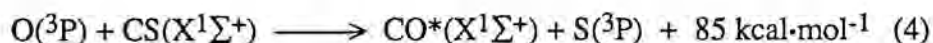
- [1] M.González , R.Sayós, J.M.Lucas y A.Solé , versión no publicada , Departamento de Química Física , Universidad de Barcelona .
- [2] D.G. Hopper , QCPE Program nº 248 , Indiana State University , Bloomington , Indiana (1974) .
- [3] J.T.Muckerman , J.Chem. Phys. 54 (1971) 1155 .
- [4] J.T.Muckerman , J.Chem. Phys. 56 (1972) 2997 .
- [5] M.González , versión no publicada , Departamento de Química Física , Universidad de Barcelona .
- [6] W.Hase , QCPE Program nº 453 , Indiana State University , Bloomington , Indiana (1983) .
- [7] I.N. Levine , Espectroscopía Molecular , Editorial AC (1980) .
- [8] H.Goldstein , Classical Mechanics , Addison Wesley Publishing Company , Inc. (1980) .
- [9] R.Sayós y M.González , versión no publicada , Departamento de Química Física , Universidad de Barcelona (1987) .

V. APLICACION DE LA METODOLOGIA DESARROLLADA A REACCIONES DE INTERES

En el estudio bibliográfico realizado se encontró que la reacción de oxígeno atómico $O(^3P)$ con disulfuro de carbono en fase gas , era una buena reacción candidata para realizar un estudio teórico con la metodología implementada y desarrollada en esta memoria de Tesis Doctoral . Esta reacción constituye un proceso importante en el mecanismo de los láseres químicos de CS_2/O_2 , y ha sido objeto de abundantes estudios experimentales con toda clase de técnicas (haces moleculares cruzados , fotólisis de flash , fluorescencia inducida por laser,...), pero de escasos estudios teóricos . La existencia de tres canales reactivos ,



y las características de la información experimental disponible , nos ha estimulado a realizar un estudio teórico completo sobre la misma . Así mismo , también se ha seleccionado la reacción :



que es la fuente principal de bombeo en los láseres anteriormente mencionados y que presenta características similares a la de $O(^3P) + CS_2$.

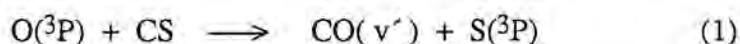
Este estudio doble nos permite comparar dos reacciones con el mismo tipo de átomos , con una superficie fundamental triplete en ambos casos , con parecidas masas reducidas de los reactivos , ambas exotérmicas , ... , y con un perfil energético del mismo tipo (tal como será mostrado posteriormente) , en un estudio de trayectorias clásicas con 3 y 4 átomos , con la diferente complejidad inherente al número de átomos en esta metodología .

VI. ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION $O(^3P) + CS(X^1\Sigma^+)$

VII. INFORMACION SOBRE LA REACCION

El estudio de la emisión quimiluminescente de moléculas diatómicas heteronucleares producida en reacciones químicas, ha permitido el desarrollo de una potente técnica que permite conocer la distribución vibracional de las moléculas producto formadas. Dichas distribuciones están relacionadas con la dinámica de las colisiones atómico-moleculares que conducen a la reacción y , por tanto, con las características de la superficie de potencial que controla dicha dinámica. Así mismo , los resultados obtenidos sugieren que las reacciones químicas que producen una parcial o completa inversión de población vibracional pueden proporcionar un láser químico.

La cinética y la dinámica molecular detallada de varias reacciones en fase gaseosa implicando O_2 , $O(^3P)$, $S(^3P)$, CS_2 y CS han recibido considerable atención en la bibliografía, merced al interés por esclarecer el papel de las diferentes reacciones sobre la inversión de población vibracional de la molécula de monóxido de carbono, y el consiguiente efecto sobre la acción del láser químico de CO de alta potencia. En la actualidad , se sabe que la producción de moléculas de CO altamente excitadas vibracionalmente se puede obtener a partir de la reacción :



Si bien existe una descripción experimental sobre esta reacción suficientemente amplia , que permite interpretar todos los procesos observados en el laboratorio, quedan todavía ciertas lagunas que convendría explorar más detenidamente , puesto que según nuestro conocimiento no han sido consideradas explícitamente hasta la actualidad. Por otro lado , existe escasa información teórica sobre este sistema , tanto a nivel de dinámica de reacción como de tipo estructural .

A manera de una recapitulación de la información bibliográfica existente sobre la reacción que se estudia, a continuación se presenta de forma resumida y por orden cronológico, el contenido de los diferentes trabajos de investigación centrados total o parcialmente en el estudio de dicha reacción , procurando resaltar aquellos puntos que pueden modificar el conocimiento anterior a cada trabajo.

VI.1.1. Trabajos experimentales

M.A. Pollack (1966) [1] es el primero en señalar que, cuando en una cavidad láser se fotoliza una mezcla de CS_2-O_2 , se detecta la emisión estimulada desde niveles vibrorrotacionales

del CO altamente excitados .

I.W.M.Smith et al. (1969) [2] investigan la emisión quimiluminescente infrarroja de la reacción (1) en el sistema $O+CS_2$, generando el oxígeno atómico a partir del O_2 mediante descargas de microondas o bien mediante la reacción de N con NO. A pesar de que se produce una cierta relajación de la distribución vibracional de los productos en la zona de detección espectroscópica, se pone en evidencia una completa inversión de población de las moléculas de CO, que parece demostrado que provienen de la reacción (1). La formación de los niveles excitados con $v' \leq 14$ se interpreta con los datos termodinámicos del momento ($\Delta H_f^\circ(1) = 75 \pm 5$ kcal·mol⁻¹). La emisión infrarroja desde $v' = 15$ y 16 se podría interpretar como probablemente debida a la reacción (1) pero con moléculas CS previamente formadas mediante la reacción :



y vibracionalmente excitadas. Sin embargo, los autores se inclinan a creer que estos elevados niveles energéticos se producen a través de choques inelásticos con intercambio V-V entre las moléculas vibracionalmente excitadas de CO.

I.W.M.Smith et al. (1971) [3] completan el estudio anterior y llegan a la conclusión de que la reacción (1) es la responsable de la producción del CO vibracionalmente excitado en todos los láseres químicos de oxígeno con CS_2 estudiados hasta esa fecha. También determinan aproximadamente el valor de la constante de velocidad para esta reacción a temperatura ambiente (8.4×10^{12} cm³·mol⁻¹·s⁻¹).

I.W.M.Smith et al. (1971) [4] determinan las velocidades relativas de la población de los diferentes niveles vibracionales del monóxido de carbono formado en la reacción (1), utilizando para ello medidas de emisión infrarroja y de resolución temporal con un láser continuo de CO. Ponen de manifiesto la excitación vibracional de las moléculas CS formadas según la reacción (2), que presenta un valor medio de 1.8 kcal·mol⁻¹, un valor pequeño comparado con la energía liberada en la reacción, por lo que la distribución que se obtendría utilizando estas moléculas de CS en la reacción (1) debería ser similar a la obtenida en un experimento de fotólisis de flash donde las moléculas de CS hayan sido completamente relajadas vibracionalmente con la adición de N_2O ; lo cual no debería ocurrir en un experimento de fotólisis donde las moléculas CS no hubieran sido termalizadas (Callear [5] observa bandas de absorción de CS con $v'' \leq 7$ a partir de CS_2 fotolizado, y Dickson [6] estima que el 75% de las moléculas de CS van a niveles $v' > 0$).

En este trabajo se concluye también que la energía de activación de la reacción (1)

difícilmente será mayor a $1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, y que el hecho de que las velocidades máximas de formación estén en niveles vibracionales cercanos a los más altos accesibles energéticamente es consistente con que la reacción tenga lugar via una superficie de potencial atractiva correspondiente a un estado triplete OCS que no sea ni fuertemente enlazante ni fuertemente antienlazante respecto a $\text{CO} + \text{S}$.

H.Okabe (1972) [7] a partir de medidas espectroscópicas en la fotodisociación del CS_2 , redetermina la entalpía de formación del CS ($\Delta H_{f,0}^\circ = 64.96 \pm 0.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), lo cual conduce a un valor más exacto de la entalpía de la reacción (1) ($\Delta H_{r,0}^\circ = 84.85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más exotérmica que en trabajos anteriores.

I.W.M.Smith et al. (1972) [8,9] continúan el estudio de la emisión quimiluminescente del CO formado cuando se mezclan átomos de oxígeno y moléculas de CS_2 , en un sistema de flujo en condiciones de alta dilución en Ar, y determinan poblaciones vibracionales relativas así como velocidades de formación del CO en los diferentes niveles. Se descarta la posibilidad de que la reacción ocurra a través del estado singlete fundamental OCS ($X^1\Sigma^+$) que presenta un mínimo profundo, en base a consideraciones dinámicas y a la regla de conservación del spin, apuntándose nuevamente que la superficie triplete debe ser débilmente no enlazante respecto a $\text{CO} (X^1\Sigma^+) + \text{S}(^3\text{P})$.

D.W. Howgate et al. (1973) [10] establecen la validez de los valores de varias constantes de velocidad asociadas a las reacciones de oxidación del disulfuro de carbono con formación de CO vibracionalmente excitado según la reacción (1), comparando los valores experimentales en una simulación de la cinética de la llama $\text{CS}_2\text{-O}_2$. En este mismo trabajo se da una dependencia térmica de la constante velocidad de la reacción (1) igual a:

$$k = 2.4 \times 10^{14} e^{-2000/RT} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

S.Tsuchiya et al. (1973) [11] determinan poblaciones relativas del CO vibracionalmente excitado, formado a partir de descargas (pulsos de 15 kv) producidas en mezclas $\text{CS}_2\text{-O}_2\text{-He}$. En el CO se detectan niveles hasta $v=17$, cuya formación puede ser interpretada teniendo en cuenta los niveles $v = 0-4$ observados por los autores en experimentos de absorción UV para la molécula CS, la cual a través de la reacción (1) puede producir el CO excitado.

H.T. Powell et al. (1974) [12] estudian la emisión quimiluminiscente de las moléculas de CO formadas según la reacción (1) en el sistema $\text{CS}_2\text{-O}_2$, con la importante característica de no tener relajación vibracional del CO, lo cual elimina subsiguientes correcciones. Así mismo, determinan la población vibracional del CO normalizada al máximo ($v=13$), este último valor coincidente con el obtenido en anteriores trabajos [4,11], si bien

hay diferencias para las poblaciones de los niveles con $v < 13$ con relación a otros trabajos.

J.W.Hudgens et al. (1976) [13] reportan una distribución de la población vibracional invertida del CO formado según la reacción (1), determinada a partir de medidas de la quimiluminiscencia infrarroja, que presenta el máximo hacia $v=9$. La alta relajación rotacional les impide obtener su distribución rotacional inicial.

G.T.Bida et al. (1976) [14] realizan estudio cinético de la reacción (1) usando una técnica de flujo siguiendo la disminución de la concentración del CS con medidas de espectroscopía de absorción UV a 257.6 nm, en presencia de pequeñas cantidades de $O(^3P)$ estacionarias, mantenidas a partir de la reacción $S(^3P) + O_2 \longrightarrow SO + O(^3P)$. Obtienen un valor de la constante de velocidad a 300 K de la reacción (1) igual a $(1.35 \pm 0.22) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. También presentan un valor mejorado del valor dado por Smith [3] para la constante de velocidad de esta reacción, la cual era medida respecto a la reacción $O(^3P) + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$. Con los valores más exactos de la constante de velocidad de esta última reacción se llega a un valor de $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para la reacción (1), en buen acuerdo con sus medidas.

D.L.Baulch et al. (1976) [15] realizan un resumen de los datos cinéticos de la reacción (1), recomendando al final un valor de $k = 1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 300 K, con un límite de error de un 50 %.

J.D.Kelley (1976) [16] lleva a cabo un estudio comparativo de las distribuciones vibracionales del CO obtenidas según la reacción (1) y realizadas en los trabajos anteriores, con el fin de explicar las diferencias observadas para $v < 6$. Estas quedan bien justificadas al considerar, vía la técnica "surprisal analysis", la contribución del CO producido directamente según la reacción:

$$O(^3P) + CS_2 \longrightarrow CO + S_2$$

D.S.Y.Hsu et al. (1979) [17] estudian la reacción (1) a 298 K mediante la técnica de absorción resonante con un láser de CO, obteniendo una distribución de población CO (v) para $v > 7$ en buen acuerdo con los trabajos anteriores. Para $v < 7$ se obtiene una distribución vibracional energéticamente más fría, atribuible a la reacción del $O + CS_2$ como sugieren también otros autores.

W.W.Duley et al. (1984) [18] presentan una recopilación de datos cinéticos de diversas reacciones elementales en fase gas, asignando una expresión de Arrhenius igual a $k = 1.6 \times 10^{14} e^{-750/T} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para la reacción (1), lo cual implica un valor de 1.49 kcal·mol⁻¹ para la energía de activación.

VI.1.2. Trabajos teóricos

M.Shapiro et al. (1976) [19] presentan un análisis teórico de la distribución vibracional del CO para la reacción (1) construyendo un modelo empírico de la superficie de potencial basado en el método de Enlace de Valencia para el triplete fundamental del OCS. Emplean el modelo dinámico colineal de las dos semicolisiones, y confirman la tendencia a producirse la inversión vibracional, centrada en $v=13$ y con pocas moléculas excitadas con $v \leq 5$, en buen acuerdo con los estudios experimentales. El modo de liberación de la energía se corresponde con la posible existencia de una barrera temprana o adelantada en la SEP triplete fundamental.

VI.2 ESTUDIO CUANTICO MNDQ-HE/CI DE LA SEP TRIPLETE FUNDAMENTAL DEL SISTEMA OCS

VI.2.1. Elección del método

La reacción $O(^3P) + CS(X^1\Sigma^+) \longrightarrow CO(X^1\Sigma^+) + S(^3P)$ es fuertemente exotérmica ($\Delta H_r^0 = 85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), y de acuerdo con la información experimental existente sobre la misma [8-9] cabe descartar que la reacción evolucione sondeando la SEP $^1\Sigma^+$ correspondiente a la molécula estable OCS. De acuerdo con las reglas de conservación del spin, el estado fundamental de reactivos, que es un triplete, puede correlacionar con el estado fundamental de productos, también triplete, de manera que se puede esperar que la reacción proceda de forma adiabática sobre la SEP triplete fundamental del sistema supermolécula OCS.

Según nuestra información no existen referencias bibliográficas acerca de dicho estado triplete, ya sean de tipo espectroscópico o bien de tipo teórico-estructural. Parece pues conveniente plantear un estudio teórico de dicha superficie triplete fundamental de acuerdo con la disponibilidad de cálculo accesible para este trabajo.

El estudio y caracterización riguroso de la SEP requiere de cálculos "ab initio" de elevada calidad, tanto en el aspecto que se refiere al tamaño de la base de funciones como en lo referente al tipo de función de onda a utilizar. La realización de tal tipo de cálculo para el sistema OCS, que implica un átomo relativamente pesado como el azufre, en el momento en que se abordó el estudio de esta reacción escapaba a nuestras posibilidades. Es por esta razón por la cual se decidió emplear un método de cálculo SCF semiempírico basado en el formalismo de la Teoría

Teoría de Orbitales Moleculares. Concretamente se ha utilizado el método MNDO [20] con los parámetros estándar [21,22], usando el paquete de programas MOPAC [23] en una versión modificada del mismo e implementada en el IBM 3083 del C.I.U.B. [24]. En particular, esta versión modificada incluye la posibilidad de realizar cálculos del tipo de interacción de configuraciones (CI).

La caracterización de la SEP implica la localización de los diferentes puntos estacionarios de la misma, entre ellos los mínimos asociados a posibles estructuras estables, los cuales se calculan por minimización de la energía respecto de todas las coordenadas internas mediante el algoritmo de Davidon-Fletcher-Powell [25,26]. Así mismo, la localización aproximada de otros puntos estacionarios de interés cinético, como son los puntos de silla de la SEP asociados a estados de transición de la reacción, se realiza según el procedimiento de la coordenada de reacción, utilizando en el presente caso las distancias internucleares R_{OS} y R_{CS} . Las estructuras aproximadas así encontradas son refinadas utilizando el procedimiento de minimización de la norma del vector gradiente según los algoritmos de McIver y Komornicki [27-28] y de Bartels [29]. La caracterización final de cada punto estacionario se lleva a cabo diagonalizando la matriz de constantes de fuerza y verificando que todos los valores propios son positivos (una vez eliminadas las traslaciones y rotaciones) para los mínimos o, la existencia de un valor negativo para los puntos de silla.

Dada la naturaleza de capa abierta del sistema OCS se pensó en caracterizar la SEP triplete fundamental con un cálculo MNDO-UHF. Sin embargo, este método fue rápidamente descartado debido a que la energía de la zona asintótica de reactivos, expresada como suma de energías de los fragmentos, no se correspondía con la energía calculada según el procedimiento de la coordenada de reacción utilizando como tal la distancia R_{OC} . A todos los efectos era como si el alejamiento del oxígeno respecto de la molécula CS condujese a un estado asintótico excitado. Por otro lado, estos mismos cálculos presentaban una fuerte contaminación de spin en la función UHF. Por estas razones se procedió a la aplicación del método MNDO-RHF utilizando la aproximación "half-electron" para la capa abierta (HE)[30], dado que a la vez se podía utilizar una versión CI [24] del mismo método. También se pensó inicialmente en la utilización del método MINDO/3, pero su pobre descripción de la correspondiente entalpía de reacción ($\Delta H_r^0 = -129.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) nos decidió a emplear el método MNDO.

VI.2.2. Características de la SEP triplete fundamental

La utilización del método MNDO con la aproximación HE ha permitido caracterizar sobre la SEP triplete una estructura angular OCS estable respecto de los posibles límites de

disociación átomo-diátomo . Dicha estructura se localiza tanto en base a un cálculo con una función monodeterminantal como en el caso de utilizar una función de tipo CI construída a partir de la configuración MNDO de referencia con mono- y bi-excitaciones . Los valores calculados para la entalpía de formación a 298 K correspondientes a esa especie estable son muy próximos entre sí , indicando el poco efecto que produce la inclusión de otras configuraciones electrónicas excitadas en la zona del mínimo . En la tabla VI.1 se muestran las características esenciales de dicho mínimo sobre la SEP, que corresponde a un estado tipo $^3A'$ derivado de la configuración de referencia [core] $(8a')^1 (9a')^1$ incluyendo las cinco configuraciones mono- y bi-excitadas que implican los orbitales moleculares virtuales de dicha configuración de referencia , elegidas de acuerdo con la simetría .

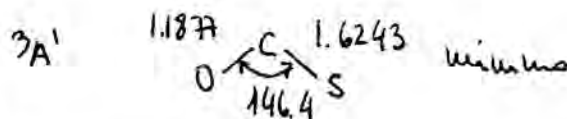


TABLA VI.1

Resultados MNDO-HE / CI del mínimo OCS($^3A'$)

$R_{CO} / \text{Å}$	$R_{CS} / \text{Å}$	$\hat{OCS} / ^\circ$	$\Delta H_f^\circ / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_i / \text{cm}^{-1} (A')$		
1.1877	1.6243	146.4	25.98	375.5	845.8	2286.9

La localización aproximada de posibles estados de transición que conectan el mínimo $^3A'$ con los canales asintóticos de reactivos y de productos , si bien puede ser llevado a cabo mediante el procedimiento de la coordenada de reacción , cuando se emplea una función del tipo CI hay que tener en cuenta que a lo largo del camino de mínima energía (MEP) los pesos de las diferentes configuraciones pueden ir variando , no teniendo porque ser siempre las mismas configuraciones las dominantes . Por esta razón , y debido a las características de la particular versión CI utilizada , se optó por determinar los puntos de silla realizando cálculos del tipo habitual de la coordenada de reacción , fijando el ángulo OCS y manteniendo también fijas las configuraciones del mínimo angular OCS ($^3A'$) a lo largo del MEP . Esto permite obtener un perfil energético según la distancia internuclear , para cada ángulo seleccionado , escogiéndose al final la barrera de menor energía , la cual resultó ser colineal . La minimización de la norma del gradiente en dicha estructura y su posterior análisis indicaron que efectivamente se había obtenido un punto de silla . Sin embargo , la función CI utilizada en base a la congelación de las configuraciones del mínimo OCS ($^3A'$) no era en principio la más adecuada , tal como quedaba reflejado por los valores casi nulos de los coeficientes de las configuraciones excitadas . Así pues , se mantuvo fija la geometría y se buscaron las configuraciones que de acuerdo con la simetría podían interactuar con la de referencia , observándose un ligero descenso de la entalpía de formación asociada . Una vez obtenidas las nuevas configuraciones se optimizó la

geometría de esta estructura , llegándose a un punto de silla muy parecido al obtenido anteriormente . Este método mixto empleado resultó ser imprescindible en la localización de este punto de silla . En la tabla VI.2 se resumen las principales características de este punto estacionario localizado en el máximo de la barrera de potencial en la zona de reactivos.

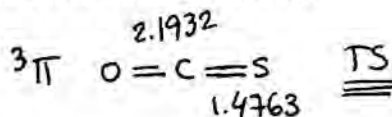


TABLA VI.2

Resultados MNDO-HE / CI del punto de silla en la zona de reactivos(${}^3\Pi$)

$R_{\text{CO}} / \text{Å}$	$R_{\text{CS}} / \text{Å}$	$\widehat{\text{OCS}} / ^\circ$	$\Delta H_f^\circ / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	ν_i / cm^{-1}
2.1932	1.4763	180.0	176.12	275.0 i (Σ^+) 330.5 (Π) 1441.5 (Σ^+)

A fin de analizar la correspondencia del punto de silla con la zona asintótica de reactivos , se llevaron a acabo cálculos energéticos a distancias R_{CO} cada vez mayores , observándose la adecuación de la función elegida , así como que las entalpías de formación calculadas a distancias grandes eran prácticamente coincidentes con las obtenidas por suma de fragmentos . A 5 Å la entalpía calculada usando la función CI en base a las configuraciones de la barrera coincidía con la calculada usando las configuraciones del mínimo , a pesar que en este último caso las configuraciones excitadas añadidas no eran correctas desde el punto de vista de la simetría . A esa distancia la interacción O-CS es tan débil , que el valor calculado de la entalpía es igual para el cálculo CI y el mono determinantal .

El análisis de los orbitales moleculares (o.m.) calculados para la configuración de referencia a $R_{\text{CO}} = 5 \text{ Å}$ en geometría colineal muestra la existencia de un "core" constituido por los orbitales de la molécula CS intercalados con los del oxígeno , con una estructura de capa abierta en la que aparecen los electrones desapareados situados en dos orbitales casi degenerados que confieren el carácter triplete al sistema . Dichas orbitales semiocupados están esencialmente localizados sobre el oxígeno , siendo uno de simetría π situado en un plano perpendicular al eje internuclear y el otro simetría σ dirigido hacia la molécula CS .

Todas las posibles excitaciones compatibles con la simetría en esta situación cuasi-asintótica implican la excitación de estos electrones desapareados "del oxígeno" hacia orbitales moleculares π o σ pero localizados sobre la molécula CS . Parece pues lógico que , a esta distancia , siendo la interacción O-CS muy débil , la contribución de las configuraciones excitadas que pueden ser usadas para construir la función CI pesen muy poco ya que la

promoción de electrones del O al CS será poco probable , coincidiendo así la entalpía total con la suma de las entalpías de cada fragmento .

La situación orbitalica del punto de silla en la zona de reactivos es totalmente similar a la descrita para una distancia $R_{CO} = 5 \text{ \AA}$. La diferencia reside ahora en que al ser mayor la interacción O-CS hay una mayor cesión electrónica del O hacia el CS , y los coeficientes de las configuraciones excitadas son significativamente no nulos , aunque todavía son pequeños . A su vez , los electrones desapareados en la configuración de referencia siguen estando todavía fuertemente asociados al oxígeno , aunque aparece ya una contribución no despreciable de los orbitales del CS .

Un procedimiento completamente análogo al descrito en la obtención del punto de silla de la zona de reactivos se siguió también con el fin de caracterizar una posible barrera de potencial situada entre la zona del mínimo angular (${}^3A'$) y los productos . Tal punto de silla fue localizado utilizando una función del tipo CI con configuraciones excitadas distintas a las implicadas en el mínimo y elegidas de acuerdo con la simetría . En la tabla VI.3 se dan las características principales de ese punto estacionario de la SEP .

TABLA VI.3

Resultados MNDO-HE / CI del punto de silla en la zona de productos (${}^3\Pi$) .

$R_{CO} / \text{Å}$	$R_{CS} / \text{Å}$	$\hat{OCS} / ^\circ$	$\Delta H_f^\circ / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	ν_i / cm^{-1}
1.1621	2.6735	180.0	62.12	123.9i (Σ^+) 94.0 (Π) 2390.9 (Σ^+)

El análisis de los o.m. correspondientes a la función de referencia en esta zona de la SEP muestra que ahora el carácter triplete del sistema proviene de los dos electrones desapareados en orbitales cuasi-degenerados uno σ y otro π , localizados esencialmente sobre el átomo de S , aunque con una contribución no nula por parte de los orbitales del CO . Análogamente a lo que ocurría en la zona del punto de silla de reactivos , las configuraciones excitadas que se pueden usar implican excitaciones de electrones "esencialmente del azufre" hacia orbitales "esencialmente del CO" , razón por la que las consideraciones generales del tipo energético comentadas en la zona de reactivos siguen siendo válidas en la zona de productos . En la tabla VI.4 se da un resumen de las configuraciones utilizadas en el cálculo MNDO-HE / CI de los diferentes puntos estacionarios.

En la tabla VI.5 se muestran los valores calculados para las entalpías de formación del sistema OCS en las zonas asintóticas de reactivos y productos , obtenidas tanto como suma de fragmentos como por el cálculo de la supermolécula a una distancia átomo-molécula diatómica suficientemente grande , y las correspondientes entalpías de reacción .

Puede observarse que el cálculo semiempírico da una aceptable descripción del carácter exotérmico de la reacción en comparación al valor experimental ($-84.85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) , así como la buena conciencia de valores en la zona asintótica como suma de fragmentos o bien como supermolécula .

TABLA VI.4

Configuraciones empleadas en el cálculo MNDO-HE / CI de los puntos estacionarios

Estructura	Configuración de referencia	Configuraciones excitadas
mínimo OCS $^3A'$	[core] $(8a')^1 (9a')^1 (10a')$ $(11a')$ $(12a)$	$9 \rightarrow 11$ $9 \rightarrow 12$ $8 \rightarrow 11$ $8 \rightarrow 12$ $8 \rightarrow 11$ $9 \rightarrow 12$
puntos de silla :		
zona de reactivos y productos ($^3\Pi$)	[core] $(8\pi)^1 (9\sigma)^1 (10\pi)$ (11π) (12σ)	$8 \rightarrow 10$ $8 \rightarrow 11$ $9 \rightarrow 12$ $8 \rightarrow 10$ $8 \rightarrow 11$ $9 \rightarrow 12$ $9 \rightarrow 12$

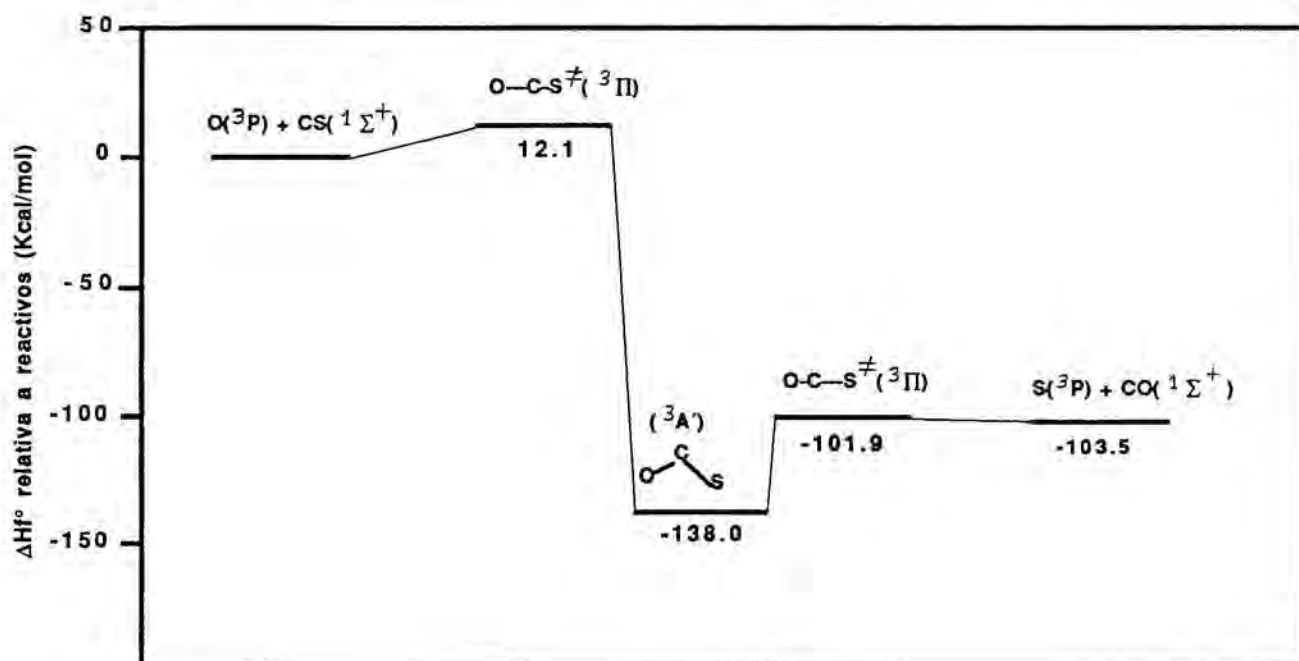
TABLA VI.5

Entalpías de formación MNDO-HE de reactivos , productos y de reacción .

	Nº configuraciones	$\Delta H_f^0 / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_r^0 / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
O(3P) + CS ($R_{CO} = 6.5 \text{ \AA}$)	6	164.01	
S(3P) + CO ($R_{CS} = 8 \text{ \AA}$)	6	60.49	-103.52
O(3P) + CS ($R_{CO} = \infty$)	1	164.02	
S(3P) + CO ($R_{CS} = \infty$)	1	60.48	-103.54

A partir de la información obtenida a nivel semiempírico sobre la SEP triplete fundamental del sistema OCS , puede pensarse que la reacción se produce de forma favorable según una aproximación colineal del O(3P) al CS hasta alcanzar el estado de transición colineal ($^3\Pi$) de la zona de reactivos . A partir de ese momento un acercamiento del oxígeno atacante sobre la molécula CS conduce al aducto angular OCS ($^3A'$) , el cual por descomposición , alejándose el átomo de S , y remontando el estado de transición colineal ($^3\Pi$) de la zona de productos , lleva a los productos en su estado electrónico fundamental . Según estos resultados la reacción podría evolucionar de forma totalmente adiabática implicando una única SEP correspondiente al estado $^3A'$ en simetría C_s o $^3\Pi$ en simetría $C_{\infty v}$. En la figura VI.1 se da el perfil energético MNDO-HE / CI de esta reacción.

FIGURA VI.1. Perfil energético MNDO-HE / CI relativo a reactivos .



Desde el punto de vista cuantitativo , si se compara la barrera de potencial (calculada como diferencias de entalpía de formación a 298 K) cuyo valor es de $12.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ con la correspondiente energía de activación de esta reacción cuyo valor parece acotado entre 1 y $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, según los trabajos experimentales mencionados en este mismo capítulo , aparece una clara sobreestimación por parte del método MNDO-HE de la energía de activación . Conviene señalar que , si bien la introducción de una función del tipo CI rebaja la altura de la barrera de potencial en términos de entalpía en $1.66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo cual muestra la adecuación del cálculo CI , la alta sobreestimación de la misma asociada al método MNDO minimiza su importancia .

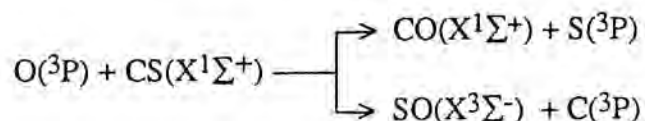
Otra característica a resaltar del cálculo semiempírico es la obtención de una estructura OCS estable para el estado triplete, de la cual no hay datos experimentales. Sin embargo, Shapiro et al. [19] indican la posible existencia de este tipo de estructura a partir de una función de enlace de valencia que construyen. Su estructura, no obstante, resulta ser lineal ya que llevan a cabo un estudio restringido a un modelo colineal del sistema.

Un planteamiento más riguroso y completo de este estudio implicaría la caracterización de estos puntos estacionarios con un cálculo ab initio de calidad suficiente. No obstante, un estudio semiempírico análogo sobre la reacción $O + CS_2$ [31] (que será presentado en el capítulo siguiente) en el que se determinan aductos similares, corroborados algunos de ellos con cálculos ab initio de notable calidad, al igual como ocurre en un estudio MNDO-UHF realizado sobre la adición de boro atómico $B(2P)$ a la molécula de agua [32], sugieren que los resultados semiempíricos obtenidos pueden ser aceptados al menos semicuantitativamente.

VI.3. ESTUDIO DINAMICO MEDIANTE TRAYECTORIAS CLASICAS

VI.3.1. Ajuste funcional de la SEP OCS triplete fundamental

Dada las características que presenta esta SEP se ha optado por la utilización de una función analítica del tipo Sorbie-Murrell (sección III.3) para el estudio posterior mediante trayectorias cuasiclásicas de la reacción del $O(3P)$ con CS . En el estudio de esta reacción, la SEP puede ser representada por una función monovaluada para todas las configuraciones moleculares, ya que el estado fundamental de reactivos correlaciona según las reglas Wigner-Witmer (en simetría C_s o $C_{\infty v}$) con el fundamental de los productos para los dos posibles canales reactivos, y con los átomos en su estado electrónico fundamental.



Así, la expresión analítica de la SEP estará constituida por los siguientes términos :

$$V_{OCS}(R_1, R_2, R_3) = V^{(2)}_{CO}(R_1) + V^{(2)}_{CS}(R_2) + V^{(2)}_{OS}(R_3) + V^{(3)}_{OCS}(R_1, R_2, R_3) \quad (VI.1)$$

donde se omiten los términos monoatómicos, los cuales son nulos debido al carácter monovaluado de la SEP.

A la vista de los resultados semiempíricos de la SEP, parece lógico elegir los parámetros correspondientes al término energético de tres cuerpos (ec.VI.1) de manera que reproduzca dicho mínimo. Puesto que el cálculo MNDO-HE / CI proporciona la energía y geometría de dicha estructura, así como las constantes de fuerza armónicas del mismo, es posible ajustar estos datos empleando un polinomio de grado 2 en dicho término (10 parámetros en total). Las constantes de fuerza en coordenadas cartesianas del cálculo semiempírico han sido transformadas al sistema de coordenadas (R_1, R_2, R_3) mediante el programa KQR con el fin de obtener más fácilmente los coeficientes del polinomio.

El cálculo semiempírico proporciona entalpías de formación y no energías de disociación electrónica que son más útiles en la construcción de este tipo de superficies. Por tanto, utilizando las oportunas ecuaciones ampliamente desarrolladas en la bibliografía [33-34] en base a consideraciones termodinámicas, estadísticas y estructurales, se ha determinado la energía de disociación del mínimo OCS ($^3A'$) respecto de los átomos separados en su estado electrónico fundamental, obteniéndose un valor igual a -12.053 eV.

Como estructura de referencia (R_1^0, R_2^0, R_3^0) en el desarrollo del polinomio del término de tres cuerpos (ec.VI.2 - ec.VI.4) se ha utilizado la propia geometría de ese mínimo, debido a la ausencia de otras estructuras estables en la SEP.

$$V_{\text{OCS}}(^3)(R_1, R_2, R_3) = P(R_1, R_2, R_3) \cdot T(R_1, R_2, R_3) \quad (\text{VI.2})$$

$$P(R_1, R_2, R_3) = V^0 \cdot \left(1 + \sum_i C_i \rho_i + \sum_{i < j} C_{ij} \rho_i \rho_j \right) \quad i, j = 1, \dots, 3 \quad (\text{VI.3})$$

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{VI.4})$$

Además de ajustar en la SEP las propiedades del mínimo angular, existe la posibilidad de introducir la barrera de energía de potencial existente en esta reacción mediante la variación de los parámetros de la función de alcance (ec.VI.5 - ec.VI.6) del término de tres cuerpos.

$$T(R_1, R_2, R_3) = \prod_i \left(1 - \tanh \left(\gamma_i S_i / 2 \right) \right) \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{VI.5})$$

$$S_i = \sum_j b_{ij} \rho_j \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{VI.6})$$

Dada la inadecuada descripción que da el método MNDO-HE / CI sobre la barrera de potencial en el canal de entrada de la reacción $\text{O}(^3P) + \text{CS}$, no parece oportuno utilizar la información sobre la misma, ni tampoco la asociada con la barrera situada en el valle de

productos , de la que no se tiene evidencia experimental y podría ser igualmente incorrecta . Puesto que cualquier construcción realista de la SEP implica el tener una buena descripción de la barrera de potencial en el canal de entrada a fin de proporcionar un valor de la misma comparable a la energía de activación experimental , se procedió a la búsqueda de los parámetros γ_i que ajustarán mejor el valor de la energía de activación experimental . No obstante, para no introducir demasiada flexibilidad en la SEP , se redujo el número de parámetros ($\gamma_2 = \gamma_3 = 0.0$) , optimizándose únicamente el asociado a la distancia CO (γ_1), que cabe esperar que sea el que más influya en la posición y altura de dicha barrera . De acuerdo con los criterios anteriormente expuestos , el mejor valor encontrado ($\gamma_1 = 2.032 \text{ \AA}$) , proporciona un ajuste correcto del mínimo angular OCS y presenta dos barreras de potencial , localizadas por el método de la coordenada de reacción (programa MIN) , una situada en la zona de reactivos y otra en la de productos . Se ha verificado que fueran verdaderamente puntos de silla (programa SM3) , y sus características se presentan resumidas en la tabla VI.6 .

TABLA VI.6

Características de los puntos de silla de la SEP analítica.

punto de silla	$R_{CO} / \text{\AA}$	$R_{CS} / \text{\AA}$	$\widehat{OCS} / ^\circ$	$V^\ddagger / \text{eV a)}$	v_i / cm^{-1}
zona de reactivos	2.4950	1.5952	180.0	-7.391 153.7 i (Σ^+)	191.1(Π) 1074.8(Σ^+)
zona de productos	1.2028	2.1243	180.0	-11.550 142.9 i (Σ^+)	274.0(Π) 1714.4(Σ^+)

a) Energía relativa a átomos separados en su estado electrónico fundamental .

A partir de las características de la barrera de entrada y haciendo uso de la expresión que da la Teoría del Estado de Transición (ec.VI.7)

$$E_a = \Delta V^\ddagger + \theta RT \quad (\text{VI.7})$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción , ΔV^\ddagger es la altura de la barrera de potencial asociada a la misma y θ un factor que depende de las frecuencias de los modos normales de vibración del punto de silla y de los reactivos [35-36] , se obtiene un valor de la E_a igual a 1.58 kcal·mol⁻¹ a 300 K , en buen acuerdo con los datos experimentales más recientes [18] (1.49 kcal·mol⁻¹).

Las geometrías y frecuencias vibracionales de los puntos de silla proporcionados por la SEP analítica son razonablemente próximas a las que se obtuvieron en el cálculo MNDO-HE / CI .No obstante , el punto de silla de la zona de productos de esta SEP analítica no conduce directamente a CO + S(³P) tal y como lo hacia el punto de silla MNDO-HE / CI , sino que lleva a un ligero mínimo local (tabla VI.7) que luego disocia en productos .

TABLA VI.7

Características del mínimo local lineal OCS de la SEP analítica.

$R_{CO} / \text{Å}$	$R_{CS} / \text{Å}$	$\hat{OCS} / ^\circ$	V / eV	ν_i / cm^{-1}		
1.1661	2.5243	180.0	-11.593	141.3(Σ^+)	230.9(Π)	1907.4(Σ^+)

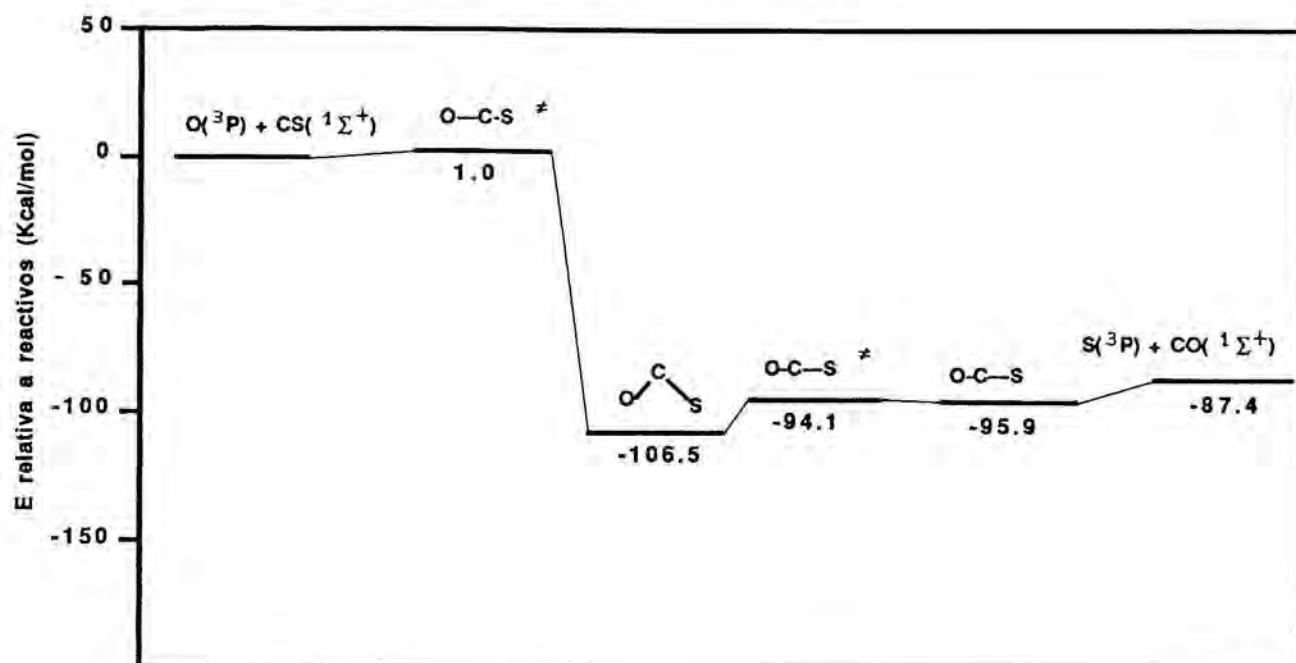
La aparición de este mínimo local posiblemente sea un artificio propio de la naturaleza de la función de potencial utilizada , pero no obstante , por sus características cabe esperar que sus efectos dinámicos sean despreciables frente a los originados por el mínimo angular OCS que se ha ajustado.

El análisis de otras zonas de la SEP no mostró la existencia de otros puntos estacionarios espúreos .

En la figura VI.2 se presenta el perfil energético para esta reacción según la SEP analítica ajustada .La comparación con el perfil energético MNDO-HE / CI (fig.VI.1) pone de relieve que el ajuste realizado de la entalpía de reacción , a partir de datos espectroscópicos de las correspondientes moléculas diatómicas , ha modificado también la correspondiente posición relativa respecto a reactivos y productos del mínimo angular OCS ajustado . No obstante , ese desplazamiento energético del mínimo respecto a S(³P) + CO es del mismo orden que el introducido en la entalpía de la reacción MNDO-HE / CI ($\sim 16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) , lo cual equivale a dar un mayor peso a los productos , apoyado por la mayor proximidad del mínimo OCS a éstos.



FIGURA VI.2. Perfil energético según la SEP analítica respecto a reactivos .



En la tabla VI.8 se presentan los valores de los coeficientes y parámetros de las funciones extendidas de Rydberg [37] (ec.VI.8) usadas para ajustar los correspondientes potenciales diatómicos con datos espectroscópicos (distancia internuclear , constantes de fuerza anarmónicas y energía de disociación) [38] . Los valores calculados (programa RYBON) coincide plenamente con los obtenidos por Murrell et al.[39] en un trabajo anterior .

$$V^{(2)}_{AB}(R) = -D_e \cdot (1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3) e^{-a_1\rho} \quad (VI.8)$$

$$\rho = R - R_e$$

TABLA VI.8

Parámetros de los potenciales diatómicos de la SEP analítica .

Molécula diatómica	$a_1 / \text{Å}^{-1}$	$a_2 / \text{Å}^{-2}$	$a_3 / \text{Å}^{-3}$	D_e / eV	$R_e / \text{Å}$
$CO(X^1\Sigma^+)$	3.897	2.305	1.898	11.226	1.128323
$CS(X^1\Sigma^+)$	3.445	2.371	1.239	7.434	1.534941
$SO(X^3\Sigma^-)$	4.748	6.504	5.228	5.430	1.481087

En la tabla VI.9 se presentan los parámetros del término triatómico del potencial calculados con el programa FIT1 .

TABLA VI.9

Parámetros del término a tres cuerpos de la SEP analítica

Parámetros			
$C_1 / \text{Å}^{-1}$	0.162	V^0 / eV	6.684
C_2	0.464	$\gamma_1 / \text{Å}^{-1}$	2.032
C_3	0.816	$\gamma_2 = \gamma_3$	0.0
$C_{11} / \text{Å}^{-2}$	4.929	$b_{11} = b_{12} = b_{13}$	1.0
C_{12}	2.776	$R_1^0 / \text{Å}$	1.1877
C_{13}	-0.923	R_2^0	1.6243
C_{22}	0.991	R_3^0	2.6946
C_{23}	-0.258		
C_{33}	2.498		

En las figuras VI.3 y VI.4 se muestran varias representaciones de la SEP ajustada , en términos de mapas de curvas de nivel (programa MAPS) para cuatro ángulos \hat{OCS} diferentes . En la primera de ellas el ángulo \hat{OCS} se mantiene fijo e igual al de mínimo angular (146.4°) . Se observa un comportamiento correcto de la superficie en el ajuste de este mínimo , y también la aparición de una barrera de potencial en la zona de reactivos , así como también una mucho menor a la salida del mínimo . En la segunda (figura VI.4-A) se ha mantenido el ángulo igual a 180.0° , observándose nuevamente las barreras de potencial en las zonas de reactivos y productos , además del pequeño mínimo local de la zona de productos . También se han representado las curvas para los ángulos 150° , 120° y 90° (figuras VI.4-B,C,D) . Lógicamente , muestran la SEP con energías mayores en aquellas zonas alejadas de los ángulos que corresponden verdaderamente a los puntos estacionarios . La comparación de las cuatro figuras (VI.4-A,B,C,D) nos indican que , si bien la SEP es bastante atractiva , a medida que disminuye el ángulo \hat{OCS} (a partir de 150°) aumenta el carácter repulsivo de la misma , desapareciendo el mínimo \hat{OCS} angular ya a 90° .

El comportamiento de la SEP ajustada en base a los puntos anteriormente expuestos , permite suponer que en la reacción objeto de estudio los efectos de orientación serán posiblemente muy importantes a la hora de interpretar la reactividad del sistema .

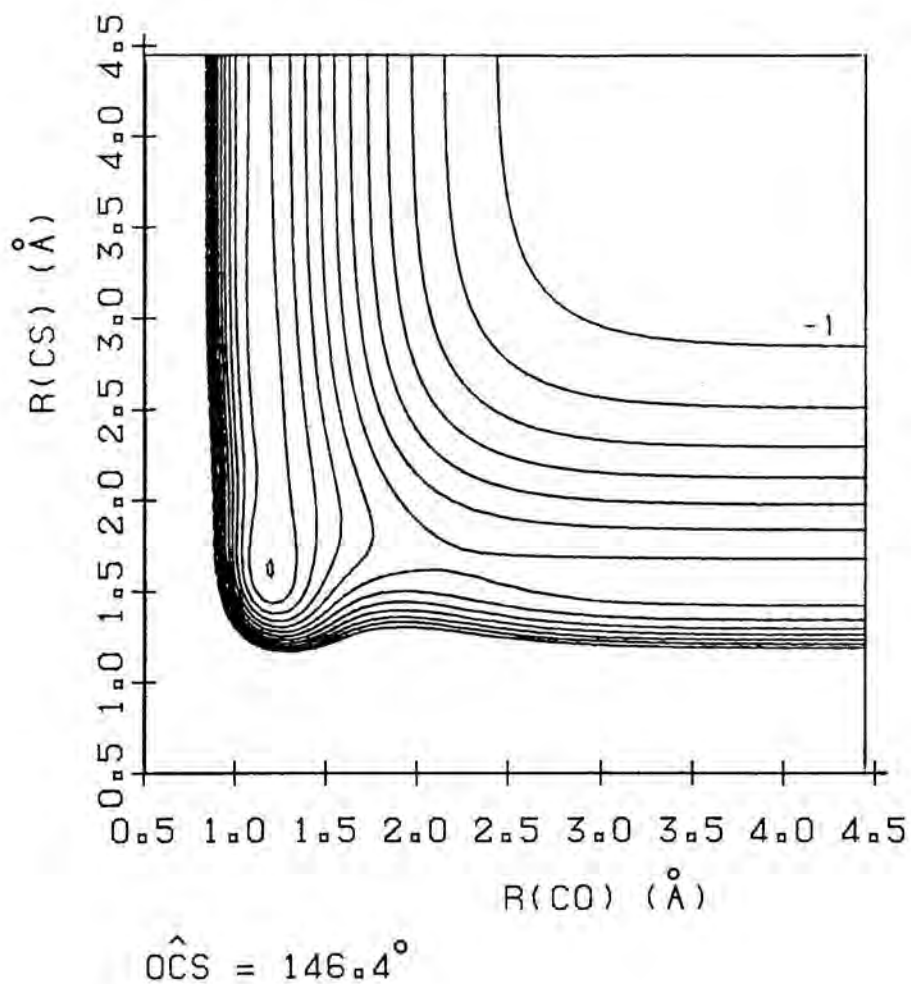


FIGURA VI.3. Diagrama de curvas de nivel de la SEP-OCS triplete fundamental en la zona del mínimo angular . La separación entre curvas es igual a 1 eV , estando la curva equipotencial de mayor energía a -1 eV respecto a los átomos en su estado electrónico fundamental .

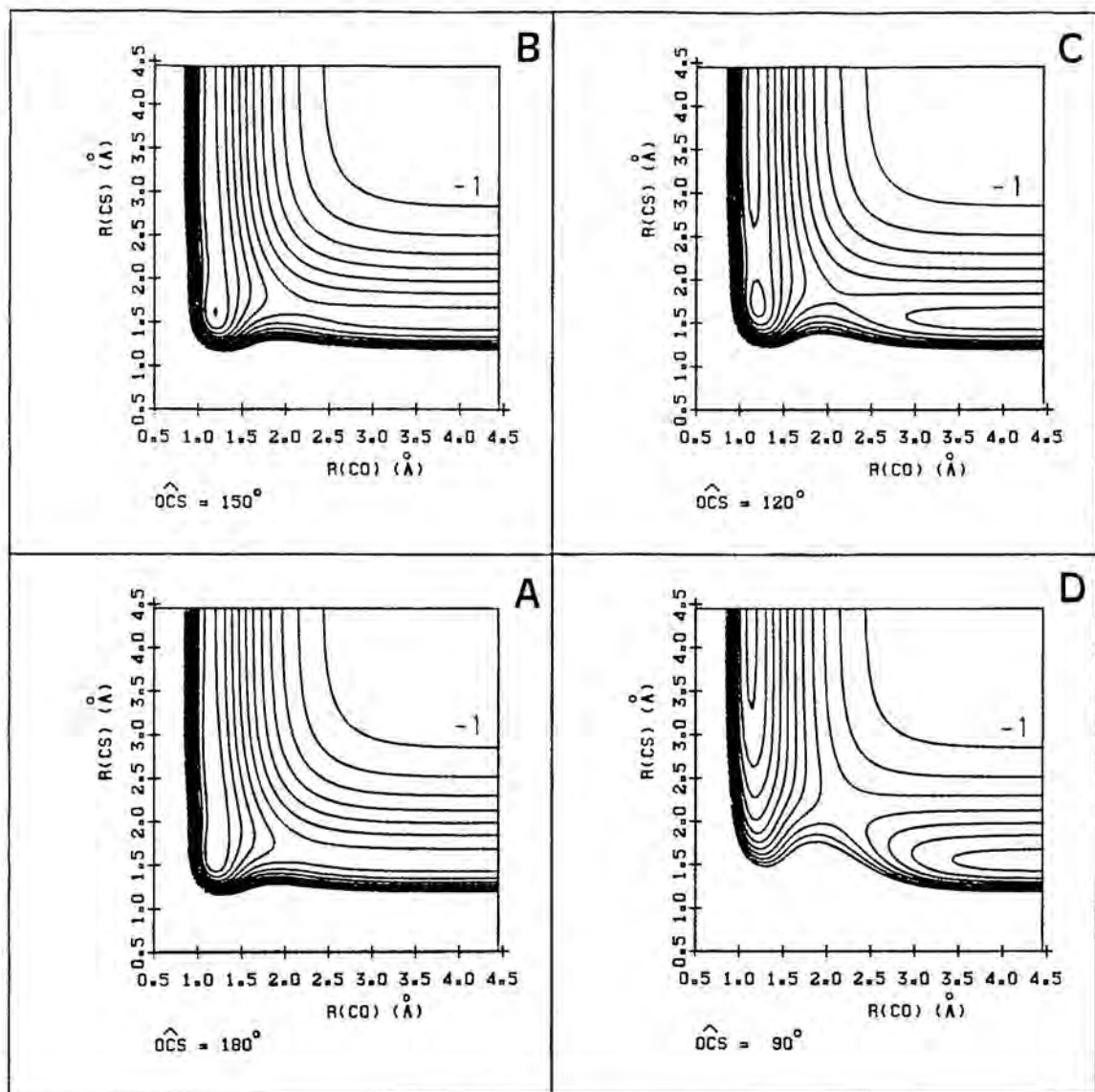


FIGURA VI.4. Diagramas de curvas de nivel de la SEP OCS triplete fundamental para varios ángulos OCS . Idéntico comentario al de la figura anterior .

VI.3.2.Cálculo de las trayectorias

El cálculo de las trayectorias cuasiclásicas utilizando la función de potencial dada por la ecuación VI.1 ha sido realizado utilizando las técnicas estándar (ver cap.II), mediante una versión mejorada [40] del programa CTAMYM de Hopper [41] que incluye el nuevo tipo de potencial y sus derivadas analíticas primeras . Este programa ha sido implementado en los ordenadores IBM 3083 y 4341 del Centro de Cálculo de la Universidad de Barcelona y en el ordenador IBM 3090 de la entidad de ahorros "la Caixa" en virtud del convenio existente con la Universidad de Barcelona .

Las ecuaciones del movimiento de Hamilton han sido integradas numéricamente , utilizando la combinación de dos algoritmos Runge-Kutta order-predictor (grado cuatro) y order-corrector (hasta grado once) , con un paso de integración fijo ($1-2 \times 10^{-16}$ seg.) . A lo largo de cada trayectoria ha sido chequeada la conservación de la energía y del momento angular total (en menos de una parte en 10^4) , de tal manera que en caso contrario se subdividía sucesivamente dicho intervalo de integración . Así mismo , se realizaron varias " back-integration " con el fin de verificar la convergencia en la integración de las trayectorias . Sin embargo , no todas la trayectorias muestreadas se comportaron satisfactoriamente . Aquellas de mayor número de etapas de integración , que en una sección posterior serán clasificadas como complejas , presentaron en muchos casos una mala convergencia . Es decir, conservaban bien la energía y el momento angular total , pero una reducción del paso de integración conducía a diferentes propiedades de los productos (ej., diferentes (v,J) , ángulo de "scattering",...) o bien no eran completamente " back-integrables " . Este tipo de problema ya ha sido observado en algunos estudios similares anteriores [42-44] donde aparece algún mínimo profundo en la SEP entre reactivos y productos . No obstante , el aceptable número de trayectorias reactivas y la menor proporción de las muy complejas sobre este total para cada elección de las condiciones iniciales , nos induce a pensar que los resultados serán estadísticamente correctos aunque con un error mayor al que inicialmente se podía esperar .

Las condiciones iniciales de las trayectorias no seleccionadas al azar fueron las variables v , J , E_T , ρ_0 y b_{\max} . De acuerdo con el análisis de población vibracional y rotacional , según el modelo de oscilador anarmónico y rotor no rígido (ec.IV.2) de la molécula CS mostrado en la tabla IV.10 , se han escogido los niveles vibrorrotacionales (v,J) iguales a $(0,0)$, $(0,11)$, $(1,0)$ y $(2,0)$, con el fin de poder estudiar el diferente efecto de cada clase de energía interna sobre la reactividad , y de determinar las constantes de velocidad en el intervalo de 300 a 1000 K con el menor número de trayectorias posible .

TABLA VI.10

Distribución de la población vibrorrotacional (%) de la molécula CS ($X^1\Sigma^+$) a varias temperaturas.

<u>v</u>	<u>T/K</u>		
	300	600	1000
0	99.774	95.225	83.788
1	0.225	4.540	13.534
2	0.540×10^{-3}	0.223	2.227

<u>J</u>	300	600	1000
0	0.391	0.195	0.117
10	5.336	3.308	2.160
max.	5.362 (11) a)	3.786 (15)	2.931 (20)
20	3.095	3.521	2.931
30	0.627	1.934	2.400
40	0.052	0.643	1.389

a) En paréntesis se dan los valores de los niveles rotacionales más poblados .

Cada trayectoria empieza a una distancia internuclear de la molécula diatómica CS igual a los puntos clásicos de retorno mínimo (R^-) o máximo (R^+) en cada nivel vibracional de la misma (tabla VI.11) , según la función de potencial Rydberg extendida (tabla VI.8) correspondiente .

TABLA VI.11

Valores de R^- , R^+ y del semiperiodo de vibración clásico ($\tau/2$) para cada nivel (v,J) estudiado.

v	J	$R^- / \text{Å}$	$R^+ / \text{Å}$	$\tau/2 / 10^{-14} \text{ s}$
0	0	1.4823	1.5928	1.3044
0	11	1.4831	1.5932	1.3052
1	0	1.4476	1.6395	1.3179
2	0	1.4247	1.6742	1.3317

Como distancia de inicio y fin de cada trayectoria (ρ_0) se seleccionó un valor igual a 6 Å , donde la energía de interacción O + CS (0.0003 kcal·mol⁻¹) y CO + S (0.006 kcal·mol⁻¹) eran suficientemente pequeñas frente a los otros tipos de energía y no modificaban las respectivas velocidades relativas inicial y final .

Los cálculos fueron realizados empleando parámetros de impacto máximos (b_{\max}) seleccionados a partir de previas estimaciones (por exceso) de los mismos , de manera que una vez completado el conjunto de trayectorias , para cada condición inicial , se modificaba el b_{\max} de acuerdo a la distribución de las trayectorias reactivas entre 0 y el b_{\max} inicial . Así se reducía el número de trayectorias que hubiera implicado su obtención por el método más tradicional de realizar trayectorias con parámetros de impacto fijos hasta obtener el b_{\max} para cada condición inicial .

En total han sido calculadas unas 27.000 trayectorias para esta reacción , realizándose en general alrededor 1200 trayectorias para cada condición inicial (E_T, v, J) considerada .

VI.3.3. Resultados

VI.3.3.1. Secciones eficaces de reacción

Se han calculado las secciones eficaces de reacción para cada conjunto de condiciones iniciales ($S_T(E_T, v, J)$) según las ecuaciones II.74 y II.75 . Los diferentes valores obtenidos y los distintos parámetros de impacto máximo utilizados se indican en la tabla VI.12 . En general , el error relativo de las mismas es inferior al 20 % , salvo en aquellas energías cercanas a la umbral donde aumenta en algunos casos considerablemente . Estas secciones eficaces corresponden exclusivamente a la reacción de formación de la molécula de CO . Ninguna de las trayectorias realizadas condujo a la formación de SO + C (³P) , lo cual era de esperar debido a elevada endoenergía electrónica de este canal reactivo (46.2 kcal·mol⁻¹) . En la figura VI.5 se muestran las cuatro funciones excitación correspondientes respectivamente a los niveles vibrorrotacionales (0,0) , (0,11) , (1,0) , y (2,0) estudiados de la molécula CS .

Si fuese válido el modelo de la línea de centros [45] para este sistema , según el cual las moléculas se aproximan a esferas rígidas , de manera que solo aquellas trayectorias cuya energía radial pueda sobrepasar una barrera umbral E_0 conducen a la reacción , se verificaría la siguiente expresión para la función excitación $S_T(E_T)$:

$$\begin{aligned}
 S_r(E_r) &= S_r^0 (1 - E_0/E_r) & E_r > E_0 \\
 S_r(E_r) &= 0 & E_r \leq E_0
 \end{aligned}
 \tag{VI.9}$$

Solamente la sección eficaz correspondiente al nivel $v=2$ $J=2$ del CS muestra un comportamiento de este tipo (VI.5-D). Las restantes funciones de excitación admiten en cambio unos aceptables ajustes polinómicos de grado 2 (figuras VI.5-A,B,C). A partir de la extrapolación realizada con estos ajustes , pueden determinarse las energías umbrales para los niveles (0,0) , (0,11) , y (2,0) , que resultan ser iguales a 0.0285 , 0.0656 y 0.0094 eV respectivamente . Para el nivel (1,0) se estima un valor igual a 0.01 eV a partir del cálculo directo de trayectorias .Estos valores son algo menores a la barrera de potencial de la SEP , igual a 0.0429 eV , salvo para el nivel (0,11) , debido a la diferente energía introducida , así como a la selectividad de la reacción con respecto a cada tipo de energía . Para visualizar mejor esta selectividad , se han calculado las pendientes $\Delta S_r / \Delta E_r$ utilizando los ya mencionados ajustes , en las energías cercanas a la zona umbral ($E_r \leq 0.30$ eV) . Los valores medios obtenidos son iguales a 4.9 , 6.0 , 5.1 y 31.0 $\text{\AA}^2 / \text{eV}$ para los niveles (0,0) , (0,11) , (1,0) , y (2,0) respectivamente . Para la determinación de $\Delta S_r / \Delta E_{TOT}$ se ha empleado los datos correspondientes a los niveles (0,0) y (0,11) , y energías traslacionales relativas de 0.07 , 0.15 , 0.20 y 0.30 eV , obteniéndose un valor medio de $-23.1 \text{\AA}^2 / \text{eV}$. Finalmente , el mismo tratamiento para la energía vibracional ($\Delta S_r / \Delta E_{vib}$) proporciona un valor medio de $1.5 \text{\AA}^2 / \text{eV}$, utilizando los datos correspondientes a los niveles (0,0) , (1,0) , y (2,0) y de E_r iguales a 0.01 , 0.04 , 0.05 , 0.15 y 0.30 eV . Estos valores reflejan claramente el efecto negativo de la energía rotacional sobre la reactividad del sistema (si bien solo se dispone de datos para dos valores de J) y la mayor eficacia de la energía traslacional relativa respecto de la energía vibracional en cuanto a la reactividad . El primer hecho puede ser explicado teniendo en cuenta la diferente masa y tamaño de los átomos de C y S. Esto implica por una parte una mayor proximidad de los dos ejes principales de rotación de la molécula CS al azufre , y por otra , una mayor velocidad lineal del átomo de C en la rotación molecular , de manera que un aumento de la energía rotacional disminuye la posibilidad de interacción del átomo de oxígeno atacante con el átomo de menor masa de C , y consiguientemente aumenta la del átomo mayor masa de S , que según el potencial empleado resulta ser una interacción mucho más repulsiva que la que resultaría con el átomo de C , favoreciendo así la no reactividad. Como se aprecia en la figura VI.6 , la SEP es altamente direccional , siendo el ángulo sólido que conduce a la reacción bastante estrecho y centrado en el C.

La mayor efectividad cara a la reacción de la energía traslacional relativa respecto a la energía vibracional , está plenamente de acuerdo con la ubicación de la barrera en el canal de entrada (barrera adelantada o temprana) , y de un pozo en el canal de salida. Un momento a lo largo de la coordenada R_{CO} (energía traslacional) favorece el sobrepasar la barrera adelantada

como puede ser visto en la Figura VI.4-A . La conjunción de esta barrera adelantada seguida de un pozo refuerza este tipo de comportamiento [46] . En cambio , si la barrera estuviera en el canal de salida y el pozo en el de entrada , el momento a lo largo de lo coordenada R_{CS} (energía vibracional) sería el más efectivo .

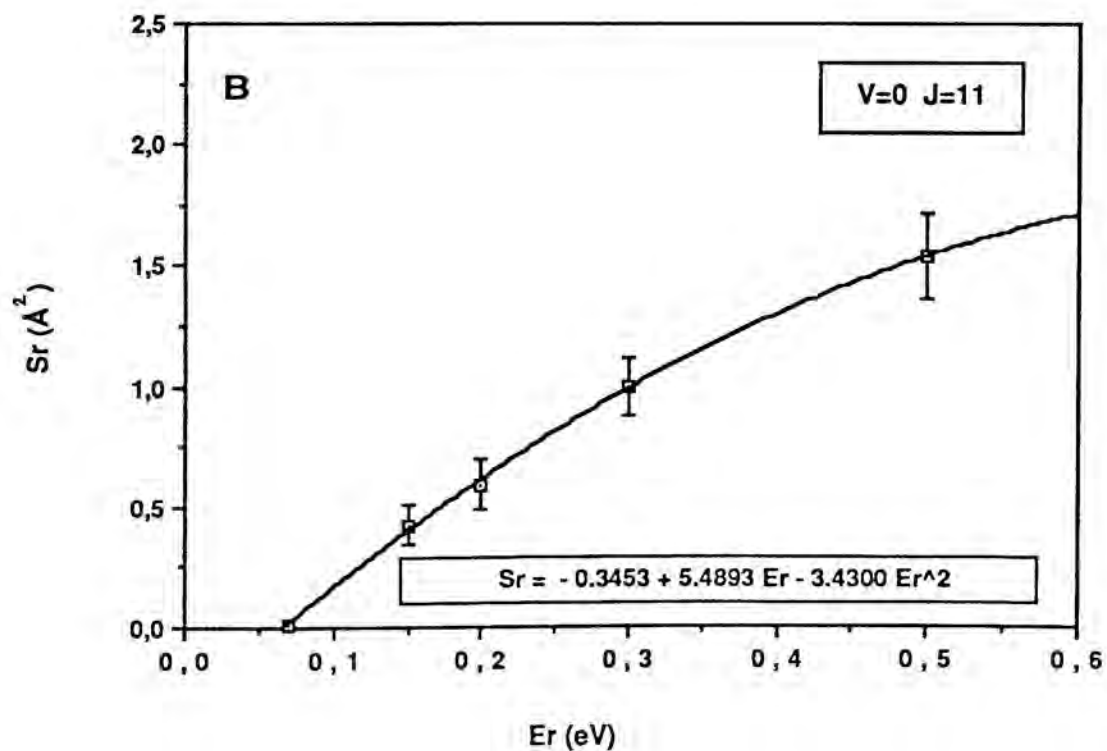
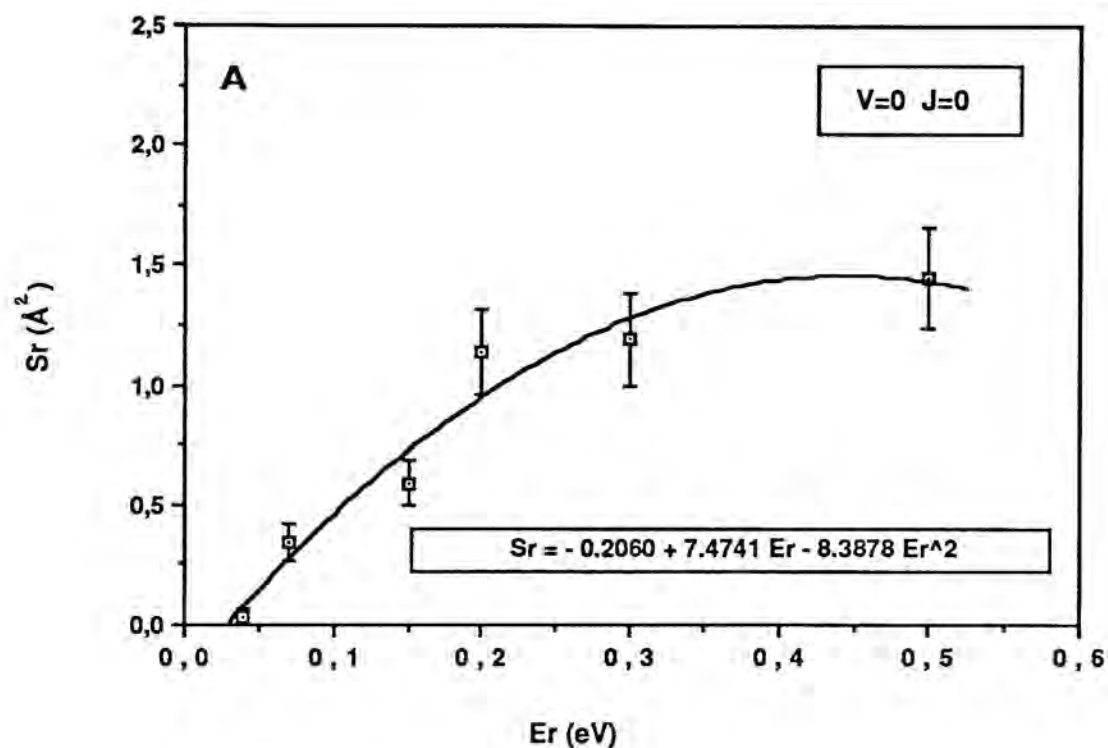
Por otra parte , esta diferente selectividad explica también el aumento de la energía umbral E_0 al pasar del nivel (0,0) al (0,11) , aún cuando aumenta la energía interna , y la prácticamente constancia de ésta cuando se pasa a (1,0) y (2,0) .

TABLA VI. 12

Parámetros de impacto y secciones eficaces de reacción $S_T(E_T, v, J)$ de la reacción :
 $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$

E_T / eV	v	J	$b_{max} / \text{Å}$	$S_T / \text{Å}^2$
0.01	1	0	1.00	0.052±0.013
	2	0	1.00	0.101±0.019
0.015	1	0	0.80	0.024±0.008
0.03	1	0	2.55	0.317±0.087
0.04	0	0	0.88	0.036±0.025
	2	0	3.30	0.897±0.185
0.07	0	0	2.50	0.344±0.074
	0	11	0.50	0.016±0.016
	1	0	3.00	0.471±0.105
	2	0	3.60	1.059±0.223
0.15	0	0	2.50	0.589±0.097
	0	11	2.50	0.425±0.083
	1	0	3.00	0.754±0.132
	2	0	3.60	1.172±0.246
0.20	0	0	2.97	1.144±0.177
	0	11	2.70	0.592±0.105
	1	0	3.42	1.170±0.207
0.30	0	0	3.15	1.190±0.192
	0	11	2.50	0.998±0.125
	1	0	3.40	1.359±0.232
	2	0	3.15	1.328±0.298
0.50	0	0	3.15	1.448±0.211
	0	11	2.88	1.542±0.178
	1	0	3.20	1.855±0.272

FIGURA VI.5. Funciones excitación $S_r(E_r, v, J)$ de la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$. En la parte inferior de cada dibujo se muestra el ajuste analítico realizado para cada una, representado por la línea continua.



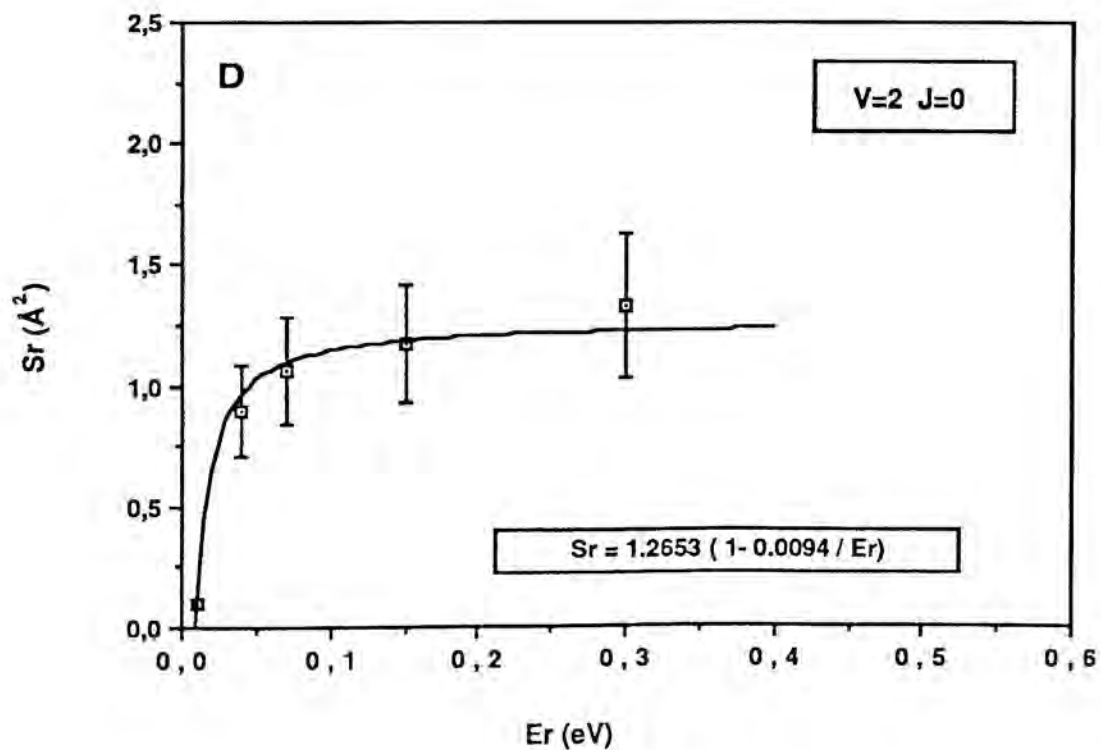
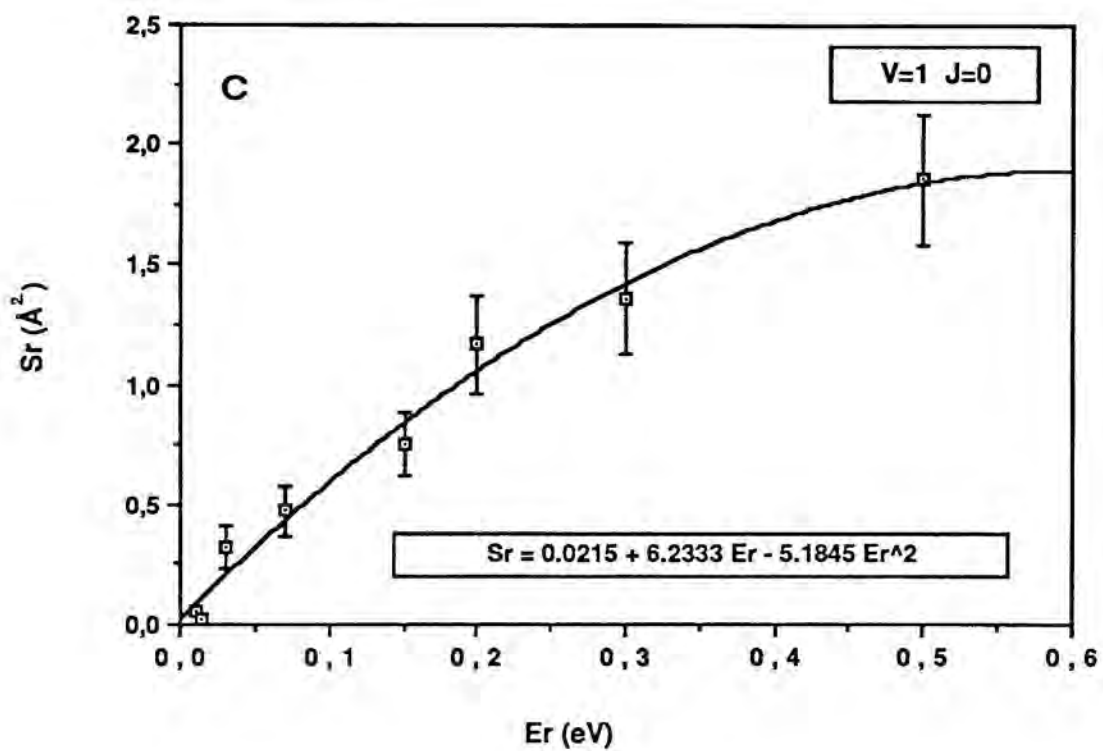
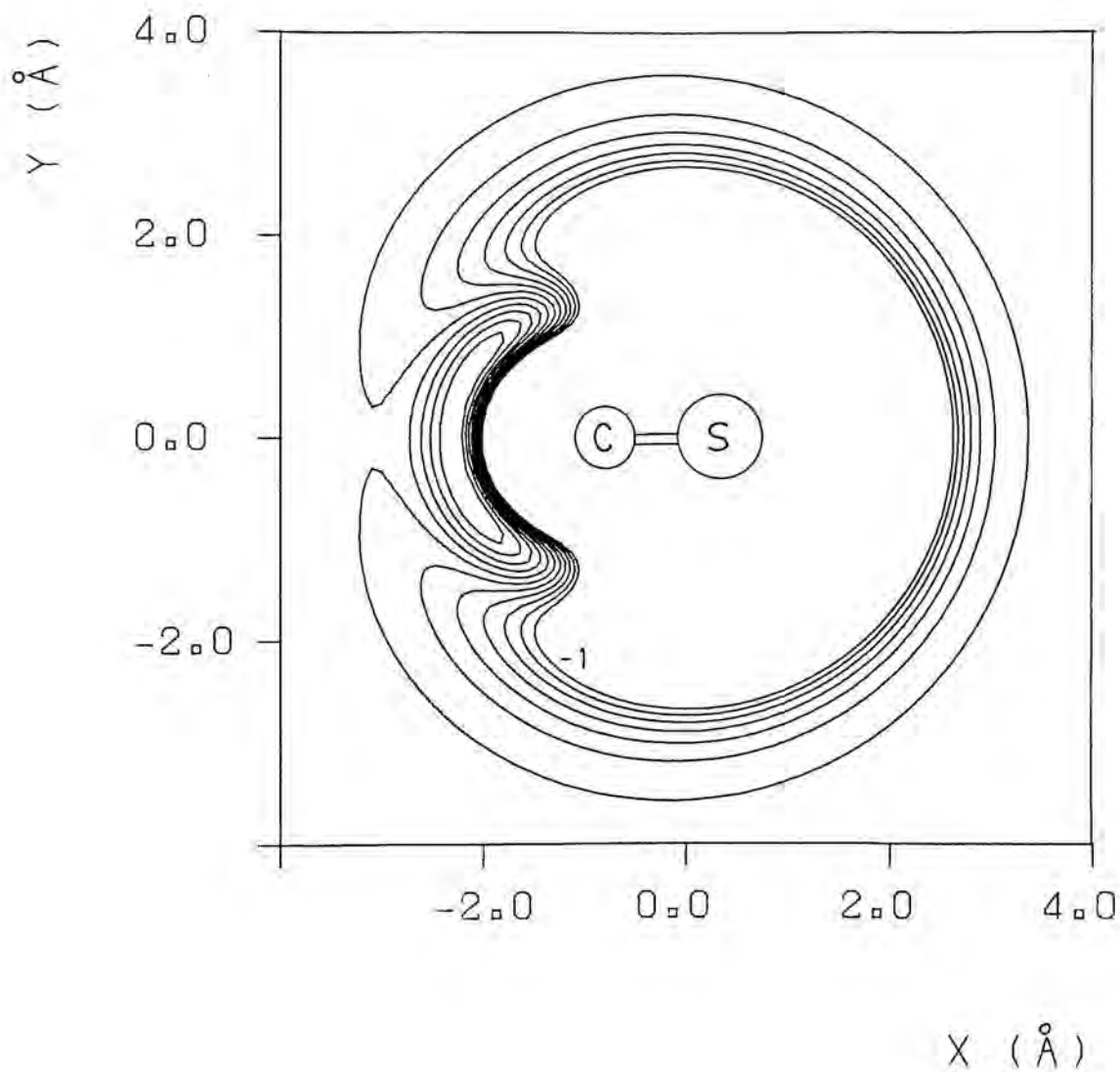


FIGURA VI.6. Diagrama de curvas de nivel de la SEP OCS triplete con la distancia CS fija al valor de equilibrio de la molécula diatómica (1.5349 Å). El origen de coordenadas está en el centro de masas de la misma . La separación entre las curvas es de 1 eV , siendo la mayor igual a -1 eV.



VI.3.3.2. Constantes de velocidad

Para el cálculo de las constantes de velocidad microscópicas (k_{vJ}) se han empleado los ajustes analíticos realizados a las funciones de excitación (figura VI.5) en la correspondiente integración de la expresión teórica (ec.II.78-79) . Los valores obtenidos se presentan en la tabla VI.13 .

TABLA VI.13

Constantes microscópicas de velocidad $k_{vJ}(T)$. Las desviaciones estandar (%) son dadas entre paréntesis .

T / K	$k_{vJ}(T) / 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
	k_{00}	k_{011}	k_{10}	k_{20}
300	0.76 (22.3)	0.20 (31.2)	1.42 (23.5)	3.90 (20.8)
400	1.36 (20.3)	0.49 (23.5)	2.11 (22.0)	4.93 (20.9)
500	2.03 (18.9)	0.88 (20.4)	2.86 (20.7)	5.82 (20.9)
600	2.76 (18.0)	1.36 (18.8)	3.65 (19.9)	6.61 (21.0)
700	3.51 (17.5)	1.91 (17.7)	4.47 (19.3)	7.33 (21.1)
800	4.27 (17.1)	2.51 (17.0)	5.30 (18.8)	7.99 (21.1)
900	5.02 (16.9)	3.14 (16.4)	6.15 (18.5)	8.60 (21.2)
1000	5.76 (16.7)	3.81 (15.9)	6.99 (18.2)	9.18 (21.2)

Una integración realizada empleando la regla de los trapecios conduce prácticamente a los mismos resultados .

Una vez obtenidas las constantes microscópicas , pueden determinarse las constantes macroscópicas ($k(T)$) llevando a cabo una suma estadística de las $k_{vJ}(T)$ sobre todos los niveles vibrorrotacionales (ec.II.80) . Los pesos estadísticos $P_{vJ}(T)$ viene dados por la distribución de Maxwell-Boltzmann (ec.II.77) , donde se ha utilizado el modelo de oscilador anarmónico y rotor no rígido (ec.IV.2) para la molécula diatómica CS . No obstante , debido a la imposibilidad de calcular las constantes de velocidad microscópicas para todos los valores

razonables de v y J , se ha llevado a cabo una redistribución de las poblaciones vibrorrotacionales adaptada a los niveles v y J calculados. Así, se ha asignado la k_{00} para los niveles $v=0$ y $J=0 \rightarrow 10$ y la k_{011} para los restantes J del nivel $v=0$; para el nivel $v=1$ y $J=0 \rightarrow \infty$ la k_{10} y para los restantes niveles vibrorrotacionales la k_{20} (ec.VI.10). En el intervalo de temperaturas estudiado (300 - 1000 K) las constantes microscópicas k_{00} y k_{011} son las que tiene casi todo el peso en el cálculo de $k(T)$ (tabla VI.10), lo cual justifica la redistribución en v , siendo la redistribución en J menos rigurosa por la alargada distribución de los niveles rotacionales y la ausencia de más constantes microscópicas k_{0J} calculadas. El valor de $P_{0,0 \rightarrow 10}$ y $P_{0,11 \rightarrow \infty}$ varían entre 37.7-11.1% y 62.1-72.7% en el intervalo de temperaturas considerado.

$$k(T) = P_{0,0 \rightarrow 10} \cdot k_{00} + P_{0,11 \rightarrow \infty} \cdot k_{011} + P_{1,0 \rightarrow \infty} \cdot k_{10} + P_{2,0 \rightarrow \infty} \cdot k_{20} \quad (\text{VI.10})$$

En la tabla VI.14 se dan los valores de las constantes de velocidad así calculadas.

Una representación gráfica de la $k(T)$ frente a $1000/T$ se muestra en la figura VI.7. Como puede observarse, aparece una ligera desviación o curvatura respecto de la ecuación de Arrhenius ($k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT}$). Un ajuste lineal de todos los puntos conduce a un valor del factor precolisional (A) igual a $1.11 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y a una energía de activación (E_a) igual a $2.06 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si se lleva a cabo un ajuste con los cinco primeros puntos o bien con los tres últimos, se obtienen unos valores de A y E_a iguales respectivamente a 8.06×10^{12} y $2.29 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y 1.81 y $3.19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esta ligera curvatura puede provenir en parte de las considerables desviaciones estándar que presentan los puntos a temperaturas inferiores, aunque también puede ser un claro reflejo de la existencia de un pozo en la SEP fundamental. Würzberg et al.[47] explican convincentemente la marcada curvatura respecto de la ec. de Arrhenius de las reacciones $F + \text{HX} \rightarrow \text{FH} + \text{X}$ con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, considerando la formación de un complejo de colisión de larga vida FHX , una vez excluidas otras posibles explicaciones como la dependencia con la temperatura del factor preexponencial (A), o la existencia de varias SEP ($F(^2P_{1/2})$ y $F(^2P_{3/2})$) que lleven de reactivos de productos. Un argumento similar ha sido utilizado para explicar la curvatura con relación a la ec. de Arrhenius de las reacciones:

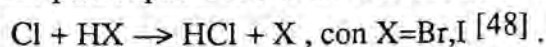
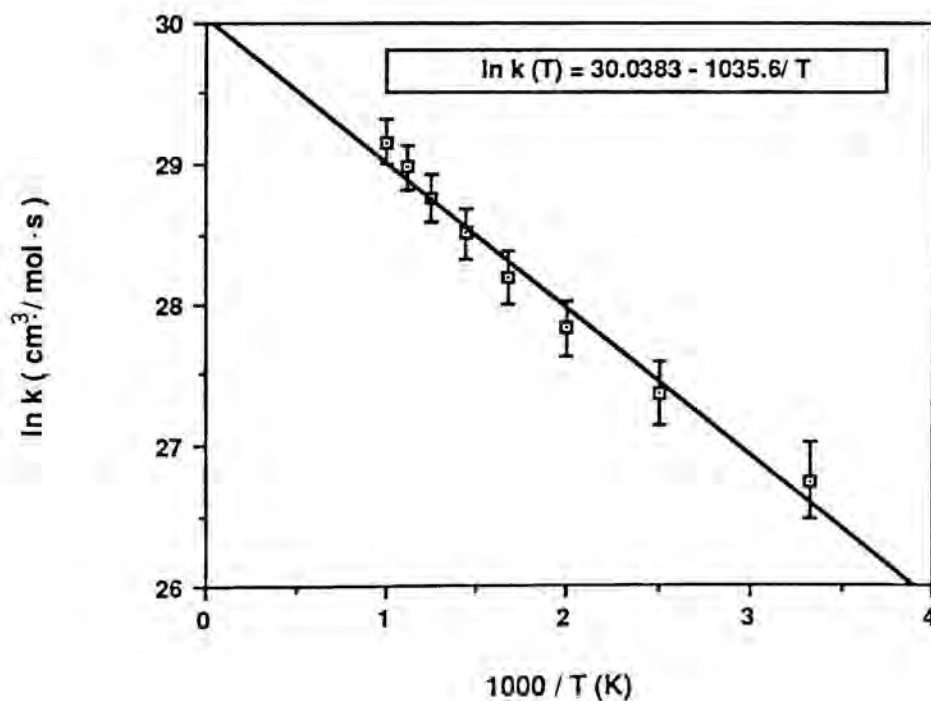


TABLA VI. 14

Constantes macroscópicas de velocidad ($k(T)$) . Las correspondientes desviaciones estándar (%) vienen dadas entre paréntesis .

T / K	$k / 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
300	0.41 (27.8)
400	0.76 (22.5)
500	1.21 (20.1)
600	1.76 (18.7)
700	2.39 (17.8)
800	3.08 (17.2)
900	3.82 (16.8)
1000	4.60 (16.5)

FIGURA VI.7. Constantes de velocidad ($k(T)$) calculadas mediante trayectorias cuasiclásicas para la reacción $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CS} \rightarrow \text{CO} + \text{S}(^3\text{P})$. La línea recta representa un ajuste de todos los puntos según la ec. de Arrhenius en el intervalo de 300 - 1000 K .



Según el estudio bibliográfico presentado en la sección VI.1 , existe poca información sobre los datos cinéticos de la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow CO + S(^3P)$. El único dato fruto de una medición directa es la constante de velocidad a 300 K , cuyo valor es igual a $(1.35 \pm 0.22) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ según las medidas de Bida et al.[14] . También existen algunas expresiones de la ecuación de Arrhenius dadas en la bibliografía [10,18] e iguales a $2.4 \times 10^{14} e^{-2000/RT}$ y $1.6 \times 10^{14} e^{-1500/RT}$ respectivamente , aunque su obtención es poco clara y no pertenece a los mismos trabajos . La comparación con los datos aquí presentados muestra que la constante de velocidad calculada a 300 K es aproximadamente unas 33 veces menor al valor experimental antes mencionado , y el factor preexponencial (A) es menor en unas 12-18 veces a los valores experimentales . La energía de activación calculada tiene un valor de acuerdo con el experimental . Esto último era de esperar por la forma en que se ajustó la SEP .

Entre las posibles explicaciones a esta subestimación de la constante de velocidad a 300 K cabe mencionar por un lado , que si bien el método de trayectorias clásicas suele dar resultados aceptables de constantes de velocidad [49,50] , éstas están , sin embargo , relacionadas con las características de la SEP utilizada ; un cálculo más exacto de la SEP (p.ej., Ab initio-CI) podría modificar alguna de sus características (menor barrera a la entrada , mayor profundidad del mínimo OCS,...) , y por tanto aumentar los valores de las constantes de velocidad . También es muy importante destacar las condiciones en que se han realizado gran parte de los estudios experimentales sobre esta reacción . En general , la molécula CS se genera por descargas de microondas o mediante fotólisis del CS_2 , con lo cual en muchos casos se puede esperar que existan moléculas CS en niveles vibracionales $v > 0$, aún en presencia de gases inertes (cuando se emplean) . Así mismo , en los sistemas estudiados existe una reacción competitiva del $O(^3P)$, $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ que produce el CS en niveles hasta $v=3$ [51] . Es decir , que si en lugar de calcular la constante de velocidad suponiendo una distribución vibrorrotacional a 300 K (99.8% del CS en $v=0$) empleáramos las constantes microscópicas con $v=1, 2$ ó 3 , el valor calculado sería considerablemente mayor (tabla VI.13) y mas próximo al experimental .

VI.3.3.3. Modo de reacción

Además del análisis de las propiedades de la reacción promediadas sobre un conjunto de trayectorias , a menudo es instructivo examinar con detalle los rasgos dinámicos de una serie de colisiones seleccionadas . Aunque , por supuesto , una trayectoria individual no es representativa de un conjunto , una cuidadosa selección de las trayectorias que revele una conducta dinámica representativa , puede mejorar substancialmente el grado de conocimiento de los atributos promediados de la reacción .

El análisis del modo de reacción se ha llevado a cabo sobre un total de 50 trayectorias reactivas repartidas entre todas las condiciones iniciales (E_r, v, J) empleadas en el estudio. Para ello, se ha dibujado la evolución temporal de las tres distancias internucleares y del ángulo \widehat{OCS} (Programa DIBT2), registrándose también en el cálculo de cada una de esas trayectorias el valor mínimo del potencial (V_{\min}) alcanzado y la correspondiente geometría (distancias internucleares y \widehat{OCS}_{\min}).

Definiendo como tiempo de vida de un complejo de colisión (τ) para un sistema triatómico (OCS) aquel que transcurre desde que la molécula diatómica reactante (CS) ve claramente alterada la amplitud de su vibración hasta que bruscamente inicia la correspondiente disociación (CO+S), y a la vista de los diferentes dibujos realizados, puede realizarse una clasificación aproximada de las trayectorias estudiadas, en cuatro tipos: 27% de directas ($\tau < 0.5 \times 10^{-13}$ s), 9% de casi directas ($0.5 \times 10^{-13} \leq \tau \leq 0.8 \times 10^{-13}$ s), 23% de complejas de corta duración ($0.8 \times 10^{-13} < \tau < 5 \times 10^{-13}$ s) y 41% de complejas de larga duración ($5 \times 10^{-13} \leq \tau \leq 15.5 \times 10^{-13}$ s). Es decir, que en el conjunto estudiado hay un claro predominio del modo reacción complejo o no directo (64%), a través de un complejo de colisión de corta o larga duración relacionado con el mínimo angular OCS ajustado en la SEP. En las figuras VI.8-A,B,C y D se presenta un ejemplo de cada tipo de trayectoria.

El valor medio del tiempo que transcurre desde el inicio de la trayectoria hasta que se empieza a producir la distorsión de la molécula diatómica (CS) es igual a 2.55×10^{-13} s, tiempo suficiente para que ésta pueda completar casi 10 vibraciones ($\tau_{\text{vib}}(\text{CS}) = 0.26 \times 10^{-13}$ s de acuerdo con los datos de la tabla VI.11), si bien no permite completar una rotación ($\tau_{\text{rot}}(\text{CS}) = 1.77 \times 10^{-12}$ s) cuando $J=11$.

Al aumentar la energía vibracional de la molécula CS ($v=1,2$) aparece un marcado incremento de la proporción de trayectorias directas. Este hecho también queda reflejado en la tabla VI.15 donde se han tabulado los valores medios de los tiempos empleados en la integración completa de las trayectorias (tiempo de colisión), calculadas a partir de todas las trayectorias reactivas realizadas en el estudio general para las condiciones allí presentadas. Así, por ejemplo, a 0.07 eV puede apreciarse una clara disminución del tiempo de colisión medio a medida que aumenta la energía interna, la cual parece favorecer el aumento de trayectorias directas, que son generalmente las de menor tiempo de colisión. Igual ocurre con las demás energías relativas estudiadas. Este hecho está de acuerdo con la idea de que un aumento de energía interna disminuye el tiempo de vida media del complejo de colisión, favoreciendo por tanto, el modo de reacción directo [52].

TABLA VI. 15

Tiempos de colisión medios (t_{colis}) de las trayectorias reactivas obtenidas para las condiciones iniciales indicadas .

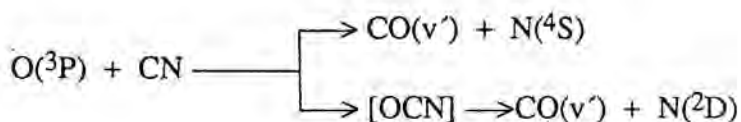
v	J	E_r / eV	$t_{\text{colis}} / 10^{-12} \text{ s}$
0	0	0.04	1.16 a)
		0.07	1.21
		0.15	0.93
		0.50	0.61
0	11	0.07	0.83 a)
		0.15	0.83
		0.30	0.71
1	0	0.01	1.14
		0.07	0.89
		0.50	0.52
2	0	0.01	1.11
		0.04	1.01
		0.07	0.79
		0.15	0.62
		0.30	0.54

a) Valores promediados sobre un bajo número de trayectorias reactivas .

El análisis de V_{min} de las trayectorias clasificadas como directas o casi directas indica que éstas evolucionan a través de configuraciones geométricas más alejadas del mínimo OCS angular , situado a -12.05 eV respecto a reactivos y a un ángulo $\widehat{\text{OCS}}$ de 146.4° . El valor medio del potencial mínimo alcanzado (V_{min}) resulta ser igual a -11.62 eV , con un valor medio del ángulo $\widehat{\text{OCS}}$ de 173.1° , que indica un acercamiento a la colinealidad . Por el contrario , las clasificadas como complejas exploran , a menudo , mucho mas cercanamente el mínimo ($V_{\text{min}} = -12.04 \text{ eV}$, -12.03 eV , ...), presentando un valor medio del ángulo igual a 159.0° . En la figura

VI.8-A , la trayectoria directa representada muestra en particular un $V_{\min} = -11.64 \text{ eV}$ y $\widehat{OCS}_{\min} = 176.3^\circ$. Este hecho queda reflejado en la evolución temporal de la línea discontinua que indica el valor del ángulo \widehat{OCS} . Igualmente , la figura VI.8-D que representa una trayectoria compleja con $V_{\min} = -12.03 \text{ eV}$ y $\widehat{OCS}_{\min} = 140.1^\circ$, muestra una mayor separación de la colinealidad .

Tanto las trayectorias directas (figuras VI.8-E,F y G) como las complejas (figuras VI.8-H,I y J) sean de larga o corta duración , son capaces de producir CO en niveles vibracionales altamente excitados . Este caso contrasta con la distribución de energía vibracional del CO producida en la reacción del $O(^3P)$, con CN , con dos posibles canales reactivos (si se distingue el estado electrónico del N) ,



que presenta para el primer canal un modo de reacción directo (SEP sin mínimo) con población de los niveles vibracionales altos del CO ($8 \leq v' \leq 17$) , mientras que el segundo , con un modo de reacción complejo (SEP con mínimo) , solo es capaz de producir CO en niveles inferiores ($0 \leq v' \leq 8$) [53] .

Ambos tipos de trayectorias se comportan de forma parecida respecto a los niveles rotacionales del CO . Esta excitación rotacional queda reflejada a través de las oscilaciones del ángulo \widehat{OCS} entre 0° y 180° como consecuencia de la rápida rotación del CO , una vez formados los productos , alejándose y acercándose progresivamente el sistema de la colinealidad (figuras VI.8-C,D y K) .

La mayor parte del limitado número de trayectorias directas analizadas presentan un fuerte carácter "backward" (casi el 100%) , siendo en general trayectorias con bajos parámetros de impacto ($b_{\text{medio}} = 1.04 \text{ \AA}$) , mientras que las complejas presentan los dos tipos de "scattering" (64% "backward" y 36% "forward") . No obstante , se ha de tener en cuenta que a energías mayores también aumenta el b_{max} (tabla VI.12) , razón por la cual aparecerán trayectorias reactivas con parámetros de impacto mayores y aumentará la proporción de "scattering forward" .

Si bien , se ha detectado la presencia de dos mecanismos de reacción (directo y complejo) , que son competitivos sobre todo a bajas energías , la cantidad de trayectorias reactivas analizadas no permite obtener una medida representativa de las secciones eficaces de reacción asociadas a ambos mecanismos separadamente .

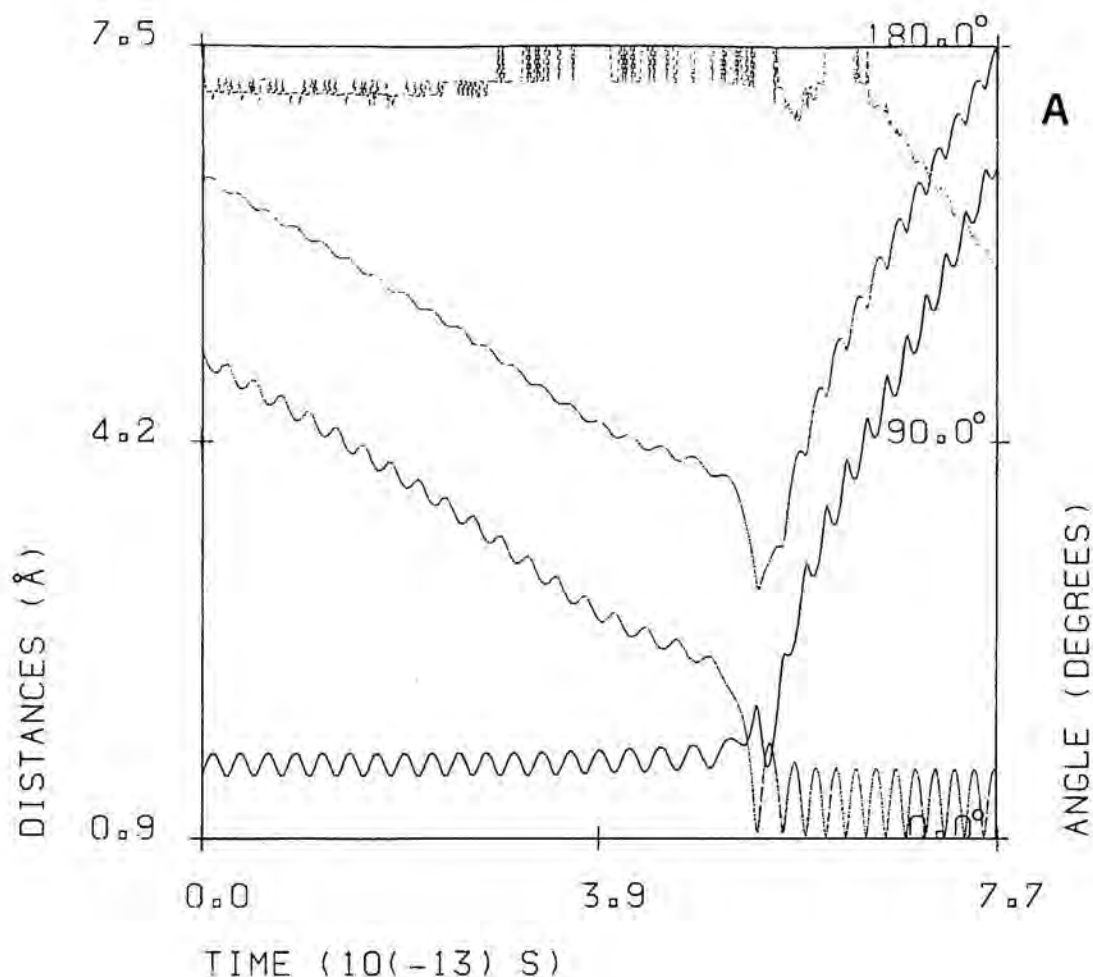
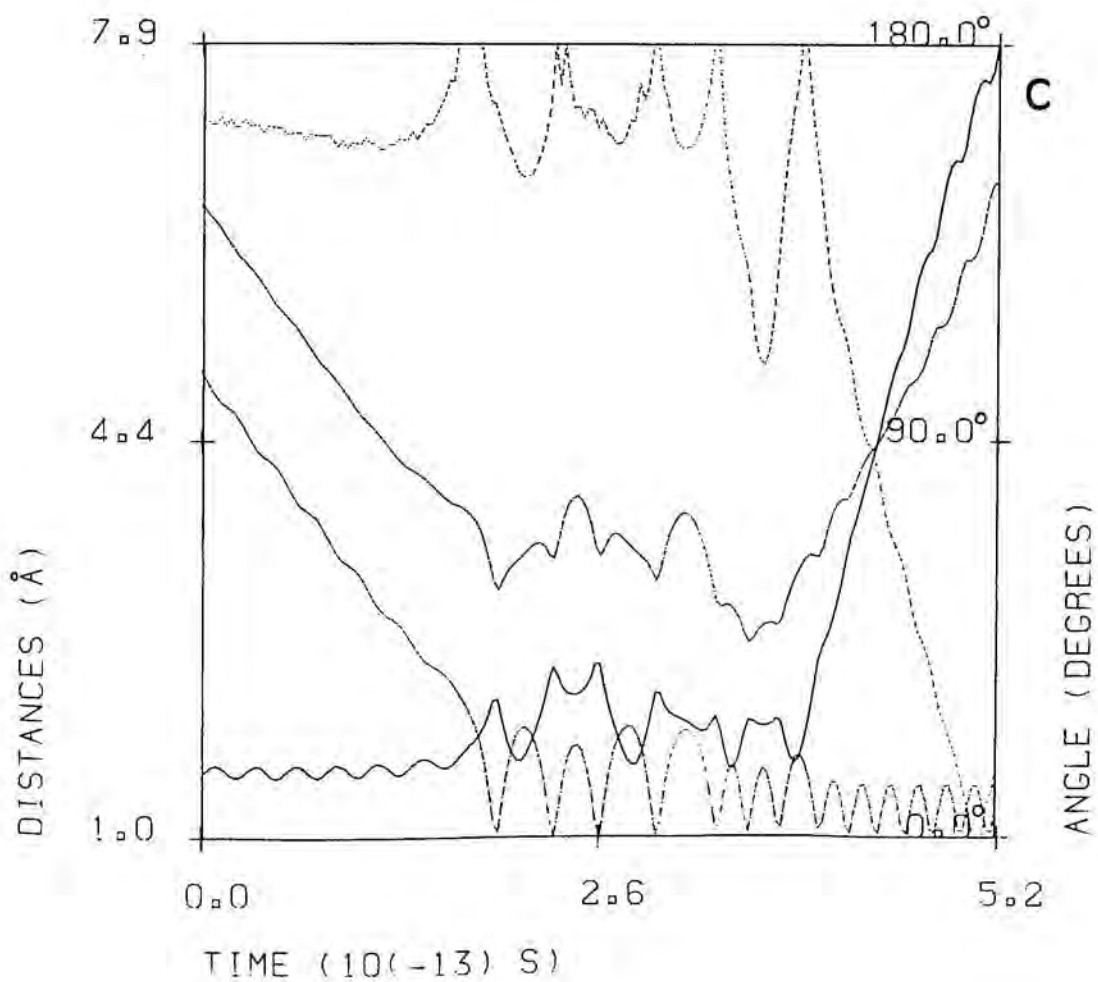
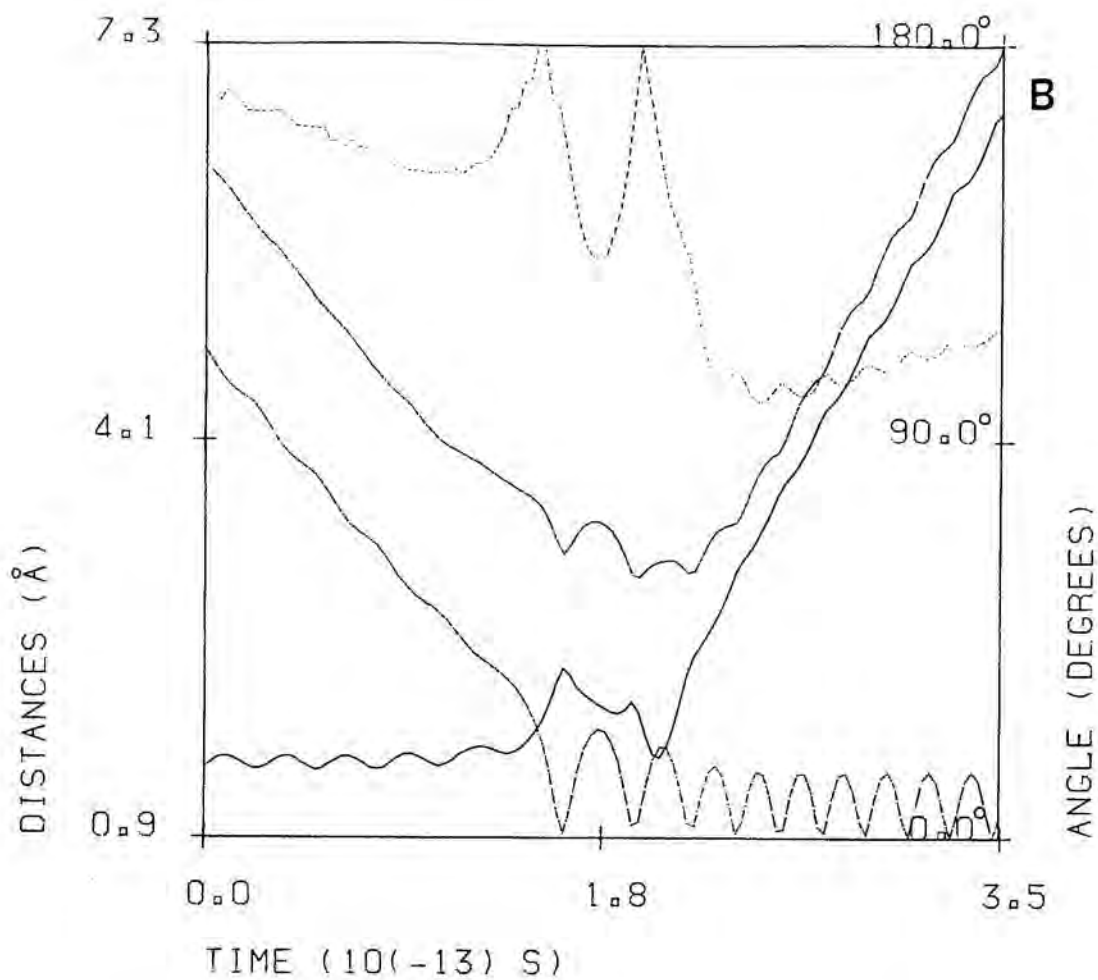
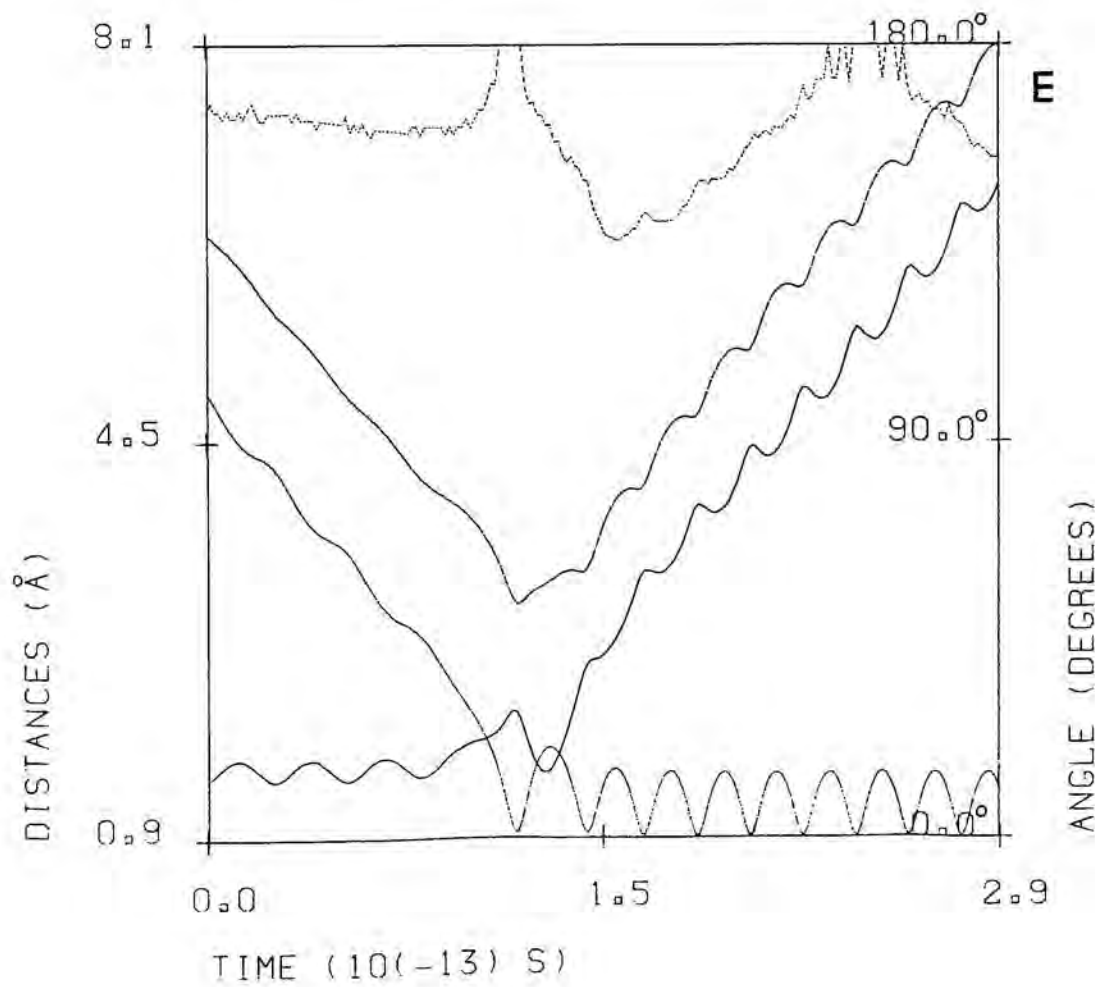
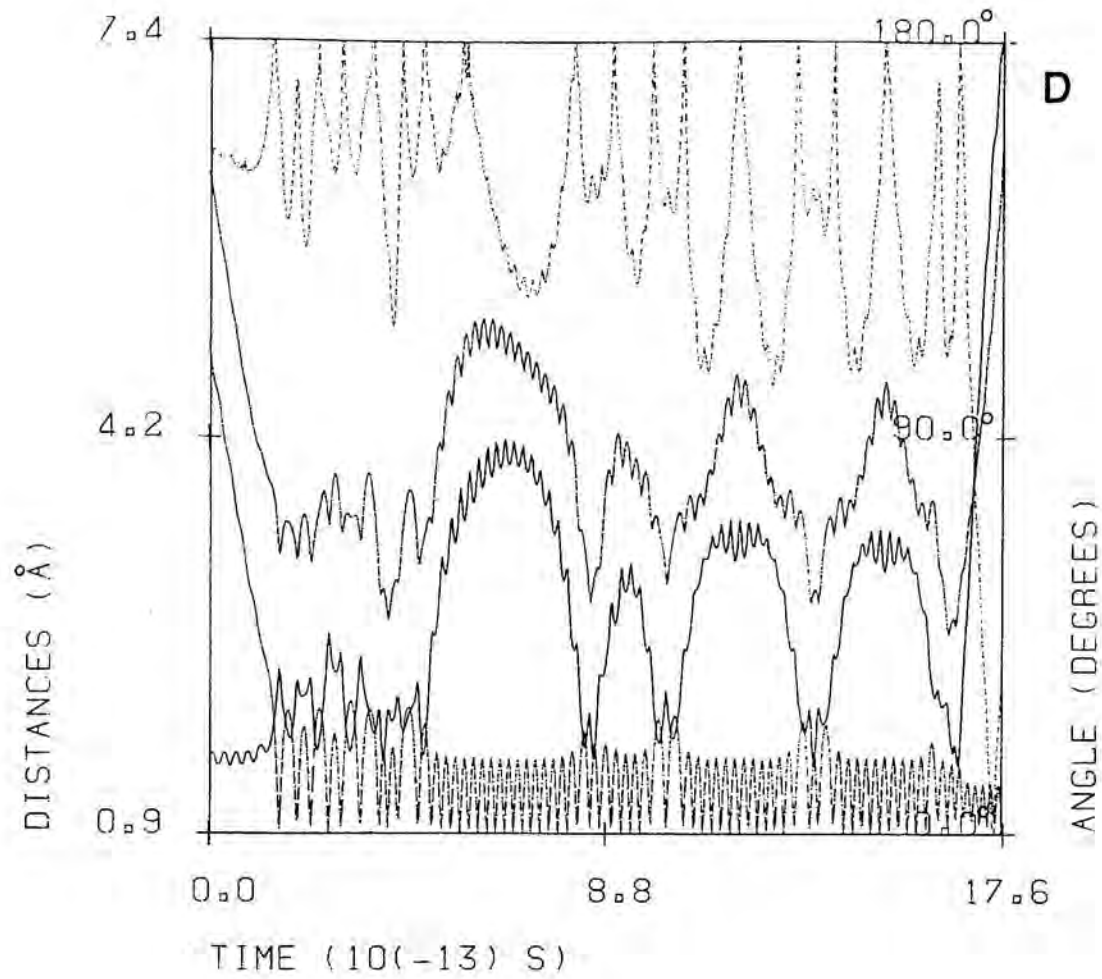


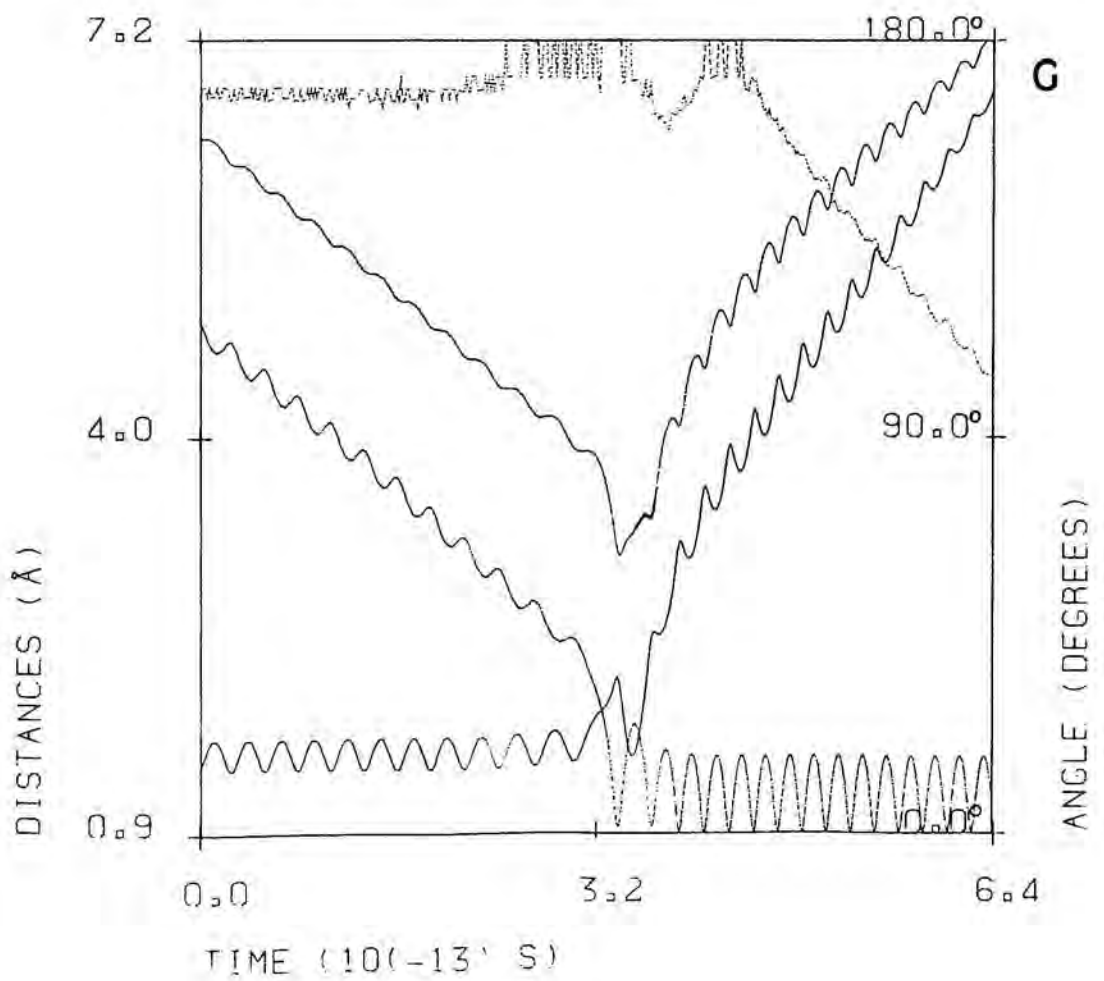
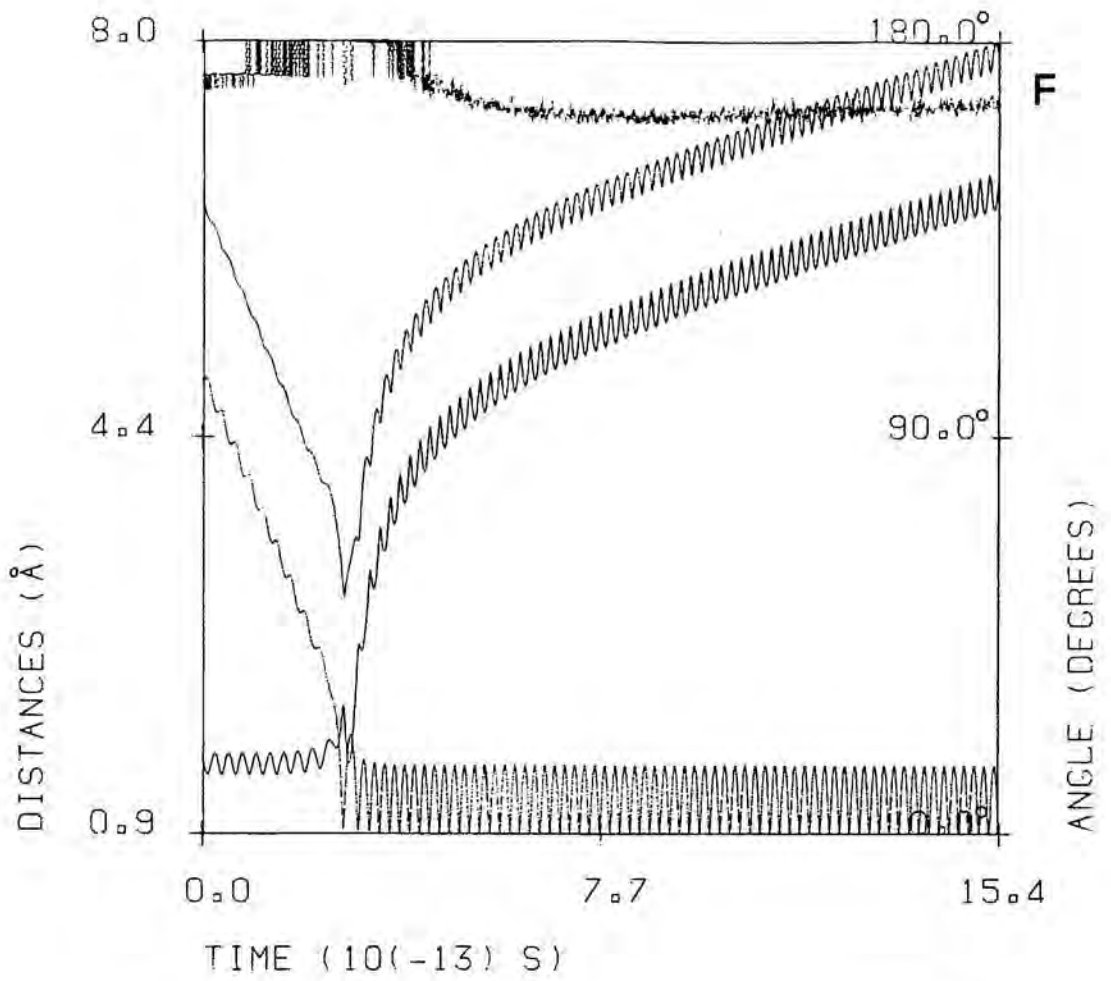
FIGURA VI.8. Trayectorias reactivas típicas de la reacción $O(^3P) + CS(v,J) \rightarrow S(^3P) + CO(v',J')$ con una energía traslacional relativa inicial igual a E_T y con un ángulo de "scattering" igual a θ' .

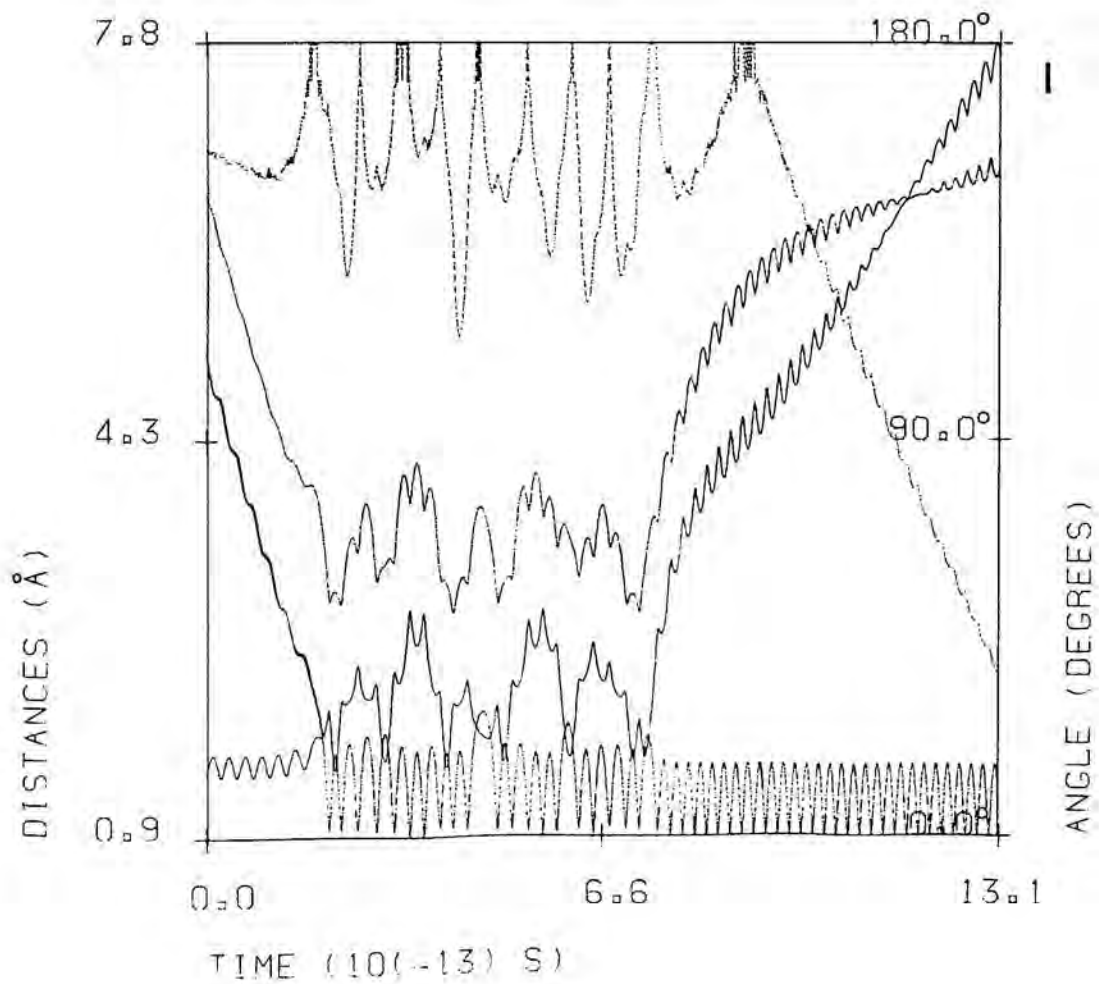
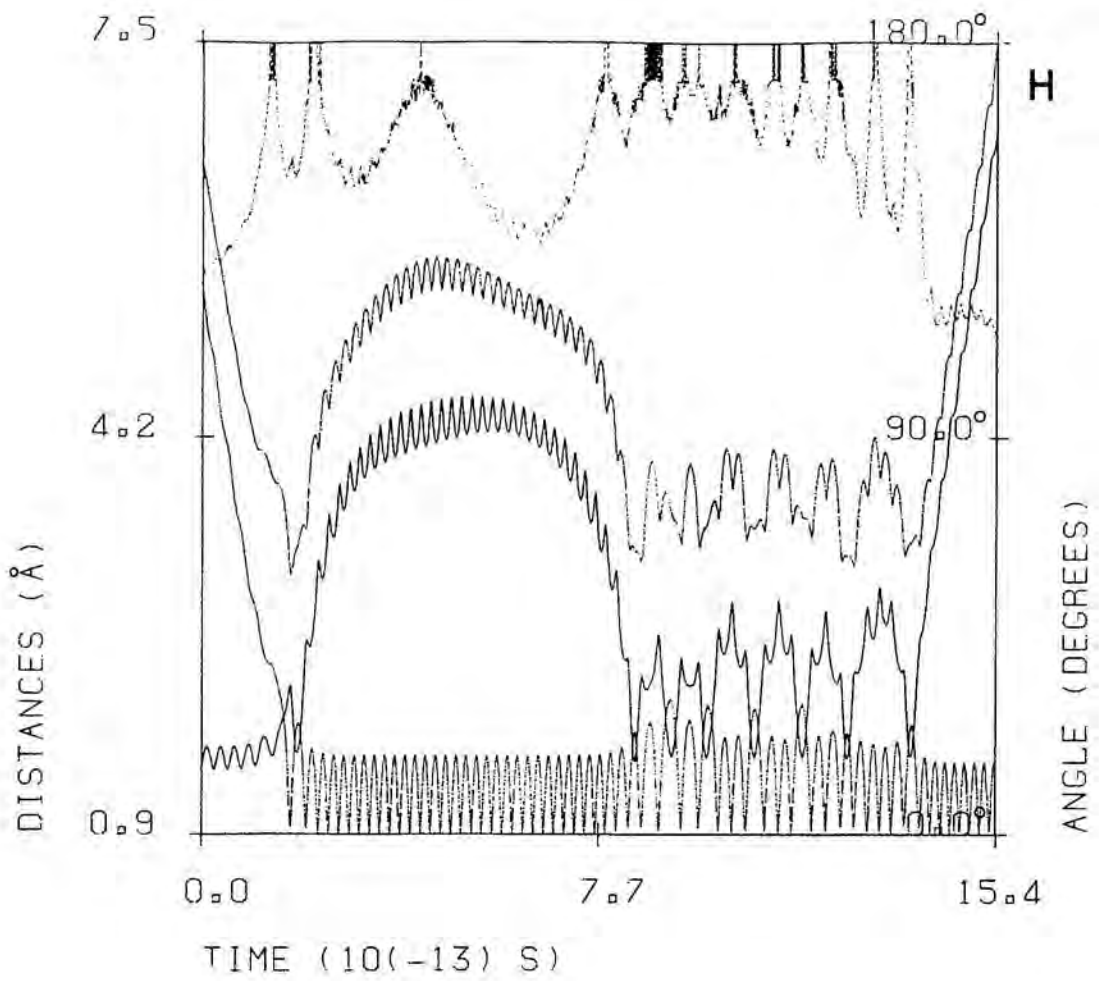
- A) $v = 1, J = 0, E_T = 0.015 \text{ eV}, v' = 15, J' = 8$ y $\theta' = 175.3^\circ$ (directa)
- B) $v = 0, J = 11, E_T = 0.30 \text{ eV}, v' = 13, J' = 3$ y $\theta' = 156.5^\circ$ (casi directa)
- C) $v = 0, J = 0, E_T = 0.20 \text{ eV}, v' = 10, J' = 36$ y $\theta' = 125.8^\circ$ (compleja de corta duración)
- D) $v = 0, J = 0, E_T = 0.30 \text{ eV}, v' = 5, J' = 55$ y $\theta' = 26.3^\circ$ (compleja de larga duración)
- E) $v = 1, J = 0, E_T = 0.50 \text{ eV}, v' = 15, J' = 14$ y $\theta' = 157.4^\circ$ (directa)
- F) $v = 1, J = 0, E_T = 0.07 \text{ eV}, v' = 17, J' = 0$ y $\theta' = 135.4^\circ$ (directa)
- G) $v = 2, J = 0, E_T = 0.04 \text{ eV}, v' = 17, J' = 8$ y $\theta' = 137.8^\circ$ (directa)
- H) $v = 1, J = 0, E_T = 0.50 \text{ eV}, v' = 15, J' = 9$ y $\theta' = 167.2^\circ$ (compleja de larga duración)
- I) $v = 1, J = 0, E_T = 0.20 \text{ eV}, v' = 17, J' = 9$ y $\theta' = 54.6^\circ$ (compleja de larga duración)
- J) $v = 1, J = 0, E_T = 0.30 \text{ eV}, v' = 17, J' = 12$ y $\theta' = 92.5^\circ$ (compleja de larga duración)
- K) $v = 0, J = 0, E_T = 0.20 \text{ eV}, v' = 15, J' = 31$ y $\theta' = 42.3^\circ$ (compleja de larga duración)

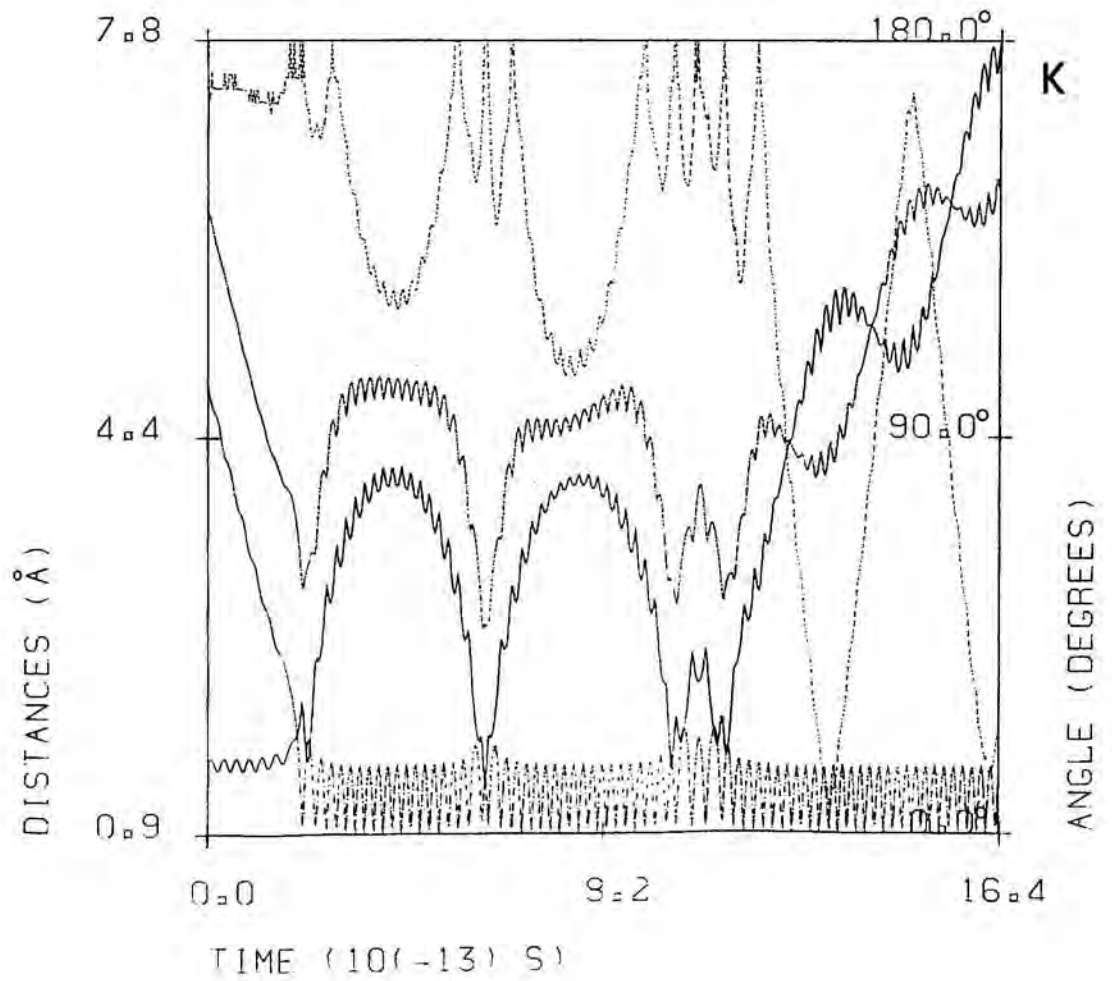
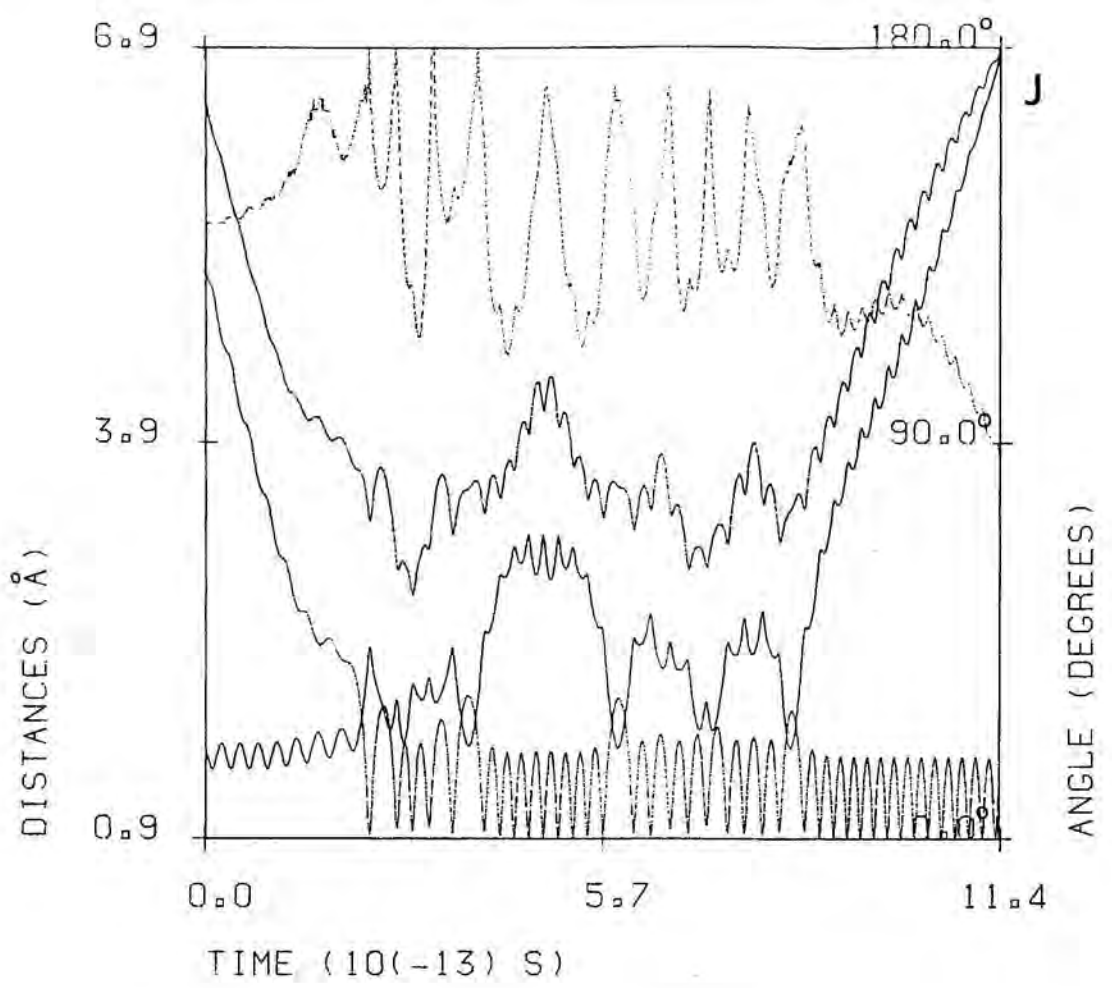
La línea discontinua indica el ángulo \widehat{OCS} y las restantes, las tres distancias internucleares. En el eje de abscisas se representa el tiempo de colisión de cada trayectoria.











VI.3.3.4. Distribución angular de los productos

El análisis de la distribución angular, en el sistema del centro de masas, de la molécula diatómica CO producida en la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$, ha sido realizado en términos de la sección eficaz diferencial polar de reacción (Q_T) (ec.II.91), tomando como tamaño del intervalo del ángulo de "scattering" ($\Delta\theta'$) un valor igual a 10° . Los resultados obtenidos han sido representados en las figuras VI.9-A→T. En la tabla VI.16 se da la relación "forward/backward" para cada una de las condiciones estudiadas.

El análisis de la relación f/b a partir de los datos de la tabla VI.16 y de las figuras VI.9 indica que un incremento de la energía traslacional relativa (E_T), al aumentar b_{max} en general, conduce a un considerable aumento de esta relación, de acuerdo con la idea comúnmente aceptada de que un aumento de la energía de colisión favorece un modo de reacción más directo [52]. A energías cercanas a la umbral de la reacción predomina el carácter "backward", lo cual está de acuerdo con la mayor cantidad de trayectorias complejas encontradas en el estudio presentado en la sección anterior, las cuales presentan una mayor proporción de "scattering backward".

Un aumento de la energía vibracional en reactivos no produce una tendencia definida a partir de los datos de la tabla VI.16. Sería necesario calcular más trayectorias para dilucidar con mayor fiabilidad el comportamiento del sistema ante el incremento de este tipo de energía.

Un incremento de la energía rotacional produce una disminución de la relación f/b para todas las energías traslacionales en el nivel $v=0$. Este comportamiento puede ser explicado por la mayor preponderancia que puede tener el pesado átomo de azufre en esas condiciones, de manera que la mayor interacción del átomo de O con este último (a pesar de la lenta rotación), la cual es bastante repulsiva, puede favorecer el carácter "backward".

Las distribuciones angulares halladas (figuras VI.9), si bien presentan amplias dispersiones en el intervalo de 0 a 180° , no son completamente simétricas ($f/b \neq 1$), tal como a priori pudiera esperarse como consecuencia del acentuado modo de reacción complejo de esta reacción. Para que ello ocurriera, los tiempos de vida media de los complejos de colisión deberían exceder al correspondiente periodo rotacional de ese aducto o complejo [52]. Si bien el tiempo de vida media de los complejos (τ) puede llegar a ser igual a casi 1.5 picosegundos en algunas trayectorias, tiempo que es suficiente para completar varios periodos vibracionales (tabla VI.17), no resulta evidente saber si podrá o no completar alguna rotación antes de disociar.

TABLA VI. 16Relación "forward / backward" para la reacción $O(3P) + CS \rightarrow S(3P) + CO$.

v	J	E_T/eV	f/b
0	0	0.04	0.0
		0.07	0.50
		0.15	0.56
		0.20	1.50
		0.30	1.47
		0.50	2.00
0	11	0.07	0.0
		0.15	0.44
		0.20	0.94
		0.30	1.35
		0.50	1.84
1	0	0.01	0.0
		0.015	0.14
		0.03	0.30
		0.07	0.67
		0.15	1.00
		0.20	0.94
		0.30	1.20
		0.50	3.40
2	0	0.01	0.0
		0.04	0.53
		0.07	0.57
		0.15	0.69
		0.30	1.11

TABLA VI. 17Periodos vibracionales del mínimo angular OCS ($^3A'$)

ν_i / cm^{-1}	$\tau_{\text{vib}} / 10^{-13} \text{ s}$
375.5	0.89
845.8	0.39
2286.9	0.15

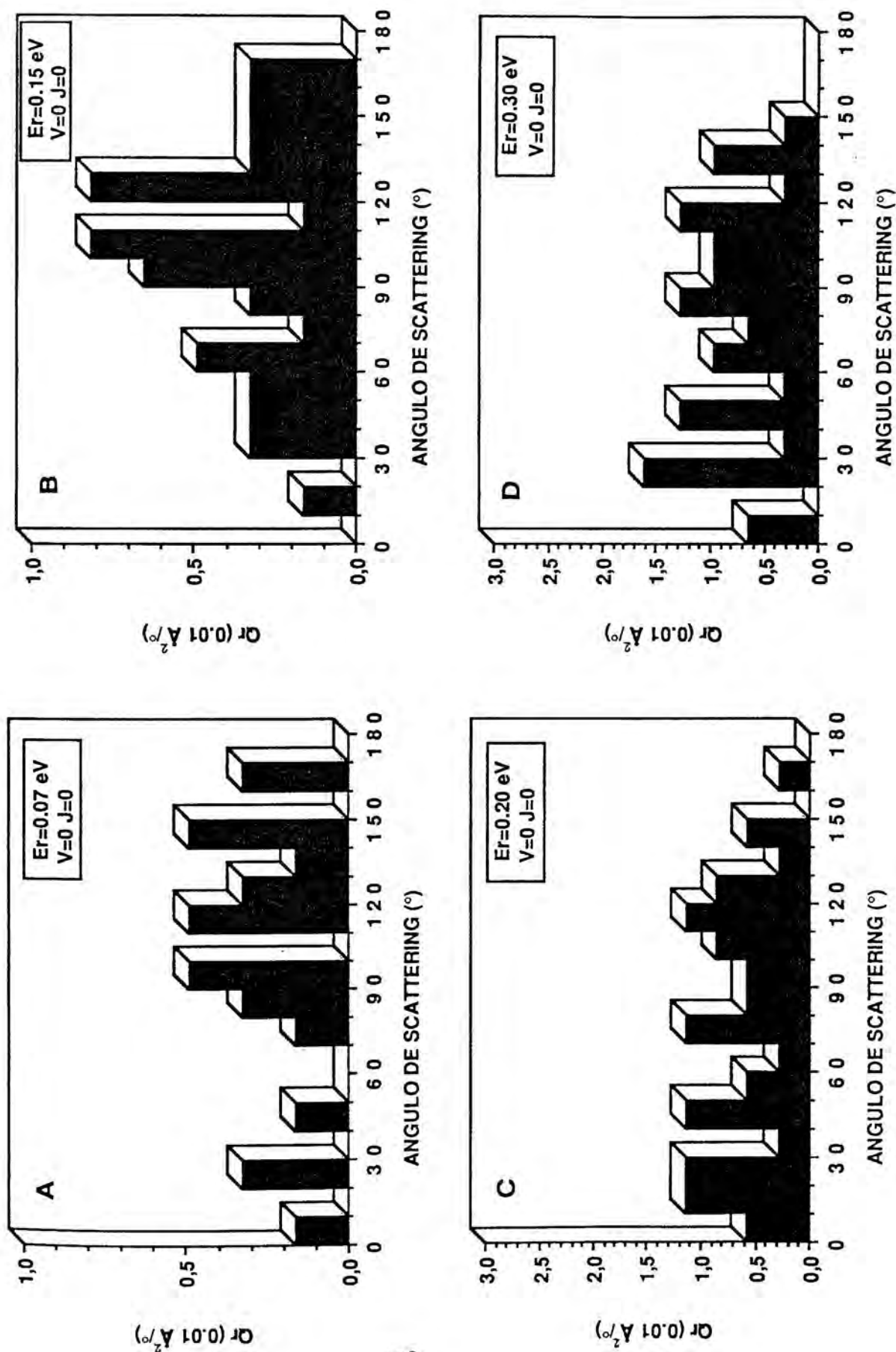
El periodo rotacional es fuertemente dependiente del momento angular total del sistema L , que a su vez es suma vectorial del momento angular orbital ($L_{\text{orb}} = \mu \cdot b \cdot v_T = b \cdot (2 \cdot \mu \cdot E_T)^{1/2}$) y del momento angular interno de la diatómica ($L_{\text{int}} = (J \cdot (J+1))^{1/2} \hbar$) al comenzar la trayectoria. Por otra parte, para un sistema triatómico trompo asimétrico hay tres momentos principales de inercia diferentes, y sólo se puede estimar un periodo rotacional mínimo respecto a una rotación alrededor de cada uno de los ejes principales de inercia, suponiendo que todo el momento angular se concentre en esa rotación [54] usando la expresión clásica:

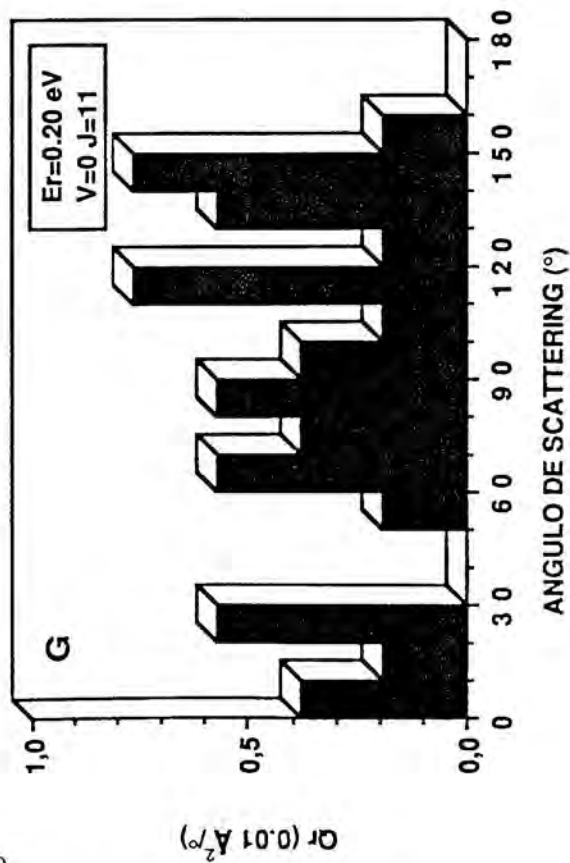
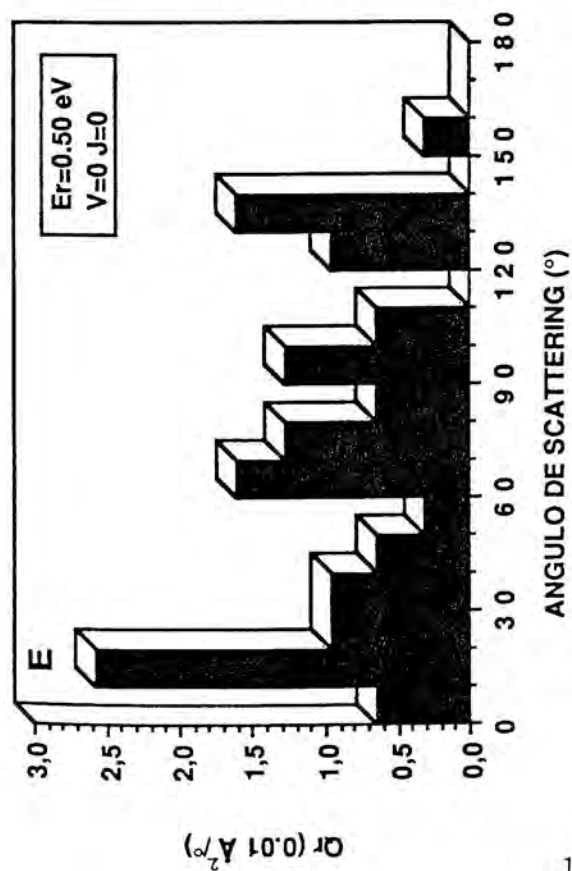
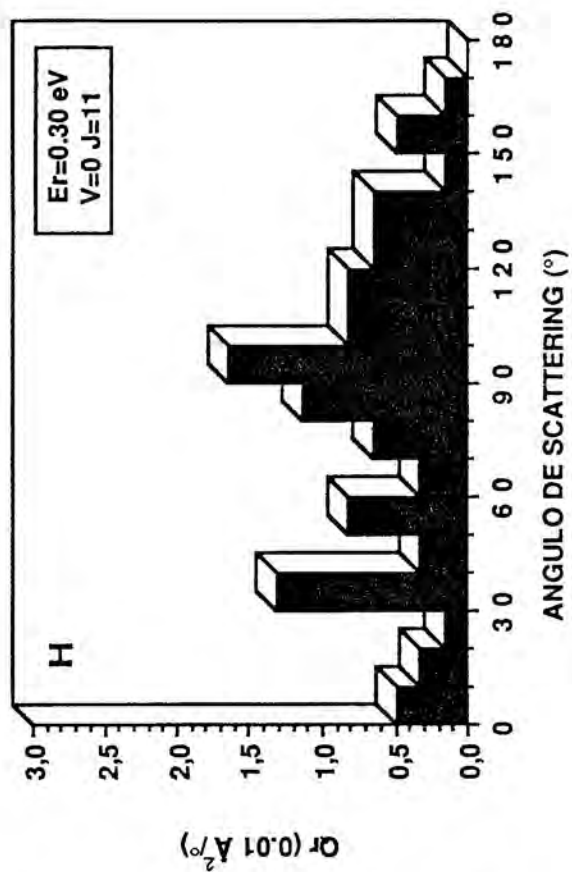
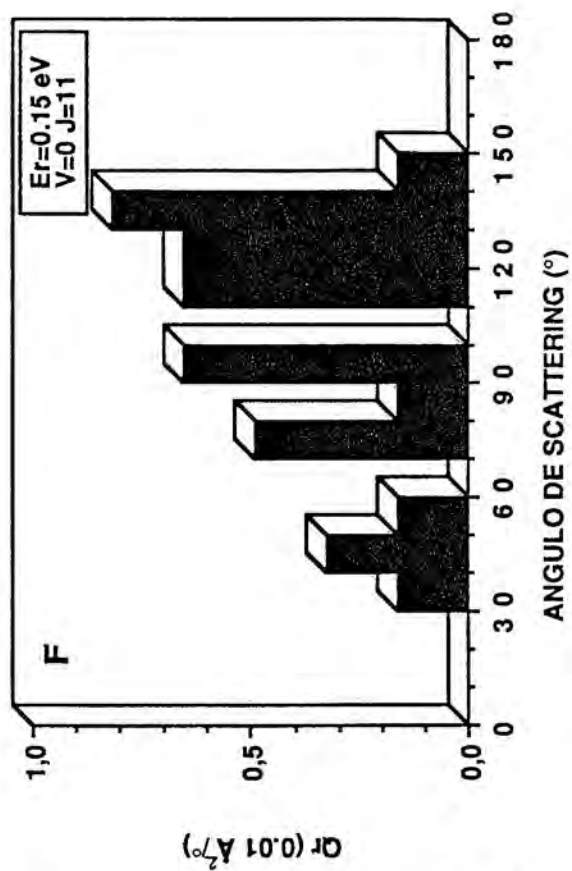
$$\tau_{\text{rot}(i)} = 2\pi I_i / L_i \quad i=1,2,3 \quad (\text{VI.11})$$

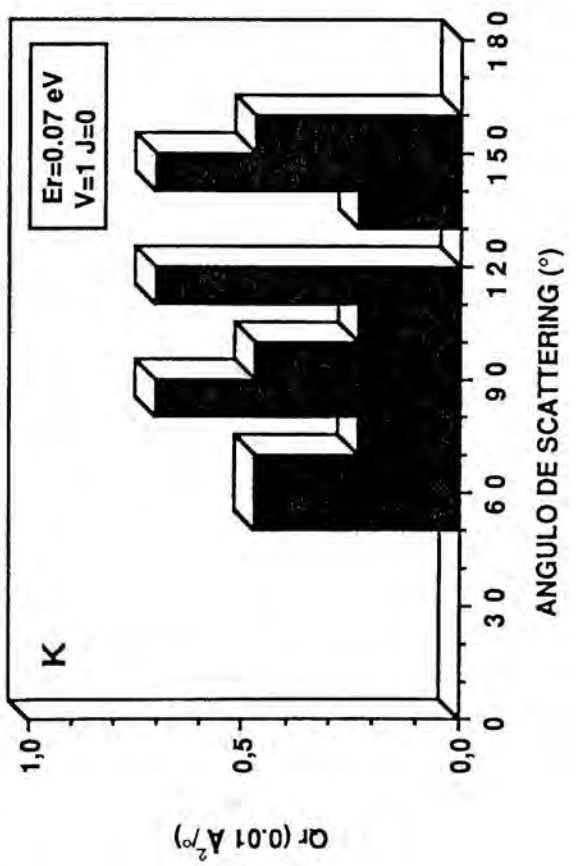
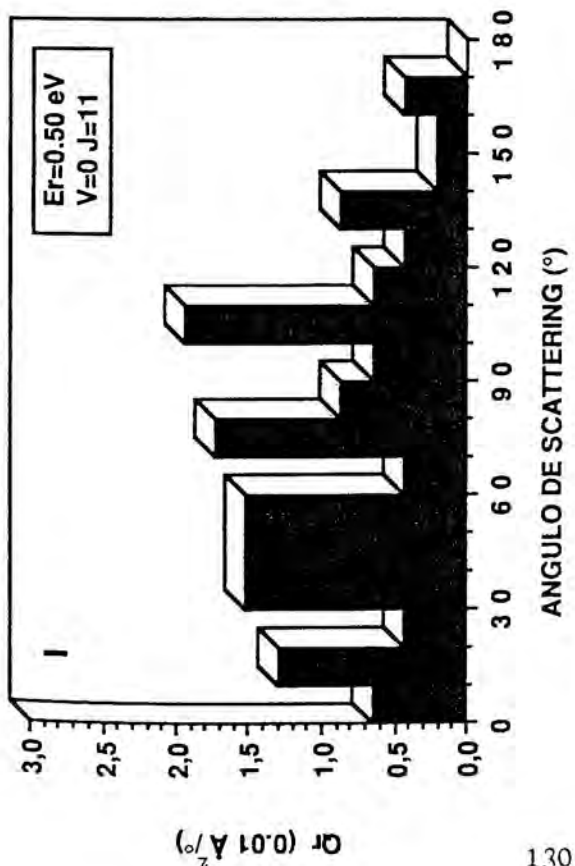
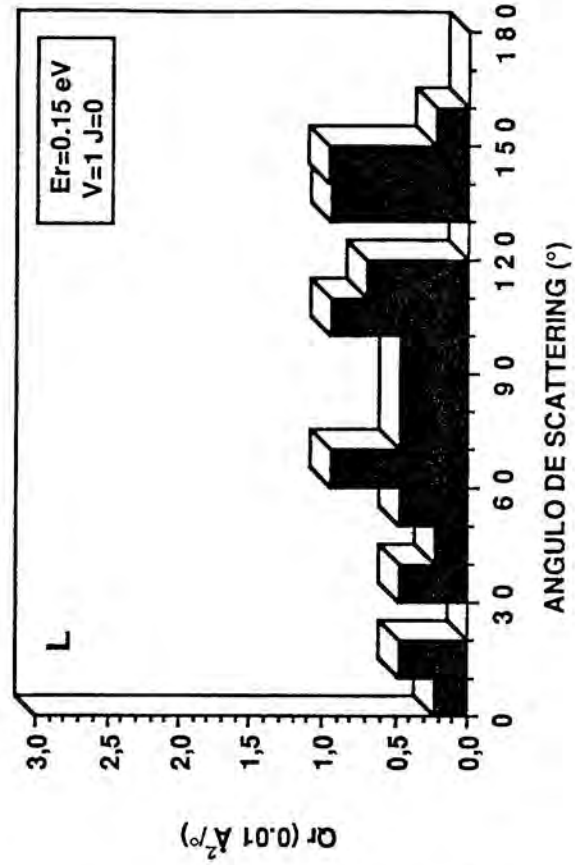
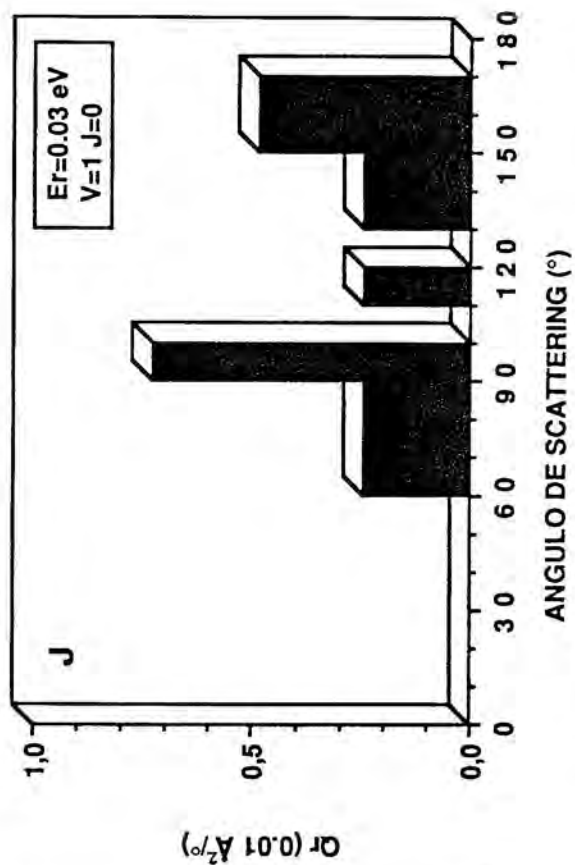
Se ha escogido una trayectoria compleja típica, a baja energía traslacional ($E_T=0.07 \text{ eV}$, $v=2$, $J=0$), la cual empieza con un parámetro de impacto igual a 1.6 \AA , calculándose el momento angular total. También se han determinado los momentos de inercia principales (ver sección IV.2) del mínimo angular, resultando ser iguales a 83.31 , 81.89 y $1.43 \text{ umas} \cdot \text{\AA}^2$. El empleo de los valores mayores, que corresponden a las rotaciones que pueden tener mayor peso en una posible simetrización de la distribución angular (p.ej., el mayor momento de inercia corresponde a una rotación en el plano molecular) da un valor del τ_{rot} igual a $2.5\text{-}2.6 \times 10^{-12} \text{ s}$. Este valor es suficientemente grande ($\tau = 0.73 \times 10^{-12} \text{ s}$ para la trayectoria descrita) para poder explicar parte de la asimetría. Para un periodo rotacional de ese orden, muchos complejos de colisión no tienen tiempo de completar una rotación. Si bien unos valores mayores de E_T y de b conducirían a valores menores de τ_{rot} , también esos valores favorecerán la disminución del número de trayectorias complejas.

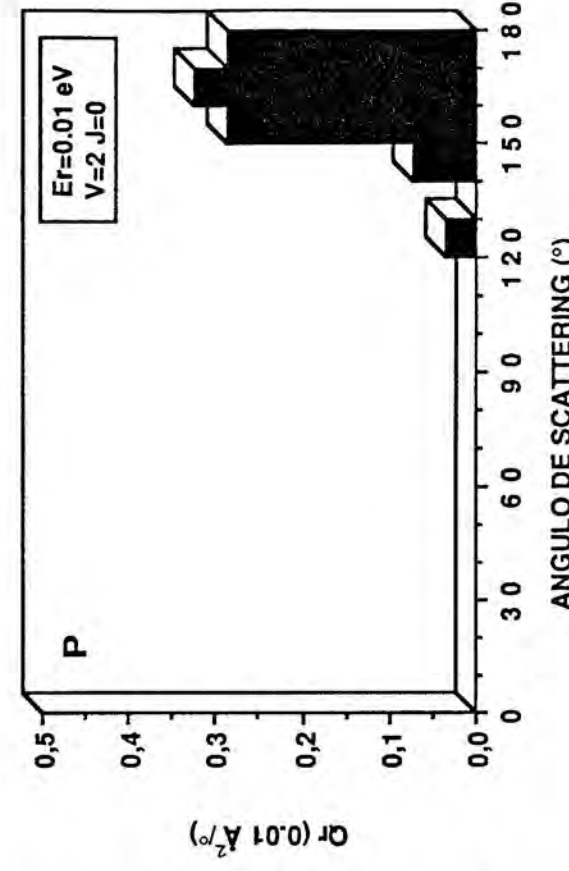
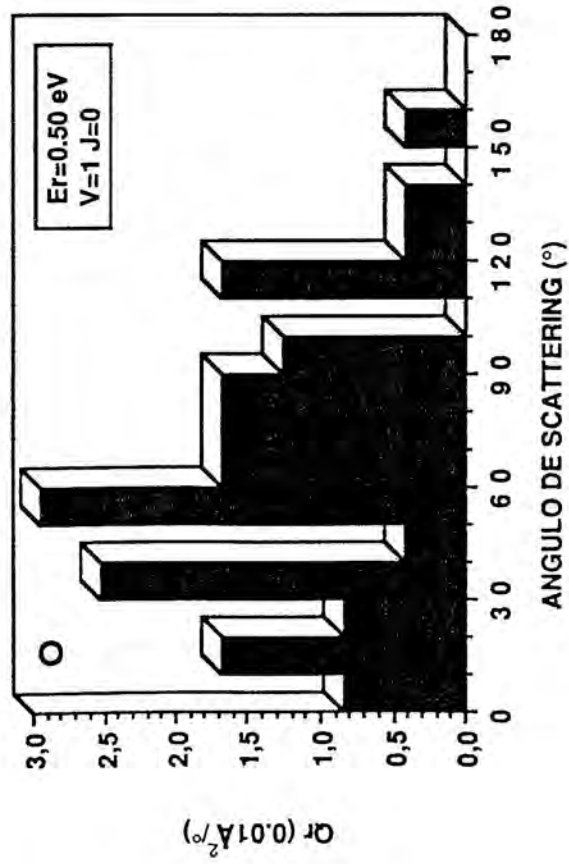
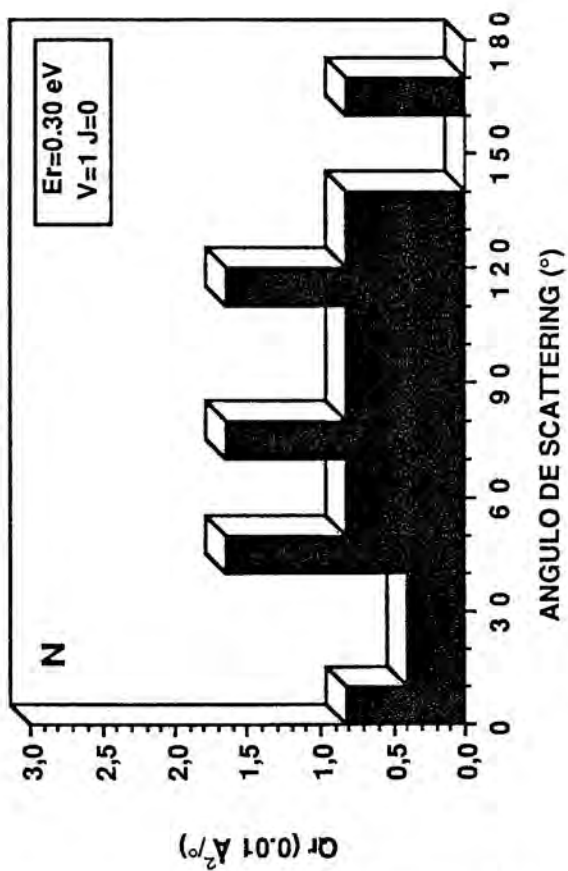
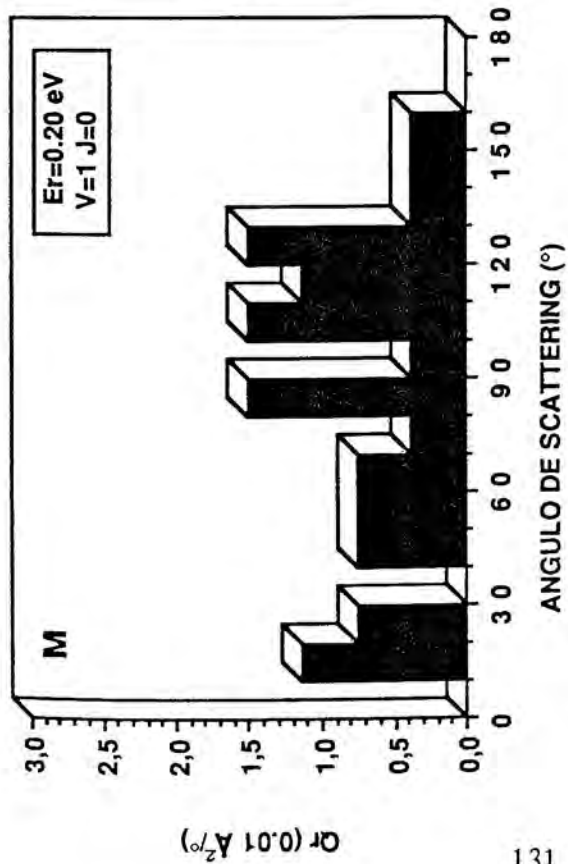
El valor estimado del τ_{rot} es coherente con la suposición de que una molécula pesada y de gran tamaño (p.ej., para el H_2O $I_a=1.775$, $I_b=1.165$ e $I_c=0.610 \text{ umas} \cdot \text{\AA}^2$) debe tener unos periodos rotacionales altos. Incluso la molécula diatómica CS , de menor peso y tamaño, ($I=20.56 \text{ umas} \cdot \text{\AA}^2$) tiene un periodo rotacional igual a $1.77 \times 10^{-12} \text{ s}$ para $J=11$ o de $5.87 \times 10^{-12} \text{ s}$ para $J=1$.

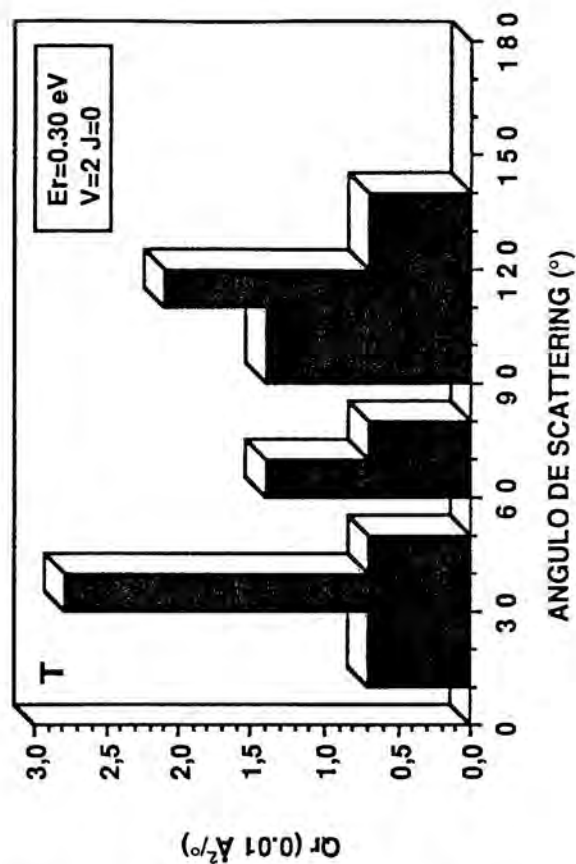
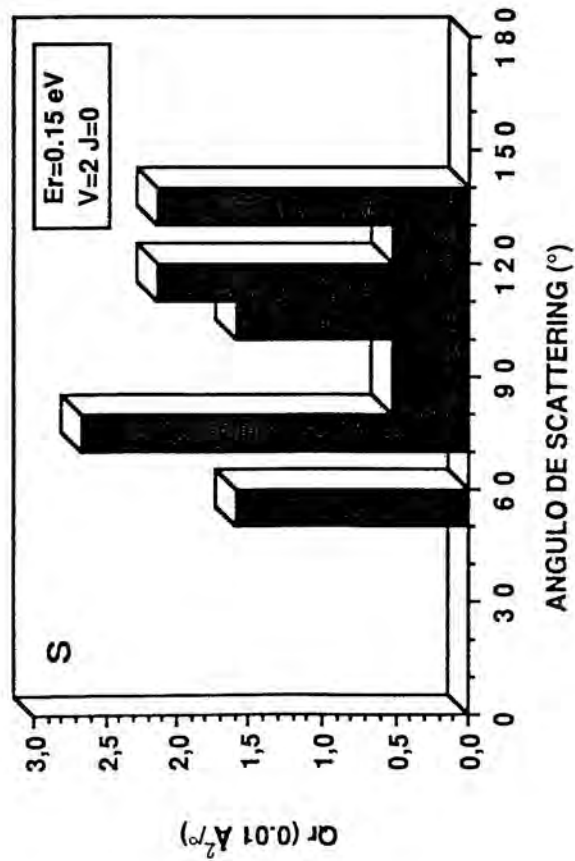
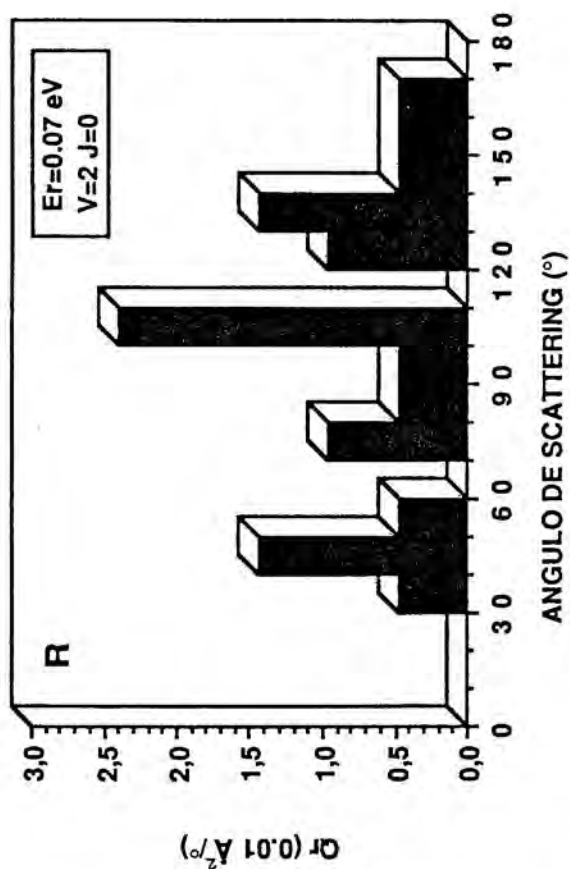
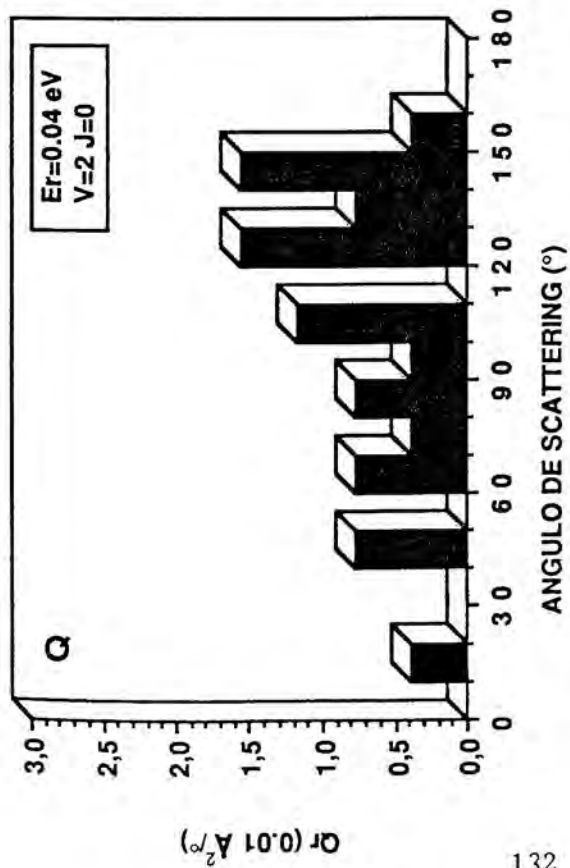
FIGURA VI.9. Sección eficaz diferencial polar (Q_r) de la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$ para diferentes valores de E_r, v y J .











VI.3.3.5. Distribución de energía en productos

Se ha realizado un estudio de la distribución clásica de energía en los productos de la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$, en función de la energía total accesible ($E_{acc.}$) del sistema (ec.II.82) para las diferentes cantidades y tipos de energías suministradas a los reactivos . En la tabla VI.18 se presentan los correspondientes valores medios de la energía traslacional relativa de productos $\langle E_T \rangle$, de la energía vibracional $\langle E_{vib} \rangle$ y rotacional $\langle E_{rot} \rangle$ de la molécula CO , en porcentajes de la energía accesible al sistema . Los datos obtenidos reflejan la existencia de una elevada excitación vibracional de la molécula CO , aproximadamente un 82.4% de la E_{acc} en valor medio , frente a la rotacional (4.9%) y traslacional (12.7%) . Esta marcada canalización de la energía de los reactivos hacia la vibración del CO está de acuerdo con el carater atractivo de la SEP empleada.

Los datos presentados en laa tabla VI.18 no nos permiten determinar con fiabilidad que efectos producen los aumentos de cada uno de los tipos de energía de reactivos (E_T, v y J) en las energías de los productos ($\langle E_{vib} \rangle$, $\langle E_{rot} \rangle$ y $\langle E_T \rangle$). No aparecen claras correlaciones , a excepción del aumento de energía rotacional (J) en reactivos , que parece indicar un aumento de la energía vibracional y una disminución de la energía traslacional.

En las figuras VI.10-A→H se presentan las distribuciones cuasiclásicas de la energía vibracional del CO , cuya cuantización ha sido obtenida según el procedimiento descrito en el capítulo IV , Las poblaciones vibracionales han sido normalizadas respecto al valor del máximo de cada distribución ($P(v) = N_v / N_{v_{max}}$) para poder realizar una mejor comparación con las distribuciones experimentales representadas en la figura VI.10 . El análisis de las distribuciones vibracionales indica una fuerte inversión de la población vibracional (el 99.4% del CO yace en el nivel $v=0$ a 300 K) que presenta un máximo en el intervalo $12 \leq v \leq 16$ según la energía inicial , si bien no puede determinarse una correlación entre la energía inicial y la posición del máximo , tal como ocurría en las distribuciones clásicas de energía .

TABLA VI. 18Distribución clásica de energía en los productos de la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$.

condiciones iniciales				condiciones finales (a)		
v	J	E_T/eV	E_{acc}/eV	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{rot} \rangle$	$\langle E_T \rangle$
0	0	0.04 b)	3.912	75.7	1.3	23.0
		0.07	3.942	78.7	4.9	16.4
		0.15	4.022	82.2	4.1	13.7
		0.20	4.072	83.2	4.7	12.1
		0.30	4.172	77.7	8.1	14.2
		0.50	4.372	81.9	4.2	13.9
0	11	0.07 b)	3.955	93.6	0.9	5.5
		0.15	4.035	85.1	4.4	10.5
		0.20	4.085	83.1	12.8	4.1
		0.30	4.185	79.9	6.0	14.1
		0.50	4.385	83.2	4.6	12.2
1	0	0.01	4.039	82.5	4.4	13.1
		0.015	4.044	87.2	6.6	6.2
		0.03	4.059	82.7	7.3	10.0
		0.07	4.099	89.8	2.5	7.7
		0.15	4.179	84.6	5.2	10.2
		0.20	4.229	81.7	5.4	12.9
		0.30	4.329	68.5	4.8	26.7
		0.50	4.529	81.0	5.7	13.3
2	0	0.01	4.195	83.3	3.5	13.2
		0.04	4.225	77.3	5.3	17.4
		0.07	4.255	83.8	4.0	12.2
		0.15	4.335	88.8	2.2	9.0
		0.30	4.485	82.3	4.6	13.1

a) Valores medios expresados en % de la energía accesible , donde $\Delta E=3.792$ eV según los datos de la tabla VI.8 .

b) Datos correspondientes a un reducido número de trayectorias .

Los resultados demuestran la capacidad de este sistema para actuar como un láser químico en excelente acuerdo con los datos experimentales (figura VI.11), según los cuales el máximo de población vibracional está en $v'=13$, empezándose a poblar los niveles a partir de $v'=5$. En todas las distribuciones vibracionales estudiadas en el cálculo de trayectorias, el nivel v' más bajo que fue observado fue también el $v'=5$. Por otra parte, el ligero desplazamiento del máximo respecto de $v'=13$ para algunas energías totales cercanas a la umbral (figura VI.10-A) puede ser debido a la limitada estadística realizada en algunos casos (pocas trayectorias reactivas) o bien a causa del error en el truncamiento realizado en la cuantización de esos niveles ($v'-1/2 \rightarrow v'+1/2 : v'$). También podría ser explicado considerando que un pequeño cambio en las constantes de fuerza ajustadas en el mínimo OCS angular (tabla VI.19) puede producir un cambio significativo en la distribución vibracional de productos. Rayez et al. [43] estudian mediante trayectorias clásicas colineales el efecto que producen las constantes de fuerza de un mínimo para el sistema tipo C+NO, donde prácticamente no hay barreras de potencial ni a la entrada ni a la salida, observando que a medida que aumenta la relación f_{11} / f_{22} la energía de la reacción pasa a niveles vibracionales más altos de los productos. Posiblemente una menor relación f_{11} / f_{22} para el mínimo OCS angular (la cual es elevada) podrá tener un efecto similar al mencionado anteriormente, aún cuando el mínimo no es lineal, ya que las constantes $f_{1\alpha}$ y $f_{2\alpha}$ son muy pequeñas comparadas con las f_{11} y f_{22} .

TABLA VI.19

Constantes de fuerza MNDO-HE / CI del mínimo OCS ($^3A'$) a).

mdyn·Å ⁻¹			mdyn·rad ⁻¹		mdyn·Å·rad ⁻²
f_{11}	f_{22}	f_{12}	$f_{1\alpha}$	$f_{2\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$
21.183	5.673	1.458	0.304	0.487	0.471

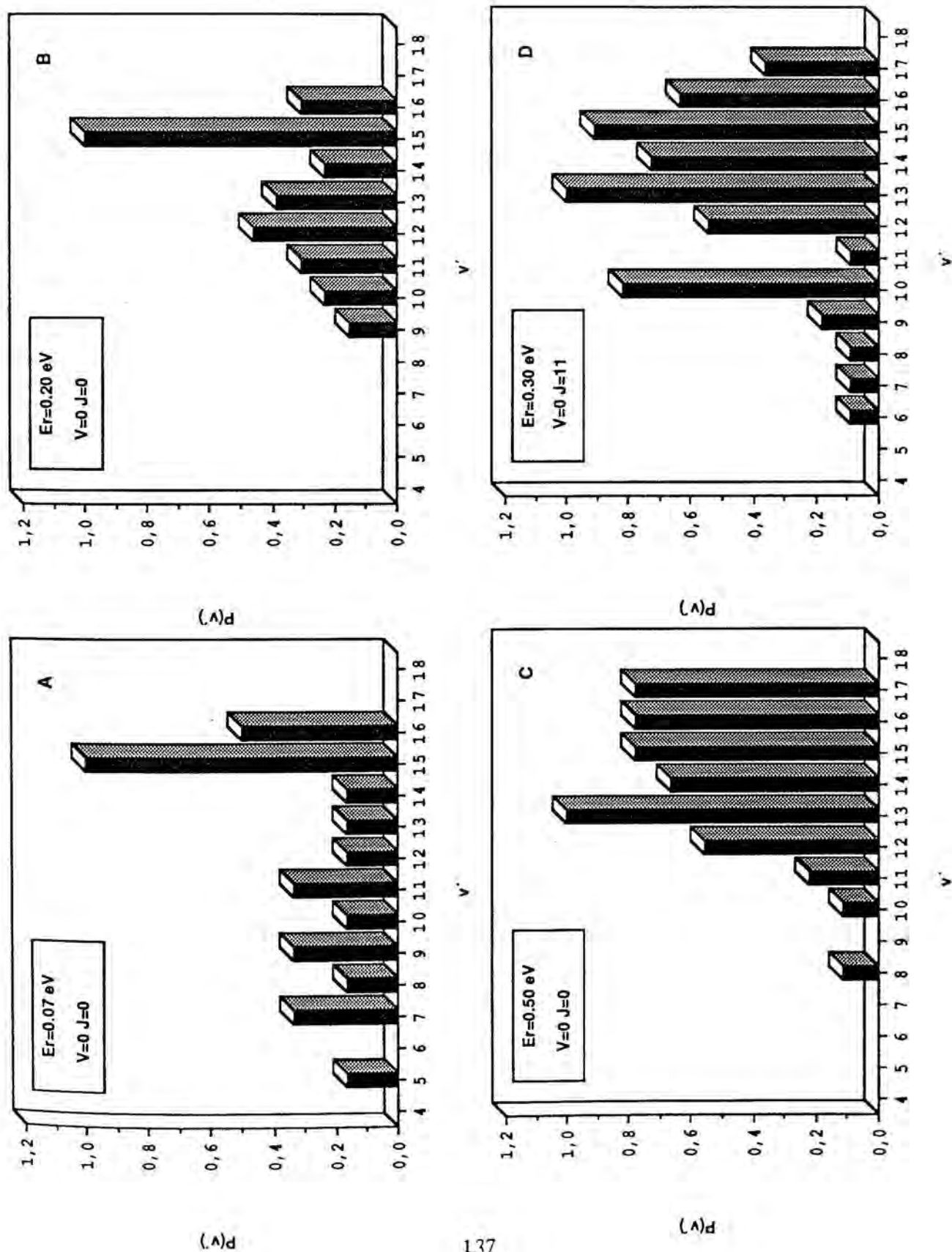
a) Calculadas mediante el programa SM3.

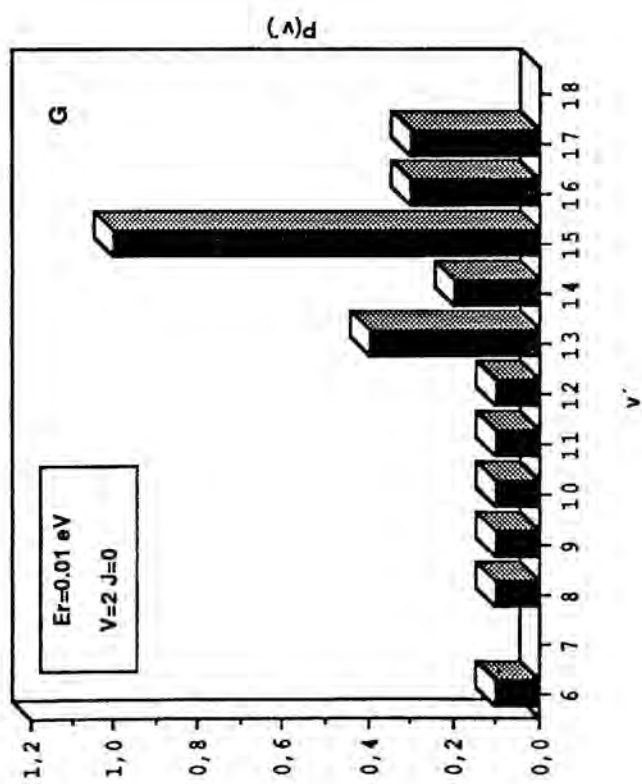
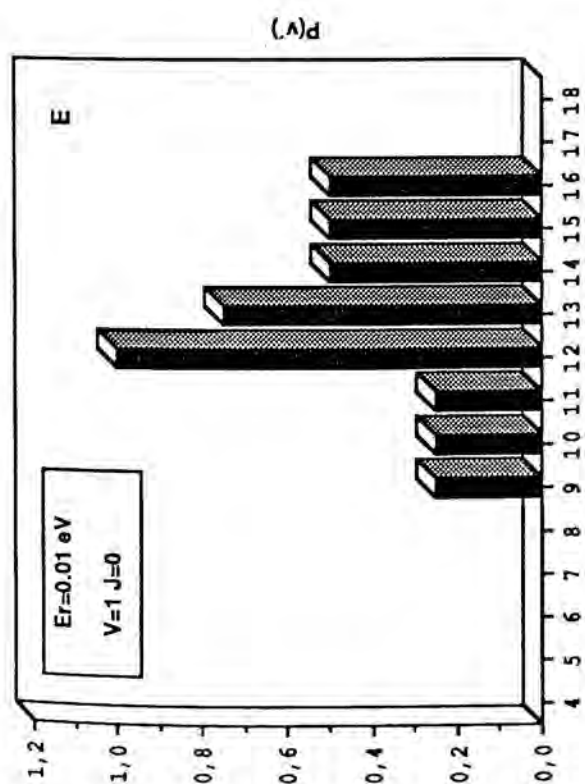
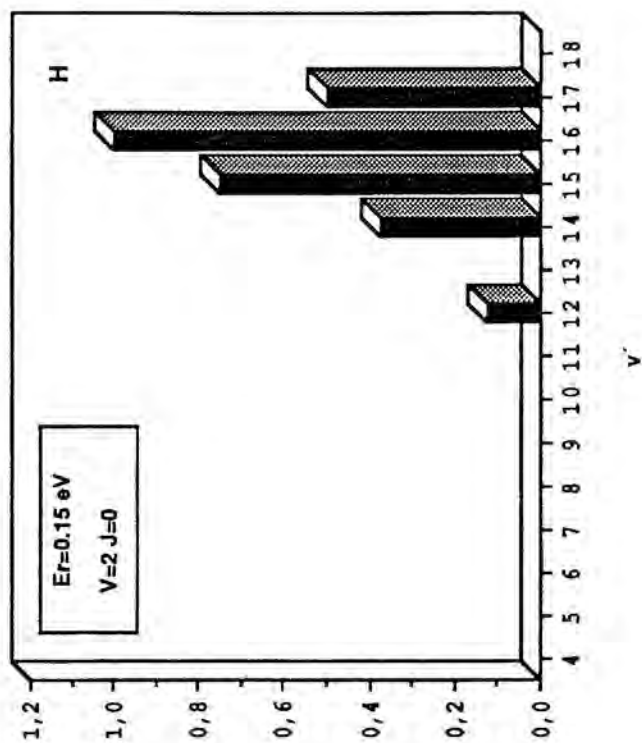
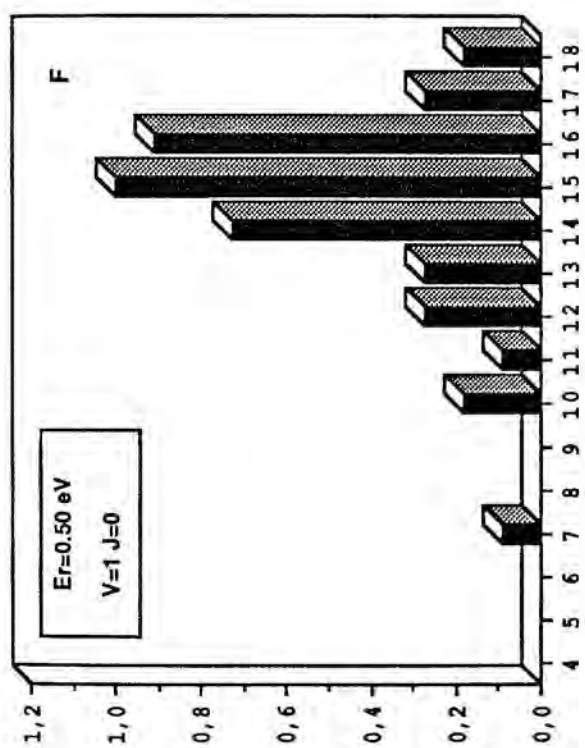
Si la distribución rotacional ($P(J')$) del CO producido en la reacción presentara una distribución térmica a 300 K, debería encontrarse un máximo de población en el nivel $J'=7$, poblándose significativamente hasta el nivel $J'=20$ ($J'=0 \rightarrow 20$ representa el 98.3% del total de población 300 K (figura VI.12)). El análisis de esta distribución mediante histogramas (figuras VI.13-A \rightarrow D) que agrupan intervalos de cinco unidades de J' , indica que hay una apreciable

excitación rotacional . Todos los diagramas realizados muestran distribuciones muy anchas en J' (hasta $J'=83$) y con valores de las poblaciones máximas en niveles diferentes del $J'=7$ (cuyo valor en una asignación de 5 unidades a cada J' correspondería a $J'=8$ y $P(J')=0.39$ a 300 K . El limitado número de trayectorias reactivas y la amplitud de estas distribuciones rotacionales , ha obligado a esa clasificación en intervalos de cinco unidades en J' , y no permite discernir con seguridad si la distribución rotacional es térmica , y si lo es , a qué temperatura corresponde .

El bajo porcentaje de la energía accesible que va a la rotación del CO (4.9% en valor medio) no está en contradicción con esta excitación rotacional detectada en la cuantización de sus niveles , debido a que la alta exoergicidad de la reacción hace que la energía accesible sea muy elevada .

FIGURA VI.10 Distribuciones vibracionales del CO , normalizadas al valor del máximo , obtenidas a partir del cálculo de trayectorias para varias condiciones iniciales (E_T, v, J).





P(v)

P(v)

FIGURA VI.11. Distribución vibracional experimental del CO producido en la reacción de $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$: (■) Tsuchiya et al. [11] , (+) Hancock et al. [4] y (□) Hancock et al. [8] . Todas las distribuciones están normalizadas a $v'=13$, valor del máximo donde coinciden.

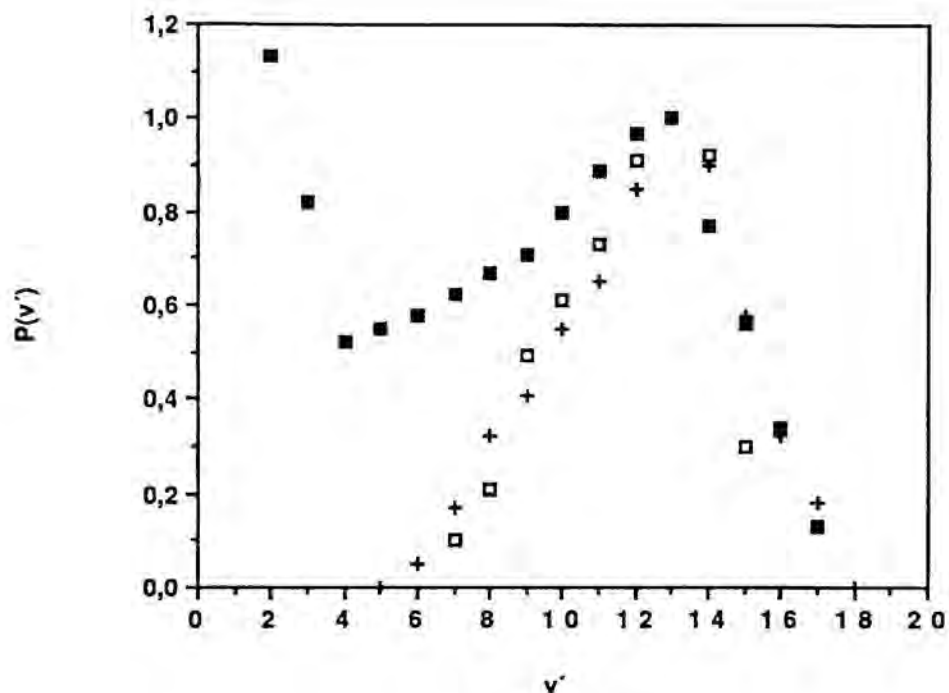


FIGURA VI.12. Distribución rotacional del CO ($^1\Sigma^+$) a 300 K .

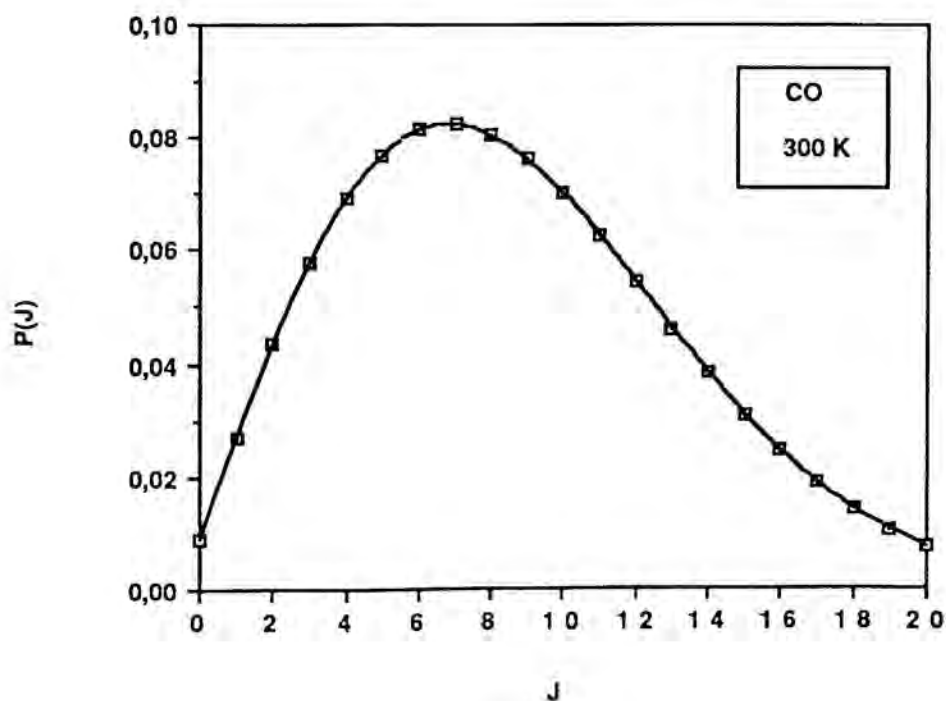
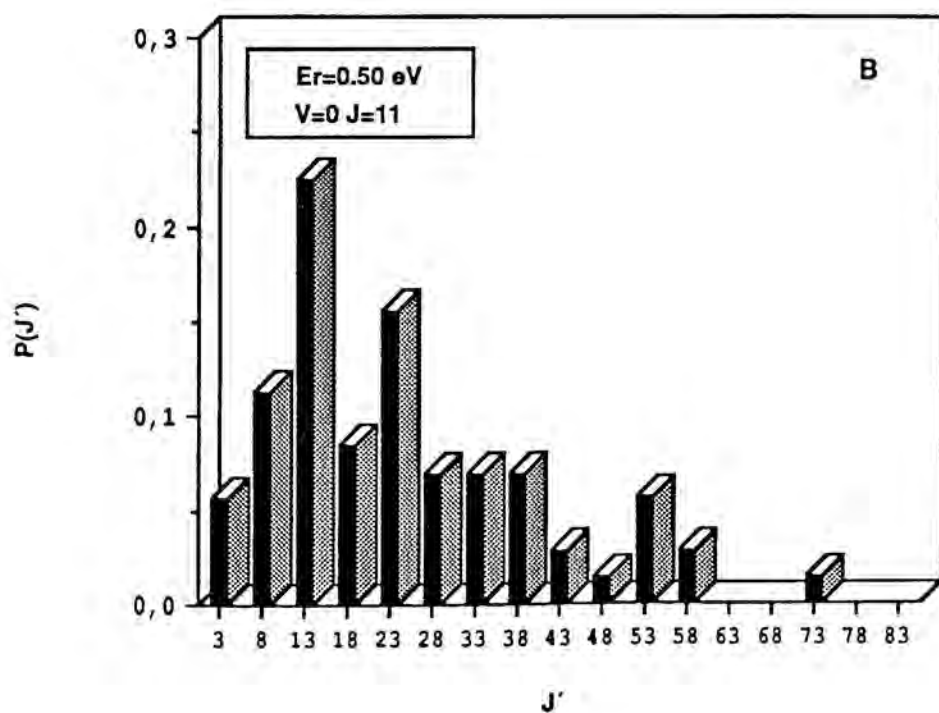
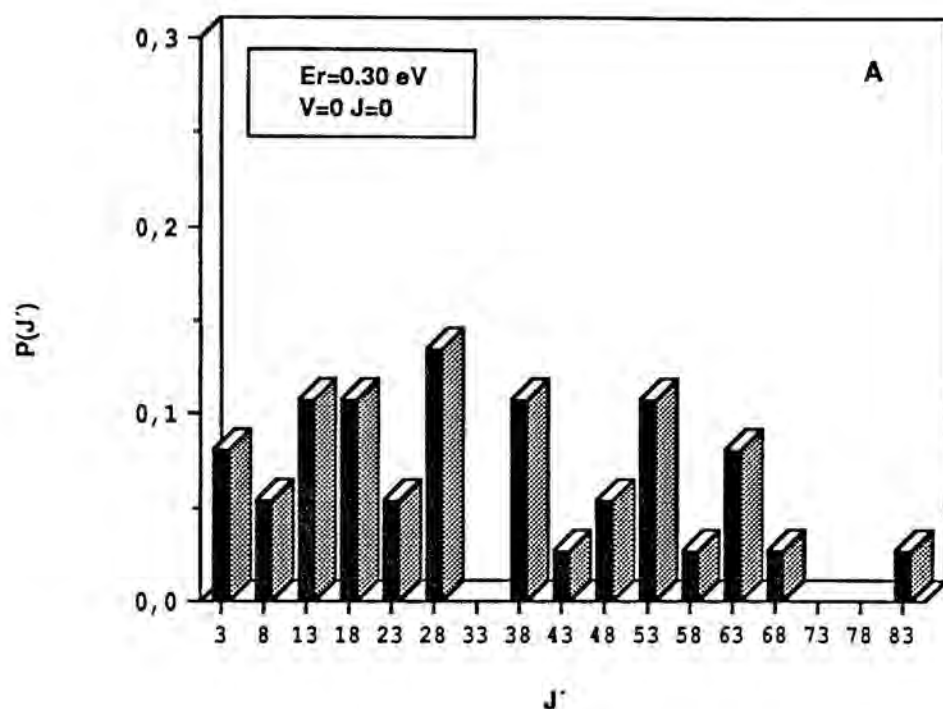
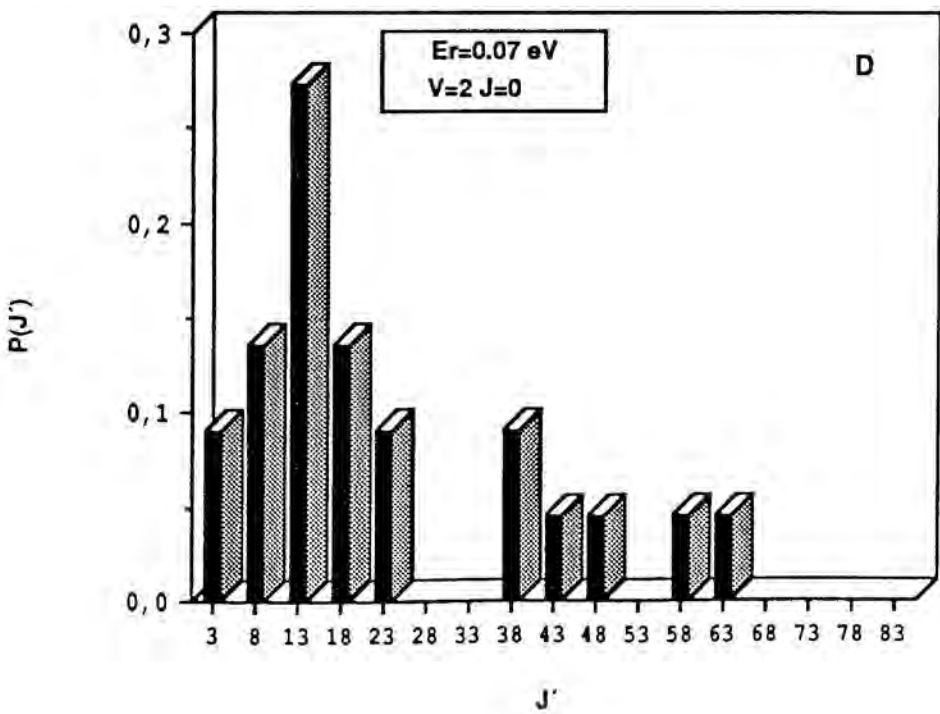
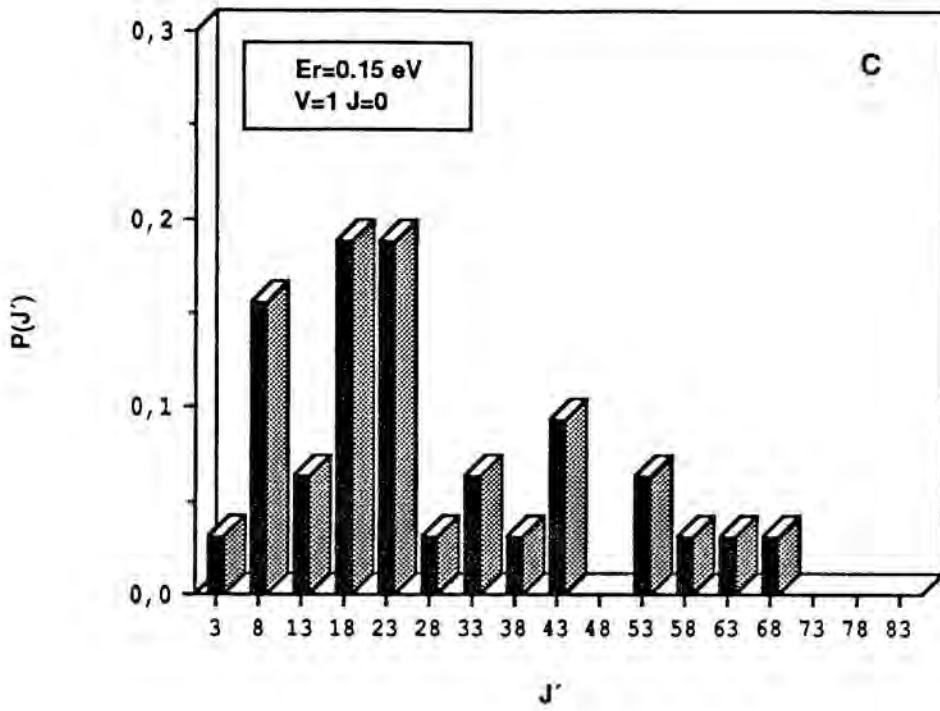


FIGURA VI.13. Distribuciones rotacionales del CO, producido en la reacción $O(^3P)+CS \rightarrow S(^3P)+CO$ para algunas de las condiciones iniciales. Cada columna indica la $P(J')$ calculada como $N_{J'} / N_T$ para un intervalo de 5 unidades centrado en J' .





VI.4. Discusión.

En esta sección se presentará un breve resumen del estudio teórico de la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow S(^3P) + CO$ realizado en este capítulo , ya que gran parte de la discusión ha sido adelantada al tratar cada uno de los puntos de interés de este sistema .

El estudio MNDO-HE / CI revela la existencia de un mínimo angular $OCS(^3A')$ cuyas características creemos que al menos desde un punto de vista semicuantitativo pueden ser aceptadas , a la vista de estudios semiempíricos similares que han sido corroborados por cálculos "ab initio" de buena calidad , o bien por los resultados del propio estudio dinámico realizado.

La SEP fundamental ha sido ajustada mediante una función tipo Sorbie-Murrell que reproduce la energía , geometría y constantes de fuerza armónicas del mínimo $OCS(^3A')$, la energía de activación del canal reactivo principal , y los datos espectroscópicos de los reactivos y productos . Por otra parte , ciertos autores ya han considerado la existencia de un mínimo similar en un estudio colineal de dos semicolisiones [19] por esta reacción .

El cálculo de trayectorias cuasiclásicas refleja la existencia del mínimo ajustado , mostrando un elevado número de trayectorias complejas , las cuales no obstante parecen tener en muchos casos tiempos de vida media inferiores al periodo rotacional del aducto OCS , aunque superiores al vibracional . Esto podría explicar la ausencia de simetría en las distribuciones angulares para diferentes condiciones iniciales (E_T, v, J) . No obstante , existen ejemplos de reacciones , tal como la de $Cl + HI \rightarrow ClH + I$ [55] , donde la distribución angular de productos es casi isotrópica , a pesar que la SEP LEPS empleada es altamente repulsiva , ajusta una pequeña barrera de potencial y no tiene mínimos , y sin embargo , presenta un modo de reacción directo .

Las moléculas de CO formadas presentan una clara inversión de la población vibracional , centrada en el intervalo $12 \leq v' \leq 16$, y con una población nula en los niveles $v' \leq 4$, en buen acuerdo con los datos experimentales , confirmando por tanto el comportamiento de esta reacción como un láser químico . Tanto las trayectorias complejas como las directas parecen ser capaces de producir esta excitación vibracional , la cual parece provenir del carácter bastante atractivo de la SEP y la elevada exoergicidad de la reacción .

En esta reacción aparecen pequeños porcentajes de la energía accesible en forma de energía traslacional relativa y rotacional de los productos , pero el elevado valor de la energía accesible

del sistema y las distribuciones rotacionales del $\text{CO}(J')$ indican la existencia de una apreciable excitación rotacional de la molécula CO .

La ubicación adelantada hacia reactivos de la barrera de potencial y atrasada (hacia productos) del pozo, pueden explicar la mayor efectividad de la energía traslacional sobre la reactividad respecto la energía vibracional. La energía rotacional parece actuar negativamente en la promoción de la reacción, posiblemente debido a que este tipo de energía favorece la interacción del átomo de oxígeno atacante con el S de la molécula CS , y según la SEP ajustada esta interacción es muy repulsiva.

Finalmente, las funciones excitación presentan un comportamiento típico creciente, y la constante de velocidad a 300 K obtenida a partir de los promedios correspondientes sobre las mismas presentan un valor sustancialmente (33 veces) menor al valor experimental (a 1000 K el valor calculado es unas 16 veces inferior al obtenido según la ec. de Arrhenius de esta reacción [18]). No obstante, tal como ya se ha indicado, los datos experimentales podrían no corresponder a una temperatura vibracional del CS igual a 300 K [14], razón por la cual el valor experimental sobreestimaría la constante de velocidad a 300 K. La ligera curvatura respecto de la ecuación de Arrhenius puede estar originada por la existencia de dos tipos de reacción, compleja y directa.

VI.5.REFERENCIAS

- [1] M.A. Pollack , Appl. Phys. Letters , 8 (1966) 237.
- [2] G.Hancock y I.W.M. Smith , Chem. Phys. Lett. , 3 (1969) 573.
- [3] G.Hancock y I.W.M. Smith , Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 2586.
- [4] G.Hancock , C.Morley y I.W.M. Smith , Chem. Phys. Lett., 12 (1971) 193.
- [5] A.B.Callear , Proc. Roy. Soc., A 276 (1963) 401.
- [6] D.R. Dickson , Ph. D. Thesis , University of Cambridge (1971).
- [7] H. Okabe , J. Chem. Phys., 56 (1972) 4381.
- [8] G. Hancock , B.A.Ridley y I.W.M. Smith , J.Chem. Soc. Faraday II,68 (1972)2117.
- [9] C. Morley , B.A.Ridley y I.W.M. Smith , J.Chem. Soc.Faraday II, 68 (1972)2127.
- [10] D.W.Howgate y T.A.Barr, Jr., J.Chem. Phys., 59 (1973) 2815.
- [11] S.Tsuchiya , N.Nielsen y S.H.Bauer , J. Phys. Chem. , 77 (1973) 2455.
- [12] H.T.Powell y J.D.Kelley , J.Chem. Phys., 60 (1974) 2191.
- [13] J.W.Hudgens , J.T.Gleaves y J.D.McDonald , J.Chem. Phys., 64 (1976) 2528.
- [14] G.T.Bida , W.H.Breckenridge y W.S.Kalln , J.Chem. Phys. , 64 (1976) 3296.
- [15] D.L.Baulch , D.D.Drysdale , J.Duxbury y S.Grant , "Evaluated kinetic data for high temperature reactions", Vol.3, Butterworths, London and Boston (1976).
- [16] J.D.Kelly , Chem.Phys. Lett., 41 (1976) 7.
- [17] D.S.Y.Hsu , W.M.Shaub , T.L.Burks y M.C.Lin , Chem. Phys. , 44(1979) 143.
- [18] W.W.Duley y D.A.Willians , "Interstellar Chemistry",Academic Pres, London(1984).
- [19] M.Shapiro y V.Halavee , Chem. Phys. Lett., 40 (1976) 387.
- [20] M.J.S.Dewar y W.Thiel , J.Am.Chem.Soc., 99(1977) 4899.
- [21] M.J.S.Dewar y W.Thiel , J.Am.Chem.Soc., 99(1977) 4907.
- [22] M.J.S.Dewar y C.H.Reynolds , J.Comput. Chem., 7 (1986) 140.
- [23] J.J.P.Stewart , QCPE Bull., 3 (1983) 101.
- [24] S.Olivella, QCEP Bull., 4(1984)10 . Extendida por S.Olivella y J.M.Bofill (1987).
- [25] R.Fletcher y M.J.D.Powell , Computer J., 6 (1963) 163.
- [26] W.C.Davidon , Computer J., 10 (1968) 406.
- [27] A.Kormornicki y J.W. McIver , Chem. Phys. Lett., 10 (1971) 303.
- [28] A.Kormornicki y J.W. McIver , J.Am. Chem.Soc., 94 (1971) 2625.
- [29] R.H.Bartels , University of Texas Center for Numerical Analysis, Report CNA-44 , Austin,Texas (1972).
- [30] M.J.S.Dewar , J.A.Hashwall and C.G.Venier , J.Am.Chem.Soc. , 90 (1968)1953.
- [31] R.Sayós, M.González, J.Bofill y A.Aguilar, Theoretical study of the O+CS₂ gas phase reaction . Potencial energy hypersurface. Poster presented at the 9th International Symposium on Gas Kinetics, Bordeaux,France (1986).

- [32] M.Albertí,R.Sayós,M.Gonzaléz,J.Bofill y J.Mol.Struct.(Techoem) , 166(1988)301.
- [33] A.Solé,Tesis doctoral , Universidad de Barcelona (1987) , y referencias allí citadas.
- [34] M.G.Hicks y W.Thiel , J.Comput. Chem., 7 (1986) 213.
- [35] H.S.Johnston , "Gas phase reaction rate theory", The Ronald Press Company, New York (1966).
- [36] R.E.Weston y H.A.Schwarz , " Chemical Kinetics", Prentice-Hall , Englewood Cliffs(1972).
- [37] J.N.Murrell y K.S.Sorbie,J.Chem.Soc., Faraday.Trans.2 , 70 (1974)1552.
- [38] K.P.Huber y G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" Vol.4 , "Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
- [39] P.Huxley y J.N.Murrell, J.Chem.Soc., Faraday Trans 2, 79 (1983)323.
- [40] M.Gonzaléz,R.Sayós,J.Lucas y A.Solé, versión no publicada.
- [41] D.G.Hopper, QCPE No.248, Indiana State University, Bloomington, Indiana (1974).
- [42] R.Bouachir,M.T.Rayez,B.Duguay y J.C.Rayez, Chem.Phys.,90 (1984)325.
- [43] J.C.Rayez,P.Halvick,M.T.Rayez y B.Duguay, Chem. Phys. 101(1980)401.
- [44] R.L.Jaffe ,M.D.Pattengill,F.G.Mascarello and R.N.Zare,J.Chem.Phys., 86(1987)6150.
- [45] A.Gonzaléz Ureña , "Cinética y dinámica molecular de las reacciones químicas elementales", Alhambra, Madrid (1985).
- [46] W.H.Miller , "Dynamics of molecular collisions",Part.B, Plenum Press, New York (1976).
- [47] E.Würzberg y P.L.Houston , J.Chem. Phys., 72 (1980)5915.
- [48] C.Mei y C.B.Moore , J.Chem. Phys., 67 (1977) 3936.
- [49] R.Sayós,A.Aguilar,J.M.Lucas,A.Solé y J.Virgili, Chem. Phys., 93 (1985) 265.
- [50] R.Sayós.M.Gonzaléz y A.Aguilar, Chem. Phys., 98 (1985) 409.
- [51] I.W.M.Smith,Discuss. Faraday Soc., 44 (1967) 194.
- [52] R.D.Levine y R.B.Bernstein,"Molecular reaction dynamics and chemical reactivity", Oxford University Press, New York (1987).
- [53] J.Wolfrum,Ber.Bunsenges. Phys. Chem., 81 (1977)114.
- [54] M.Gonzaléz, Tesis doctoral, Universidad de Barcelona (1987).
- [55] C.A.Parr,J.C.Polanyi y W.H.Wong, J.Chem. Phys., 58 (1973) 5.

VII. ESTUDIO TEORICO DE LA REACCION $O(^3P) + CS_2 (X^1\Sigma_g^+)$

VII.1. INFORMACION SOBRE LA REACCION

VII.1.1. Trabajos experimentales

I.W.M.Smith et al.(1967-1968) [1-4] estudian la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ (1), iniciada irradiando una mezcla de NO_2-CS_2-Ar con una radiación de longitud de onda $\geq 3000 \text{ \AA}$. El avance de la reacción es seguido mediante medidas espectroscópicas de absorción cinética de las bandas $A^1\Pi-X^1\Sigma^+(0,0)$ de las moléculas CS formadas. También detectan las bandas $B^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ de la molécula SO. Las medidas realizadas proporcionan un valor de la ecuación de Arrhenius igual a $k_1 = (6.3 \pm 3.0) \times 10^{12} \cdot e^{-(600 \pm 300)/RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (305-410 K).

La comparación de las intensidades relativas de las bandas para diferentes niveles vibracionales permite determinar velocidades relativas de población de los niveles vibracionales de las moléculas CS y SO. Así, se observan moléculas CS en el intervalo $0 \leq v_{CS} \leq 3$, con una distribución que aproximadamente corresponde a una temperatura de Boltzmann de 1775 K, y moléculas SO en los niveles $0 \leq v_{SO} \leq 4$, con una distribución de Boltzmann de temperatura vibracional igual a 2870 K. La producción de energía vibracional total estimada resulta ser de un 8% de $-\Delta H_f$ en la molécula CS y del 18% en la molécula SO ($\Delta H_f = -23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

K.H.Homann et al.(1968) [5] investigan la reacción (1) en un sistema de flujo isotérmico bajo presión reducida y con alta dilución de gas inerte (Ar), siguiendo las concentraciones de las moléculas CS_2 y SO mediante espectrometría de masas. Derivan una expresión de Arrhenius igual a $k_1 = 5 \times 10^{13} \cdot e^{-1900/RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en el intervalo de 300 a 920 K. También determinan el orden de magnitud de la constante de velocidad de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow OCS + S(^3P)$ (2), la cual es igual a $\sim 3 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 1100 K, y concluyen que esta reacción debe ser despreciable a temperaturas inferiores a 1000 K en las condiciones de alta concentración de oxígeno ($[O] > [CS_2]$) en que realizan el experimento.

A.A.Westenberg et al.(1969) [6] realizan un estudio cinético de la reacción (1) con un reactor de flujo rápido en condiciones de pseudoprimer orden para la molécula CS_2 ($[CS_2] > [O]$), utilizando He como portador. La concentración de la molécula SO en su estado fundamental $^3\Sigma^-$ es medida mediante la técnica de resonancia de spin electrónico (ESR). La expresión de Arrhenius obtenida para el intervalo 227-538 K (incluyendo los valores de Smith [3]), es igual a $k_1 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{13} \cdot e^{-(1050 \pm 100)/RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A.B.Callear et al.(1970) [7] llevan a cabo una nueva determinación de la constante de velocidad absoluta de la reacción (1) a 298 K ($(2.2 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) usando un

intenso flash de radiación resonante de mercurio (2537 Å) para fotolizar las moléculas CS₂ y N₂O , siguiendo las concentraciones de CS y O mediante espectroscopía de absorción cinética .

C.M.Melliard-Smith et al.(1971) [8] miden las bandas de emisión en la región del infrarrojo de 2000 a 6000 cm⁻¹ y no detectan la emisión de OCS que pudiera provenir de la reacción (2) . Detectan sin embargo una inversión de la poblacional vibracional del CO proveniente de la reacción O(³P) + CS → CO +S(³P) igual a la obtenida en el trabajo de Hancock y Smith [9] .

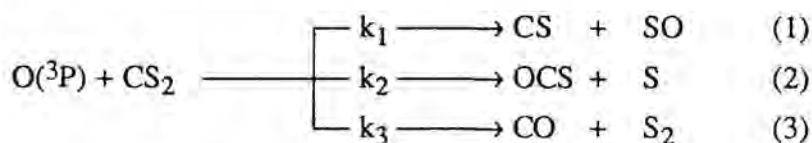
H.Okabe (1972) [10] a partir de medidas espectroscópicas en la fotodisociación del CS₂ redetermina la entalpía de formación de la molécula CS(X¹Σ⁺) (ΔH_F⁰ = 64.96±0.4 kcal·mol⁻¹). Este nuevo valor permite conocer con más exactitud el valor de la entalpía de la reacción (1) a una temperatura de 0 K (ΔH_F⁰ = -20.3 kcal·mol⁻¹) .

P.L.Moore et al.(1972) [11] llevan a cabo medidas de "scattering" de la molécula SO formada en la reacción (1) a través de experimentos de haces moleculares cruzados térmicos , el de CS₂ a temperatura ambiente y el de O proveniente de la disociación del O₂ en un horno a una temperatura de 2100 K . Observan un marcado " forward scattering " del SO en el sistema del centro de masas (c.m.) , si bien los autores no descartan que un mayor intervalo angular de detección al que utilizan en su máquina (-40° a +70° alrededor del haz de O) pueda dar una ligera señal " backward " . Solo una pequeña parte de la exotermicidad de la reacción (ΔH_F⁰ = -21.5 kcal·mol⁻¹) va a parar a la energía traslacional relativa de productos (< 5%) . Los resultados mencionados parecen indicar que la dinámica de la reacción en el c.m. puede corresponder a un mecanismo de tipo "stripping" , a pesar de que las medidas de constantes de velocidad impliquen un valor pequeño de la sección eficaz total de la reacción (~ 1Å²) .

D.W.Howgate et al. (1973) [12] realizan un estudio cinético de la llama CS₂/O₂ mediante una simulación con 24 reacciones elementales , que incluyen las reacciones (1) y (2) . Una evaluación de la dependencia térmica de las constantes de velocidad de estas reacciones a partir de estudios previos[5-6] conduce a unas expresiones de Arrhenius para estas dos reacciones iguales , respectivamente , a $k_1 = 5 \times 10^{13} \cdot e^{-1900/RT}$ y $k_2 = 1 \times 10^{14} \cdot e^{-800/RT}$ cm³·mol⁻¹·s⁻¹ .

I.R.Slagle et al. (1974) [13] estudian la reacción de O(³P) con CS₂ con haces moleculares cruzados de alta intensidad (el O generado a partir de O₂ por descargas de microondas) , utilizando un espectrómetro de masas de fotoionización para detectar los productos . Estos son identificados como S , S₂ , OCS , CS y SO . La molécula CO no fue detectada debido a su elevado potencial de ionización . Los productos detectados y otras pruebas

adicionales realizadas indican la existencia de tres canales reactivos abiertos a temperatura ambiente ,



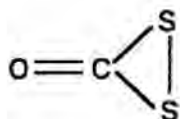
siendo este estudio la primera evidencia directa de los canales (2) y (3) . También se determina la constante de velocidad total (k) de la reacción de $\text{O}(^3\text{P})$ con CS_2 , siguiendo la disminución de $[\text{CS}_2]$ en un exceso de O a lo largo de un reactor de flujo rápido a $302 \pm 2 \text{ K}$, siendo el valor obtenido igual a $k = (2.4 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En este experimento se realiza también una medida directa de la " branching ratio " k_2/k siguiendo la disminución de la $[\text{CS}_2]$ y el aumento de $[\text{OCS}]$, siendo el valor medio igual a 0.093 ± 0.008 . Estos resultados permiten estimar las " branching ratio " de los canales (1) y (3) , cuyos valores respectivos son $k_1/k = 0.70-0.85$ y $k_3/k = 0.05-0.20$.

J.Geddes et al. (1974) [14] completan un trabajo anterior [11] donde adelantaban los resultados de un estudio de la reacción (1) mediante haces moleculares cruzados a una energía media de colisión de $4.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Una vez normalizadas las intensidades del "scattering" elástico de O_2 con CS_2 , empleando para ello un cálculo teórico de los valores absolutos de la sección eficaz diferencial de "scattering" elástico , estiman por comparación con las mismas , la sección eficaz total de la reacción (1) integrando la sección diferencial para todos los ángulos de "scattering" del SO en el sistema del c.m. . El valor calculado ($1.1 \pm 0.4 \text{ \AA}^2$) es prácticamente igual al que se obtiene a partir del factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius en las condiciones del trabajo (1.2 \AA^2) . Se confirman los dos principales rasgos de la dinámica en el sistema c. m. , un predominante "forward scattering" (incluso a un ángulo de 115° en el sistema del laboratorio correspondiente a uno de 170° en el del c.m. no aparece señal) , y una baja conversión de la exoenergía de la reacción en la energía traslacional de separación de los productos . Esta poca energía traslacional junto con los valores de las distribuciones vibracionales de energía de esta reacción [2] parece indicar la existencia de una elevada excitación rotacional de los productos que pudiera ser explicada por la menos severa restricción que impone la conservación del momento angular a dos moléculas diatómicas productos respecto a $\text{AB} + \text{C}$, y puede ser consistente con configuraciones moleculares intermedias donde el ángulo OSC sea cercano a 90° y el ángulo SCS no sea igual a 180° .

Wei et al. (1975) [15] estudian la reacción (1) a través de un sistema de flujo rápido , con exceso de CS_2 , siguiendo la disminución de la concentración de oxígeno mediante

espectroscopía ESR . En el intervalo de temperaturas estudiado (218-293 K) se obtiene una expresión de la constante de velocidad $k_1 = (1.66 \pm 0.23) \times 10^{13} \cdot e^{-1280 \pm 70/RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

J.W.Hudgens et al. (1976) [16] estudian la reacción de $\text{O}(^3\text{P})$ con CS_2 llevando a cabo medidas de quimiluminiscencia infrarroja de los productos CS , SO y CO . No observan emisión del posible producto OCS , indicando que la reacción (2) debe canalizar muy poca energía en los modos de " stretching " del mismo . La reacción (3) parece representar un 10% del total de la reacción de $\text{O}(^3\text{P})$ con CS_2 , con producción de CO hasta el nivel vibracional $v'=15$, y con una aparente excitación rotacional alrededor de $J' = 35-50$ de la parcialmente relajada distribución rotacional .La distribución vibracional presenta un doble máximo ($v' = 1,7$) en contraste con la distribución más invertida y con el máximo a $v' = 9$ que produce la reacción $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CS} \rightarrow \text{CO} + \text{S}(^3\text{P})$ (4) . La explicación de los productos formados y de la distribución vibracional bimodal sugiere la existencia de un intermedio triplete cíclico ,



el cual podría ser formado por un ataque directo del O sobre el C , o bien por un ataque sobre un S seguido por una posterior migración al C . Esta segunda ruta podría producir una distribución vibracional no estadística , con altos J' , tal como se observa en el experimento . Explicaciones alternativas para el segundo pico en $P(v')$ requieren de un cruce de un estado excitado triplete al estado fundamental singlete del intermedio (OCS_2) , seguido de (a) , una parcial redistribución energética y una vuelta al estado triplete antes de disociar , o bien , (b) , de la descomposición a $\text{CO} + \text{S}_2(^1\Delta)$.

D.L.Baulch et al. (1976) [17] realizan un amplio resumen de los datos cinéticos de la reacción (1) , recomendando un valor de $k_1 = 2.2 \times 10^{13} \cdot e^{-1390/RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en el intervalo de 200-1000 K , con una estimación del error de $\pm 30\%$ por debajo de 350 K , llegando a ser la estimación del error de $\pm 100\%$ a una temperatura de 1000 K . Respecto a la reacción (2) , presentan el valor $k_2 = 7.1 \times 10^{12} \cdot e^{-2070/RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (300-1200 K) , pero los poco contrastados valores a temperaturas altas les llevan a recomendar en su lugar un valor igual a $k_2 = 2.2 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a 320 K , con un límite de error de $\pm 50\%$.

R.Grice et al. (1977) [18] estudian la reacción (1) mediante haces cruzados , el de oxígeno atómico a partir de O_2 en He mediante descargas de microondas (supersónico) , y el de CS_2 efusivo , a una energía traslacional inicial de $9.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. La distribución de velocidades de las moléculas de SO fue medida usando la técnica del tiempo de vuelo (TOF) , obteniéndose

una distribución de energía traslacional en productos con un pico a $6.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y un valor medio de $9.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo cual representa una elevada fracción de la energía accesible ($\sim 32\%$). La distribución angular en el c.m., fundamentalmente "forward", presenta una considerable cola de "backward scattering" ($f/b \approx 2.20$) no detectada en trabajos similares anteriores [14], si bien los autores asignan un mecanismo de reacción tipo "stripping" a la misma.

R.E.Graham et al. (1977) [19] miden a varias temperaturas entre 249 y 500 K la constante de velocidad total k de la reacción $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CS}_2$ y la "branching ratio" del canal (2), (k_2/k), utilizando un reactor de flujo rápido, donde el oxígeno atómico es producido por la reacción $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$, y las concentraciones de moléculas OCS y CS_2 seguidas por espectrometría de masas. Observan un incremento de k con la temperatura algo diferente al esperado en función de la expresión de Arrhenius, aumentando de $2.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a 249 K a $11.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ a 500 K. Los valores obtenidos son algo mayores a los presentados en trabajos anteriores [6,15], si bien en estos trabajos se utiliza un factor estequiométrico igual a 2, que puede ser algo elevado y posiblemente no permite llegar a un estado estacionario de la $[\text{CS}]$. Un valor menor, (1.2-1.5), tal como es sugerido en otro trabajo, daría resultados más acordes con los de este trabajo. También se observa que la fracción de la reacción que transcurre en el canal (2) disminuye ligeramente de 0.098 ± 0.004 a 0.081 ± 0.007 al aumentar la temperatura en ese intervalo.

R.Grice et al. (1978) [20] realizan un estudio de la reacción (1) con un haz supersónico de oxígeno atómico sembrado en Ne y otro de $\text{CS}_2 \approx 320 \text{ K}$, con una energía traslacional relativa inicial igual a $3.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La intensidad del "scattering" reactivo medida es menor a la registrada en un estudio anterior [18] con una energía de colisión de $9.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, aunque la distribución angular de SO en el sistema del c.m. ($f/b \approx 2.1$) y la distribución de energía en productos (con un máximo a $4.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y un valor medio de $7.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) son prácticamente iguales.

P.N.Clough et al. (1978) [21] investigan la reacción (1) mediante la técnica de haces moleculares cruzados, para dos energías de colisión iguales aproximadamente a 1.2 y $6.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. El haz de átomos de oxígeno se genera en un horno a 2500 K o bien con descargas de microondas ($\sim 350 \text{ K}$) a partir de O_2 , y el de CS_2 corresponde a una temperatura de 400 ó 700 K. La no detección de la señal de SO a la energía de colisión menor (O a 350 K y CS_2 a 400 K) y la intensa señal a la energía de $6.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (O a 2500 K y CS_2 a 400 K) indican la gran efectividad de la energía traslacional en la superación de la pequeña energía de activación de la reacción. Así mismo, un aumento de la temperatura del CS_2 a 700 K parece mostrar que la dinámica de esta reacción no se ve afectada por el aumento de la energía vibracional de los reactivos en el intervalo de activación térmica.

A.J.Hynes et al. (1979) [22] presentan un avance de un estudio de la distribución vibrorrotacional de la molécula CS producida en la reacción (1) a energías térmicas. La intensidad de las bandas A-X(0,0) y (1,1) medidas indica una apreciable excitación vibracional y una ausente excitación rotacional, a una presión baja (5×10^{-3} Torr), donde debe ser pequeña la relajación rotacional.

R.Grice et al. (1979) [23] realizan una descripción más detallada y una discusión más extensa de dos trabajos anteriores [18,20] donde estudian la reacción (1) con haces moleculares cruzados supersónicos. Una estimación de la pequeña sección eficaz total de reacción ($S_T \approx 3 \text{ \AA}^2$) a partir de datos cinéticos sugiere un requerimiento orientacional importante, implicando parámetros de impacto bajos. Por otra parte, S_T resulta ser casi constante en el intervalo de energías traslacionales estudiado ($3.2-9.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La casi independencia del mecanismo de stripping de esta reacción con respecto a la energía traslacional inicial parece indicar la ausencia de un pozo con una profundidad comparable a esas energías. La excitación rotacional que cabe esperar en los productos puede ser explicada a través de un estado de transición simple con una estructura O-S-C-S plana y no lineal (cis o trans) sugerida por la Teoría de Orbitales Moleculares de Walsh, de tal manera que la ruptura del enlace C-S puede llevar a los productos en sentidos opuestos, manteniéndose la conservación del momento angular.

D.S.Y.Hsu et al. (1979) [24] estudian la reacción (3) mediante una técnica de absorción resonante con un láser de CO, generando los átomos de oxígeno por fotólisis de la molécula SO₂ ($\lambda \geq 200 \text{ nm}$) o de NO₂ ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$). La distribución vibracional de la molécula CO originada por la reacción (3) es mucho más fría (el máximo está a $v' = 0$ y llega hasta $v' = 5$) que la observada en la reacción (4). La producción de CO (v') producido en la reacción de O(³P) + C₂H₂, permite determinar la constante de velocidad de la reacción (3), cuyo valor es igual a $k_3 = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y la "branching ratio" es igual a $k_3/k = 0.014 \pm 0.002$, confirmando la menor extensión de este canal reactivo frente al (1) y (2) a 298 K.

P.N.Clough et al. (1980) [25] aplican la técnica de la fluorescencia inducida por láser para medir la distribución interna de estados vibrorrotacionales de la molécula CS producida en la reacción (1). La distribución vibracional encontrada para $v' = 0-2$ es igual a $1.0 : 0.27 \pm 0.03 : 0.11 \pm 0.03$ respecto al nivel $v' = 0$, no detectándose niveles $v' > 2$. Esta distribución vibracional discrepa algo de la obtenida por Smith [2] si se emplean unos factores de Franck-Condon más exactos (para $v' = 0-3$ pasa a $1.0 : 0.53 : 0.10 : 0.02$), la cual deja entonces de tener un comportamiento lineal tipo Boltzmann. La partición de la energía vibracional (5.5

kcal·mol⁻¹ en valor medio) entre los dos productos de la reacción sería más consistente con la existencia de un intermediario de larga vida , que permitiese redistribuir la energía del enlace OS formado al enlace CS no roto , que con un mecanismo directo de "stripping" . Sin embargo , el cambio de un mecanismo complejo a una energía próxima a la umbral a uno directo a energías no muy alejadas no parece de acuerdo con los datos existentes . Así , la formación de un complejo de corta vida tipo " secondary encounter " sí podría explicar la mayoría de los datos experimentales . Una transferencia del oxígeno que inicialmente ataca un S hacia el segundo S , con la disociación posterior de SO , explicaría la excitación vibracional del CS y también podría conducir a un "forward scattering" . Por otra parte , no se encuentra evidencia de una alta excitación rotacional en la molécula CS a la presión de 5×10^{-3} Torr .

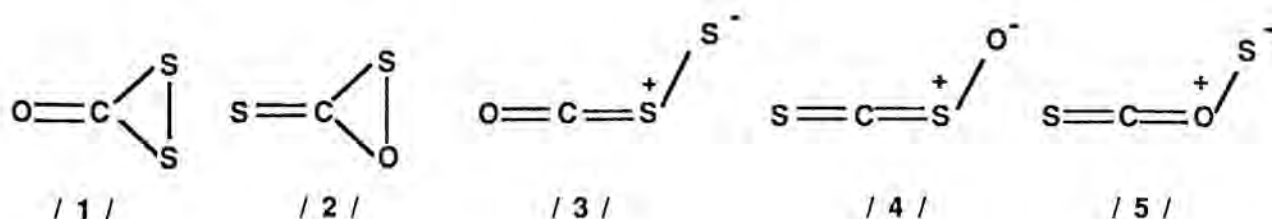
VII.1.2. Trabajos teóricos

I.W.M.Smith (1967) [2] realiza un estudio de trayectorias clásicas colineales con varias superficies tipo LEPS , considerando el par C-S que no interviene en el nuevo enlace OS como una sola partícula , si bien se añade un potencial Morse para tener en cuenta la atenuación o fortalecimiento de ese enlace durante la colisión . Las diferentes SEP son construídas por el procedimiento descrito por Kuntz [26] , de manera que el % de energía vibracional de la molécula CS es proporcional al % de energía repulsiva y mezclada (A + M) de la SEP . Así , el incremento de la energía vibracional del CS en muchas de las SEP probadas depende de la pendiente del potencial que actúa al separarse los productos , llegándose a un % de la energía vibracional similar al experimental para la molécula CS , pero al menos dos veces mayor para la molécula SO . Por otra parte , el alejamiento de la colinealidad puede disminuir la energía vibracional de la molécula CS y mostrar una elección incorrecta de este modelo para explicar la reacción .

G.C.Schatz et al. (1979-81) [27-28] empleando un sistema de coordenadas ponderadas en las masas tipo " cluster " realizan trayectorias clásicas colineales (~ 5600 trayectorias) con la superficie LEPS desarrollada por Smith [2] , modificada para introducir la anarmonicidad de la molécula CS₂ . Esta SEP presenta una exoenergía de 26.5 kcal·mol⁻¹ , y una barrera de potencial de 5.996 kcal·mol⁻¹ respecto a reactivos , situada hacia el canal de productos ($R_{OS}^{\ddagger} = 1.5914 \text{ \AA}$, $R_{SC}^{\ddagger} = 1.7664 \text{ \AA}$ y $R_{CS}^{\ddagger} = 1.5419 \text{ \AA}$) . La especificación semiclásica de los estados vibracionales iniciales de la molécula CS₂ (exceptuando lógicamente el modo de curvamiento) , se lleva a cabo mediante un método perturbacional clásico exacto , determinando las " good action-angle variables " . La comparación de las probabilidades totales de reacción para los diferentes niveles vibracionales ((000) , (100) , (001) , (201) , (500) , (002)) y energías traslacionales relativas entre 0.08 y 0.40 eV , demuestra la efectividad de la energía

vibracional sobre la reactividad del sistema . A pesar de que la geometría del punto de silla indica que uno de los enlaces CS se ha de extender (el enlace que se rompe) mientras el otro se ha de contraer (el enlace viejo) , inesperadamente , se encuentra que una excitación en el alargamiento simétrico de la molécula CS₂ reduce más la energía umbral de la reacción que la misma excitación en el antisimétrico . Esto parece ser debido a que el alargamiento antisimétrico es vibracionalmente adiabático durante la reacción (se corresponde con la vibración de la molécula CS de productos) , mientras que el simétrico es altamente no adiabático , mezclándose substancialmente a lo largo del movimiento que conduce a la separación de los productos , promocionando por tanto la reacción . La probabilidad total de la reacción aumenta con la energía traslacional relativa , empezando un decaimiento en el intervalo 0.20-0.30 eV según el estado vibracional de la molécula CS₂ . Respecto a la distribución de energía en productos , el 87% de la energía accesible va a la traslación , indicando una SEP bastante repulsiva según la terminología de átomo-diátomo . La distribución vibracional a energías traslacionales umbrales y con la molécula CS₂ en (000) produce moléculas CS y SO producto únicamente en el nivel fundamental (v' = 0). A energías vibracionales y traslacionales mayores se pueblan niveles mayores (CS : v' = 0-2 y SO : v' = 0-4) , según los casos .

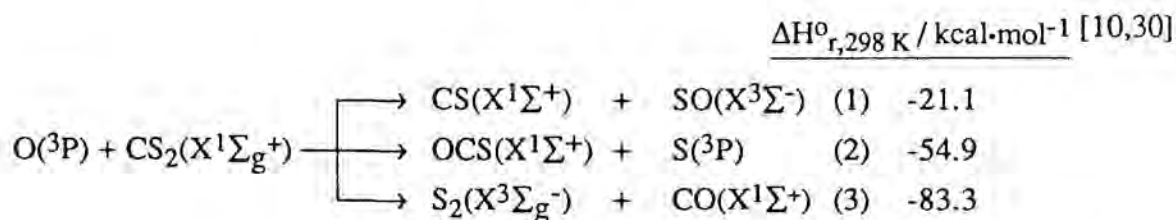
L.Larsen (1982) [29] reporta una investigación teórica a nivel CNDO/B de la SEP singlete de más baja energía del sistema OCS₂ .Los posibles intermedios planos obtenidos /1-5 /:



así como los equilibrios intramoleculares $1 \rightleftharpoons 2$, $1 \rightleftharpoons 3$, $2 \rightleftharpoons 4$ y $2 \rightleftharpoons 5$ y fragmentaciones de los intermedios , permiten racionalizar los tres canales reactivos del O(³P) con CS₂ (reacciones (1),(2) y (3)) desde un punto de vista cualitativo .

VII.2. ESTUDIO CUANTICO DE LA SEP TRIPLETE FUNDAMENTAL DEL SISTEMA OCS₂

A la vista de la información experimental existente sobre la reacción del O(³P) con CS₂ , según los tres canales reactivos :



donde se alude en diferentes trabajos a la existencia de estructuras tipo cis-OSCS , trans-OSCS y C_{2v} -OCS₂-cíclica [16,23] , y a la nula investigación teórica , a nivel cuántico sobre la SEP triplete fundamental de este sistema , la cual debe jugar un papel importante en la dinámica de la reacción (sólo hay un estudio de la SEP singlete a nivel CNDO/B [29]) , se creyó oportuno iniciar un estudio cuántico sobre esta SEP fundamental , de manera que permitiera la construcción de una SEP analítica basada en esos cálculos y en datos espectroscópicos , con la que se pudiera llevar a cabo un posterior estudio de trayectorias clásicas.

En el momento de comienzo del estudio se disponía únicamente de una versión del programa MOPAC con los métodos semiempíricos MINDO/3 y MNDO (posteriormente se incorporó el método AM1) , la cual había sido implementada y mejorada por los doctores S.Olivella y J.Bofill [31] , cuya utilización nos fue permitida . No existía la posibilidad real de llevar a cabo un estudio " ab initio " de mejor calidad , debido a la no disponibilidad de los programas de cálculo correspondientes , y a las limitaciones de CPU del momento . Así pues , se realizaron cálculos con los hamiltonianos MINDO/3 y MNDO , los cuales han sido ampliamente aplicados a lo largo de la última década en multitud de estudios similares .

Una vez acabado el estudio semiempírico y ya casi finalizada la fase de construcción de las SEP analíticas , los Dr. F.Illas y Dr. J.Rubio [32] se brindaron amablemente a colaborar en un estudio cuántico " ab initio " de los principales puntos estacionarios (mínimos) encontrados en los estudios previos .

El estudio MNDO , inicialmente descartado por la peor descripción del canal principal (1) , (elevada E_a e indicación de una reacción endotérmica) , finalmente fue ampliado con ánimo de verificar la tendencia principal de los cálculos MINDO/3 , que suministran diferentes posibles intermedios (mínimos en la SEP) que pueden permitir una mejor racionalización de los tres canales reactivos de este sistema .

Los resultados de estos estudios , así como su comparación , será presentada a continuación y en el orden en que fueron realizados .

VII.2.1. Estudio MINDO/3-UHF

VII.2.1.1. Procedimiento de cálculo

Se ha utilizado el método MINDO/3 [33] con los parámetros estándar [34,35], usando el paquete de programas MOPAC [36] en una versión modificada del mismo e implementada en el IBM 3083 del C.I.U.B.[37] .

La localización de los puntos estacionarios , estados de transición (TS) , intermedios (I) y de los caminos de mínima energía (MEP) se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito en la sección VI.2.1.

El tratamiento de los sistemas de capa abierta se ha hecho a nivel UHF [38,39] en lugar del HE [40] , debido a que no presentaba los problemas del estudio de la reacción del $O(^3P)$ con CS , y a que no se observó una apreciable contaminación de spin en los puntos estacionarios . Además , de esta manera se redujo considerablemente el tiempo de cálculo (CPU) en la localización y optimización de las diferentes estructuras (verificado con algunos cálculos MINDO/3-HE de las mismas) , debido al carácter no completamente variacional de esta última función .

Los problemas de convergencia encontrados en el cálculo de los puntos estacionarios fueron resueltos mediante el método de Pulay [41] y/o con un aumento de iteraciones en el cálculo SCF . También en ciertas ocasiones se utilizó la matriz densidad de un cálculo previo similar para acelerar la convergencia .

El método MINDO/3 ha sido objeto de diferentes críticas en determinados aspectos , a lo largo de su aplicación al estudio de la reactividad química [42] . Entre los posibles errores o inconvenientes de este método , cabe destacar la subestimación de las interacciones entre pares de electrones solitarios , la incapacidad para describir correctamente las barreras de rotación de sistemas conjugados y los enlaces de hidrógeno ,..., etc . A parte de estas desventajas , se ha de añadir la ausencia de orbitales " d " que pueden tener un mayor peso en sistemas con átomos de S hipervalentes . No obstante , en un caso concreto donde se llevo a cabo una introducción de esos orbitales en el método MNDO [43] tampoco permitió corregir apreciablemente los errores observados en diferentes compuestos de S . Algunos autores han sugerido dejar de aplicar el método MINDO/3 en favor del MNDO para compuestos con átomos de S , ya que los parámetros de los elementos de la tercera fila no han sido suficientemente probados [44] para el primer método . Sin embargo , a pesar de estos posibles inconvenientes , creemos que este método puede proporcionar buenos resultados en el estudio de la reacción $O(^3P)$ con CS_2 , al

menos semicuantitativamente , y que la comparación de los mismos con los datos experimentales disponibles y con los cálculos " ab initio " realizados , es el mejor test para decidir sobre la validez de éstos . En la bibliografía hay demasiados ejemplos en contra y a favor de diferentes métodos semiempíricos (CNDO , INDO , MINDO/3 , MNDO , ...,etc) y "ab initio " (HF , CI , MC , VB , ..., etc) con diversas funciones de base , que van bien en determinados sistemas y fallan en la descripción de otros [45] .

VII.2.1.2. Características de la SEP triplete fundamental

En la tabla VII.1 se dan los diferentes datos experimentales y los valores calculados por el método MINDO/3-UHF para los reactivos y productos de los tres canales reactivos (1) , (2) y (3) . Los errores medios relativos en valor absoluto de las geometrías , frecuencias vibracionales y entalpías de formación respecto a los valores experimentales son iguales a 1.1% , 10.3% y 27.5% (excluido el valor de ΔH_f^0 (SO)) respectivamente . Si bien los errores relativos de las ΔH_f^0 son algo elevadas , hay una cierta compensación en el cálculo de las entalpías de reacción para los canales (1) , (2) y (3) , las cuales son iguales a -51.08 , -101.84 y -94.22 kcal·mol⁻¹ (valores experimentales : -21.14 , -54.92 y -83.34 kcal·mol⁻¹) respectivamente . No obstante , el método MINDO/3 describe correctamente desde un punto de vista cualitativo el caracter exotérmico de las tres reacciones . En cuanto a la geometría y frecuencias vibracionales el acuerdo es satisfactorio .

En las figuras VII.1 y VII.2 se muestran los diferentes puntos estacionarios (geometría y ΔH_f^0 a 298 K) . Todas las estructuras planas de simetría C_s pertenecen a al SEP $^3A''$, la cual correlaciona adiabáticamente los reactivos y productos de los tres canales de reacción , bajo simetría C_s . Sólomente dos estructuras pertenecen a grupos puntuales de simetría diferentes , $C_{\infty v}$ y C_s , I7($^3\Pi$) y TS7(3B_1 con el plano molecular en YZ) .

En la figura VII.3 se presenta un esquema de las diferentes conexiones , sobre la SEP triplete fundamental , de reactivos , productos , intermediarios (I) y estados de transición (TS) , calculadas por el método de la coordenada de reacción (MEP) .

En la tabla VII.2 se muestran las cargas atómicas netas , las frecuencias vibracionales y el valor esperado del operador \hat{S}^2 .

TABLA VII

Entalpías de formación, geometrías y frecuencias vibracionales de reactivos y productos calculados con el método MINDO/3-UHF. Los correspondientes valores experimentales se dan entre paréntesis.

Especie	$\Delta H_f^\circ / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (a)	Distancias de enlace / Å	ν_i / cm^{-1} (d)
O(3P)	83.08 (59.55) (b)	—	—
S(3P)	59.54 (66.64)	—	—
CS($X^1\Sigma^+$)	91.94 (64.96)	1.5151 (1.5349) (c)	1216.9 (1285.1) (e)
CO($X^1\Sigma^+$)	-13.51 (-26.42)	1.1336 (1.1283)	2284.2 (2169.8)
SS($X^3\Sigma_g^-$)	30.07 (30.68)	1.8631 (1.8892)	645.4 (725.7)
SO($X^3\Sigma^-$)	-32.24 (1.50)	1.4386 (1.4811)	1243.9 (1149.2)
SCS($X^1\Sigma_g^+$)	27.70 (28.05)	1.5439 (1.5525)	329.3 (398.3) 621.3 (672.6) 1424.9 (1550.4) ($\Pi_u, \Sigma_g^+, \Sigma_u^+$)
OCS($X^1\Sigma^+$)	-50.60 (-33.96)	$d_{CO} = 1.1502$ (1.1561) $d_{CS} = 1.5701$ (1.5615)	398.8 (524.5) 793.5 (875.2) 2224.9 (2093.7) ($\Pi, \Sigma^+(CS), \Sigma^+(CO)$)

(a) Entalpía de formación a 298 K.

(b) ΔH_f° experimentales de la ref.[30]. El valor para la molécula CS procede de la ref.[10] y está dada a 0 K.

(c) Las distancias de enlace y frecuencias vibracionales experimentales provienen de la ref.[46], salvo para la molécula SCS (ref.[47]) y OCS (ref [48]) .

(d) Frecuencias vibracionales calculadas con las masas isotópicas más abundantes de los átomos .

FIGURA VIII. Resultados MINDO/3-UHF sobre la geometría (Å y grados) y la entalpía de formación a 298 K (kcal·mol⁻¹) de los estados de transición . Todas las estructuras son planas .

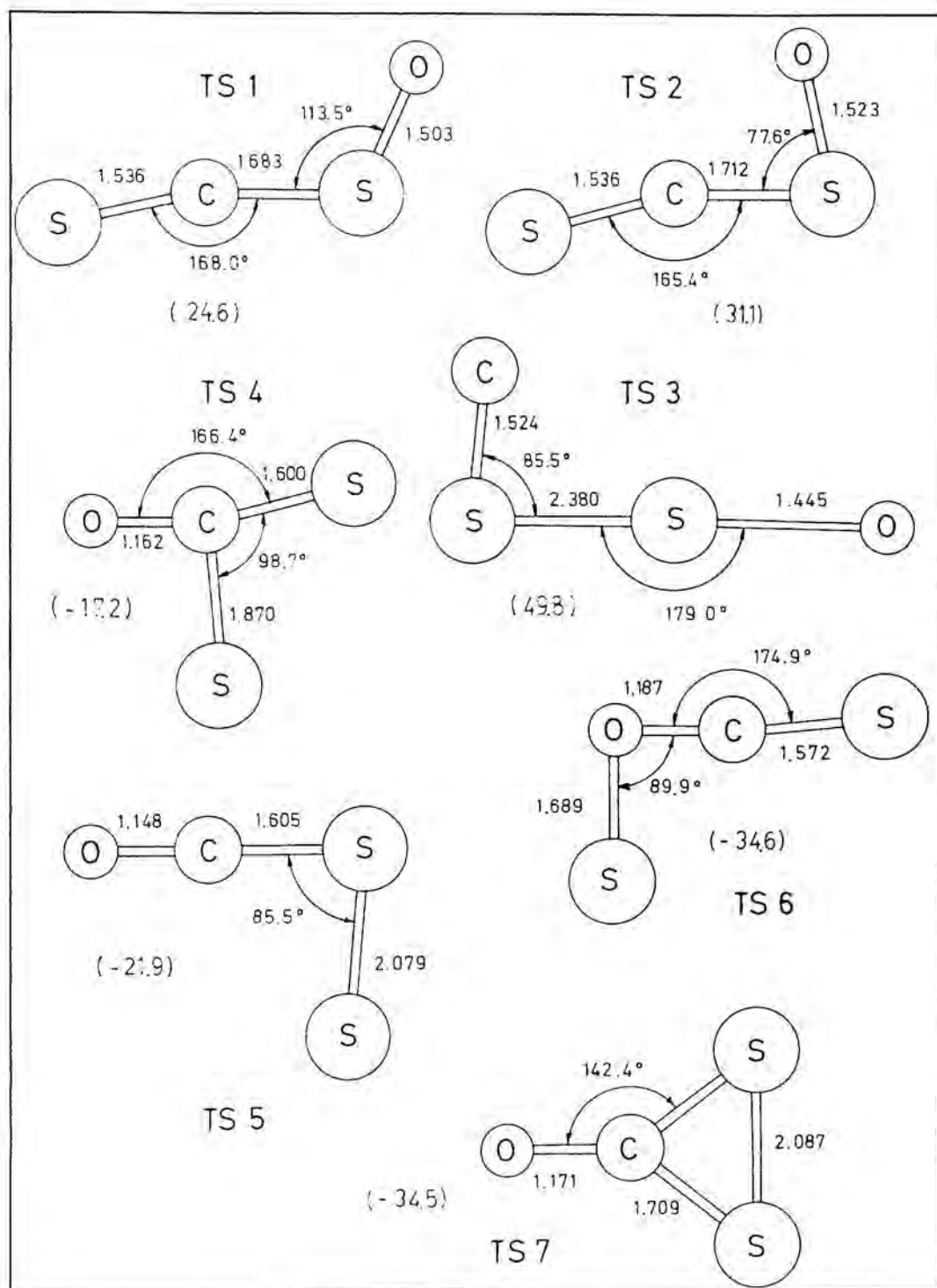


FIGURA VII.2. Resultados MINDO/3-UHF sobre la geometría (Å y grados) y la entalpía de formación a 298 K de los intermedios o mínimos . Todos las estructuras son planas (salvo I7) .

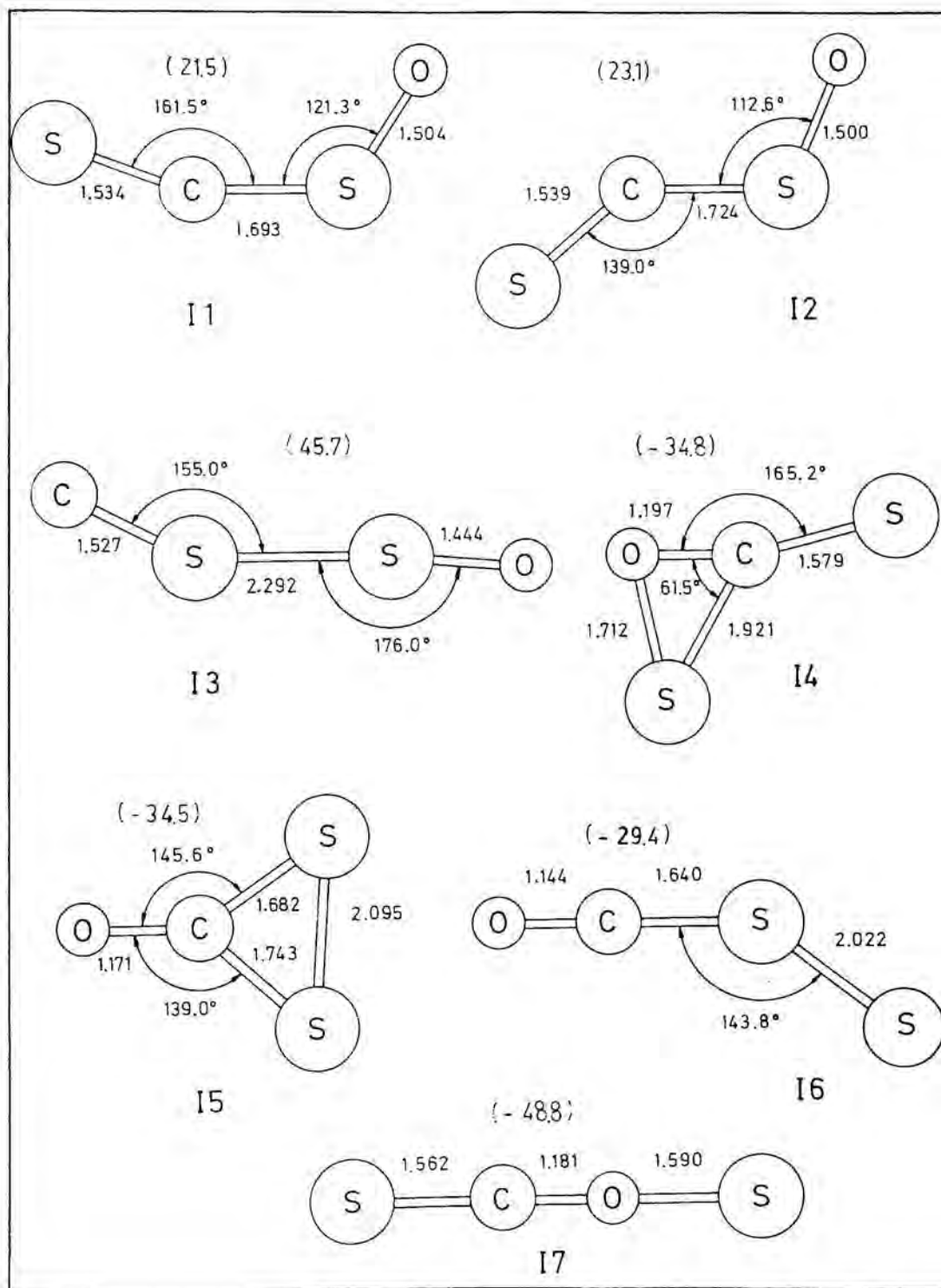


FIGURA VII.3. Diagrama energético MINDO/3-UHF del sistema triplete OCS_2 .

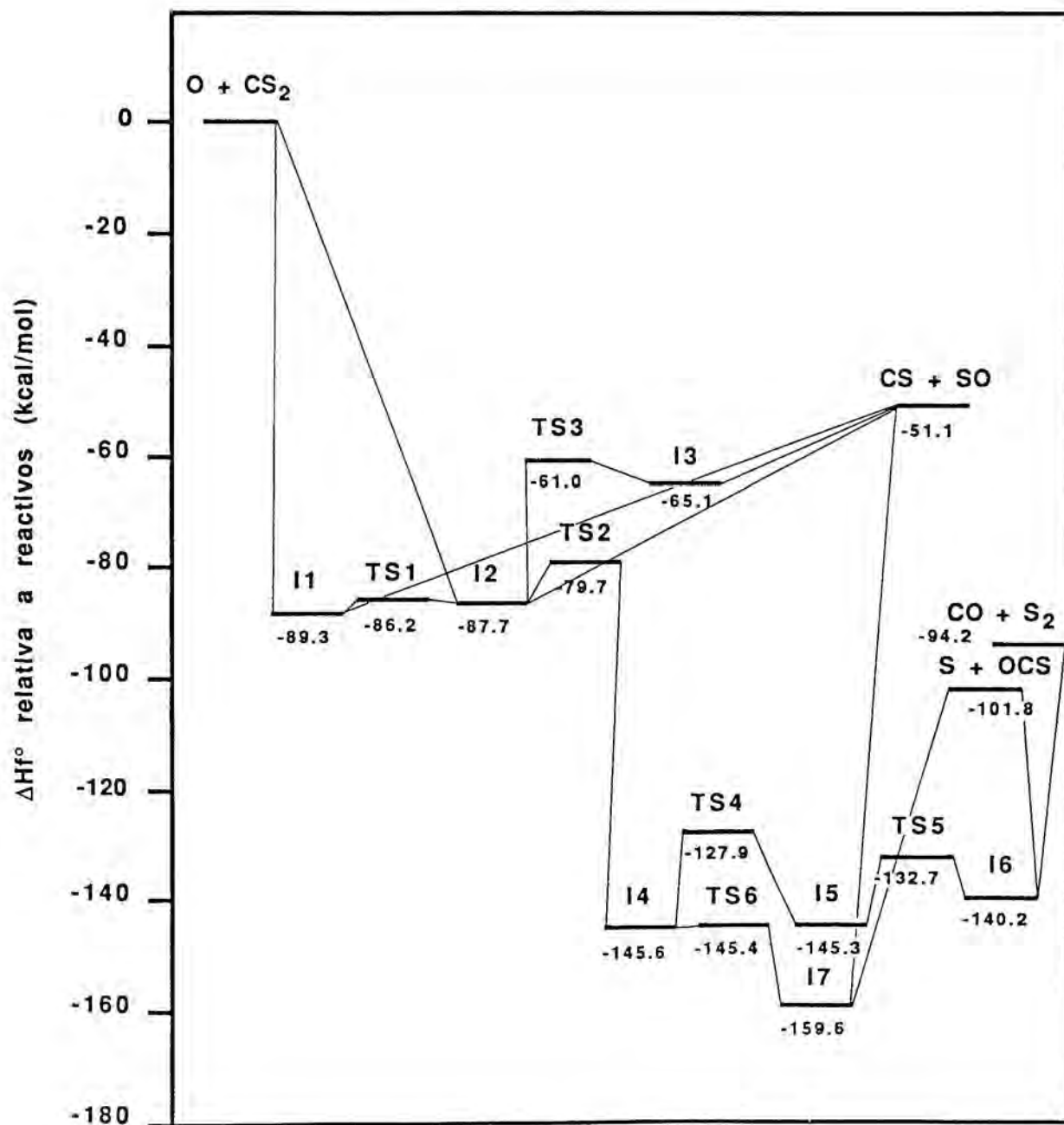


TABLA VII. 2

Cargas atómicas netas, frecuencias vibracionales y valor esperado del operador \hat{S}^2 , obtenidos por el método MINDO/3-UHF para los diferentes puntos estacionarios de la SEP triplete fundamental.

Especie (a)	q _C	q _O (b)	q _S	q _{S'}	v _i / cm ⁻¹ (c)	$\langle \hat{S}^2 \rangle / \hbar^2$					
I1	0.207	-0.366	0.344	-0.185	96.4	201.5(A'')	350.9	492.2	987.1	1249.8	2.09
I2	0.201	-0.377	0.389	-0.213	111.3	141.5(A'')	276.1	579.0	1025.9	1204.4	2.06
I3	0.199	-0.167	0.317	-0.349	46.0	73.6(A'')	111.0	214.1	1165.5	1213.9	2.21
I4	0.770	-0.309	-0.098	-0.363	188.1	261.9	368.9(A'')	587.5	761.5	1927.3	2.03
I5	0.812	-0.453	-0.161	-0.198	283.1	355.0	401.8	441.8(A'')	723.5	2082.1	2.06
I6	0.632	-0.344	-0.165	-0.123	82.2	289.1(A'')	324.1	403.1	628.4	2222.8	2.03
I7(3Π)	0.656	-0.213	-0.383	-0.060	67.2(Π)	429.0(Π)	484.9(Σ ⁺)	902.8(Σ ⁺)	1898.9(Σ ⁺)	—	2.04
TS1	0.093	-0.376	-0.176	0.459	265.4i	169.4	231.5(A'')	494.8	999.5	1286.2	2.07
TS2	0.341	-0.374	-0.254	0.287	344.9i	104.3(A'')	245.8	489.6	995.1	1229.6	2.08
TS3	0.212	-0.343	-0.168	0.299	167.6i	59.2	62.2(A'')	193.5	1190.5	1208.8	2.03
TS4	0.829	-0.392	-0.090	-0.347	435.4i	231.1	383.4(A'')	517.3	733.4	2112.9	2.05
TS5	0.728	-0.353	-0.237	-0.138	175.2i	312.6	349.9	371.6(A'')	737.1	2216.8	2.02
TS6	0.752	-0.279	-0.124	-0.349	226.4i	190.1	370.0(A'')	607.4	759.8	1976.9	2.02
TS7(3B ₁) (d)	0.816	-0.456	-0.180	-0.180	245.3i(B ₂)	354.1(B ₂)	385.8(A ₁)	445.5(B ₁)	719.4(A ₁)	2085.0(A ₁)	2.05

(a) Las especies planas de simetría C_S pertenecen al estado electrónico (3A'').

(b) Cargas atómicas netas . q_{S'} corresponde al átomo de azufre que está más hacia la derecha en las figuras VII.1 y VII.2.

(c) Frecuencias vibracionales calculadas a partir de las masas isotópicas más abundantes . Para las estructuras con simetría C_S se indica explícitamente las que pertenecen a la especie de simetría (A''). Las restantes pertenecen a la especie totalmente simétrica (A').

(d) Se clasifica como 3B₁ si el plano molecular es el YZ ó 3B₂ si lo es el XZ .

Partiendo de los reactivos $O(^3P) + CS_2$ y siguiendo una coordenada de reacción mixta ($CR = d_{OS} - d_{CS} + 2.5 \text{ \AA}$) fueron localizadas dos estructuras planas con el oxígeno enlazado a un azufre (I1,I2), siendo la de tipo cis (I1) algo más estable que la tipo trans (I2). Ambas estructuras conducen a productos ($CS + SO$) y a reactivos remontando únicamente la correspondiente endotermicidad. Si se analiza la evolución de los orbitales moleculares del sistema global desde reactivos a estos intermedios, se observa que hay una transferencia del orbital HOMO (Π_g^*) del CS_2 (localizado exclusivamente en los átomos de S) hacia los orbitales SOMO del oxígeno, la cual va aumentando a medida que se acercan los reactivos. En las zonas I1 e I2, la configuración electrónica de capa abierta corresponde a dos orbitales SOMO. (de simetría a' y a''), los cuales tienen una contribución importante de la molécula CS_2 ($\geq 80\%$). Una pequeña barrera, de $3.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto de I1, correspondiente a un estado de transición plano (TS1) conecta estas dos estructuras. La estructura trans (I2) puede conducir también a los productos $CS + SO$ a través de un intermedio (I3) menos estable.

Si se utiliza como coordenada de reacción el ángulo OSC en el intermedio I2, se obtiene un MEP con dos nuevos intermedios (I4 e I7), pasando por dos estados de transición (TS2 y TS6) respectivamente (ver figura VII.3). Esta ruta presenta una inserción del oxígeno en el enlace CS, conduciendo a un intermedio lineal muy estable I7 ($^3\Pi$), el cual puede disociar a los productos de los canales reactivos (1) y (2), superando únicamente las endotermicidades respectivas.

La aproximación del O a la molécula CS_2 puede ser comparada con la del átomo de S a la molécula OCS que conduce al intermedio I7. El estudio de los orbitales moleculares del sistema en la formación de este intermedio, indica que hay una cesión electrónica de la molécula OCS al átomo de S atacante, pero en este caso es muy pequeña en comparación a la formación del intermedio I1. La carga atómica neta del S atacante en I7 es igual a -0.06 , mientras que en I1 ó I2 la del oxígeno vale -0.37 . Esto se traduce en una considerable diferencia en la estabilidad de esos intermedios respecto de sus respectivos reactivos ($-57.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para I7 y $-89.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para I1), de acuerdo con la idea general de que la estabilidad de un intermedio de reacción crece con la afinidad del electrófilo atacante y disminuye con la tendencia a retener los electrones por parte de la molécula nucleófila.

El acercamiento del S a la molécula OCS por el lado del S da lugar a un nuevo intermedio (I6) que puede disociar a $CO + S_2$ (productos del canal (3)) superando la endotermicidad, o bien, a través de una migración del átomo de S puede conducir a dos intermedios cíclicos I5 e I4, una vez remontados los estados de transición TS5 y TS4 respectivamente.

Existe un estado de transición (TS7) que es exactamente de simetría C_{2v} y cuyo vector de transición conduce al intermedio I5 (C_s) o bien al intermedio equivalente resultante de intercambiar los dos átomos de S. Prácticamente no existe barrera de potencial a esa distorsión. Esto parece más bien un artificio propio de la función de onda Hartree-Fock utilizada. Es bien conocido, que el radical alil presenta una inestabilidad doblete a nivel RHF [49]. Esto es, que la estructura de simetría C_{2v} corresponde a un punto de silla, de manera que la función de onda RHF rompe la simetría y conduce a dos mínimos equivalentes asimétricos (C_s). Sin embargo, a nivel UHF, MCSCF y CI sólo hay un verdadero mínimo de simetría C_{2v} . Similar comportamiento ha sido encontrado, entre otros, en el radical formiloxil (HCO_2) [50] o en los superóxidos de Ga, In, Tl [51] y Al [52]. Para este último, la estructura de AlO_2 con simetría C_{2v} y estado electrónico 2A_2 exhibe una frecuencia imaginaria a nivel UHF y CI, que no aparece a nivel RHF, posiblemente debido a la aproximación de medio electrón de cada spin en el correspondiente operador de Fock usado en el cálculo SCF [53]. Con idea de verificar una tendencia similar en el sistema OCS_2 , se ha realizado una optimización de la estructura C_{2v} - OCS_2 (TS7) a nivel MINDO/3-HE, obteniéndose una geometría y entalpía de formación muy similar a la anterior ($d_{OC} = 1.171 \text{ \AA}$, $d_{CS} = 1.710 \text{ \AA}$, $\hat{OCS} = 142.5^\circ$, $\Delta H_f^\circ = -30.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y el mismo estado electrónico 3B_1 . El análisis de frecuencias vibracionales revela que esta estructura es un verdadero mínimo con esta función de onda, ($\nu_i = 391.8, 410.1, 514.2, 602.6, 721.3$ y 2090.9 cm^{-1}), de igual manera que ocurría con el AlO_2 .

Una interesante cuestión en el estudio del sistema $O(^3P) + CS_2$ es la diferente extensión de los tres canales reactivos. La formación de $CS + SO$ puede producirse a través de los intermedios I1, I2 e I3; la de $CO + S_2$ vía la ruta $I1, I2 \rightarrow I4 \rightarrow I5 \rightarrow I6$; y la de $OCS + S$ por la ruta anterior o también vía $I1, I2 \rightarrow I4 \rightarrow I7$ (figura VII.3). El intermedio I7 también puede llevar a $CS + SO$ aunque con mayor dificultad.

La mayor accesibilidad de los átomos de S respecto al de C cuando el átomo de oxígeno se acerca a la molécula CS_2 , y las cargas negativas localizados en los mismos, favorecen la formación de los intermedios I1 e I2 que intervienen en el canal (1). Este punto ha sido verificado sobre la SEP, colocando el átomo de oxígeno a la distancia de 2.5 y 3 \AA desde el átomo de carbono de la molécula CS_2 , variando el ángulo \hat{OCS} entre 0° y 90° . En todos los casos, la optimización de la geometría conduce a la formación del intermedio I1 (ligeramente más estable que I2). Además, la mayor dificultad de la migración del átomo de O al de carbono, a través de sinuosos MEP que pueden dar lugar a los productos de los canales (2) y (3), parece indicar que el canal (1) será el más importante, de acuerdo con los datos experimentales. De hecho, el canal (1) sólo implica una rotura de un enlace y la formación de otro nuevo, mientras que en los canales (2) y (3), según el diagrama energético (figura VII.3), necesitan de un número mayor.

También se realizaron inicialmente algunos cálculos con el método MINDO/3-HE observándose la aparición de estructuras muy similares , si bien los cálculos tardaban mucho más tiempo . Por ejemplo , se encontraron las estructuras cis-OSCS ($d_{SC} = 1.526 \text{ \AA}$, $d_{CS} = 1.713 \text{ \AA}$, $d_{SO} = 1.500 \text{ \AA}$, $\hat{S}\hat{C}\hat{S} = 156.1^\circ$, $\hat{C}\hat{S}\hat{O} = 115.6^\circ$, $\Delta H_f^\circ = 33.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) , trans-OSCS ($d_{SC} = 1.530 \text{ \AA}$, $d_{CS} = 1.735 \text{ \AA}$, $d_{SO} = 1.497 \text{ \AA}$, $\hat{S}\hat{C}\hat{S} = 137.4^\circ$, $\hat{C}\hat{S}\hat{O} = 112.0^\circ$, $\Delta H_f^\circ = 33.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y la C_{2v} -OCS₂ ya mencionada , de manera que el cálculo de las frecuencias vibracionales de las mismas tardaba aproximadamente cuatro veces más que el cálculo a nivel UHF .

VII.2.2. Estudio MNDO-UHF

VII.2.2.1. Procedimiento de cálculo

La SEP triplete fundamental del sistema $O(^3P) + CS_2$ ha sido estudiada con el método MNDO [54] y con los parámetros estándar [55,56] (segunda parametrización para el S) , usando el paquete de programas MOPAC [36] en una versión modificada del mismo e implementada en el IBM 3083 del C.I.U.B. [37] .

Los puntos estacionarios y caminos de mínima energía han sido calculados con el mismo procedimiento del estudio anterior MINDO/3 . Las estructuras encontradas en el estudio precedente han servido también como geometrías de partida en este estudio .

Los sistemas de capa abierta han sido tratados a nivel UHF tal como en el estudio MINDO/3 .

Los problemas de convergencia encontrados han sido solucionados de la misma manera que en el cálculo MINDO/3-UHF .

El método MNDO es en general superior al MINDO/3 [42] , ya que mejora algunas de las deficiencias de este último (p.ej. la descripción de las repulsiones entre pares solitarios) , aunque también ha sido objeto de otras críticas [42] . Si bien este método , al igual que la mayoría de los semiempíricos , suele aplicarse a sistemas grandes , recientemente su aplicación a varias reacciones tetratómicas ($C(^3P) + N_2O$ [57] , $Cl(^2P) + O_3$ [58] y $B(^2P) + H_2O$ [59]) ha proporcionado buenos resultados en comparación a datos experimentales y a cálculos "ab initio" .

VII.2.2.2. Características de la SEP triplete fundamental

Los valores MNDO-UHF de las geometrías, frecuencias vibracionales y entalpías de formación de los reactivos y productos del sistema $O(^3P) + CS_2$ son mostrados en la tabla VII.3. Los errores medios relativos en valor absoluto de esas propiedades respecto a los valores experimentales presentados en la tabla VII.1 son iguales a 3.4 %, 15.0 % y 30.6 % (excluido el valor de $\Delta H_f^\circ(SO)$) respectivamente. Las correspondientes entalpías de reacción para los canales (1), (2) y (3) son iguales a 11.18, -52.89 y -68.23 kcal·mol⁻¹ (valores experimentales: -21.14, -54.92 y -83.34 kcal·mol⁻¹). Si bien las entalpías de reacción de los canales (2) y (3) están razonablemente bien descritas, para el canal (1) el valor MNDO-UHF predice un carácter endotérmico para esta reacción, contrariamente a los datos experimentales. Las geometrías y frecuencias vibracionales calculadas presentan en general mayor desviación respecto a los valores experimentales que el cálculo MINDO/3-UHF.

TABLA VII.3

Entalpías de formación, geometrías y frecuencias vibracionales de reactivos y productos, calculados con el método MNDO-UHF.

Especie	$\Delta H_f^\circ / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (a)	Distancias de enlace / Å	ν_i / cm^{-1} (b)
$O(^3P)$	59.56	—	—
$S(^3P)$	66.40	—	—
$CS(X^1\Sigma^+)$	104.46	1.4841	1407.1
$CO(X^1\Sigma^+)$	-5.92	1.1632	2383.1
$SS(X^3\Sigma_g^-)$	34.18	1.7739	915.6
$SO(X^3\Sigma^-)$	3.21	1.4550	1515.3
$SCS(X^1\Sigma_g^+)$	36.93	1.4925	416.5 791.3 1789.0 ($\Pi_u, \Sigma_g^+, \Sigma_u^+$)
$OCS(X^1\Sigma^+)$	-22.89	$d_{CO} = 1.1814$ $d_{CS} = 1.5101$	485.8 995.1 2379.8 ($\Pi, \Sigma^+(CS), \Sigma^+(CO)$)

(a) Entalpía de formación a 298 K.

(b) Frecuencias vibracionales calculadas con las masas isotópicas más abundantes de los átomos.

En las figuras VII.4 y VII.5 están descritas las geometrías de los diferentes puntos estacionarios, estados de transición (TS') e intermedios (I'), y las correspondientes entalpías de formación a 298 K. Las diferentes conexiones entre esas estructuras, calculadas mediante MEP, son resumidas en la figura VII.6. ¹⁾

En la tabla VII.4 se resumen las distribuciones de carga neta en los átomos, las frecuencias vibracionales y el valor esperado del operador \hat{S}^2 para los puntos estacionarios encontrados.

Partiendo de las estructuras I1 o I2 MINDO/3-UHF, la optimización a nivel de MNDO-UHF conduce a un intermedio (I1') con una disposición casi lineal del esqueleto S-C-S. Esta estructura está conectada con reactivos a través del estado de transición (TS1'), el cual representa una barrera de potencial adelantada (la estructura S-C-S es casi la de la molécula triatómica y la distancia R_{OS} es grande) de unas 7.8 kcal·mol⁻¹ sobre reactivos. El intermedio I1' puede llevar a los productos CS + SO superando una nueva barrera de potencial (TS2') de 13.5 kcal·mol⁻¹ respecto a reactivos, cuya geometría corresponde a una estructura tipo cis-OSCS. A partir de este mismo intermedio, una migración del O hacia el carbono da lugar a un nuevo intermedio (I2') tipo trans-SCOS, con el O insertado en el antiguo enlace CS. La formación de esta estructura transcurre a través de un casi estado de transición cíclico (TS3') y plano. Verdaderamente esta estructura es un punto de silla de segundo orden, y no ha sido posible caracterizar el verdadero estado de transición, el cual debe estar próximo en la SEP de acuerdo con el valor pequeño de la segunda frecuencia imaginaria (tabla VII.4). El intermedio I2' puede disociar a los productos del canal (1) remontando el TS5', o bien a los productos del canal (2) remontando TS4'.

El acercamiento del oxígeno al C de la molécula CS₂, tomando la distancia R_{CO} como coordenada de reacción, conduce a una estructura C_{2v}-cíclica (I3') después de haber superado una barrera de 26.1 kcal·mol⁻¹ respecto a reactivos (TS6') (también es un mínimo con casi iguales propiedades a nivel MNDO-HE). No se ha encontrado ningún MEP que conecte esta estructura con las demás o con los productos de los canales (1), (2) y (3). También se ha encontrado otro intermedio tipo trans-OCSS (I4') que lleva a los productos CO + S₂ superando el TS7', pero tampoco ha sido posible encontrar su conexión con los demás intermedios.

¹⁾ Debido a que no se han encontrado exactamente el mismo tipo y número de puntos estacionarios al aplicar los métodos MINDO/3 y MNDO, la notación empleada no se corresponde necesariamente.

FIGURA VII.4. Resultados MNDO-UHF sobre la geometría (Å y grados) y la entalpía de formación a 298 K (kcal·mol⁻¹) de los estados de transición . Todos las estructuras son planas .

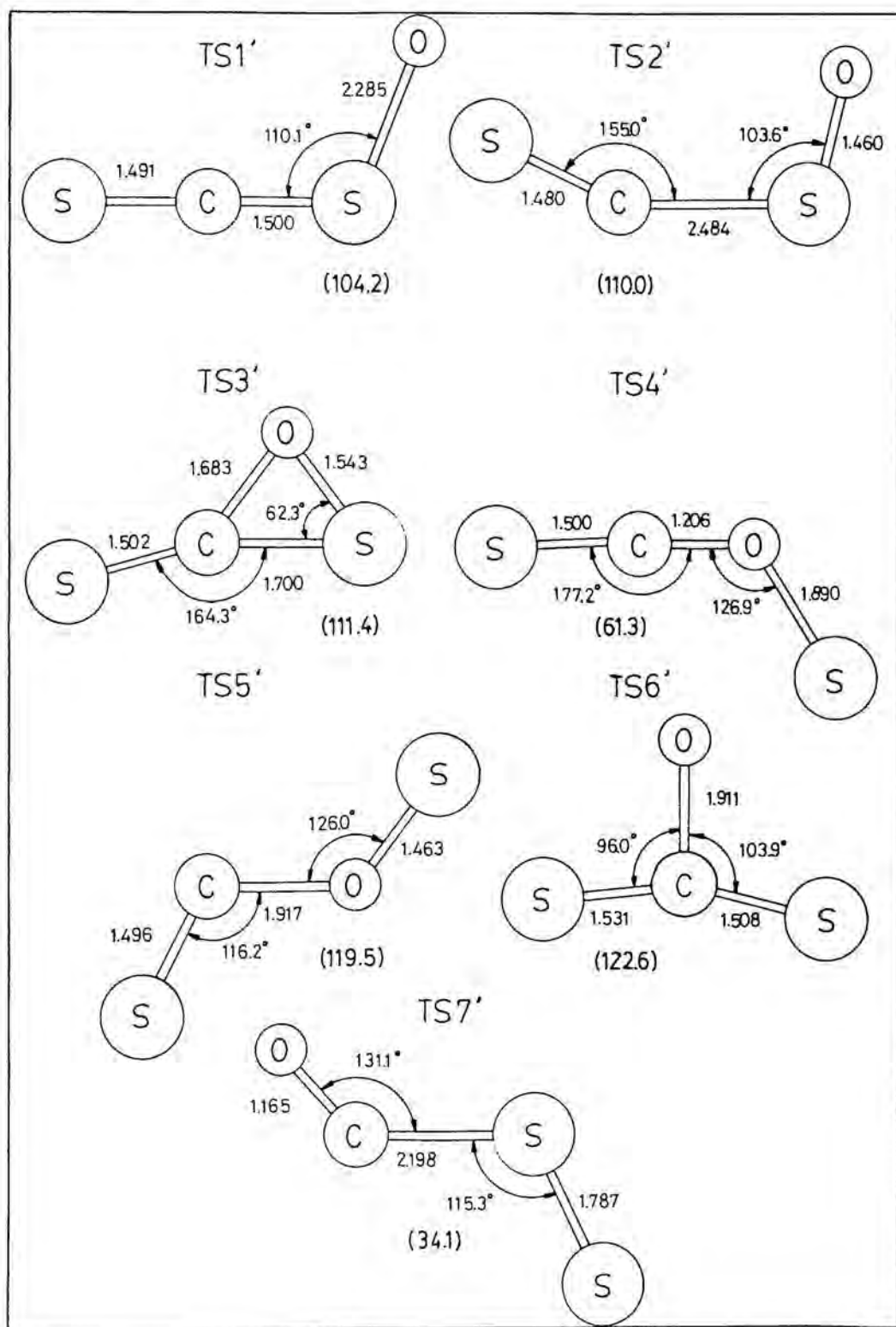
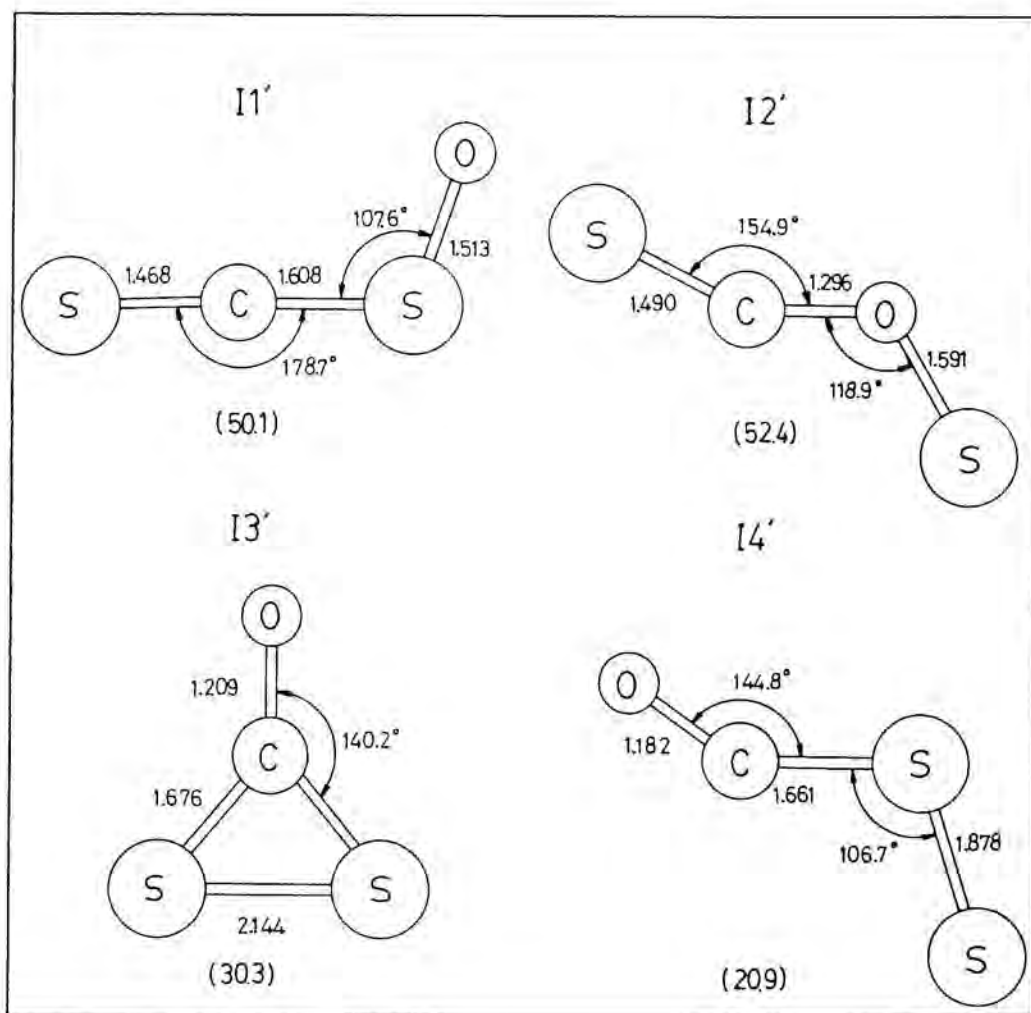


FIGURA VII.5. Resultados MNDO-UHF sobre la geometría (Å y grados) y la entalpía de formación a 298 K (kcal·mol⁻¹) de los intermedios o mínimos . Todas las estructuras son planas .



En general el método MNDO-UHF predice la formación de varios intermedios para los canales reactivos (1) , (2) y (3) , pero con barreras de potencial algo elevadas comparadas con las energías de activación de estos canales (ver sección VII.1.1) . Los puntos estacionarios y MEP encontrados , indican dos vías de formación de CS + SO , a través de I1' , o bien de I1' → I2' , una de formación de S + OCS , a través de I1' → I2' , y ninguna para la formación de CO + S₂ , indicando una extensión de esos tres canales similar a la experimental .

FIGURA VII.6. Perfil energético MNDO-UHF del sistema triplete OCS_2 .

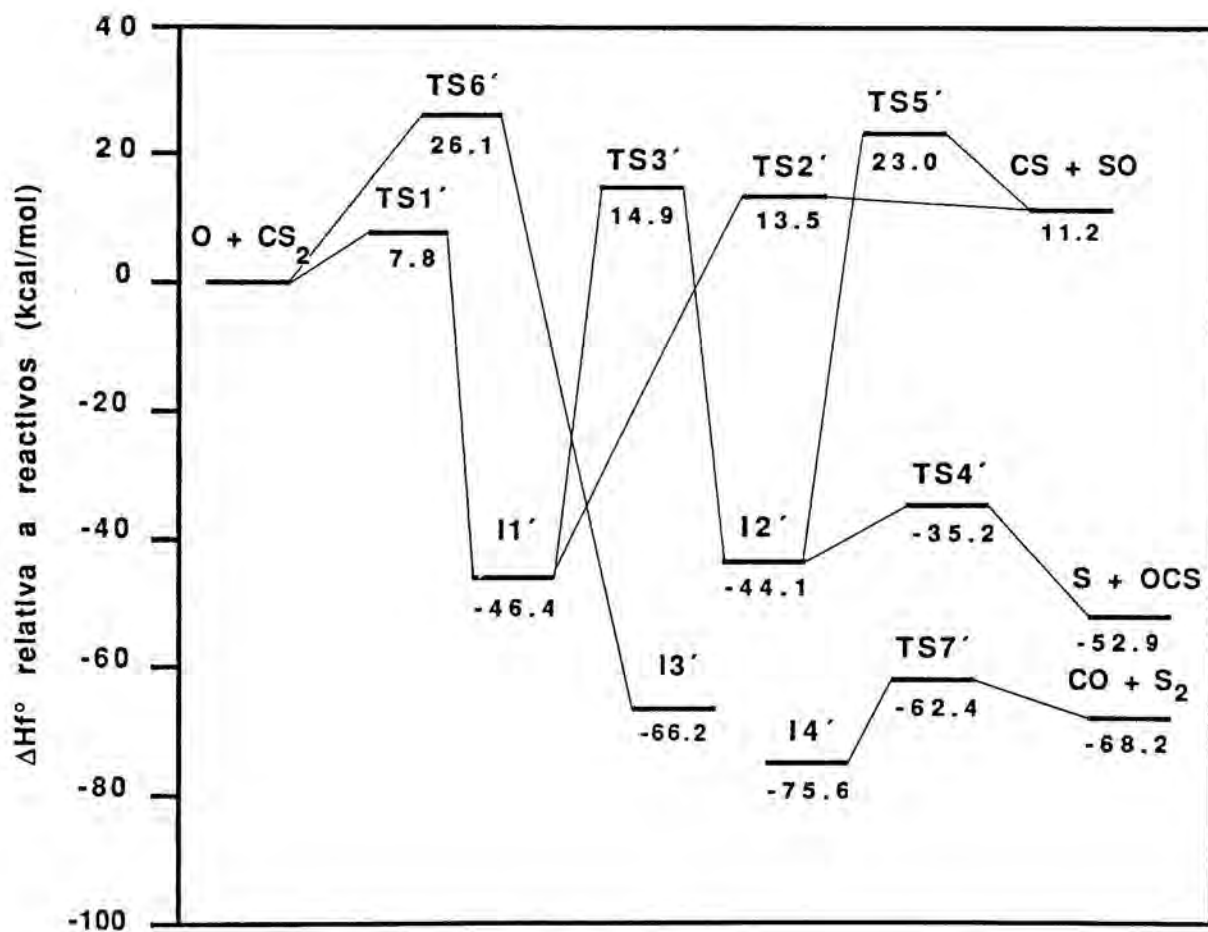


TABLA VII.4

Cargas atómicas netas, frecuencias vibracionales y valor esperado del operador \hat{S}^2 , obtenidos por el método MNDO-UHF para los diferentes puntos estacionarios de la SEP triplete fundamental.

Especie (a)	q _C	q _O (b)	q _S	q _S '	ν_i / cm^{-1} (c)	$\langle \hat{S}^2 \rangle / \hbar^2$					
I1'	-0.699	-0.396	0.371	0.724	174.0	385.0(A'')	484.2	1191.3	1686.2	2.02	
I2'	-0.220	-0.190	0.184	0.226	144.6	275.5(A'')	403.9	1133.1	1897.0	2.01	
I3'(3B ₁) (d)	-0.016	-0.202	0.109	0.109	349.9(B ₂)	413.3(A ₁)	514.3(B ₁)	625.9(B ₂)	877.7(A ₁)	2165.8(A ₁)	2.06
I4'	-0.049	-0.121	0.176	-0.006	175.5	201.1(A'')	450.7	717.6	749.3	2313.7	2.01
TS1'	-0.367	-0.070	0.212	0.225	305.2i	77.3	416.0(A'')	425.6	782.3	1773.1	2.18
TS2'	-0.113	-0.434	0.135	0.412	154.3i	19.6(A'')	63.2	118.8	1416.6	1484.3	2.02
TS3' (e)	-0.386	-0.286	0.180	0.492	1496.2i	258.6i(A'')	301.0	517.2	1177.6	1441.4	2.17
TS4'	0.044	-0.123	0.119	-0.040	402.7i	133.0	491.6	493.4(A'')	968.2	2146.7	2.05
TS5'	-0.052	-0.372	0.006	0.418	472.3i	72.1(A'')	136.1	202.1	1351.7	1452.9	2.02
TS6' (3A')	-0.330	-0.097	0.256	0.171	845.1i	222.6	306.2	448.7(A'')	742.2	1623.2	2.29
TS7'	0.198	-0.188	0.016	-0.026	249.8i	56.8(A'')	91.2	171.9	855.7	2359.3	2.01

(a) Las especies planas de simetría C_S pertenecen al estado electrónico 3A'', salvo el TS6' (3A').

(b) Cargas atómicas netas. q_S' corresponde al átomo de azufre que está más hacia la derecha en las figuras VII.4 y VII.5.

(c) Frecuencias vibracionales calculadas a partir de las masas isotópicas más abundantes. Para las estructuras con simetría C_S se indica explícitamente las que pertenecen a la especie de simetría (A''). Las restantes pertenecen a la especie totalmente simétrica (A').

(d) Se clasifica como 3B₁ si el plano molecular es el YZ ó 3B₂ si lo es el XZ.

(e) Punto de silla de segundo orden.

VII.2.3. Estudio ab initio con pseudopotenciales a nivel HF , HF/MP2 y HF/CIPSI

VII.2.3.1. Procedimiento de cálculo

Se ha realizado un estudio de los principales mínimos (intermedios) encontrados en los cálculos MINDO/3-UHF y MNDO-UHF a nivel ab initio mediante el programa PSHONDO [60] que es una versión mejorada del programa HONDO [61,62]. Los cálculos SCF se han llevado a cabo utilizando los pseudopotenciales no empíricos de Durand et al. [63,64] en la forma semilocal, pero los cálculos de optimización de las geometrías, empleando gradientes analíticos, se han realizado usando una representación no local del operador pseudopotencial [65], consiguiendo de esta manera un cálculo más rápido de los gradientes. Los cálculos atómicos se han hecho a nivel ROHF utilizando el programa PSATOM [66], el cual es una adaptación del programa ATOM [67] para incluir los pseudopotenciales. La optimización de los sistemas moleculares de capa abierta se ha llevado a cabo a nivel UHF [68,70], mientras que se ha empleado la aproximación de Nesbet [71,72] para obtener vectores de partida en cálculos CI.

Una base de calidad doble-Z (DZ), aumentada con una función de polarización tipo "d" (DZP) ha sido empleada en todos los átomos. Esta base, la cual puede ser abreviada como (441/221), se obtiene mediante un procedimiento de contracción a 3 + 1 de las cuatro gaussianas primitivas (GTO'S), tanto para los orbitales "s" como para los "p". Debe ser remarcado que, debido a que los pseudopotenciales son derivados de cálculos atómicos con todos los electrones a nivel DZ, el efecto de los electrones internos sobre la capa de valencia del sistema molecular también se tiene en cuenta al mismo nivel.

La introducción de la correlación electrónica, utilizando las geometrías optimizadas a nivel UHF, se ha realizado a dos niveles diferentes: a) a nivel Møller-Plesset de segundo orden (MP2), el cual es exactamente "size consistent" [73], y b) mediante teoría de perturbaciones de segundo orden, partiendo de una función de onda multirreferencial, a través del algoritmo CIPSI [74,75] y de una versión mejorada del mismo [76]. Esta función se toma como función de orden cero, y a partir de ella se generan todas las excitaciones simples y dobles de cada determinante de la función de referencia. La contribución de los más importantes se toma a orden ∞ diagonalizando la matriz CI asociada, mientras que la contribución de las restantes se toma a segundo orden en la energía [76]. Típicamente, la función de orden cero contiene unos 20 determinantes, y a partir de ella se generan alrededor de 2.500.000 determinantes, tomándose la contribución de los 1500 más importantes a orden ∞ . A efecto de poder comprobar los diferentes sistemas estudiados, la función de orden cero ha sido construída con similar calidad,

manteniendo para ello un valor casi constante en todos los cálculos de la norma :

$$\langle \psi^{(1)} - \psi^{(0)} | \psi^{(1)} - \psi^{(0)} \rangle$$

Las frecuencias vibracionales armónicas han sido determinadas usando el método habitual de Wilson (FG) , empleando gradientes analíticos y derivadas segundas numéricas calculadas con dos puntos. La utilización de dos puntos mejora la calidad de las derivadas , pero duplica también el tiempo de CPU en cada cálculo , respecto al empleo de un punto.

No se han caracterizado estados de transición debido a la imposibilidad de determinar MEP para localizarlos con los programas utilizados , y al elevado tiempo de CPU que ello hubiera requerido.

VII.2.3.2. Características de la SEP triplete fundamental

En la tabla VII.5 se presentan las geometrías , frecuencias vibracionales y energías a nivel HF de los reactivos y productos del sistema $O(^3P) + CS_2$. También se muestra el valor de la energía a nivel MP2 calculada con las geometrías HF de cada molécula. Los errores relativos medios en valor absoluto respecto a los valores experimentales presentados en la tabla VII.1 son iguales a 1.0% y 9.2% para las geometrías y frecuencias vibracionales , respectivamente.

Las exo- o endoenergías a nivel HF y HF/MP2 para los tres canales reactivos son iguales a 17.48, -40.71 y -60.86 kcal·mol⁻¹ , y a -8.85, -52.13 y -76.05 kcal·mol⁻¹ respectivamente. Los valores HF no son muy cercanos a las entalpías de reacción experimentales, siendo los realizados con MP2 mucho mejores , a pesar de no haber realizado una optimización de las geometrías a este nivel.

Se han caracterizado completamente tres puntos estacionarios en la SEP triplete fundamental , correspondientes a estructuras tipo cis-OSCS ($I1''$) , trans-OSCS ($I2''$) y C_{2v} -OCS₂ ($TS1''$) planas (figura VII.7) . En la tabla VII.6 se dan las energías HF y HF/MP2 , las distribuciones de carga neta atómicas , las frecuencias vibracionales y el valor esperado del operador \hat{S}^2 de esas estructuras .

La estructura C_{2v} -OCS₂ presenta dos frecuencias imaginarias (431.5i y 185.8i cm⁻¹) y las frecuencias asociadas a las traslaciones y rotaciones algo altas. Parece que el cálculo de las frecuencias vibracionales con dos puntos en las derivadas segundas no es muy preciso. La segunda frecuencia imaginaria es una clara rotación en el plano perpendicular , y la primera tiende a romper la simetría C_{2v} de esta estructura. Realizando una optimización de la misma se

obtiene una estructura plana (${}^3A''$) (figura VII.7) de simetría C_s ($I3''$) con un valor inferior de la energía e igual aproximadamente a -41.071451 hartrees a nivel HF , y con una menor contaminación de spin ($\langle \hat{S}^2 \rangle = 2.04 \hbar^2$). Este hecho también dificulta la clasificación de las frecuencias vibracionales de la estructura C_{2v} (tabla VII.6) . En principio , con el plano molecular igual al YZ , deben existir tres vibraciones A_1 , una B_1 y dos B_2 . Sin embargo , la frecuencia imaginaria mayor presenta una apreciable contribución de movimientos atómicos en el plano molecular , razón por la cual no admite una clasificación correcta . Los restantes vibraciones admiten una clasificación aproximada . De igual manera como se observó en el cálculo MINDO/3-UHF , parece también existir una inestabilidad de la función de onda HF en el cálculo "ab initio" .

FIGURA VII.7. Resultados ab initio HF sobre la geometría (Å y grados) de los puntos estacionarios localizados en la SEP triplete fundamental . Todas las estructuras son planas.

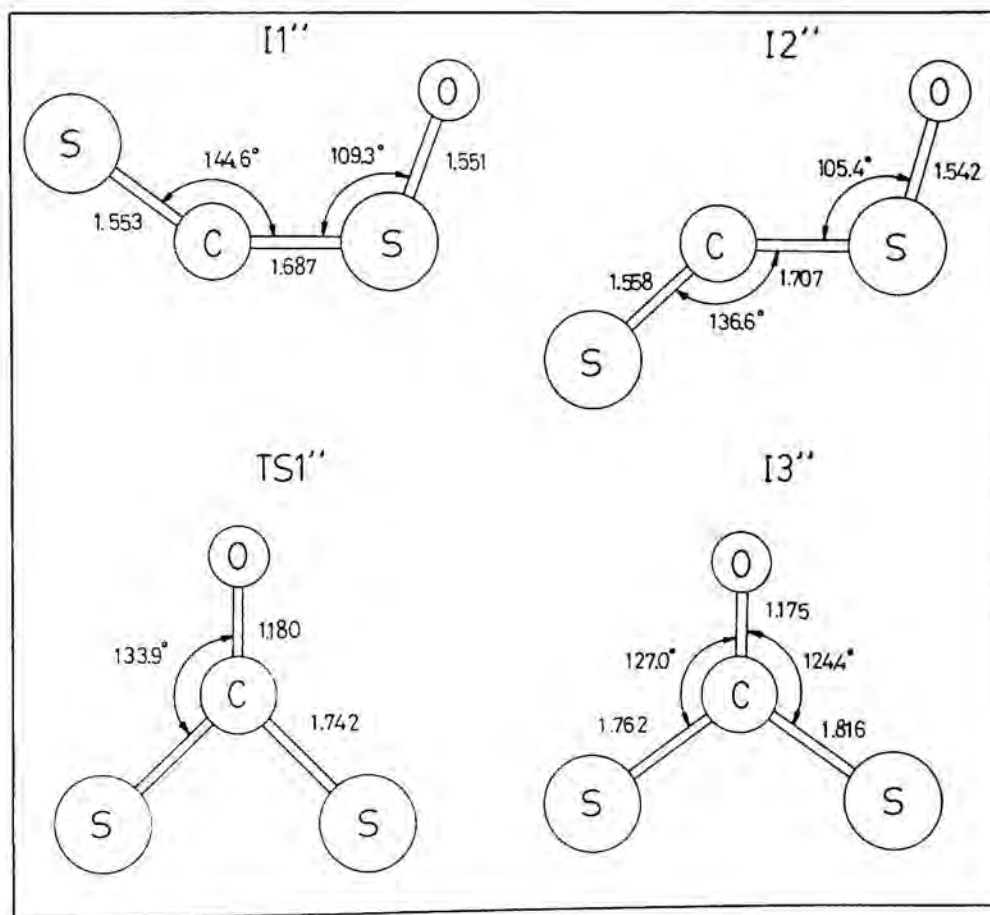


TABLA VII.5

Energías, geometrías y frecuencias vibracionales de reactivos y productos, según los cálculos ab initio con pseudopotenciales a nivel HF y HF/MP2.

Especie	Energía/Hartrees (a)		Distancias de enlace / Å	ν_i / cm^{-1} (b)
	HF	HF/MP2		
O(3P)	-15.634917	-15.752722	—	—
S(3P)	-9.913032	-10.010035	—	—
CS($X^1\Sigma^+$)	-15.381961	-15.619857	1.5175	1434.0
CO($X^1\Sigma^+$)	-21.225753	-21.505359	1.1128	2432.0
SS($X^3\Sigma_g^-$)	-19.910476	-20.155077	1.8721	813.8
SO($X^3\Sigma^-$)	-25.629427	-25.933486	1.4614	1300.1
SCS($X^1\Sigma_g^+$)	-25.404322	-25.786523	1.5429	448.0 (Π_u) 724.0 (Σ_g^+) 1592.6 (Σ_u^+)
OCS($X^1\Sigma^+$)	-31.191089	-31.612288	$d_{CO} = 1.1318$ $d_{CS} = 1.5672$	571.9 (Π) 902.4 ($\Sigma^+(\text{CS})$) 2292.8 ($\Sigma^+(\text{CO})$)

(a) Energías calculadas a nivel MP2 con las geometrías moleculares optimizadas a nivel HF.

(b) Frecuencias vibracionales calculadas con las masas atómicas medias.

TABLA VII.6

Energías HF y HF/MP2, cargas atómicas netas, frecuencias vibracionales y valor esperado del operador \hat{S}^2 , obtenidos a nivel ab initio con pseudopotenciales para los diferentes puntos estacionarios de la SEP OCS₂ triplete fundamental.

Especie	Energía/Hartrees HF	(a) HF/MP2	qC	qO	qS	qs'	(b)	v _i / cm ⁻¹ (c)	<S ² > / ħ ²				
I1"(³ A")	-41.013491	-41.573281	-0.162	-0.440	0.086	0.516	158.6	339.7(A")	511.5	598.1	771.2	1368.3	2.07
I2"(³ A")	-41.012043	-41.570252	-0.147	-0.425	0.050	0.522	235.6(A")	252.3	386.6	654.3	814.9	1344.5	2.06
TSl"(³ B ₁)(d)	-41.049507	-41.616755	0.118	-0.206	0.044	0.044	431.5i (e)	417.2(B ₂)	567.5(B ₁)	674.0(A ₁)	949.4(B ₂)	1905.9(A ₁)	2.15

(a) Energías calculadas a nivel MP2 con las geometrías optimizadas a nivel HF.

(b) Cargas atómicas netas. qs' corresponde al azufre que está más a la derecha en la figura VII.7.

(c) Frecuencias vibracionales calculadas a partir de las masas isotópicas más abundantes. Para las estructuras con simetría C_s se indica explícitamente las que pertenecen a la especie de simetría (A"). Las restantes pertenecen a la especie totalmente simétrica (³A').

(d) Se clasifica como ³B₁ si el plano molecular es el YZ o ³B₂ si lo es XZ.

(e) Ver explicación en el texto sobre la clasificación de las frecuencias por especies de simetría para esta estructura.

La estructura C_{2v} - OCS_2 presenta una distancia SS elevada ($R_{SS} = 2.512 \text{ \AA}$), razón por la cual no se puede considerar que exista un verdadero enlace S-S ($R_{SS} = 1.872 \text{ \AA}$ en S_2), y por tanto, la estructura no es cíclica. Tanto éste como los demás intermedios encontrados son todos planos, hecho que ha sido comprobado realizando optimizaciones fuera del plano y en el propio cálculo de frecuencias vibracionales.

Se ha probado llevar a cabo una optimización de los intermedios I4 e I7 MINDO/3-UHF a nivel ab initio HF. En ambos casos, se produce la disociación en los productos S + OCS. No obstante, deberían realizarse optimizaciones para estructuras cercanas a las MINDO/3-UHF, o seguir las coordenadas de reacción allí calculadas partiendo del mínimo trans-OSCS, para poder asegurar con mayor peso que esas estructuras son artefactos del cálculo MINDO/3-UHF.

También se han calculado las energías correspondientes a las estructuras I1'', I2'' y TS1'' a nivel HF/CIPSI. Para poder determinar las exoergicidades de los canales reactivos (1), (2) y (3) y situar esas estructuras entre reactivos y productos, se han determinado las energías de los reactivos y productos considerándolos como una supermolécula a distancia ($\sim 5 \times 10^5 \text{ \AA}$). De esta manera la calidad de la función de onda empleada es similar a la utilizada para las estructuras tetraatómicas I1'', I2'' y TS1'', y es más correcta la comparación de las energías (tabla VII.7). En las figuras VII.8, VII.9 y VII.10 se presentan los perfiles energéticos a nivel HF, HF/MP2 y HF/CIPSI del sistema OCS_2 triplete.

TABLA VII.7

Energías HF/CIPSI de reactivos, productos y de los demás puntos estacionarios.

Especie	Energía HF/CIPSI / hartrees
$O(^3P) + CS_2(X^1\Sigma_g^+)$	-41.513677
$CS(X^1\Sigma^+) + SO(X^3\Sigma^-)$	-41.512925
$S(^3P) + OCS(X^1\Sigma^+)$	-41.595945
$CO(X^1\Sigma^+) + S_2(X^3\Sigma_g^-)$	-41.625751
I1''($^3A''$)	-41.558163
I2''($^3A''$)	-41.554264
TS1''(3B_1)	-41.609063

Contrariamente a lo esperado , la introducción de la energía de correlación a nivel HF/CIPSI describe las exoergicidades de los tres canales reactivos (0.47 , -51.62 y -70.33 kcal·mol⁻¹ respectivamente) algo peor que a nivel HF/MP2 . La mayor discrepancia es observada en el canal (1) , igual como ocurría en el cálculo a nivel HF . No obstante , el cálculo HF/CIPSI sigue confirmando la mayor estabilidad de esas estructuras respecto a los reactivos o productos del canal (1) . A este nivel , la estructura C_{2v}-OCS₂ también es más estable que los productos del canal (2) .

La disminución de la norma (aumento del número de determinantes) tiende a mostrar unas exoergicidades (a nivel HF/CIPSI) más cercanas a los valores experimentales . Así , si en lugar de una norma de ~0.20 se llega a una de ~0.16 , la exoergicidad del canal (1) es igual a ~-2.66 kcal·mol⁻¹ . La dificultad en la introducción de una similar energía de correlación para reactivos y productos del canal (1) es menor en el cálculo HF/MP2 que en el HF/CIPSI, proporcionando en el primer caso un valor algo mejor de la exoergicidad de esta reacción .

FIGURA VII.8. Perfil energético ab initio HF del sistema triplete OCS₂ .

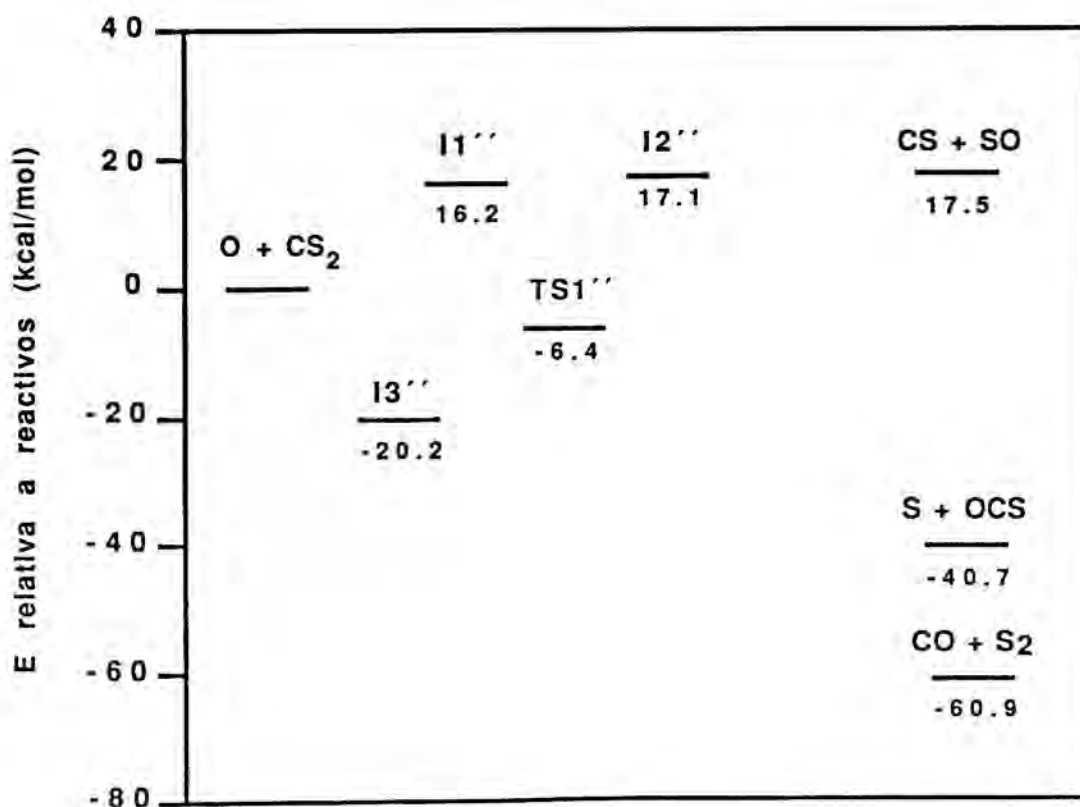


FIGURA VII.9. Perfil energético ab initio HF/MP2 del sistema triplete OCS_2 .

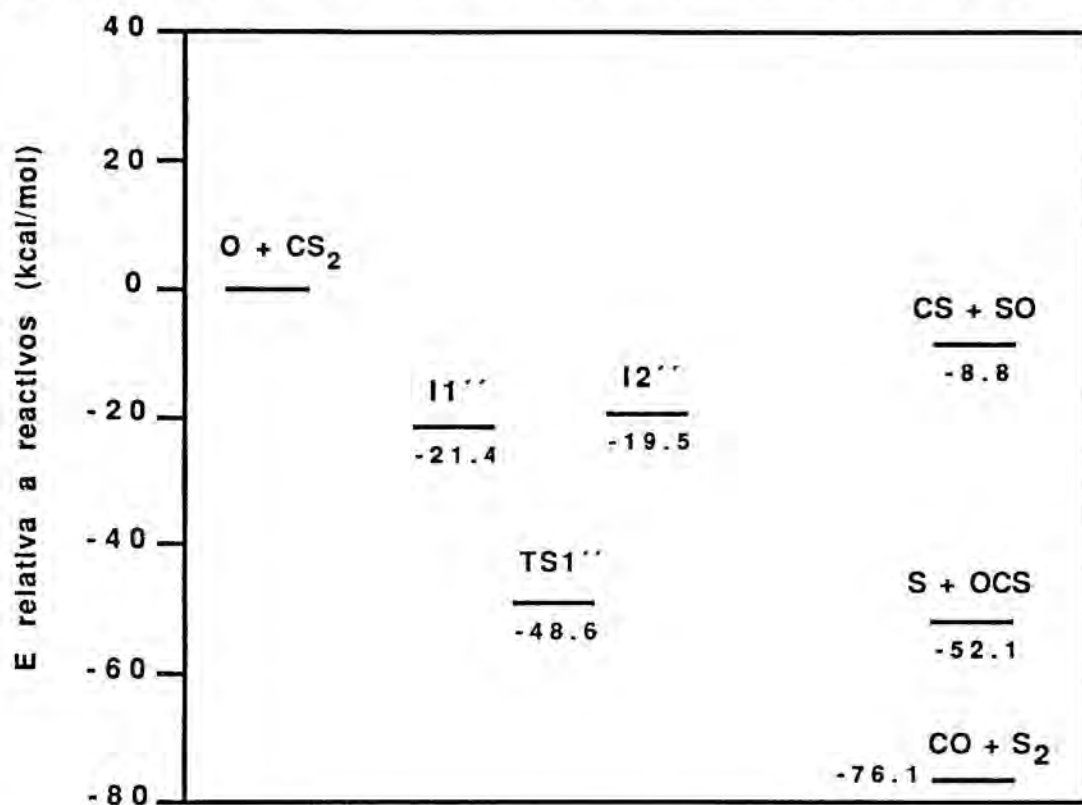
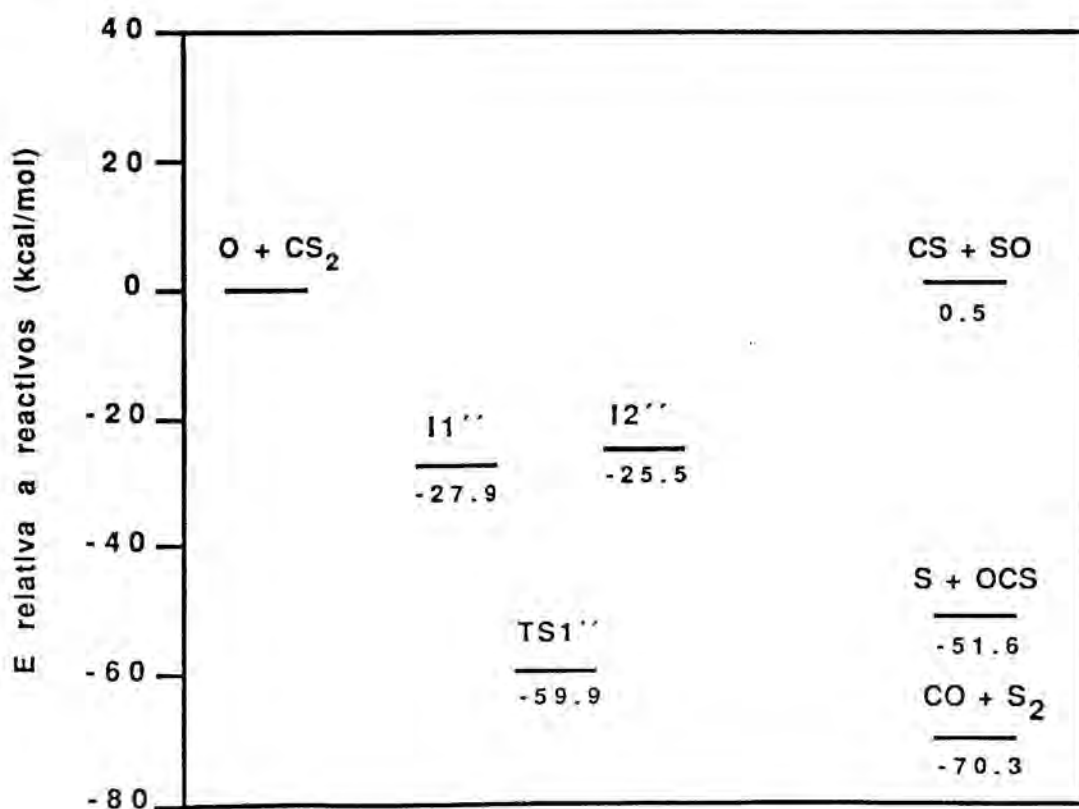


FIGURA VII.10. Perfil energético ab initio HF/CIPSI del sistema triplete OCS_2 .



VII.2.4. Comparación entre los diferentes resultados

Los cálculos MINDO/3, MNDO y ab initio con pseudopotenciales acerca del sistema $O(^3P) + CS_2$, muestran un diferente grado de exactitud sobre las diversas propiedades calculadas en comparación con los valores experimentales. Así, el cálculo de las geometrías y frecuencias vibracionales de las moléculas de los reactivos y productos de los tres canales reactivos, está mejor descrito en general por el método ab initio con pseudopotenciales y la base DZP, seguido luego por los métodos MINDO/3 y MNDO respectivamente. Las entalpías de formación MINDO/3 suelen ser en valor medio mejores a las MNDO, aunque en ambos casos la descripción no es demasiado buena. Las entalpías de reacción de los tres canales reactivos (1), (2) y (3), están mejor determinadas según el siguiente orden: a nivel ab initio (especialmente a nivel HF/MP2), MINDO/3 y MNDO. Este último método sobreestima las correspondientes energías de activación respecto a sus valores experimentales ($< 2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), mientras que el método MINDO/3 las subestima, aunque en menor cantidad.

Todos los métodos empleados coinciden en señalar la existencia de varios mínimos o intermedios planos en la SEP OCS_2 triplete fundamental que permiten racionalizar los productos formados según los tres canales reactivos del sistema $O(^3P) + CS_2$. Los mínimos hallados son similares a los presentados en un cálculo CNDO/B sobre este mismo sistema, donde se explican los tres canales reactivos a partir de una relajación del sistema a estructuras planas sobre la SEP singlete OCS_2 [29]. Por otra parte, los mínimos cis-OSCS, trans-OSCS y C_{2v} - OCS_2 planos encontrados verifican la suposición realizada por diversos autores sobre su posible existencia, que permitiría interpretar los datos experimentales de este sistema [16,23] (distribución de energía vibracional del CO, distribución de energía rotacional del CS y SO, ...). Los mínimos cis-OSCS y trans-OSCS ($^3A''$) son igualmente obtenidos por los métodos MINDO/3 ($I1, I2$) y ab initio con pseudopotenciales ($I1'', I2''$), al igual que la estructura C_{2v} - OCS_2 (3B_1) ($TS7$ y $TS1''$), si bien en este último caso, ambos métodos parecen presentar una inestabilidad de la función de onda HF, que no aparece en un cálculo MINDO/3-HE. El método MNDO proporciona una estructura \sim trans-OSCS ($^3A''$) ($I1'$) y una estructura C_{2v} - OCS_2 (3B_1) ($I3'$), de manera que esta última es un verdadero mínimo tanto a nivel UHF como a nivel HE, con una estructura cíclica similar a la MINDO/3. Sin embargo, este intermedio deja de ser cíclico en el cálculo ab initio con pseudopotenciales.

Los diferentes métodos empleados confirman el siguiente orden de estabilidad: C_{2v} - $OCS_2 >$ cis-OSCS $>$ trans-OSCS, lo cual puede ser considerado como un resultado fiable, debido a la parecida energía de correlación introducida en el cálculo de estas estructuras tetratómicas.

Las distribuciones de carga atómica neta de los diferentes puntos estacionarios hallados (

p.ej. , C_{2v}^- , cis- y trans- OCS_2) son relativamente parecidas en los cálculos MNDO y ab initio , coincidiendo generalmente en su polaridad , y difieren notablemente de las calculadas con el método MINDO/3 (tablas VI.2,4 y 6) , especialmente con respecto a la carga del átomo de carbono . Esto es una consecuencia de la diferente polaridad mostrada ya en las moléculas CS , CS_2 y OCS (tabla VII.8) .

TABLA VII.8

Cargas atómicas netas sobre las diferentes moléculas de reactivos y productos calculadas a nivel MINDO/3-UHF , MNDO-UHF y ab initio UHF (DZP) .

Especie	q (a)								
	<u>MINDO/3-UHF</u>			<u>MNDO-UHF</u>			<u>Ab initio UHF (DZP)</u>		
CS	0.202	-0.202		-0.061	0.061		-0.232	0.232	
CO	0.289	-0.289		0.214	-0.214		0.027	-0.027	
SO	0.293	-0.293		0.367	-0.367		0.347	-0.347	
SCS	-0.291	0.582	-0.291	0.148	-0.296	0.148	-0.054	0.108	-0.054
OCS	-0.390	0.766	-0.376	-0.156	0.141	0.015	-0.070	0.232	-0.162

(a) Distribución de carga atómica en el orden que indican los átomos .

Respecto de los demás mínimos encontrados , a nivel MINDO/3-UHF y MNDO-UHF aparecen estructuras muy estables , tales como los mínimos lineal (I7) y angular (I2') , que a priori pueden parecer artefactos de cálculo de estos métodos , especialmente el I7 por su exagerada estabilidad y su no confirmación a nivel ab initio en una limitada búsqueda del mismo realizada mediante una optimización de esa estructura . No obstante , el elevado coste en la caracterización de los puntos estacionarios a nivel ab initio (DZP) (p.ej. , la caracterización completa del mínimo trans-OSCS ha costado ~ 27.5 h de tiempo de CPU en un ordenador IBM

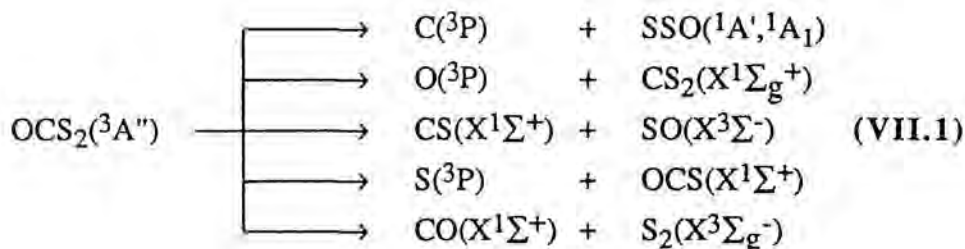
3083) , ha reducido el estudio ab initio de este sistema , y deja abierta todavía la confirmación o el rechazo definitivo de esos otros mínimos .

VII.3. ESTUDIO DINAMICO MEDIANTE TRAYECTORIAS CLASICAS

VII.3.1. Ajuste funcional de la SEP OCSS triplete fundamental

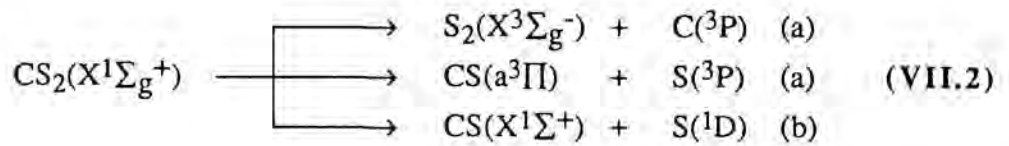
En los últimos años han sido estudiadas un reducido número de reacciones tipo átomo-molécula triatómica ($\text{Cl} + \text{O}_3$ [77] , $\text{H} + \text{HCO}$ [78] , $\text{H} + \text{C}_2\text{H}$ [79]) empleando las SEP analíticas de Sorbie-Murrell [80] basadas en el desarrollo del potencial con términos de n-cuerpos (cap II) . Estas funciones han demostrado su utilidad , especialmente a la hora de ajustar algún mínimo en la SEP . Por esta razón , y a la vista de los estudios cuánticos de la SEP triplete fundamental del sistema $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CS}_2$, se ha empleado este tipo de potencial .

Los posibles canales adiabáticos de disociación del sistema $\text{OCS}_2(^3\text{A}'')$ conducen a todos los fragmentos en su estado electrónico fundamental :

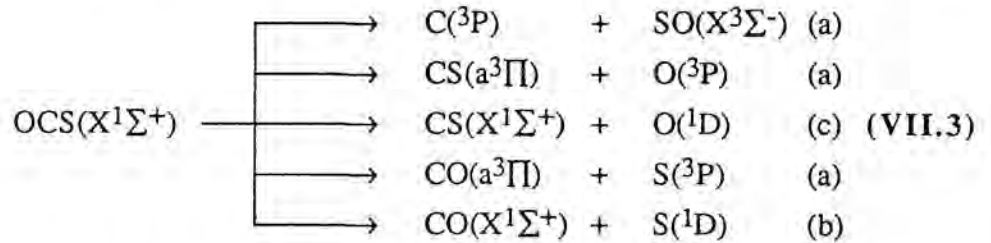


Todos estos límites de disociación correlacionan según las reglas de Wigner-Witmer con los átomos en su estado electrónico fundamental ($\text{C}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + \text{S}(^3\text{P}) + \text{S}(^3\text{P})$ (a)) . Sin embargo , las moléculas triatómicas (con el átomo restante a distancia ∞ y en su estado electrónico fundamental) no presentan únicamente este límite de disociación ²⁾. La molécula $\text{CS}_2(^1\Sigma_g^+)$ posee también el límite $\text{C}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + \text{S}(^3\text{P}) + \text{S}(^1\text{D})$ (b) , por lo cual la superficie que describe el estado fundamental de esta molécula necesita ser una representación bivaluada de la misma , basada en los estados diabáticos (a) y (b) :

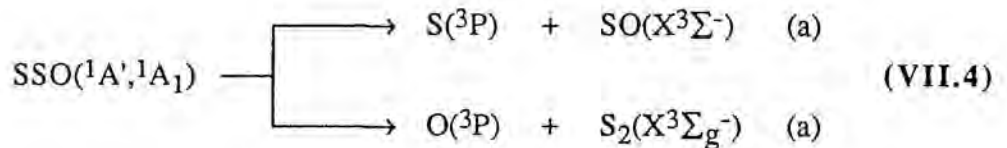
²⁾ En general al hablar de los límites de disociación de las moléculas triatómicas , se considera el límite dentro de la SEP global tetratómica , de manera que el cuarto átomo está a distancia ∞ de la molécula . Así , puede apreciarse mejor el caracter multivaluado de la SEP tetratómica.



La molécula $\text{OCS}(\text{X}^1\Sigma^+)$ presenta otro nuevo límite de disociación ($\text{C}(\text{P}^3) + \text{O}(\text{D}^1) + \text{S}(\text{P}^3) + \text{S}(\text{P}^3)$ (c)), lo cual lleva a una representación trivaluada de la SEP OCS fundamental :



La molécula $\text{SSO}(\text{A}'^1, \text{A}_1^1)$ y $\text{SOS}(\text{A}_1^1)$ disocian a un mismo límite (a) y puede emplearse , en principio , una SEP monovaluada para las mismos :



Existen muy pocos estudios donde se hayan construido SEP bivaluadas (H_2O [81], S_2O [82] y SO_2 [82]) y ninguno para SEP trivaluadas hasta la fecha . Por otra parte , no se han realizado todavía estudios con trayectorias clásicas de sistemas tetratómicos con SEP multivaluadas debido a la elevada complejidad que supone la construcción de este tipo de potencial . La obtención de una SEP para el sistema OCS_2 con un potencial triatómico OCS trivaluado y CS_2 bivaluado implicaría disponer de abundantes datos a nivel ab initio o espectroscópico sobre estos potenciales , y no se dispone en la actualidad de los mismos . Además , la propia naturaleza de los potenciales multivaluados , los cuales son obtenidos como valores propios de la matriz del potencial de dimensión $n \times n$ (cap II) , complica enormemente la expresión analítica del potencial total (ec.II.20) , debido a que cada potencial triatómico multivaluado , por ejemplo , incluye implícitamente los potenciales mono- y diatómicos correspondientes , y algunos de los mismos también son necesarios en la descripción de los otros potenciales triatómicos . Este hecho , entre otros , no permite que la expresión del potencial total del sistema tetratómico adopte la forma sencilla de la (ec.II.20) y dificulta este tipo de enfoque , el cual también supondría una mayor demanda de tiempo de CPU en los estudios de tipo dinámico .

Para el sistema OCS_2 cuyos límites de disociación (ec.VII.1) correspondientes a los tres canales reactivos (1) , (2) y (3) objeto del estudio correlacionan con reactivos y con átomos en su estado electrónico fundamental , la SEP OCS_2 puede ser aproximada a una representación monovaluada , teniendo en cuenta que en el posterior estudio de trayectorias no se exploran las zonas de esta SEP que correspondan a la formación de tres productos de reacción , por ser energéticamente inaccesibles . Así por ejemplo , los canales reactivos donde la molécula CS_2 disocia al recibir la colisión del átomo de $\text{O}(^3\text{P})$, $\text{O}(^3\text{P})+\text{CS}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P})+\text{CS}(X^1\Sigma^+)+\text{S}(^1\text{D})$ (b), u $\text{O}(^3\text{P})+\text{CS}(a^3\Pi)+\text{S}(^3\text{P})$ (a) , tienen unas elevadas endoenergías , iguales a 131.8 y 184.5 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente . Por otra parte , respecto al potencial triatómico OCS , cabe destacar que debido a que no se realizaron trayectorias para la reacción $\text{S}(^3\text{P}) + \text{OCS}$ que podrían llevar a las correspondientes disociaciones del OCS (ec.VII.3) , y por las mismas razones mencionadas para el CS_2 , puede construirse una SEP monovaluada que aproxime este potencial en buen grado .

La SEP monovaluada para el sistema OCS_2 ajusta los límites de disociación indicados en la figura VII.11 , tomando el cero de energías en átomos disociados en su estado electrónico fundamental (a) . Según este esquema de disociación la expresión analítica del potencial total adopta la siguiente forma :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{OCS}_2}(R_1, \dots, R_6) = & V^{(2)}_{\text{CS}}(R_1) + V^{(2)}_{\text{CS}'}(R_2) + V^{(2)}_{\text{CO}}(R_3) + V^{(2)}_{\text{SS}'}(R_4) + \\
 & + V^{(2)}_{\text{SO}}(R_5) + V^{(2)}_{\text{OS}'}(R_6) + V^{(3)}_{\text{SCS}'}(R_1, R_2, R_4) + \\
 & + V^{(3)}_{\text{OCS}}(R_1, R_3, R_5) + V^{(3)}_{\text{OCS}'}(R_2, R_3, R_6) + V^{(3)}_{\text{S'SO}}(R_4, R_5, R_6) + \\
 & + V^{(4)}_{\text{OCS}_2}(R_1, \dots, R_6)
 \end{aligned}
 \tag{VII.5}$$

donde los términos monoatómicos del potencial ($V^{(1)}_{\text{O}}$, $V^{(1)}_{\text{C}}$, $V^{(1)}_{\text{S}}$, $V^{(1)}_{\text{S}'}$) se han omitido debido a que son nulos .

Los parámetros de los potenciales diatómicos $V^{(2)}_{\text{CO}(X^1\Sigma^+)}$, $V^{(2)}_{\text{CS}(X^1\Sigma^+)}$ y $V^{(2)}_{\text{SO}(X^3\Sigma^-)}$ (ec.VI.8) ya han sido presentados en la tabla VI.8 . Los del potencial $V^{(2)}_{\text{S}_2(X^3\Sigma_g^-)}$ han sido obtenidos de igual forma [46] y son dados en la tabla VII.9 .

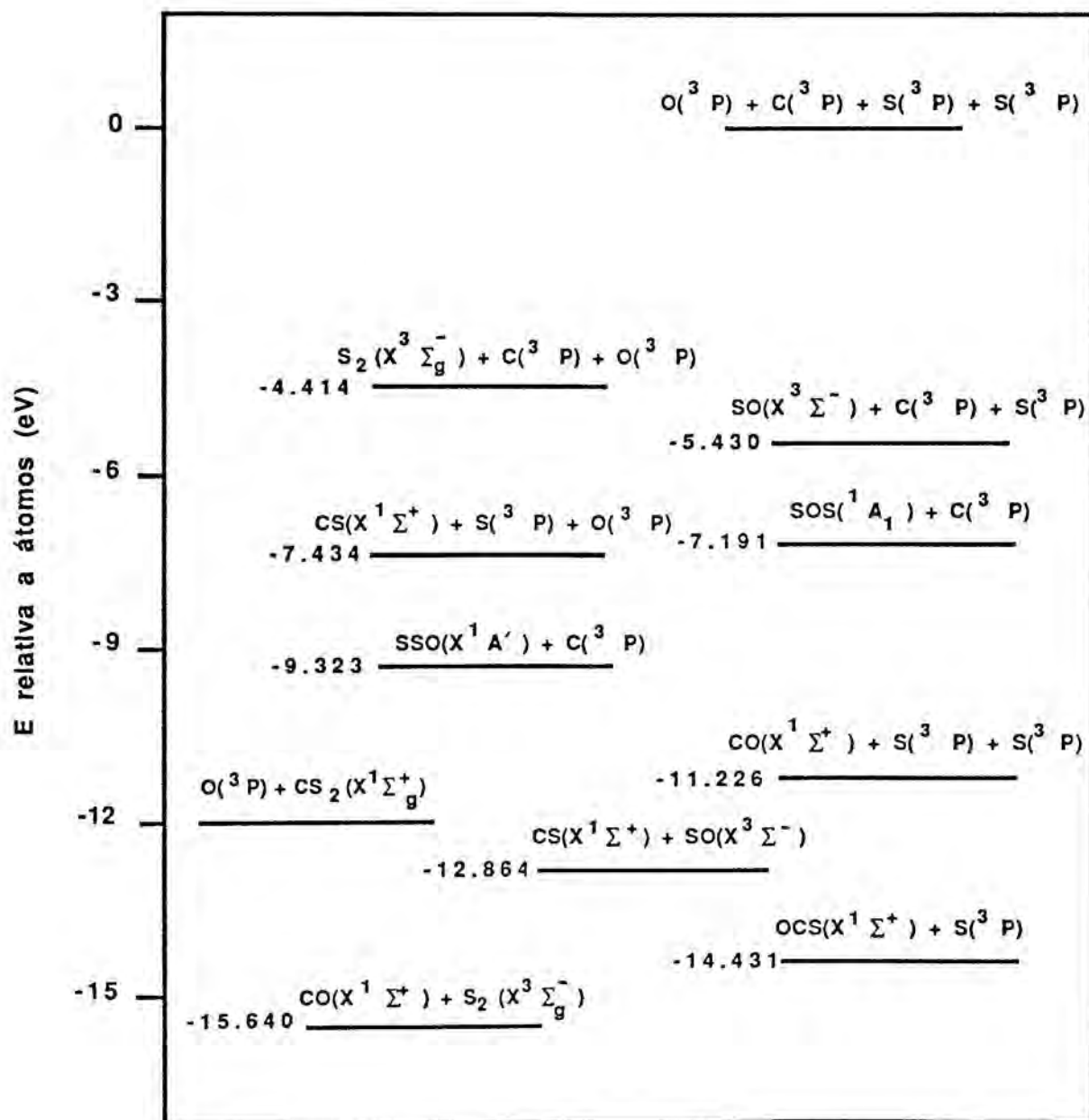
TABLA VII.9

Parámetros del potencial diatómico tipo Rydberg extendido de la molécula $S_2(X^3\Sigma_g^-)$.

Especie	$a_1 / \text{Å}^{-1}$	$a_2 / \text{Å}^{-2}$	$a_3 / \text{Å}^{-3}$	D_e / eV	$R_e / \text{Å}$
$S_2(X^3\Sigma_g^-)$	3.954	4.312	2.332	4.414	1.8892

A continuación se presentarán los potenciales los potenciales triatómicos y tetratómicos
construídos , así como el potencial global resultante .

FIGURA VII.11. Límites de disociación de la SEP OCS₂ monovaluada . El cero de energías está en átomos separados en su estado electrónico fundamental . Los valores de las energías de disociación electrónica (sin incluir energías del punto cero) han sido han sido calculados con datos de las referencias [10,46,82-83] .



VII.3.1.1. Potencial triatómico $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$

Ha sido realizado un amplio estudio bibliográfico sobre el sistema $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$ con el fin de encontrar todos los datos espectroscópicos posibles del mismo (energía de disociación, geometría y constantes de fuerza anarmónicas), y los posibles cálculos ab initio o ajustes empíricos de la SEP fundamental. Como fruto de esta búsqueda fue encontrado un estudio ab initio CI de las SEP singlete y triplete de más baja energía [84], donde se empleaba una base de calidad DZP. Aproximadamente se calculaban unos 150 puntos para cada SEP, llevándose a cabo un ajuste analítico parecido al de las funciones tipo Sorbie-Murrell para cada SEP. Estas superficies correlacionan con los límites de disociación $CS(X^1\Sigma^+) + S(^1D)$ y $CS(X^1\Sigma^+) + S(^3P)$ respectivamente.

A pesar de la a priori valiosa información que podría suministrar este trabajo, un estudio detallado del mismo demostró que existían varias irregularidades, así como importantes omisiones, que no permitían su utilización práctica. Debido a que los cálculos ab initio no describían bien la energía de disociación y la frecuencia de vibración armónica asociada al alargamiento antisimétrico, el autor del trabajo introdujo un término de corrección para ajustar mejor estas propiedades en comparación con los datos experimentales, pero lo hizo empleando D_0^0 en lugar de D_e . Además, los diagramas de contorno en configuración colineal recalculados con las dos expresiones analíticas de las SEP no coinciden con los expuestos en el trabajo ni dan los valores correctos de las energías de disociación supuestamente ajustadas. Tampoco se dan los parámetros completos de la SEP triplete que permitiría construir una superficie efectiva para todo tipo de geometrías, empleando las zonas a ambos lados del cruce entre estas dos SEP, de manera que la molécula $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$ disociase a $CS(X^1\Sigma^+)$ y $S(^3P)$, tal como se pretende en la SEP OCS_2 monovaluada. Debido a estos importantes inconvenientes se optó por realizar un ajuste de la SEP de la molécula CS_2 únicamente con datos espectroscópicos.

En la tabla VII.10 se presenta un resumen de las determinaciones más importantes del campo de fuerzas anarmónico de la molécula $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$, así como de su geometría y frecuencias vibracionales fundamentales.

TABLA VII.10.A

Campo de fuerzas anarmónico de la molécula $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$. La definición de las constantes de fuerza y de las coordenadas curvilíneas empleadas vienen dadas en la sección III.1.2. Las unidades de las constantes de fuerzas son las que corresponden a emplear $\text{mdyn}\cdot\text{Å}$ (aJ) para la energía potencial, Å para las coordenadas de alargamiento y radianes para la de curvamiento.

	<u>Morino et al. [85]</u>	<u>Smith et al. [86]</u>	<u>Overend et al. [87]</u>	<u>Guigere et al. [88]</u>
K_{11} (a)	3.940	3.9340 ± 0.005	3.9386 ± 0.009	3.9337 ± 0.0017
K_{12}	0.648	0.6370 ± 0.011	0.6426 ± 0.02	0.6360 ± 0.0034
$K_{\alpha\alpha}$	0.236	0.2857 ± 0.0004	0.2849 ± 0.002	0.2849 ± 0.0001
K_{111}	-10.98	-7.3365 ± 0.038	-7.7111 ± 0.1	-7.441 ± 0.014
K_{112}	0.51	-0.5305 ± 0.010	-1.7292	-0.793 ± 0.043
$K_{1\alpha\alpha}$	-0.26	-0.3631 ± 0.010	-0.3347 ± 0.08	-0.367 ± 0.004
K_{1111}	14.53	8.2933 ± 0.36	10.2077 ± 1.2	8.834 ± 0.149
K_{1112}	-7.80	0.2095 ± 1.89	3.2802	1.382 ± 0.516
K_{1122}	-4.89	0.2609 ± 3.14	2.2473	1.673 ± 0.793
$K_{11\alpha\alpha}$	-1.28	0.3661 ± 0.097	0.1976	0.428 ± 0.038
$K_{12\alpha\alpha}$	-2.52	1.0863 ± 0.22	0.7904	1.136 ± 0.097
$K_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	-0.04	0.0204 ± 0.006	0.0739 ± 0.009	0.032 ± 0.003
$\nu_1(\Sigma_g^+)^{(b)}$	—	671.95	672.55	671.89
$\nu_2(\Pi_u)$	—	398.96	398.39	398.38
$\nu_3(\Sigma_u^+)$	—	1558.69	1559.08	1558.73

(a) Debido a la simetría $D_{\infty h}$ de la molécula, las constantes de fuerza con el intercambio de subíndices $1\leftrightarrow 2$ son iguales y se han omitido.

(b) Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) para la combinación isotópica $^{12}\text{C } ^{32}\text{S}_2$.

TABLA VII.10.B

Continuación de la tabla VII.10.A .

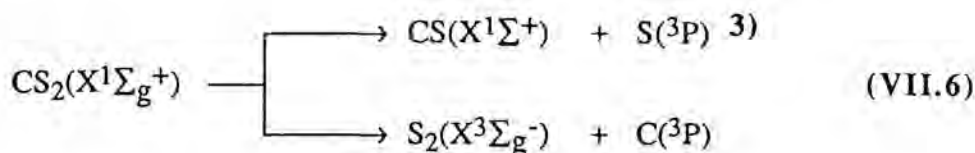
	Suzuki [89]	Whiffen [47]	
		B	C (a)
K_{11}	3.9383 ± 0.0016	3.9191 ± 0.0059	3.9449 ± 0.0037
K_{12}	0.6441 ± 0.0033	0.683 ± 0.012	0.654 ± 0.012
$K_{\alpha\alpha}$	0.2846 ± 0.0001	0.2845 ± 0.0001	0.2840 ± 0.0002
K_{111}	-7.478 ± 0.029	-7.642 ± 0.018	-7.387 ± 0.054
K_{112}	-0.842 ± 0.093	-0.806 ± 0.082	0.02 ± 0.24
$K_{1\alpha\alpha}$	-0.369 ± 0.007	-0.3770 ± 0.0028	-0.3796 ± 0.0072
K_{1111}	8.697 ± 0.190	9.42 ± 0.23	7.23 ± 0.25
K_{1112}	0.643 ± 0.466	-2.67 ± 0.93	-3.44 ± 0.42
K_{1122}	0.479 ± 0.636	5.85 ± 1.69	-5.06 ± 1.25
$K_{11\alpha\alpha}$	0.111 ± 0.085	0.199 ± 0.033	0.019 ± 0.087
$K_{12\alpha\alpha}$	0.461 ± 0.185	0.673 ± 0.090	0.23 ± 0.24
$K_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	0.044 ± 0.004	0.0448 ± 0.0021	0.0531 ± 0.0043
$v_1(\Sigma_g^+)$	672.574	672.581	673.453
$v_2(\Pi_u)$	398.210	398.290	397.922
$v_3(\Sigma_u^+)$	1558.849	1550.415	1559.140
$R_e(\text{CS}) / \text{\AA}$	1.5562	1.55248	1.55260

(a) También incluye la $K_{112\alpha\alpha} = -2.28 \pm 1.82$.

La energía de la molécula $\text{CS}_2(X^1\Sigma_g^+)$ respecto átomos separados (a) , ha sido calculada a partir de la energía de disociación $D_0^0(\text{SC-S}) = 4.463 \text{ eV}$ [10] , introduciendo las energías del punto cero de las moléculas SCS [47] (tabla VII.10.B) y CS [46] , y sumándole la energía de disociación electrónica $D_e(\text{CS}) = 7.434 \text{ eV}$ [46] de la molécula diatómica $\text{CS}(X^1\Sigma^+)$. El valor de $D_e(\text{SCS})$ resultante es igual a -12.005 eV .

Para determinar el término de tres cuerpos $V^{(3)}_{\text{CS}_2}$ necesario en la construcción del

potencial V_{OCS_2} , se ha de ajustar en el potencial V_{CS_2} total la energía, geometría, constantes de fuerza anarmónicas y los siguientes límites de disociación:



Así, la expresión analítica del potencial V_{CS_2} tiene la forma ⁴⁾:

$$V_{CS_2}(R_1, R_2, R_3) = V^{(2)}_{CS}(R_1) + V^{(2)}_{CS}(R_2) + V^{(2)}_{SS}(R_3) + V^{(3)}_{CS_2}(R_1, R_2, R_3) \quad (VII.7)$$

con una expresión $V^{(3)}_{CS_2}$ formalmente idéntica a las ecuaciones VI.2 - VI.6, aunque con un polinomio de grado mayor igual a 4, no completo. Los datos espectroscópicos empleados ($D_e(SCS)$, geometría y K de Lacy-Whiffen-B) permiten determinar el parámetro V^0 y hasta cinco coeficientes de grado cuatro (21 coeficientes en total). Debido a la ausencia de datos sobre otros mínimos de esta SEP, se ha utilizado un solo γ en la función de alcance (ec. VI.5), variándolo de manera que no diera lugar a una barrera de disociación del CS_2 a $CS(X^1\Sigma^+) + S(^3P)$, de la cual no existen datos espectroscópicos ni ab initio, pero hay indicios de que debe ser nula o muy pequeña. La SEP construida, si bien describía perfectamente la zona del mínimo CS_2 , daba un mínimo espúreo tipo C-S-S lineal de extremada estabilidad, imposible de eliminar variando el parámetro γ_1 o introduciendo uno nuevo ($\gamma_2 = \gamma_3$). Así pues, se ha tenido que reducir el número de coeficientes del polinomio, lo cual ha implicado una disminución de la calidad del campo de fuerzas anarmónico ajustado. Finalmente se han utilizado las constantes de fuerza armónicas y las anarmónicas $k_{1\alpha\alpha}$, $k_{2\alpha\alpha}$ y $k_{\alpha\alpha\alpha}$. Esto supone la obtención de todos los coeficientes del polinomio hasta grado dos. En la optimización del parámetro γ_1 se ha buscado también que diera un valor lo más estable posible para la geometría del fragmento SCS del mínimo cis-OCS (II), el cual ha sido ajustado posteriormente con el térmico tetraatómico $V^{(4)}_{OCS_2}$. En la sección VII.3.1.5. se darán las razones de este proceder.

³⁾ Existe evidencia experimental del proceso de disociación unimolecular prohibida por el spin [17].

⁴⁾ Se emplean los índices 1, 2 y 3 para el proceso de las distancias internucleares por mayor comodidad, si bien una vez se ha introducido $V^{(3)}_{CS_2}$ en V_{OCS_2} pasan a ser los indicados en la ec. VII.5.

En la tabla VII.11. se dan los mejores valores obtenidos para los parámetros del término a tres cuerpos del potencial $V_{CS_2}(X^1\Sigma_g^+)$.

TABLA VII.11

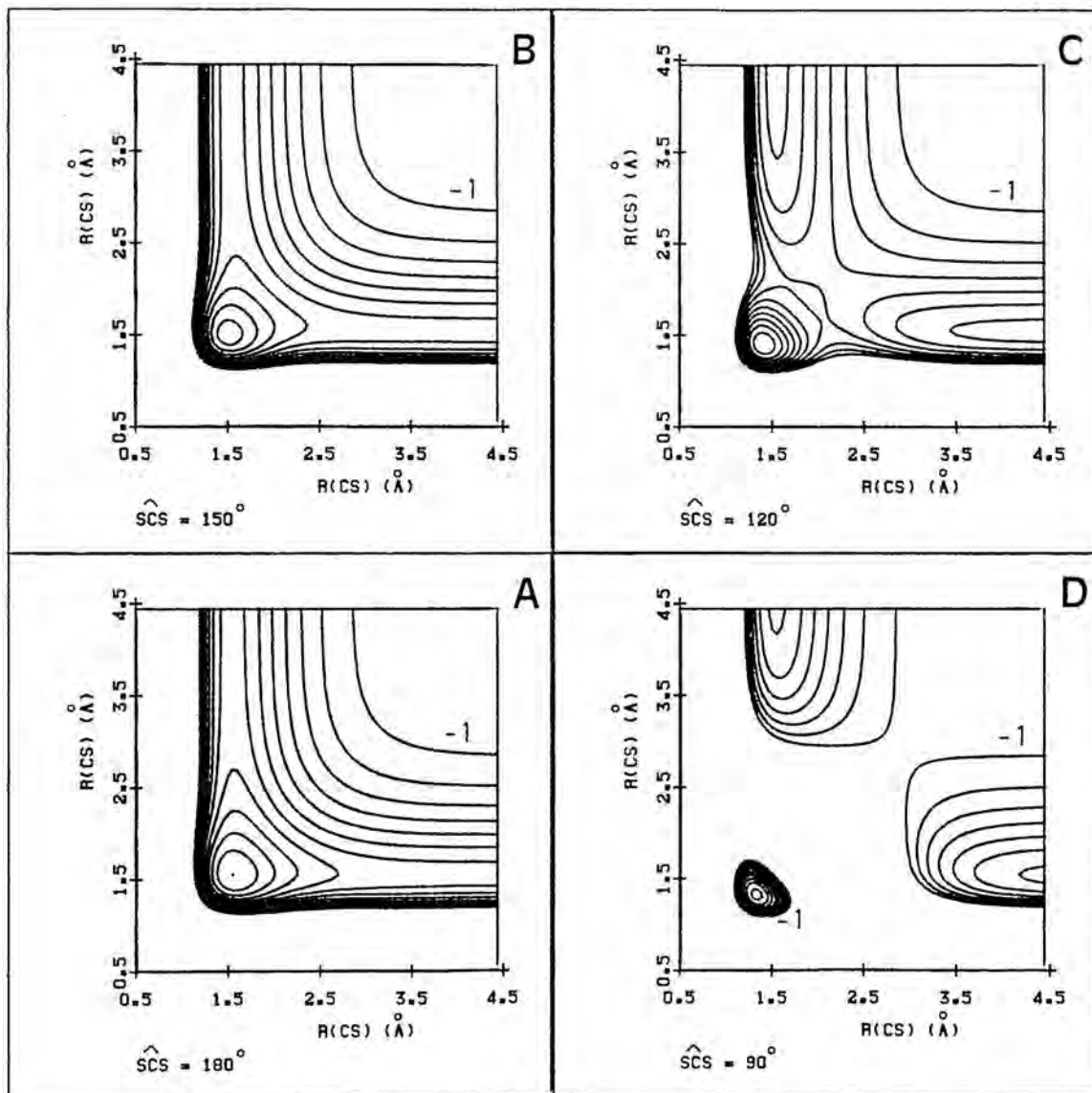
Parámetros del término a tres cuerpos del potencial $V_{CS_2}(X^1\Sigma_g^+)$.

Parámetros			
$C_1 = C_2 / \text{Å}^{-1}$	1.874	V^0 / eV	3.438
C_3	-0.950	$\gamma_1 / \text{Å}^{-1}$	1.6
$C_{11} = C_{22} / \text{Å}^{-2}$	9.327	$\gamma_2 = \gamma_3$	0.0
C_{12}	19.613	$b_{11} = b_{12} = b_{13}$	1.0
$C_{13} = C_{23}$	-9.093	$R_1^0 = R_2^0 / \text{Å}$	1.55248
C_{33}	1.833	R_3^0	3.10496

La utilización de derivadas primeras y segundas calculadas analíticamente para determinar los coeficientes, hace que el ajuste tenga un error despreciable (p.ej., las v_i del mínimo calculadas con esta SEP resultan ser iguales a 672.569 , 398.280 y 1550.435 cm^{-1} , casi iguales a las experimentales).

En la figura VII.12 se muestran los diagramas de contorno de la SEP global para varios ángulos SCS , indicando un comportamiento correcto de esta SEP . La figura VII.12-D para una $d_{CS} \sim 1.3 \text{ Å}$ parece mostrar la existencia de un posible mínimo SCS angular hacia $\sim -9.0 \text{ eV}$. Sin embargo , la optimización de esa estructura conduce al mínimo lineal , no siendo por tanto un verdadero mínimo . Para ángulos menores a 90° tampoco se han encontrado mínimos espúreos , (p.ej. , tipo C-S-S) .

FIGURA VII.12. Diagramas de curvas de nivel de la SEP CS_2 singlete fundamental para varios ángulos SCS . La separación entre curvas es igual a 1 eV , estando la curva de mayor energía a -1 eV respecto a los átomos en su estado electrónico fundamental .



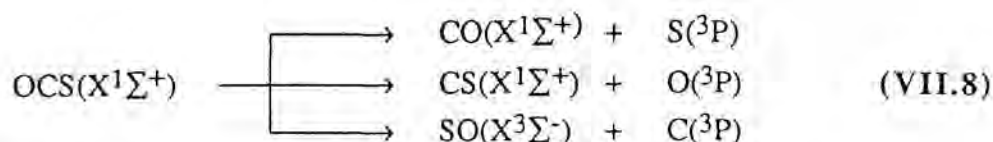
VII.3.1.2. Potencial triatómico OCS ($X^1\Sigma^+$)

En la construcción de este potencial se ha seguido un procedimiento casi igual al del potencial $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$. El estudio bibliográfico realizado ha revelado la existencia de un SEP tipo Sorbie-Murrell para este sistema [90,91], en el cual se ajusta un campo de fuerzas anarmónico [92], y se lleva a cabo un posterior estudio de la dinámica intramolecular para la disociación en $CO(X^1\Sigma^+) + S(^3P)$. A pesar que en ningún momento se alude a los estados electrónicos límite de esta SEP, los valores energéticos y las geometrías empleadas parecen indicar que el de menor energía es el mencionado anteriormente. El análisis detallado de esta SEP ha mostrado también la existencia de varios mínimos espúreos lineales (C-S-O, C-O-S y O-C-S) además de la molécula OCS, los cuales no han sido indicados en el trabajo. Desafortunadamente, la utilización en este trabajo de datos espectroscópicos que han sido posteriormente mejorados, y de potenciales de tipo Morse frente a los potenciales tipo Rydberg extendidos empleados en la SEP OCS_2 , obliga a construir una nueva SEP analítica para este sistema.

Con la intención de obtener esta SEP de manera que ajuste los datos espectroscópicos, se ha realizado un resumen de las principales determinaciones de los campos de fuerza anarmónicos de la molécula $OCS(X^1\Sigma^+)$ (tabla VII.12.A y B).

La energía de la molécula $OCS(X^1\Sigma^+)$ respecto a átomos separados (a), se ha calculado a partir del valor de la energía de disociación en $CO(X^1\Sigma^+) + S(^3P)$ e igual a $D_0^0 = 3.090$ eV [83], introduciendo las energías de punto cero de las moléculas $OCS(X^1\Sigma^+)$ [48] y $CO(X^1\Sigma^+)$ [46], y sumando la energía $D_e(CO) = 11.226$ eV [46]. El valor de $D_e(OCS)$ es igual a -14.431 eV.

El potencial total V_{OCS} ha sido aproximado a una representación monovaluada por las mismas razones ya expuestas en el ajuste del V_{CS_2} . Así, presenta los siguientes límites de disociación:



adoptando una expresión igual a:

$$V_{OCS}(R_1, R_2, R_3) = V^{(2)}_{CO}(R_1) + V^{(2)}_{CS}(R_2) + V^{(2)}_{SO}(R_3) + V^{(3)}_{OCS}(R_1, R_2, R_3) \quad (VII.9)$$

donde $V^{(3)}_{OCS}$ viene dado por las ec. VII.2 - VII.6.

TABLA VII.12.A

Campo de fuerzas anarmónico de la molécula $\text{OCS}(X^1\Sigma^+)$. La definición de las constantes de fuerza y de las coordenadas curvilíneas empleadas vienen dadas en la sección III.1.2. Las unidades de las constantes de fuerza son las que corresponden a emplear $\text{mdyn}\cdot\text{Å}$ (aJ) para la energía potencial, Å para las coordenadas de alargamiento y radianes para la de curvamiento.

	<u>Morino et al.</u> [93]	<u>Overend et al.</u> [87]	<u>Foord et al.</u> [92] (b)
K_{11}	8.070 ± 0.06	7.8147 ± 0.12	8.004 ± 0.02
K_{12}	1.040 ± 0.065	0.7300 ± 0.14	0.9864 ± 0.023
K_{22}	3.722 ± 0.02	3.8255 ± 0.05	3.755 ± 0.009
$K_{\alpha\alpha}$	0.3257 ± 0.0002	0.3256 ± 0.0004	0.3247 ± 0.0003
K_{111}	-26.118 ± 4.5	-17.3777 ± 1.14	-15.861 ± 0.819
K_{112}	5.240 ± 3.6	-1.5127	-1.736 ± 0.183
K_{122}	-2.930 ± 1.9	-0.9096	0.320 ± 0.376
K_{222}	-6.670 ± 0.56	-7.1460 ± 0.30	-7.754 ± 0.158
$K_{1\alpha\alpha}$	-0.092 ± 0.17	-0.4144 ± 0.04	-1.546 ± 0.133
$K_{2\alpha\alpha}$	-0.608 ± 0.055	-0.4942 ± 0.02	-0.154 ± 0.045
K_{1111}	74.150 ± 40	21.0992 ± 5.1	13.211 ± 3.168
K_{1112}	-53.441 ± 33	2.4496	—————
K_{1122}	-14.006 ± 26	0.4128	—————
K_{1222}	4.175 ± 4.7	0.8254	—————
K_{2222}	8.192 ± 5.2	9.8804 ± 0.76	8.548 ± 0.605
$K_{11\alpha\alpha}$	0.028 ± 1.7	0.2636	2.774 ± 0.350
$K_{12\alpha\alpha}$	3.184 ± 2.0	1.2576	—————
$K_{22\alpha\alpha}$	-0.211 ± 0.59	0.3750	0.2213 ± 0.094
$K_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	0.054 ± 0.010	0.0515 ± 0.0002	0.0901 ± 0.0154
$\nu_1(\Sigma^+(\text{CO}))^{(a)}$	2094.15	2094.58	2092.46
$\nu_2(\Pi)$	524.20	524.35	523.62
$\nu_3(\Sigma^+(\text{CS}))$	874.27	874.03	875.70
$R_e(\text{CO})/\text{Å}$	1.1545 ± 0.0002	—————	1.155386 ± 0.000021
$R_e(\text{CS})$	1.5630 ± 0.0002	—————	1.562021 ± 0.000017

(a) Frecuencias vibracionales (cm^{-1}) para la combinación isotópica $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$.

(b) Incluye también la constante $K_{1\alpha\alpha\alpha} = 0.2287\pm 0.132$.

TABLA VII.12.B

Continuación de la tabla VII.12.A .

	<u>Davis et al.</u> [94]	<u>Whiffen</u> [48] (a)	<u>Lacy et al.</u> [95] (b)	<u>Brown et al.</u> [96] (c)
K_{11}	8.11±0.04	8.0263±0.0093	8.007	9.466±0.7
K_{12}	1.10±0.05	0.9956±0.0094	0.997	1.297±0.1
K_{22}	3.71±0.02	3.7459±0.004	3.795	2.988±0.2
$K_{\alpha\alpha}$	0.3252±0.0002	0.3261±0.0003	0.3252	0.338±0.1
K_{111}	-17.40±1.50	-15.6526±0.3148	-15.80	-22.11±9
K_{112}	-2.74±0.32	-2.0062±0.0925	-1.94	————
K_{122}	-0.90±0.70	0.5042±0.1206	0.48	-0.50±0.04
K_{222}	-7.32±0.25	-7.8959±0.0532	-8.00	-6.87±1
$K_{1\alpha\alpha}$	-0.65±0.05	-0.9900±0.0245	-0.928	-0.348±0.6
$K_{2\alpha\alpha}$	-0.44±0.02	-0.2947±0.0072	-0.330	-0.425±2.2
K_{1111}	15.20±7.70	9.4886±1.2037	8.44	25.77±4.05
K_{1112}	————	————	-0.07	————
K_{1122}	————	————	-0.09	————
K_{1222}	————	————	-0.05	————
K_{2222}	10.50±1.30	11.6000±0.3044	10.54	8.41±0.44
$K_{11\alpha\alpha}$	————	1.0501±0.0941	1.21	————
$K_{12\alpha\alpha}$	————	————	-0.03	————
$K_{22\alpha\alpha}$	0.40±0.06	————	0.03	————
$K_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$	0.046±0.001	0.0479±0.0043	0.045	0.049±0.028
$\nu_1(\Sigma^+(\text{CO}))$	————	2093.693	————	————
$\nu_2(\Pi)$	————	524.494	————	————
$\nu_3(\Sigma^+(\text{CS}))$	————	875.161	————	————
$R_e(\text{CO}) / \text{Å}$	————	1.156064±0.0015	1.156064±0.0015	1.14399±0.00001
$R_e(\text{CS})$	————	1.561475±0.0013	1.561475±0.0013	1.60344±0.00001

(a) Incluye también las constantes $K_{\alpha\alpha\alpha\alpha\alpha}=-0.0167\pm0.0180$, $K_{1\alpha\alpha\alpha\alpha}=0.2986\pm0.0663$, $K_{2\alpha\alpha\alpha\alpha}=-0.1646\pm0.0253$ y $K_{22222}=-12.2346\pm0.9754$.

(b) Realizan un ajuste de las constantes de fuerza de la ref.[48] usando las series de expansión de Morino-Nakagawa [93] .

(c) Determinadas mediante un cálculo ab initio a nivel HF/4-31G .

La utilización de las constantes de Whiffen hasta grado 4 [48], de $D_e(\text{OCS})$ y de la geometría, con un solo parámetro γ ($\gamma_2 = \gamma_3 = 0$, $b_{11} = b_{12} = b_{13} = 1.0$) ajustaba perfectamente la molécula OCS, pero aparecían profundos mínimos en estructuras COS y CSO lineales o angulares. La introducción de más parámetros γ solo mejoraba levemente este aspecto. Así, con el fin de eliminar estos artefactos de la SEP se redujo el número de coeficientes en el polinomio hasta grado 2, de manera que el potencial ajustara únicamente las constantes de fuerza armónicas, y $K_{1\alpha\alpha}$, $K_{2\alpha\alpha}$ y $K_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$. En la optimización de los γ se buscó principalmente la eliminación de los mínimos espúreos y que en estructuras OSC como la del mínimo cis-OSCS (II) el potencial fuera lo más atractivo posible, esto último debido a la importancia de este término triatómico en el ajuste del potencial V_{OCS_2} . También se controló que las posibles barreras para las disociaciones $\text{CO} + \text{S}$ y $\text{CS} + \text{O}$ no fueran muy elevadas. En la tabla VII.13 son presentados los mejores parámetros obtenidos del término $V^{(3)}_{\text{OCS}}$.

TABLA VII.13

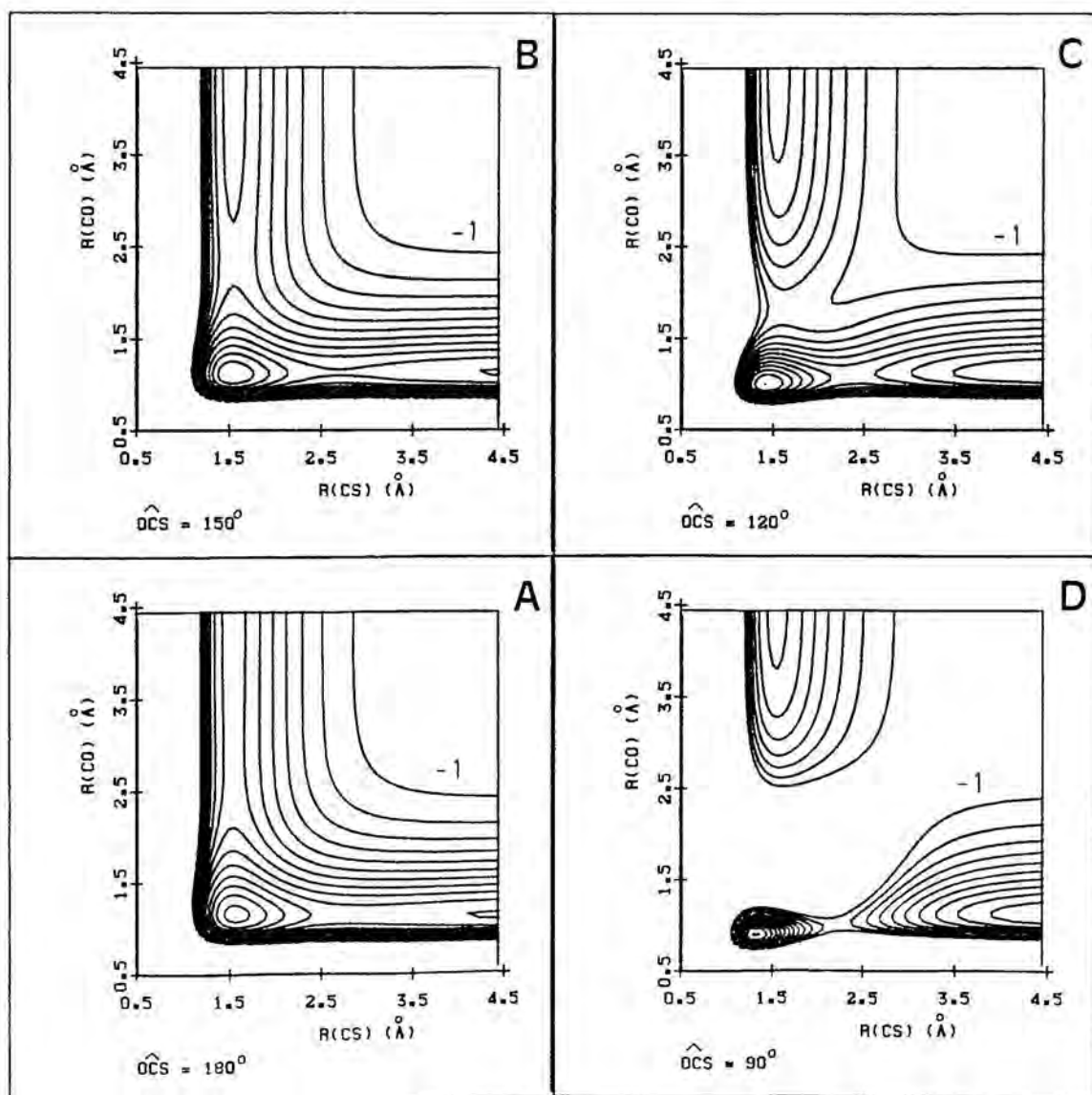
Parámetros del término a tres cuerpos del potencial $V_{\text{OCS}}(X^1\Sigma^+)$.

Parámetros			
$C_1 / \text{\AA}^{-1}$	1.937	V^0 / eV	4.577
C_2	2.054	$b_{12} = b_{13} = b_{23}$	0.0
C_3	-1.363	$b_{21} = b_{31} = b_{32}$	0.0
$C_{11} / \text{\AA}^{-2}$	15.832	$b_{11} = b_{22} = b_{33}$	1.0
C_{12}	23.410	$\gamma_1 / \text{\AA}^{-1}$	2.5
C_{13}	-17.228	γ_2	2.0
C_{22}	7.932	γ_3	0.5
C_{23}	-9.486	$R_1^0 / \text{\AA}$	1.156064
C_{33}	2.683	R_2^0	1.561475
		R_3^0	2.717539

En la figura VII.13 se muestran los diagramas de contorno de esta SEP para varios ángulos $\widehat{\text{OCS}}$. Tal como puede apreciarse en la figura VII.13-A hay una pequeña barrera de potencial para la disociación en $\text{CO} + \text{S}$ y una aún menor en la disociación en $\text{CS} + \text{O}$. Las

características de los puntos de silla correspondientes son los dados en la tabla VII.14 . La disminución del ángulo \widehat{OCS} conduce a un mínimo angular cíclico (figura VII.13-D) que no ha podido ser eliminado en el ajuste . Este mínimo es bastante menos estable que la molécula OCS (tabla VII.14) , y se encuentra a un ángulo \widehat{OCS} igual a 94.35° , bastante alejado de la colinealidad , por lo cual cabe esperar que tuviera una influencia mínima en configuraciones próximas a 180° , las cuales deberían ser las más importantes en el estudio del segundo canal reactivo del sistema $O(^3P) + CS_2$ que da $OCS + S(^3P)$, que por otra parte es uno de los menos probables

FIGURA VII.13. Diagramas de curvas de nivel de la SEP OCS singlete fundamental para varios ángulos \widehat{OCS} . La separación entre curvas es igual a 1 eV , estando la curva de mayor energía a -1 eV respecto a los átomos en su estado electrónico fundamental .



El mínimo angular OCS está conectado con el lineal a través de un punto de silla (tabla VII.14) con una barrera de potencial pequeña .

TABLA VII.14

Características de los puntos estacionarios de la SEP OCS singlete fundamental .

punto estacionario	$R_{CO} / \text{Å}$	$R_{CS} / \text{Å}$	$\hat{OCS} / ^\circ$	E / eV	ν_i / cm^{-1} (a)		
Molécula OCS($X^1\Sigma^+$)	1,1561	1,5615	180.0	-14.431	875.2	524.5	2093.7 ($\Sigma^+(\text{CS})$, Π , $\Sigma^+(\text{CO})$)
TS : OCS($X^1\Sigma^+$) \rightarrow CO+S	1.1383	2.86	180.0	-10.524	220.8i	368.7	2056.4 (Σ^+ , Π , $\Sigma^+(\text{CO})$)
TS : OCS($X^1\Sigma^+$) \rightarrow CS+O	2.86	1,5398	180.0	-7.316	137.7i	228.6	1251.3 (Σ^+ , Π , $\Sigma^+(\text{CS})$)
mínimo OCS angular	0.9089	1,3248	94.4	-13.222	588.1	2622.0	4964.5 (A' , A' , A')
TS : OCS angular \rightarrow lineal	0.9832	1,4006	115.0	-13.001	407.7i	2135.8	3828.3 (A' , A' , A')

(a) Para la combinación isotópica $^{16}\text{O} \ ^{12}\text{C} \ ^{32}\text{S}$.

VII.3.1.3. Potencial triatómico SSO ($^1A'$, 1A_1)

La construcción del potencial triatómico SSO singlete fundamental se ha visto facilitada debido a la existencia de un potencial tipo Sorbie-Murrell publicado anteriormente [82] , el cual reúne la mayor parte de las características que son necesarias para el presente estudio .

El potencial mencionado es una representación monovaluada con los límites de disociación indicados en la ec.VII.4 , y reproduce los mínimos C_S -SSO ($^1A'$) y C_{2v} -SOS (1A_1) . Esta SEP ajusta la geometría experimental [97] del primer mínimo (tabla VII.15) y una estimación de la energía de disociación $D_e(\text{SSO}) = 9.088 \text{ eV}$ [82] (tabla VII.16) , además de las constantes de fuerza armónicas experimentales [98] .

TABLA VII.15

Geometría molecular del mínimo SSO ($^1A'$) .

	<u>Meschi et al.</u> [99]	<u>Tiemann et al.</u> [97]	(a) <u>Lindenmayer.</u> [100]	(b) <u>Murrell et al.</u> [82]
$R_e(\text{OS}) / \text{Å}$	1.465±0.010	1.4594±0.0010	1.4586±0.0019	1.437
$R_e(\text{SS}) / \text{Å}$	1.884±0.010	1.8845±0.0010	1.8852±0.0022	1.868
$\widehat{\text{OSS}} / ^\circ$	118.0±0.5	118.08±0.05	117.91±0.17	117.1

(a) Estructura determinada a partir de las constantes rotacionales libres de distorsión (r_S) .

(b) Calculadas a nivel ab initio HF con una base de gaussianas contraídas con funciones de polarización tipo "d" para el O y S .

TABLA VII.16

Estimaciones de la energía de atomización de la molécula SSO ($^1A'$) a partir de datos experimentales .

	<u>Rosmus et al.</u> [101]	<u>Murrell et al.</u> [82]	<u>Este trabajo</u> (a)
$D_e(\text{SSO}(^1A')) / \text{eV}$	9.4	9.088	8.880

(a) Utilizando la energía de disociación de $\text{SSO} \rightarrow \text{SO} + \text{S}$ igual a $3.45 \pm 0.01 \text{ eV}$ [102] y la de la diatómica SO [46] .

Del mínimo C_{2v} -SOS ($^1A'$) se ajusta la geometría calculada a nivel ab initio HF con una base de gaussianas contraídas y con funciones gaussianas de polarización tipo "d" para el O y S, y la energía calculada a nivel MRCI con la anterior geometría. También se reproducen las constantes de fuerza de este mínimo calculadas a nivel HF con una base de inferior calidad (STO-3G*).

En la construcción del potencial $V_{S'SO}$ de forma igual a

$$V_{S'SO}(R_1, R_2, R_3) = V^{(2)}_{SO}(R_1) + V^{(2)}_{S'S}(R_2) + V^{(2)}_{O'S}(R_3) + V^{(3)}_{S'SO}(R_1, R_2, R_3) \quad (\text{VII.10})$$

utilizan las variables S_i (ec.VII.6), las cuales son coordenadas internas adaptadas a la simetría y obtenidas a partir de transformaciones ortogonales de los desplazamientos de las distancias internucleares ($\rho_i = R_i - R_i^0$) respecto a una estructura de referencia (R_i^0 , $i = 1,2,3$), tanto en el polinomio (ec. VI.3) como en la función de alcance (ec.VI.5). Debido a que en el potencial V_{OCS_2} solo se van a utilizar las variables ρ_i en el polinomio, se ha tenido que llevar a cabo una transformación de los coeficientes del polinomio entre ambos sistemas de coordenadas (programa COEF). Los coeficientes resultantes y demás parámetros se dan en la tabla VII.17. Los parámetros de los potenciales diatómicos correspondientes han sido previamente presentados en las tablas VI.8 y VII.9.

TABLA VII.17

Parámetros del término a tres cuerpos del potencial $V_{S'SO} (^1A', ^1A_1)$.

Parámetros			
$C_1 = C_3 / \text{Å}^{-1}$	3.44×10^{-3}	$C_{11113} = C_{13333}$	-0.112
C_2	1.971	$C_{11122} = C_{22333}$	-0.642
$C_{11} = C_{33} / \text{Å}^{-2}$	-0.891	$C_{11123} = C_{12333}$	0.758
$C_{12} = C_{23}$	2.446	$C_{11133} = C_{11333}$	-0.224
C_{13}	0.900	$C_{11222} = C_{22233}$	1.087
C_{22}	-0.790	$C_{11223} = C_{12233}$	-1.925
$C_{111} = C_{333} / \text{Å}^{-3}$	-0.017	C_{11233}	1.136
$C_{112} = C_{233}$	-0.473	$C_{12222} = C_{32222}$	-0.920
$C_{113} = C_{133}$	-0.800	C_{12223}	2.173
$C_{122} = C_{223}$	-1.407	C_{22222}	0.312
C_{123}	2.449	V^0 / eV	4.106
C_{222}	2.298	$\gamma_1 / \text{Å}^{-1}$	4.2
$C_{1111} = C_{3333} / \text{Å}^{-4}$	0.387	γ_2	0.0
$C_{1112} = C_{2333}$	-0.544	γ_3	1.0
$C_{1113} = C_{1333}$	-0.547	b_{11}	0.543
$C_{1122} = C_{2233}$	-0.878	b_{12}	0.641
$C_{1123} = C_{1233}$	1.885	b_{13}	0.543
C_{1133}	0.244	b_{31}	0.453
$C_{1222} = C_{2223}$	2.703	b_{32}	-0.768
C_{1223}	-4.735	b_{33}	0.453
C_{2222}	-1.513	$R_1^0 = R_3^0 / \text{Å}$	2.1676 (a)
$C_{11111} = C_{33333} / \text{Å}^{-5}$	-0.022	R_2^0	1.8845
$C_{11112} = C_{23333}$	0.189		

(a) La distancia SO en la estructura de referencia es el valor medio de las distancias de enlace correspondientes en los dos mínimos ajustados .

En la figura VII.14 pueden apreciarse los diagramas de contorno de la SEP alrededor del mínimo $S'SO (^1A')$. La figura VII.14-C indica que las barreras de potencial para la disociación

del mínimo en $S_2 + O$ o $S + SO$ son las propias endoenergicidades. Esto ha sido verificado aplicando el método de la coordenada de reacción. La figura VII.15 presenta este tipo de diagrama alrededor del mínimo SOS (1A_1), el cual tampoco tiene una barrera superior a la endoenergicidad en el proceso de disociación en $S + OS$. En cambio, si existe una pequeña barrera entre los dos mínimos de esta SEP (tabla VII.18).

FIGURA VII.14. Diagramas de curvas de nivel de la SEP SSO singlete fundamental para varios ángulos SSO. La separación entre curvas es igual a 1 eV, estando la curva de mayor energía a -1 eV respecto a los átomos en su estado electrónico fundamental.

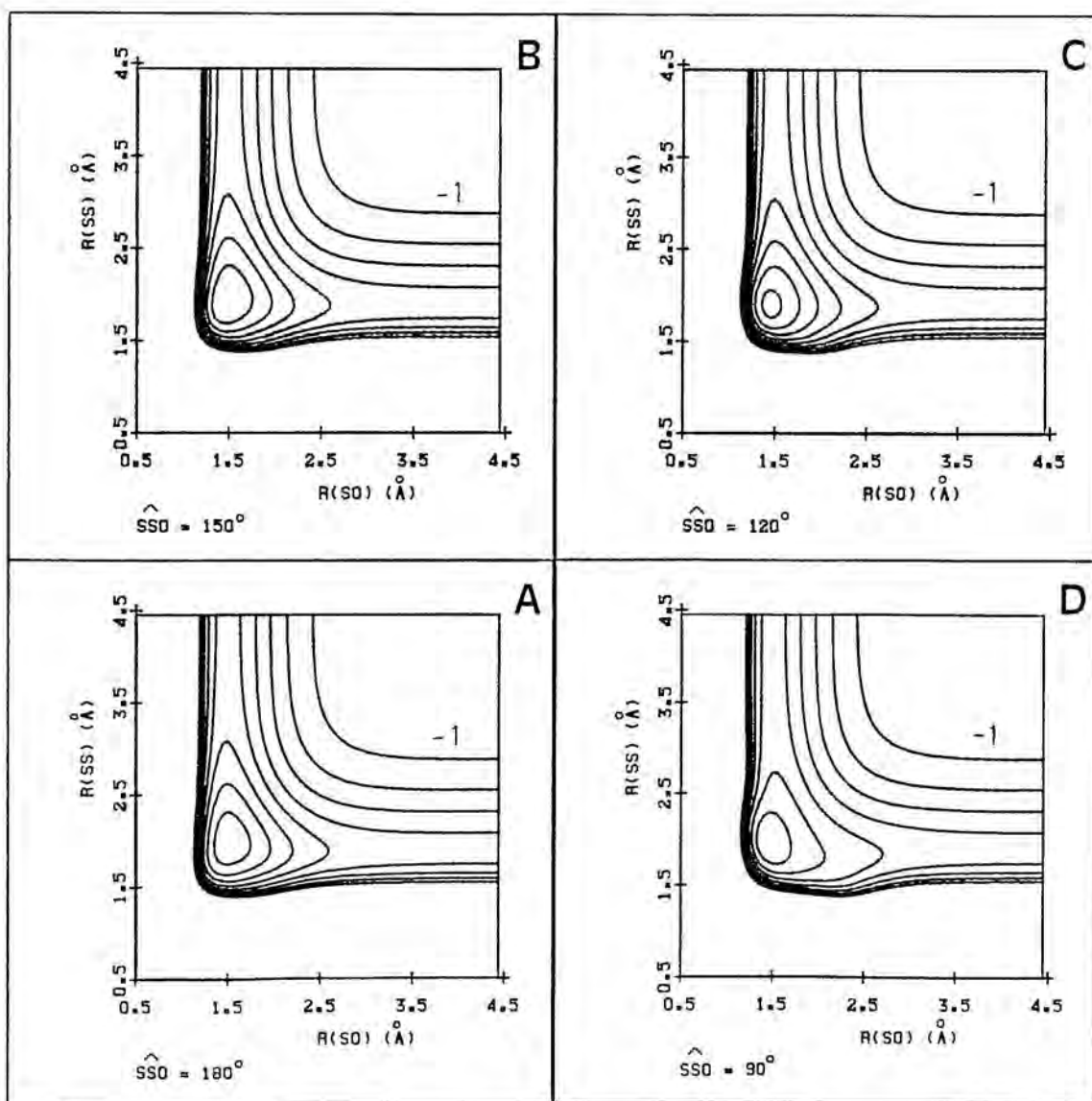


FIGURA VII.15. Diagrama de curvas de nivel de la SEP SSO singlete fundamental alrededor del mínimo SOS (1A_1). La separación entre curvas es igual a 1 eV, estando la curva de mayor energía a -1 eV respecto a los átomos en su estado electrónico fundamental.

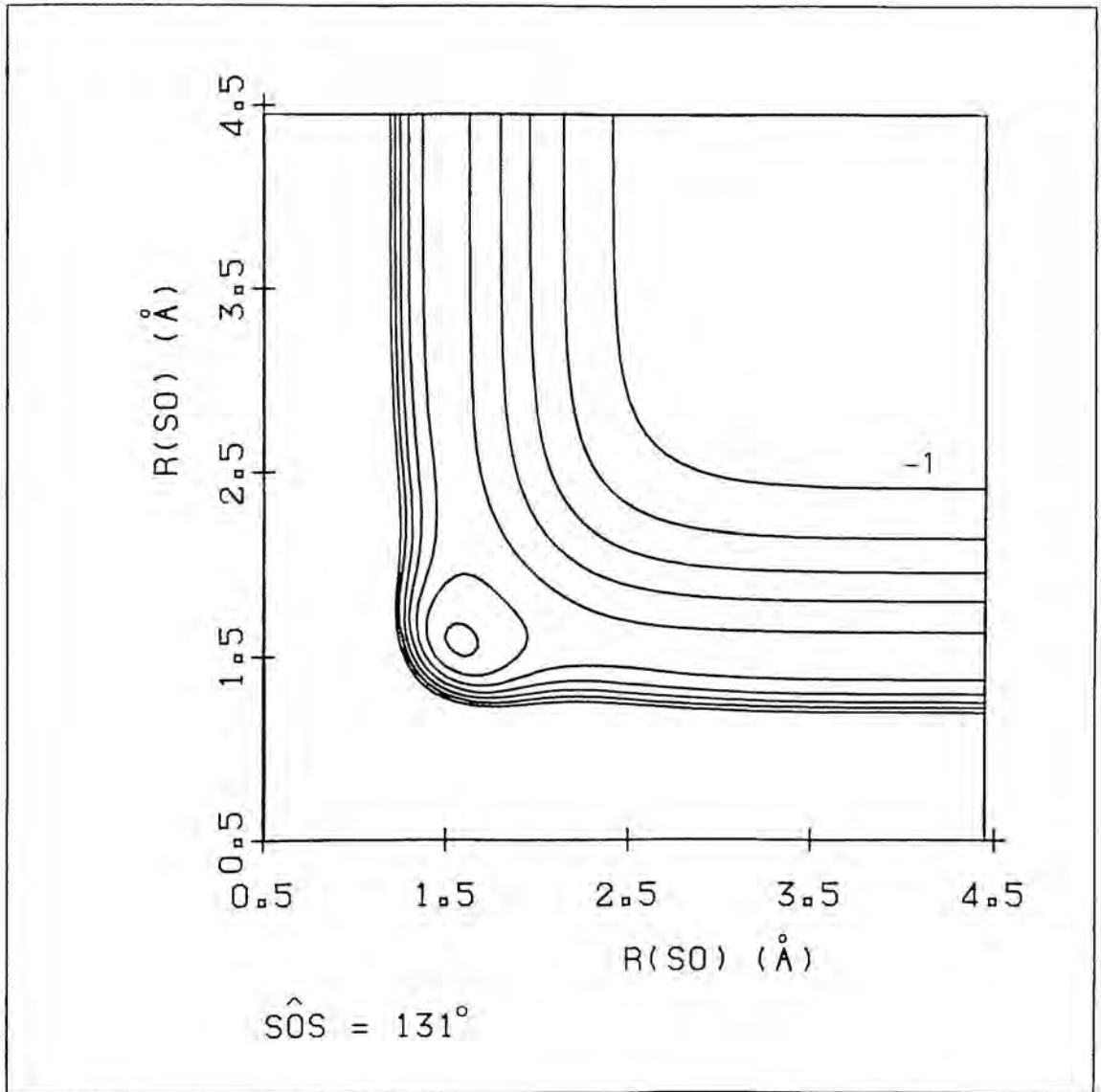


TABLA VII.18

Características de los puntos estacionarios de la SEP SSO singlete fundamental .

punto estacionario	$R_{OS} / \text{Å}$	$R_{SS} / \text{Å}$	$R_{OS'} / \text{Å}$	ángulo / °	E / eV	ν_i / cm^{-1} (a)
mínimo OSS'(1A')	1.4461	1.8857	2.8928	119.9 (b)	-9.323	381.8 (A') 687.8 (A') 1197.5 (A') (c)
mínimo SOS'(1A ₁)	1.5812	2.8775	1.5812	131.0 (d)	-7.191	291.0 (A ₁) 1053.1 (A ₁) 1159.8 (B ₂) (e)
TS: OSS'(1A') → SOS'(1A ₁)	1.4764	2.1265	1.8369	58.0 (d)	-5.248	525.7i (A') 412.1 (A') 1405.7 (A')

(a) Para la combinación isotópica $^{32}\text{S}_2 \text{ } ^{16}\text{O}$.

(b) Ángulo OŜŜ' .

(c) Los valores experimentales [98] son iguales a 382.0 , 672.2 y 1156.2 cm^{-1} ,

(d) Ángulo ÔÔÔ' .

(e) En la clasificación de los modos normales de vibración se ha considerado al plano YZ como el plano molecular .

Tal como puede observarse en el resumen de las propiedades de los puntos estacionarios que proporciona la SEP singlete fundamental ajustada (tabla VII.18), hay ligeras diferencias en la geometría , energía y frecuencias vibracionales o constantes de fuerza armónicas ajustadas para el mínimo SSO ($^1A'$), en comparación con los valores pretendidos (tablas VII.15 , 16 y 19) . Murrell et al [82] construyen otra SEP , en este caso bivaluada y que ajusta también un nuevo mínimo C_{2v} -SOS cíclico , que mejora la calidad del ajuste . Sin embargo , su caracter bivaluado, las pequeñas diferencias mencionadas y la menor importancia de este potencial triatómico en el estudio del sistema $O(^3P) + CS_2$ justifican la utilización de la SEP monovaluada .

TABLA VII.19

Constantes de fuerza (f) armónicas del mínimo SSO ($^1A'$) .

	mdyn·Å ⁻¹			mdyn·rad ⁻¹		mdyn·Å·rad ⁻²
	f ₁₁	f ₂₂	f ₁₂	f _{1α}	f _{2α}	f _{αα}
SEP monovaluada (a)	8.933	4.728	0.279	0.114	0.309	1.348
Experimentales [98]	8.249	4.430	0.151	-0.013	0.242	1.408

(a) Calculadas con el programa SM3 .

VII.3.1.4. Potencial tetratómico OCSS suma de los términos de uno , dos y tres cuerpos

Una vez se han construido los términos de hasta tres cuerpos en el potencial V_{OCS_2} , es necesario realizar una investigación de la SEP resultante , antes de introducir el término de cuatro cuerpos , el cual normalmente se utiliza para acabar de refinar las características principales de la SEP global .

Se ha llevado a cabo una búsqueda exhaustiva de todos los puntos estacionarios de esta SEP , bien a partir de optimizaciones sobre estructuras tetratómicas razonables (p.ej. , mínimos encontrados a nivel MINDO/3 o MNDO) , bien empleando caminos de mínima energía (MEP) que conectasen reactivos , productos y los mínimos hallados . En la tabla VII.20 se presenta un resumen de los puntos estacionarios tetratómicos encontrados .

TABLA VII.20

Características de los puntos estacionarios de la SEP OCS₂ triplete fundamental sin inclusión del término a cuatro cuerpos.

punto estacionario	R _{OS} / Å	R _{SC} / Å	R _{CS'} / Å	R _{CO} / Å	$\hat{S}\hat{C}\hat{S}'$ / °	E / eV	ν_i / cm ⁻¹ (a)
mínimo lineal-OSCS'	1.5013	2.6808	1.5628	4.1821	180.0	-13.049	106.5 (Π) 132.8 (Σ ⁺) 272.8 (Π) 1071.7 (Σ ⁺) 1186.2 (Σ ⁺)
mínimo C _S -OCS ₂ no plano (b)	1.5299	1.3660	1.3660	0.8016	147.4	-15.519	292.7 (A') 1206.5 (A') 1342.7 (A'') 1843.8 (A') 3552.1 (A'') 7208.7 (A')
\sum_{∞}^{∞} TS OSCS' lineal :	2.40	1.6252	1.5490	4.0252	180.0	-11.780	169.6i (Σ ⁺) 126.3 (Π) 473.9 (Π) 547.5 (Σ ⁺) 1450.7 (Σ ⁺)
O + SCS → mínimo lineal-OSCS'							
TS C _{2v} -OCS ₂ :	2.8713	1.3116	1.3116	1.77	86.2	-1.772	840.7i (A ₁) 689.0 (B ₂) 865.5 (A ₁) (c) 1208.5 (B ₁) 2314.9 (B ₂) 3455.2 (A ₁)
O + SCS → mínimo C _S -OCS ₂ no plano							

(a) Frecuencias vibracionales calculadas para la combinación isotópica ¹²C ¹⁶O ³²S₂.

(b) El ángulo diedro $\hat{O}\hat{S}\hat{C}\hat{S}'$ es igual a 74.5 °.

(c) En la clasificación de los modos normales de vibración se ha considerado al plano YZ como el plano molecular.

Se han encontrado dos mínimos espúreos , uno lineal tipo O-S-C-S muy hacia la zona asintótica de productos CS + SO , y el otro con simetría C_s no planar que corresponde a una cierta colapsación de los cuatro átomos . Al primero de ellos se accede desde reactivos remontando una barrera ΔV^\ddagger de $5.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($5.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ si se incluyen las energías del punto cero) que corresponde a un estado de transición lineal (tabla VII.20) . Su disociación da lugar a CS + SO remontando únicamente la endoenergía correspondiente ($4.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) . Al segundo mínimo se llega al acercar el átomo de O al C de la molécula SCS , aunque hay que superar una barrera tan elevada ($\Delta V^\ddagger = 236.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que puede considerarse totalmente inaccesible a las energías de trabajo habituales .

No se ha conseguido conectar a través de algún MEP los reactivos y los productos de los canales reactivos (2) y (3) . Así, parece que esta SEP debe presentar barreras muy altas a esos procesos , razón por la cual el estudio posterior de trayectorias se limitará al análisis del canal reactivo principal (1) , ya que el término $V^{(4)}_{OCS_2}$ difícilmente afectará a estas barreras .

La existencia para el canal reactivo (1) de una barrera de potencial mayor a la energía de activación de esta reacción , y la no aparición de un mínimo cis-OSCS (o trans-OSCS) que puede tener un papel fundamental en la dinámica de este proceso reactivo , sugieren la inclusión de un término de cuatro cuerpos que mejore estos aspectos ,

VII.3.1.5. Potencial tetraatómico OCSS con inclusión del término de cuatro cuerpos

Se han construido dos SEP para el sistema OCS_2 triplete fundamental . Una de ellas ajusta una estructura tipo cis-OSCS (mínimo) más estable que los reactivos y productos del canal reactivo principal (1) (SEP1) , y la otra presenta un perfil energético clásico , con una barrera de potencial del orden de la energía de activación , para este mismo canal (SEP2) , de manera que la comparación de los resultados permitirá establecer la importancia de la introducción de ese mínimo en la SEP sobre la dinámica de esta reacción .

VII.3.1.5.1. SEP1

Cuando se inició la construcción de esta SEP se disponía únicamente de los cálculos MINDO/3 y MNDO sobre este sistema . Además , la posible existencia de una estructura tipo cis-OSCS sugerida por varios autores con un posible peso en el canal reactivo principal , así

como la dificultad en la introducción de varios mínimos en una SEP analítica mediante métodos analíticos , nos llevó a considerar una SEP que ajustase la geometría y constantes de fuerza (MINDO/3) de esta estructura , y la energía resultante de transformar las entalpías de formación en energías de disociación , igual a -14.551 eV ⁵⁾ , de manera similar como se hizo en la SEP OCS triplete fundamental (Sección VII.3.1) .

Debido a la existencia de dos átomos de S , la SEP debe ser simétrica respecto a su intercambio . Esto lleva a la necesidad de emplear una estructura de referencia con esa simetría en el término a cuatro cuerpos del potencial . La gran cantidad de dificultades que aparecieron en el ajuste del mínimo cis-OSCS' , y de su equivalente cis-OS'CS empleando una única estructura de referencia simétrica con un solo término de cuatro cuerpos (p.ej. aparecían constantemente mínimos espúreos muy estables cercanos a la estructura de referencia) , fueron eliminados en gran parte con la utilización de dos términos de cuatro cuerpos , cada uno centrado en la geometría de uno de los dos mínimos cis-OS'CS Y cis-OSCS' (ver cap.III) :

$$V^{(4)}_{\text{OCS}_2} (R_1, \dots, R_6) = V_a^{(4)} (\rho_1, \dots, \rho_6) + V_b^{(4)} (\rho_1', \dots, \rho_6') \quad (\text{VII.11})$$

donde $\rho_i = R_i - R_i^a$ y $\rho_i' = R_i - R_i^b$, $i = 1, \dots, 6$, siendo "a" y "b" los dos mínimos tipo cis. Cada término a cuatro cuerpos $V_a^{(4)}$ y $V_b^{(4)}$ incluye el producto de un polinomio de grado 2 (ec.III.42) y una función de alcance (ec.III.43-52) . Entre las diversas funciones de alcance probadas , la función lorentziana (ec.III.52) fue la que mostró un mejor comportamiento .

Las constantes de fuerza cartesianas del mínimo cis-OSCS calculadas con el método MINDO/3-UHF fueron transformadas mediante los programas FIT2 y FOR a los sistemas de coordenadas internas (R_1, \dots, R_6) y ($r_1, r_2, r_3, \alpha, \beta, \tau$) (tabla VII.21) para obtener con mayor facilidad los coeficientes de los polinomios . También se ha utilizado la derivada parcial primera ($\partial V_{\text{OCS}_2} / \partial R_5$)₀ en el mínimo cis-OSCS (igual a $0.501968 \text{ eV} / \text{Å}$ según el método MINDO/3-UHF) , con la cual se han recalculado las demás derivadas que son función de la anterior debido a la simetría C_s del mínimo . De esta manera se consiguen centrar exáctamente ambos mínimos, cosa que no ocurre si se utilizan todas las derivadas primeras MINDO/3-UHF , las cuales son ligeramente diferentes por cuestiones numéricas .

5) Se determinó la energía de disociación a CS + SO y luego se le sumó la de $D_e(\text{CS}) + D_e(\text{SO})$

TABLA VII.21

Constantes de fuerza armónicas del mínimo cis-OSCS' en el sistema de coordenadas $r_1 = R_{S'C}$, $r_2 = R_{CS}$, $r_3 = R_{SO}$, $\alpha = \widehat{S'CS'}$, $\beta = \widehat{OSC}$ y $\tau = \widehat{OS'CS'}$.

(a)	MINDO/3-UHF	HF (DZP) (b)
$f_{11} / \text{mdyn}\cdot\text{\AA}^{-1}$	6.935	8.611
f_{12}	0.435	0.507
f_{13}	0.667×10^{-1}	0.101×10^{-1}
f_{22}	3.085	3.864
f_{23}	0.762	0.788
f_{33}	6.331	3.860
$f_{1\alpha} / \text{mdyn}\cdot\text{rad}^{-1}$	0.768×10^{-1}	0.266
$f_{1\beta}$	0.899×10^{-2}	-0.148
$f_{2\alpha}$	0.204	0.435
$f_{2\beta}$	0.136	0.254
$f_{3\alpha}$	-0.304×10^{-1}	-0.192
$f_{3\beta}$	0.160	0.521
$f_{\alpha\alpha} / \text{mdyn}\cdot\text{\AA}\cdot\text{rad}^{-2}$	0.249	0.403
$f_{\alpha\beta}$	-0.100	-0.152
$f_{\beta\beta}$	0.350	1.506
$f_{\tau\tau}$	0.126×10^{-1}	0.122

(a) Se indican los valores no nulos por simetría .

(b) Calculadas con posterioridad al ajuste de la SEP1 .

La primera SEP utilizada ajustó la energía (-14.551 eV) , geometría (figura VII.2) y constantes de fuerza armónicas (tabla VII.21) calculadas a nivel MINDO/3-UHF . Esta SEP presentaba un mínimo espúreo tipo cis-OSCS no plano más estable (-21.2 eV) que el ajustado , y con una geometría bastante diferente . Su eliminación fue imposible , y unos estudios preliminares mediante trayectorias clásicas indicaron que las trayectorias que primero iban al mínimo ajustado luego caían a este falso mínimo y quedaban atrapadas . Paralelamente a estas pruebas , los cálculos ab initio HF/MP2 en curso permitieron establecer un valor más razonable de la energía de una estructura cis-OSCS muy similar (figura VII.7) . El valor obtenido e igual a

~ -13.5 eV fue de empleado en su lugar en el ajuste de la SEP OCS₂ consiguiendo en este caso la eliminación de ese mínimo espúreo . Los parámetros del potencial V⁽⁴⁾_{OCS₂} obtenidos son dados en la tabla VII.22 .

TABLA VII.22

Parámetros del término a cuatro cuerpos del potencial V_{OCS₂} (SEP1) .

Parámetros					
C ₁ / Å ⁻¹	0.560	C ₂₂	-0.137 x10 ⁻²	C ₅₅	0.989x10 ⁻¹
C ₂	0.117	C ₂₃	1.160	C ₅₆	0.339x10 ⁻¹
C ₃	-1.760	C ₂₄	-0.981	C ₆₆	0.317
C ₄	-0.420	C ₂₅	-0.293	V ^o / eV	-13.610
C ₅	-0.258	C ₂₆	0.407 x10 ⁻¹	γ	2.8
C ₆	-0.637	C ₃₃	0.861	R ₁ ^a = R ₂ ^b / Å	1.53369
C ₁₁ / Å ⁻²	0.613	C ₃₄	0.165	R ₂ ^a = R ₁ ^b	1.69343
C ₁₂	0.898	C ₃₅	0.293	R ₃ ^a = R ₃ ^b	2.78839
C ₁₃	-0.108	C ₃₆	1.395	R ₄ ^a = R ₄ ^b	3.18523
C ₁₄	-0.590	C ₄₄	0.220	R ₅ ^a = R ₆ ^b	4.00921
C ₁₅	-0.238	C ₄₅	0.520 x10 ⁻²	R ₆ ^a = R ₅ ^b	1.50394
C ₁₆	-0.139	C ₄₆	-0.340 x10 ⁻¹		

Como ha sido indicado en la obtención de los potenciales triatómicos CS₂ y OCS , durante la determinación del potencial V⁽⁴⁾_{OCS₂} se modificaron los parámetros γ_i de esos potenciales para conseguir reducir el caracter repulsivo del potencial V_{OCS₂} sin el término de cuatro cuerpos en la zona del mínimo cis-OCS₂ y facilitar así la introducción de ese mínimo .Aún así , la contribución de V⁽⁴⁾_{OCS₂} al potencial total V_{OCS₂} es igual a -13.637 eV en la zona del mínimo .

En la tabla VII.23 se dan los puntos estacionarios tetratómicos de la SEP1 ajustada . Como puede apreciarse , siguen apareciendo los mismos puntos estacionarios del potencial sin la inclusión de V⁽⁴⁾_{OCS₂} (tabla VII.20) con geometrías , frecuencias vibracionales y energías muy similares . Sin embargo , el caracter más atractivo de la SEP global elimina la barrera de potencial

a la entrada , de acuerdo con los resultados del estudio MINDO/3-UHF . Tampoco hay barrera de potencial para el proceso $OS + CS' \rightarrow$ mínimo lineal OSCS' .

Existe una pequeña barrera de potencial entre el mínimo lineal y el cis-OSCS que no ha podido ser localizada con exactitud . Sin embargo , los MEP calculados indican que debe estar a una energía menor a -12.924 eV .

Las pequeñas diferencias en las frecuencias vibracionales del mínimo cis-OSCS ajustado (tabla VII.23) y las calculadas a nivel MINDO/3-UHF (tabla VII.2) son debidas a problemas de tipo numérico , tal como ha sido comentado para las derivadas parciales primeras empleadas en dicho mínimo .

En la figura VII.16 (programa DIBT4) puede apreciarse que el acercamiento colineal del O a la molécula de SCS es el de menor energía para esta SEP . En la figura VII.17 se muestra la casi ausencia de barrera a la entrada (hacia $R_{SO} = 2.9 \text{ \AA}$ se puede localizar el máximo de energía a $E = -11.998 \text{ eV}$) y la formación posterior del mínimo lineal OSCS' , cuyo diagrama polar de curvas de nivel es dado en la figura VII.18 .

En la figura VII.19 se muestra el diagrama polar de curvas de nivel de esta SEP alrededor del mínimo cis-OSCS' ajustado . El diagrama indica que en la zona trans la energía es muy similar ($E \sim -13.46 \text{ eV}$) a la de la zona cis . Sin embargo, no existe ningún mínimo trans-OSCS en esa zona . También se ha verificado que la variación del ángulo diedro $\widehat{OSCS'}$ no cambia mucho la energía de la estructura (para $\tau = 80^\circ$, $E = -13.47 \text{ eV}$) .

La utilización de la geometría (figura VII.7), constantes de fuerza armónicas (tabla VII.21) y la energía final (-13.407 eV) del mínimo cis-OSCS' calculado a nivel ab initio con pseudopotenciales no parece que pueda presentar diferencias substanciales en el estudio del sistema OCS_2 , debido al parecido entre las propiedades mencionadas . Si bien la comparación de las constantes de fuerza MINDO/3-UHF y ab initio UHF para esta estructura muestran diferencias apreciables en algunos casos , la comparación a nivel de frecuencias vibracionales (tabla VII.6) permite establecer con mayor facilidad la similitud de las mismas .

TABLA VII.23

Características de los puntos estacionarios encontrados en la SEP OCS₂ con inclusión del término a cuatro cuerpos (SEPI).

punto estacionario	R _{OS} /Å	R _{SC} /Å	R _{CS'} /Å	R _{CO} /Å	$\hat{S}\hat{C}\hat{S}'$ /°	E/eV	ν_i /cm ⁻¹ (a)
mínimo cis-OCS' plano (b)	1.5039	1.6934	1.5337	2.7884	161.5	-13.500	100.2 (A') 200.5 (A'') 351.4 (A')
							491.6 (A') 986.2 (A') 1249.7 (A')
mínimo lineal-OCS'	1.5120	2.5827	1.5624	4.0947	180.0	-13.127	120.5 (Π) 139.9 (Σ ⁺) 296.2 (Π)
							1041.1 (Σ ⁺) 1194.2 (Σ ⁺)
mínimo C _s -OCS ₂ no plano (c)	1.5331	1.3679	1.3679	0.8022	148.6	-15.931	285.7 (A') 1183.7 (A') 1332.2 (A'')
							1808.5 (A') 3551.3 (A'') 7191.6 (A')

(a) Frecuencias vibracionales calculadas para la combinación isotópica ¹²C ¹⁶O ³²S₂.

(b) El ángulo O $\hat{S}C$ es igual a 121.3 °.

(c) El ángulo diedro O $\hat{S}C\hat{S}'$ es igual a 74.5 °.

FIGURA VII.16. Diagrama polar de curvas de nivel de la SEP1 OCS_2 triplete fundamental alrededor de la molecula CS_2 , cuya geometría se mantiene constante. La curva de menor energía (-12 eV) viene representada por una línea de trazos, y la separación entre curvas es de 0.1 eV.

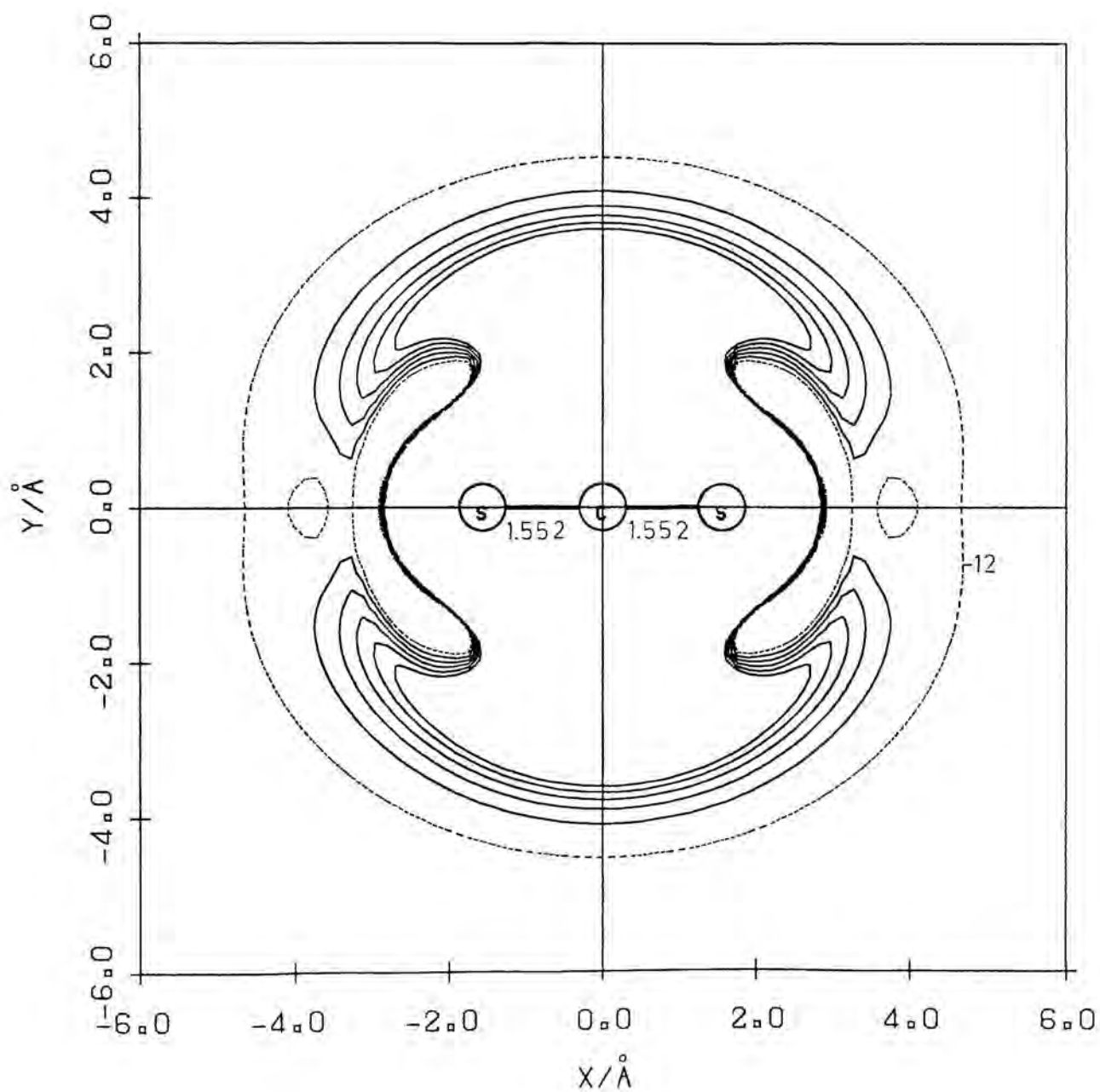


FIGURA VII.17. Diagrama de curvas de nivel de la SEP1 OCS₂ triplete fundamental para el acercamiento colineal del átomo de O a la molécula SCS', con una distancia fija igual a $R_{CS'} = 1.55248 \text{ \AA}$. La curva de nivel de menor energía está a -13 eV, con un espaciado entre las curvas de 0.5 eV.

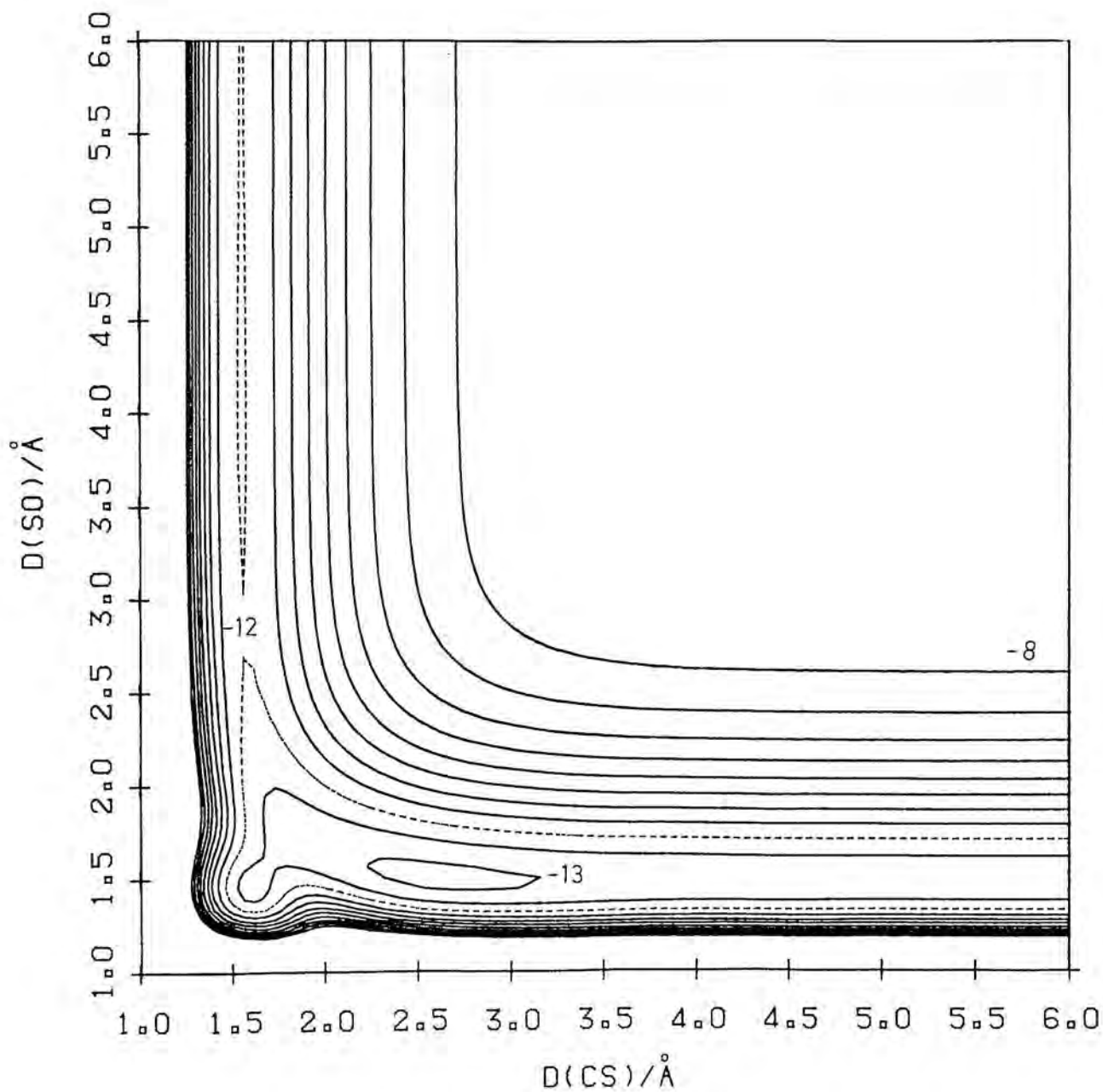


FIGURA VII.18. Diagrama polar de curvas de nivel de la SEPI OCS_2 triplete fundamental alrededor de la estructura fija SCS' del mínimo lineal OSCS'. La curva de menor energía (-12.5 eV) viene representada por una línea de trazos , y la separación entre curvas es de 1 eV .

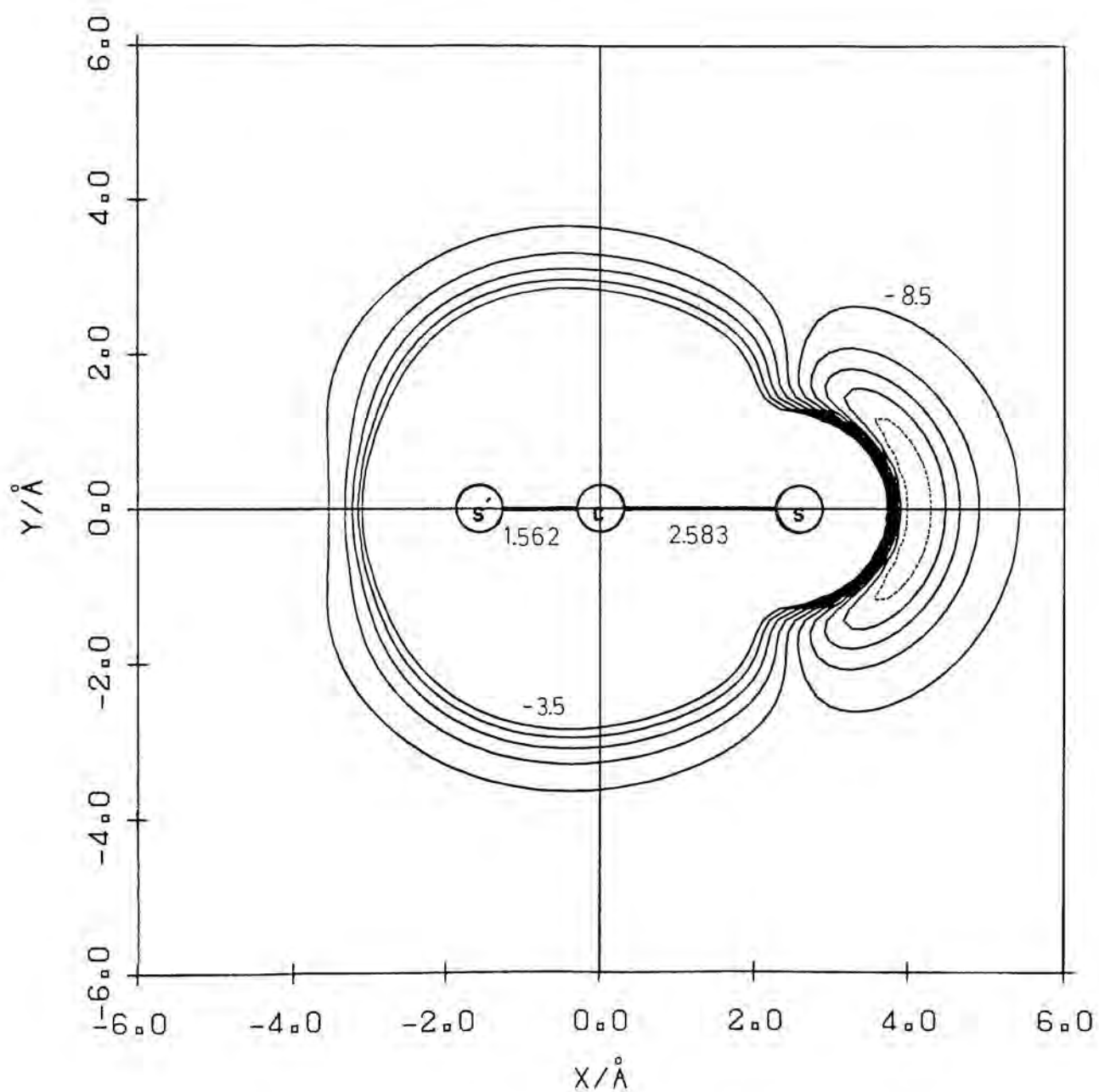
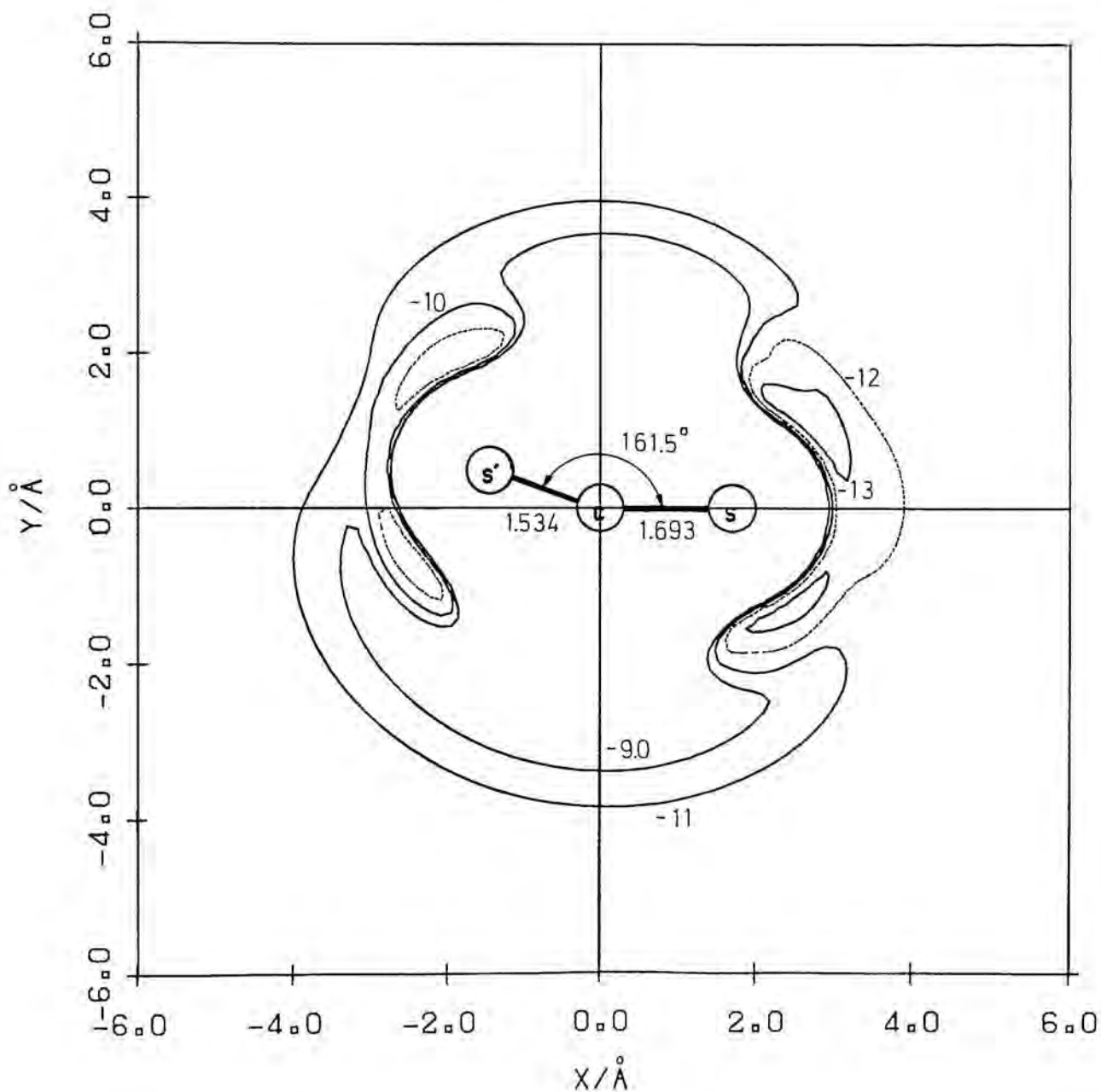


FIGURA VII.19. Diagrama polar de curvas equipotenciales de la SEP1 OCS₂ triplete fundamental alrededor de la estructura fija SCS' del mínimo cis-OCS'. La curva de menor energía es igual a -13 eV, con un espaciado entre las curvas de 1 eV.



VII.3.1.5.2. SEP2

Se ha construido una segunda SEP para el sistema OCS_2 triplete fundamental (SEP2), cuyas diferencias principales respecto a la SEP1 son por una parte que no ajusta un mínimo cis-OSCS' y por otra que presenta una barrera de potencial para el canal reactivo (1) del orden de la energía de activación . Para ello , se han aprovechado las características esenciales del potencial V_{OCS_2} sin la inclusión de término a cuatro cuerpos , el cual presentaba una barrera adelantada para este canal reactivo , aunque con una mayor energía (tabla VII.20) que en la SEP1 . Se ha empleado la misma función de potencial para el término a cuatro cuerpos , con la diferencia de que en este caso , la estructura de referencia es la geometría del estado de transición lineal , y que los polinomios son de grado uno , ya que no ajustan constantes de fuerza sino únicamente energía , geometría y derivadas parciales primeras .

En la tabla VII.24 se da un resumen de las principales características de los puntos estacionarios de esta SEP . La comparación con los de la SEP sin término a cuatro cuerpos (tabla VII.20) indica con claridad que el término introducido sólo afecta significativamente a la energía del punto de silla del canal reactivo principal.

La barrera de potencial ajustada es igual a $1.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ sobre reactivos ($1.75 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ con inclusión de las energías de punto cero) , y da un valor de la E_a , calculada a partir de la ec.VI.7 , igual a $2.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 300 K ($0.6 \leq E_a \text{ exp.} \leq 1.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) . Este valor es inferior al utilizado por Schatz et al [27-28] en el estudio de trayectorias colineales con una barrera de $6.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (sin inclusión de las energías del punto cero) con una SEP tipo LEPS .

TABLA VII.24

Características de los puntos estacionarios encontrados en la SEP OCS₂ con inclusión del término a cuatro cuerpos (SEP2).

punto estacionario	R _{OS} /Å	R _{SC} /Å	R _{CS} /Å	R _{CO} /Å	$\hat{S}\hat{C}\hat{S}$ /°	E/eV	ν_i /cm ⁻¹ (a)
mínimo lineal-OCS'	1.5036	2.6550	1.5634	4.1586	180.0	-13.069	110.3 (Π) 137.6 (Σ ⁺) 280.0 (Π) 1063.5 (Σ ⁺) 1185.8 (Σ ⁺)
mínimo C _s -OCS ₂ no plano (b)	1.5299	1.3660	1.3660	0.8016	147.4	-15.520	292.6 (A') 1206.5 (A') 1342.7 (A'') 1843.8 (A') 3552.1 (A'') 7208.7 (A')
TS lineal-OCS' :	2.40	1.6252	1.5490	4.0252	180.0	-11.940	169.5i (Σ ⁺) 124.7 (Π) 473.9 (Π) 547.5 (Σ ⁺) 1450.8 (Σ ⁺)
O + SCS → mínimo lineal-OCS'							

(a) Frecuencias vibracionales calculadas para la combinación isotópica ¹²C ¹⁶O ³²S₂.

(b) El ángulo diedro O \hat{C} S' es igual a 74.8 °.

TABLA VII.25

Parámetros del término a cuatro cuerpos del potencial V_{OCS_2} (SEP2) .

Parámetros			
$C_1 / \text{Å}^{-1}$	6.587×10^{-4}	γ	1.5
C_2	-8.177×10^{-4}	$R_1^a = R_2^b / \text{Å}$	1.54899
C_3	0.0	$R_2^a = R_1^b$	1.62517
C_4	0.0	$R_3^a = R_3^b$	4.02517
C_5	6.621×10^{-3}	$R_4^a = R_4^b$	3.17416
C_6	0.308	$R_5^a = R_6^b$	5.57416
V^0 / eV	-0.156	$R_6^a = R_5^b$	2.40

En la figura VII.20 puede verse la tendencia a la aproximación colineal del O a la molécula SCS , aunque en menor medida que en la SEP1 (figura VII.16) . Las curvas de nivel de la figura VII.21 revelan la existencia del mínimo lineal OSCS' (figura VII.22) y de una menor barrera de potencial hacia reactivos (figura VII.17) respecto a la SEP1 .

En la figura VII.23 se aprecian los diagramas de contorno en una zona próxima al mínimo $C_S\text{-OCS}_2$ no plano . La disposición de las curvas refuerza la opinión sobre la inaccesibilidad de este mínimo , lo cual es extensible para las dos SEP OCS_2 ajustadas .

FIGURA VII.20. Diagrama polar de curvas de nivel de la SEP2 OCS₂ triplete fundamental alrededor de la molécula CS₂, cuya geometría se mantiene constante. La curva de menor energía (-12 eV) viene representada por una línea de trazos, y la separación entre curvas es de 0.1 eV.

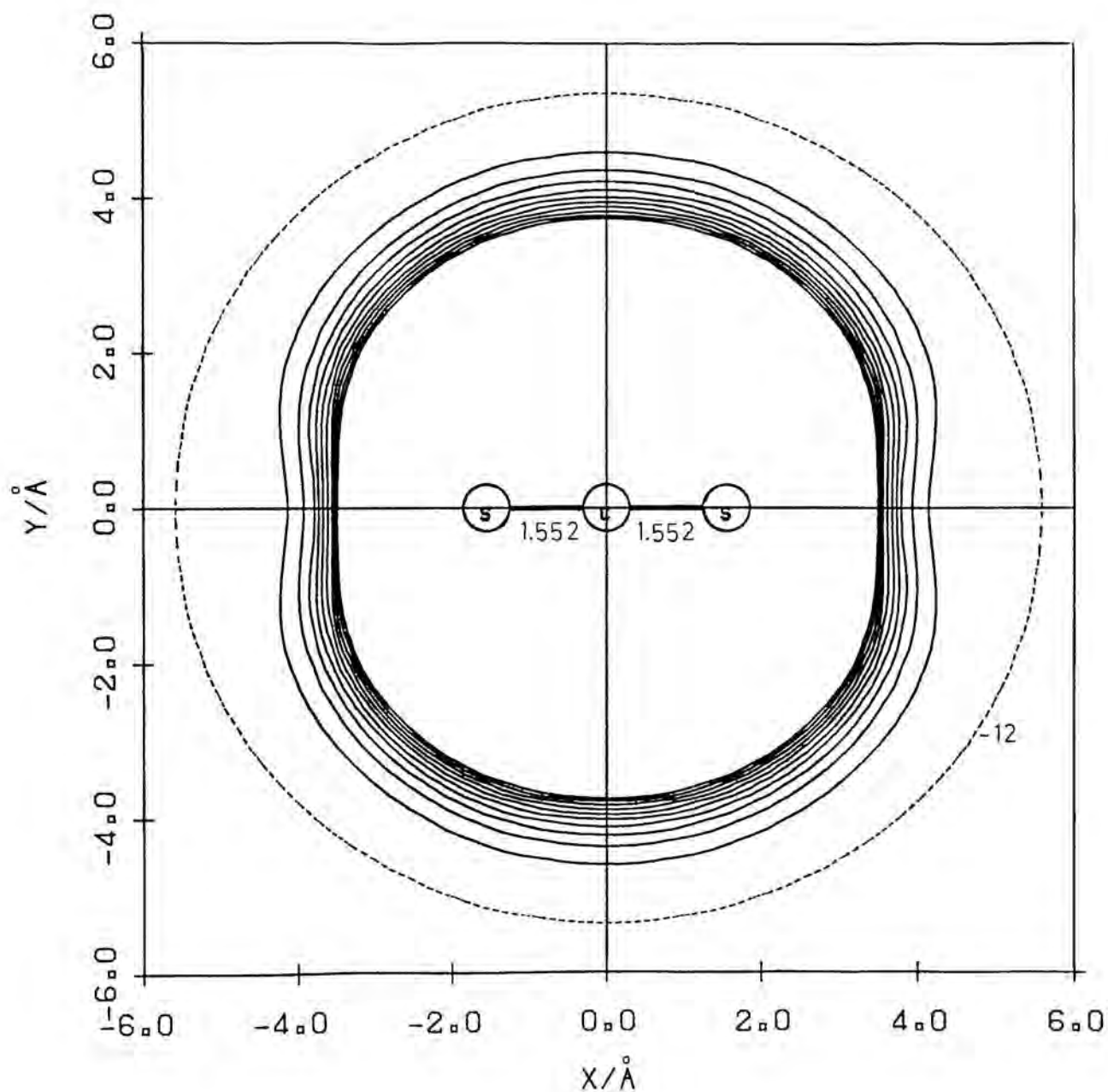


FIGURA VII.21. Diagrama de curvas equipotenciales de la SEP2 OCS_2 triplete fundamental para el acercamiento colineal del átomo de O a la molécula SCS' , con una distancia fija igual a $R_{\text{CS}'} = 1.55248 \text{ \AA}$. La curva de nivel de menor energía está a -13 eV , con un espaciado entre curvas de 0.5 eV .

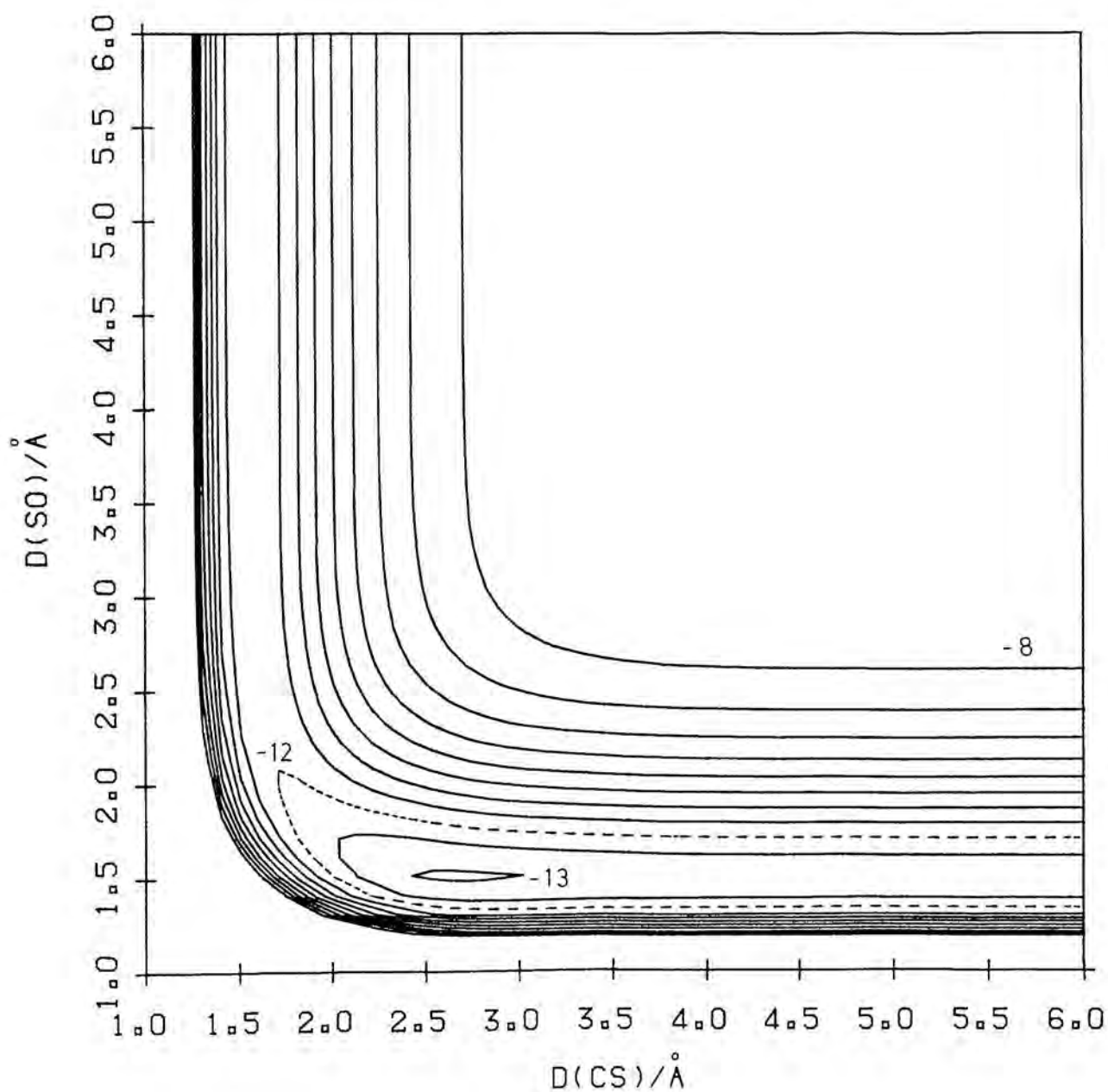


FIGURA VII.22. Diagrama polar de curvas de nivel de la SEP2 OCS₂ triplete fundamental alrededor de la estructura fija SCS' del mínimo lineal OSCS'. La curva de menor energía (-12.5 eV) viene representada por una línea de trazos , y la separación entre curvas es de 1 eV .

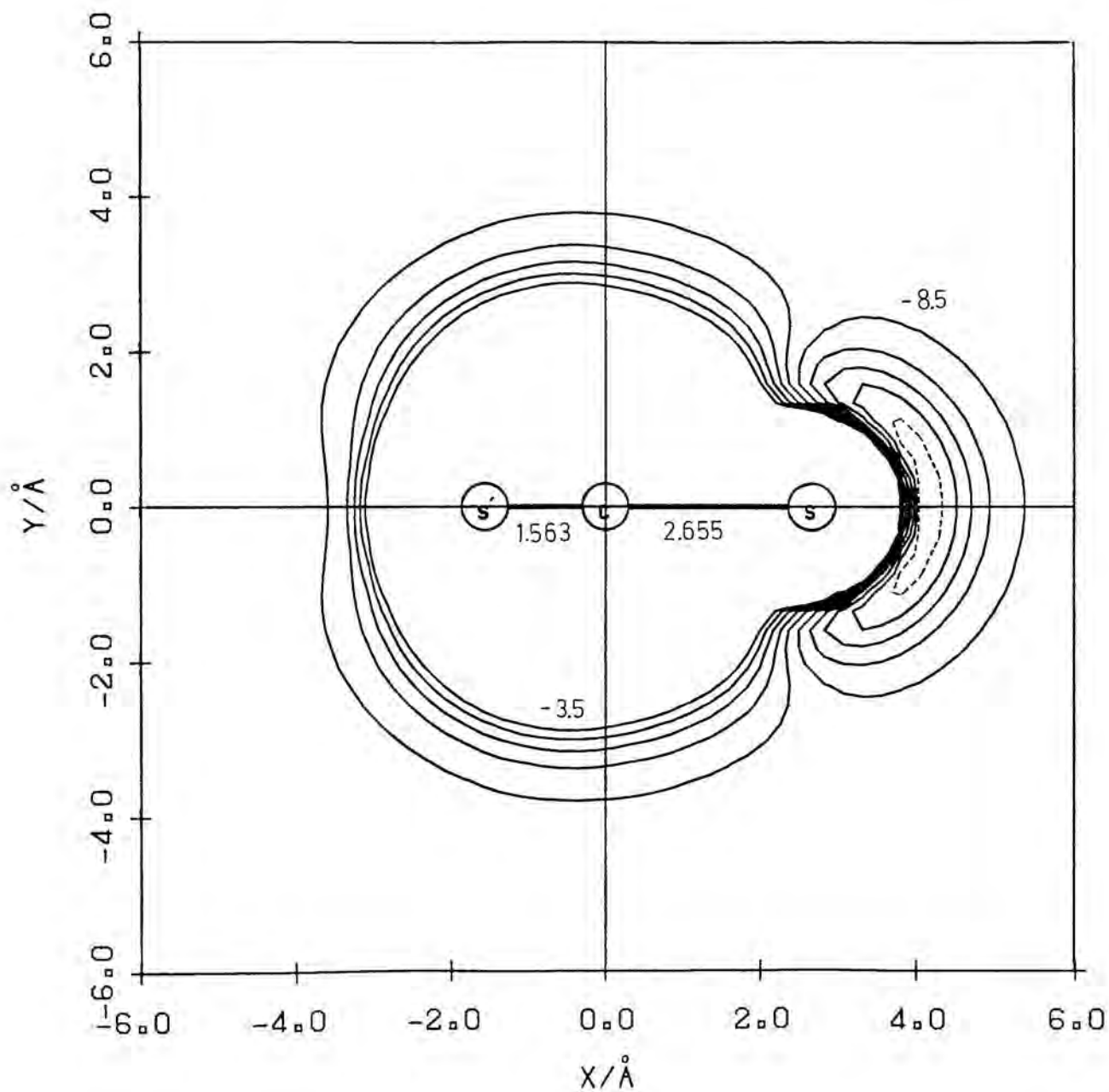
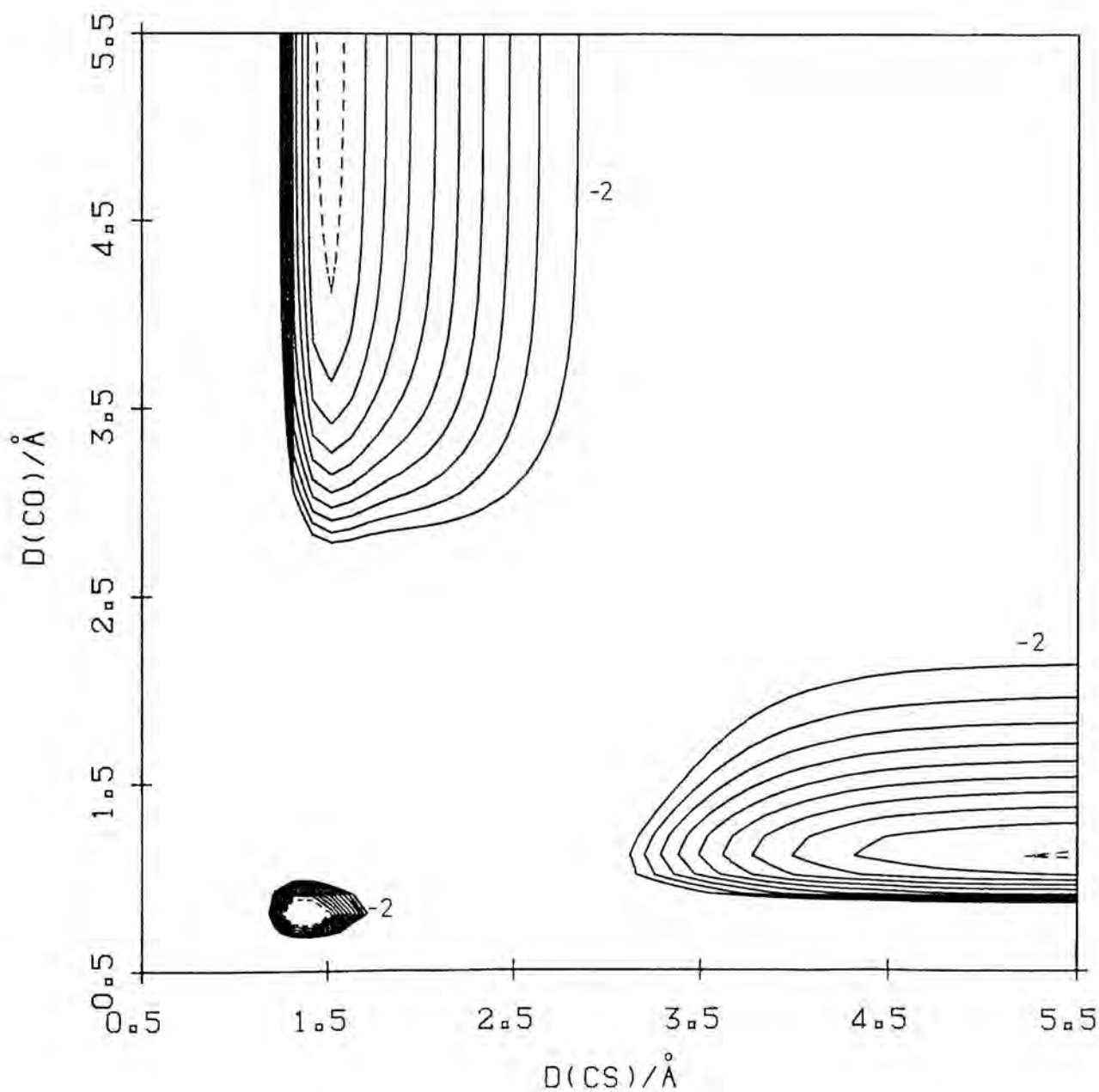


FIGURA VII.23. Diagrama de curvas de nivel de la SEP2 OCS₂ triplete fundamental para el acercamiento del átomo de O bajo simetría C_s a la estructura SCS' con un ángulo \widehat{SCS}' de 147.4° y un diedro $\widehat{OSCS}' = 74.8^\circ$ fijos, correspondientes a los valores del mínimo C_s-OCS₂ no plano. La curva de menor energía (-11.0 eV) viene representada por una línea de trazos, y la separación entre curvas es de 1.0 eV.



VII.3.2. Cálculo de trayectorias clásicas

El cálculo de las trayectorias clásicas tridimensionales para el sistema $O(^3P) + CS_2(X^1\Sigma_g^+)$ empleando las dos SEP tipo Sorbie-Murrell ajustadas (SEP1 y SEP2), ha sido realizado utilizando las técnicas descritas en el capítulo IV , mediante el programa MERCURY2 [103] , el cual es una versión mejorada del programa MERCURY de Hase [104] que incluye el nuevo tipo de potencial con sus derivadas analíticas y las demás modificaciones indicadas en el capítulo IV . Este programa ha sido implementado en el ordenador IBM 3083 del Centro de Cálculo de la Universidad de Barcelona , y en el IBM 3090 de la entidad de ahorros " La Caixa " , en virtud del acuerdo existente con la Universidad de Barcelona .

Las ecuaciones del movimiento de Hamilton han sido integradas numéricamente utilizando un algoritmo Runge-Kutta-Gill (RKG) de cuarto orden en los seis primeros ciclos , seguido de un algoritmo Adams-Moulton (AM) , primero predictor y luego corrector , de sexto orden , con un paso de integración (h) fijo . La estrategia seguida en la integración de las trayectorias ha sido diferente para cada una de las SEP como consecuencia de sus particulares características .

En la SEP2 , donde no existe un mínimo profundo entre reactivos y productos , se ha utilizado un paso de integración igual a 5×10^{-16} s , el cual ha permitido la conservación de la energía y el momento angular total en menos de una parte en 10^4 (0.01 %) . Las " back-integration " realizadas o integraciones con h menores han mostrado una completa convergencia de las trayectorias .

Para la SEP1 , con los mínimos cis-OSCS' y su equivalente cis-OS'CS de apreciable profundidad entre reactivos y productos , se realizaron dos tipos de integración . En la primera se empleó un intervalo h de 5×10^{-16} s , llevando a cabo una clasificación de las trayectorias reactivas del canal (1) como PATH = 2 ó 3 según el átomo de azufre sustraído por el O , y como PATH = 7 u 8 a aquellas trayectorias que se acercaban al mínimo cis-OSCS' o a su equivalente, con una geometría cercana a la de equilibrio en $d_i \pm 0.1 \text{ \AA}$ $i = 1, \dots, 6$. En esta primera integración , la energía y el momento angular total se conservaron en un valor menor al 0.01 % , siendo las trayectorias completamente " back-integrables " . En estas trayectorias no se promedió la energía rotacional de productos a lo largo del mayor periodo vibracional de los mismos (siendo el número de ciclos adicionales NCROT = 0) , ya que así se redujo el tiempo de CPU total substancialmente , debido a que en caso contrario se promediaba también la de la molécula CS_2 en las colisiones no reactivas y de mayor número .

Las trayectorias clasificadas inicialmente como PATH = 2 ó 3 y 7 u 8 fueron integradas

nuevamente con un intervalo menor ($h = 3 \times 10^{-16}$ s) y con un criterio de clasificación de las trayectorias atrapadas según $PATH = 7$ ó 8 de $d_i \pm 0.0001 \text{ \AA}$ $i = 1, \dots, 6$. De esta manera se forzaba una integración con más ciclos de las trayectorias atrapadas en el pozo de la SEP, y también se conseguía una buena conservación de la energía y momento angular total ($< 0.01\%$), incluso en las trayectorias de mayor número de etapas. En esta integración si se promediaba la energía rotacional de productos ($NCROT = 100$).

Las trayectorias que escapaban del pozo e iban a productos (solo un 3.9 % en valor medio de las atrapadas condujeron nuevamente a reactivos) presentaban los mismos problemas de convergencia encontrados en el estudio del sistema $O(^3P) + CS$. Es decir, una reducción del paso de integración no conducía a las mismas propiedades finales y las trayectorias no eran completamente "back-integrables". La utilización de un h menor no mejoraba apreciablemente la zona de correcta "back-integration", pero si encarecía enormemente el cálculo de la trayectoria.

Para poder ahorrar tiempo de cálculo y hacer viable el estudio de estas trayectorias, se ha seguido el criterio de rechazar a aquellas trayectorias con un elevado tiempo de colisión (t_{colis}) que quedaban atrapadas en el pozo. Se han integrado aquellas que presentaban un tiempo de colisión inferior a 9 picosegundos, (en un estudio similar del sistema $H + HCO$ se eliminan las de $t_{colis} > 2.5$ ps [78], o bien para el sistema $Na Br + K Cl$ las de $t_{colis} > 8.5$ ps [105]) de manera que sólo se han rechazado un 15.4 % en valor medio del número total de trayectorias que podían ser reactivas (clasificadas en la primera integración como $PATH = 2, 3, 7$ u 8), descontándose también del número total de trayectorias (reactivas o no). El tiempo de CPU requerido para la integración de las trayectorias de ~ 9 ps es igual a ~ 525 s en un IBM 3083, mientras que las trayectorias de mayor tiempo de colisión (~ 0.8 ps) de la SEP2 necesitan sólo ~ 24 s.

Se sabe que las propiedades de estabilidad del método de integración AM dependen del tamaño de h y de la función utilizada (sus gradientes, ...,) [106]. En este caso, la existencia en la SEP1 de un pozo profundo aumenta el número de ciclos de integración, y por tanto, el error de truncamiento acumulado será grande, si bien en cada etapa es del orden de h^5 en los primeros ciclos (RKG) y de h^7 en los siguientes (AM). El hecho de que la zona del mínimo cis-OSCS sea muy plana (hay energías muy parecidas en la zona trans-OSCS y en las zonas geoméricamente fuera del plano), puede ayudar a que intervalos diferentes de h desvíen la trayectoria a zonas que si bien energéticamente son casi iguales, no lo son en cuanto a geometría, produciéndose al final, y como consecuencia de la acumulación de estos errores, la inestabilidad de la trayectoria.

Las condiciones iniciales no seleccionadas al azar han sido la energía vibracional (E_{vib}), rotacional (E_{rot}) y traslacional relativa (E_r), el parámetro de impacto máximo (b_{max}) y la distancia inicial entre los centros de masas de los reactivos (ρ_0). Las energías traslacionales relativas escogidas son iguales a 3.155, 6.226, 9.202 y 12.222 kcal·mol⁻¹, siendo la primera y tercera energía exactamente iguales a los valores empleados en varios experimentos de haces moleculares cruzados realizados por Grice et al. [18,20,23], y las otras, dos valores para completar el intervalo de energías para estudiar la función excitación de la reacción O(³P) + CS₂.

Los parámetros de impacto máximo han sido determinados para cada una de las energías E_r en cada SEP, realizando envíos de 50 trayectorias con parámetros de impacto fijos, y de un número mayor (100 o más trayectorias) en las zonas cercanas al b_{max} (tabla VII.26).

TABLA VII.26

Parámetros de impacto máximos escogidos para cada SEP.

		$E_r / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$			
		3.2	6.2	9.2	12.2
$b_{\text{max}} / \text{Å}$	SEP1	4.2	4.1	3.9	3.9
	SEP2	2.8	2.9	3.0	3.4

La distancia ρ_0 empleada en ambas SEP ha sido igual a 8 Å, distancia a la cual la energía de interacción es despreciable frente a las energías E_r , E_{rot} y E_{vib} (tabla VII.27).

TABLA VII.27

Energía potencial de interacción para reactivos y productos según la SEP1 y SEP2 a la distancia $\rho_0 = 8 \text{ \AA}$.

	E / kcal·mol ⁻¹ (a)	
	O + CS ₂	CS + SO
SEP1	-0.07	-0.02
SEP2	0.02	0.01

(a) E vale cero para $\rho_0 = \infty$.

La introducción de la energía vibracional total en la molécula CS₂ ha sido llevado a cabo mediante el cálculo de las amplitudes de las cuatro modos normales de vibración para cada nivel vibracional seleccionado, dentro de la aproximación armónica, y la posterior distribución aleatoria de las fases vibracionales y la transformación a coordenadas y momentos cartesianos según el método descrito en el capítulo II. En total han sido considerados cinco niveles vibracionales ((0 0 0 0), (0 1 0 0), (1 0 0 0), (0 2 0 0) y (0 0 0 1))⁶⁾ que suman el 97.6 % de la población vibracional total de la molécula CS₂ a 300 K (tablaVII.28), y que por otra parte, permiten estudiar el efecto sobre la reactividad de la excitación vibracional en cada uno de los modos normales de vibración de esta molécula.

⁶⁾ La utilización de cuatro números cuánticos vibracionales (v_1, v_{2a}, v_{2b}, v_3) para indicar cada nivel vibracional en lugar de los tres habituales con inclusión del correspondiente al momento angular vibracional " l " ((v_1, v_2^l, v_3)) [107], hace énfasis en la degeneración de los niveles con diferente l ($l = v_2, v_2 - 2, \dots, 1 \text{ ó } 0$) dentro de la aproximación armónica, y a la forma en que se ha introducido la energía en cada uno de los cuatro modos.

TABLA VII.28

Energía , degeneración y población de los niveles vibracionales de la molécula $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$ a varias temperaturas .

	Nivel vibracional				
	(0000)	(0100)	(1000)	(0200)	(0001)
Degeneración (g)	1	2	1	3	1
$E_{vib} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.3168	5.4555	6.2379	6.5942	8.7496
T/K	Población vibracional (%)				
300	69.659	20.628	2.768	4.581	2.423×10^{-5}
500	39.353	25.019	5.681	11.930	4.543×10^{-3}
1000	10.530	11.873	4.001	10.042	0.122

La energía rotacional de la molécula CS_2 ha sido escogida a partir de una distribución clásica térmica a 300 K , tratando a la molécula CS_2 como un rotor rígido (la molécula CS_2 es un trompo simétrico alargado con momentos de inercia principales iguales a $I_a = I_b = 154.118 \text{ umas}\cdot\text{Å}^2$, $I_c = 0$) y muestreando el módulo del momento angular total \vec{L} a partir de la distribución de probabilidad $P(L)$ (ec.II. 60) mediante la función de distribución cumulativa (ec.II.61) , y una vez conocido L , las componentes L_x y L_y según una distribución aleatoria (ec.II.62) . A esta temperatura el valor medio de la energía rotacional $\langle E_{rot} \rangle$ determinada a partir de $\langle L^2 \rangle$ ($E_{rot} = L^2 / 2I_x$ para una molécula lineal) es igual a $0.5961 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($K\cdot T$) . También se han empleado en algunos casos las temperaturas rotacionales $T_{rot} = 500 , 600 , 1000$ K para estudiar el efecto de este tipo de energía sobre la reactividad .

La diferencia entre la energía interna escogida ($E_{vib} + E_{rot}$) y la finalmente introducida en la molécula CS_2 es menor al 0.1 % en todos los casos.

Desde un punto de vista cuántico , en la molécula $^{12}C^{32}S_2$ todos los átomos tienen spin nuclear nulo (bosones) y la función de onda total (ψ_{total}) ha de ser simétrica respecto al intercambio de los núcleos idénticos (ec.VII.12.) [107] . Solo hay una posible función de spin nuclear (ψ_{sn}) la cual es simétrica respecto al mencionado intercambio . Debido a que el estado

electrónico fundamental también es simétrico (${}^1\Sigma_g^+$), el producto de $\Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}}$ debe ser simétrico también.

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{vib}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{sn}} \quad (\text{VII.12})$$

Esto origina una restricción de los estados rotacionales cuánticamente accesibles para cada estado vibracional. Así, los niveles (0 0 0 0), (1 0 0 0) y (0 1 0 0) correspondientes a los estados vibracionales ${}^v\Sigma_g^+$, ${}^v\Sigma_g^+$ y ${}^v\Pi_u$ respectivamente, son simétricos y restringen los niveles rotacionales a los valores pares $J = 0, 2, 4, \dots$, (el valor propio de la paridad de Ψ_{rot} es igual a $(-1)^J$). Igual ocurre para el nivel (0 2 0 0) con dos estados vibracionales simétricos (${}^v\Sigma_g^+, {}^v\Delta_g$) obtenidos según el producto directo simétrico de $[\Pi_u^2]^+$. Sin embargo, para el nivel (0 0 0 1) cuyo estado vibracional es antisimétrico (Σ_u^+), sólo son permitidos los valores impares $J = 1, 3, \dots$. Por tanto, el tratamiento cuántico riguroso implicaría distinguir los diferentes valores de J (pares o impares) en el muestreo del momento angular cuántico térmico, según el nivel vibracional seleccionado de una molécula de simetría $D_{\infty h}$. No obstante, la elevada masa molecular del CS_2 hace que los niveles rotacionales formen casi un continuo ($\Delta E_{\text{rot}} = 2B(J+1) = 6.254 \times 10^{-4} (J+1) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $\Delta J = 1$, con un valor de $\Delta E_{\text{rot}} < 0.002 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para valores de $J \leq J_{\text{max}}$ a 300 K e igual a 30), razón por la cual la asignación clásica utilizada no representa un serio inconveniente, afectando únicamente al valor absoluto de $P(L)$ (cuánticamente $P(J)$ es aproximadamente el doble debido a degeneración $(2J+1)$ de cada nivel rotacional), pero no a la forma de la distribución ni al valor del momento angular más probable (cuánticamente $J_{\text{max par}} = 30$, con $P(J_{\text{max par}}) = 3.929\%$ o $J_{\text{max impar}} = 31$, con $P(J_{\text{max impar}}) = 3.928\%$, mientras que clásicamente $L_{\text{max}} = (I_x K T)^{1/2} = 30.87 \hbar$ con $P(L_{\text{max}}) = 1.965$ a 300 K).

Tal como ya ha sido indicado en el capítulo II, los modos normales de vibración solo son aproximados para desplazamientos pequeños. Así, es necesario examinar la conducta temporal de las vibraciones de la molécula CS_2 para comprobar si la distribución inicial de energía repartida en esos modos se mantiene al menos hasta que empieza a producirse la interacción fuerte entre el átomo de O y la molécula CS_2 . Con este fin, han sido representadas las coordenadas normales y las energías de los modos normales (programa DIBT4) a lo largo de un periodo de tiempo típico (~ 0.5 ps según el estudio que será presentado en la sección VII.3.3.3), con la molécula CS_2 vibrando sola, pero sujeta al potencial total.

En las figuras VII.24-A→E se muestran algunos de los dibujos realizados de las coordenadas normales (Q_k) y energías asociadas a los modos normales (E_k) sin energía rotacional ($T_{\text{rot}} = 0 \text{ K}$). Como puede apreciarse, hay evidentes signos de la anarmonicidad del potencial, tales como la forma no completamente sinusoidal (o cosinusoidal según la fase) de

las Q_k o la variación de la amplitud máxima de cada modo , dependiendo de la energía introducida . Sin embargo , en general la amplitud máxima media de cada modo y la envolvente de las Q_k si mantienen una constancia en el periodo estudiado , indicando por tanto la validez aproximada de este método .

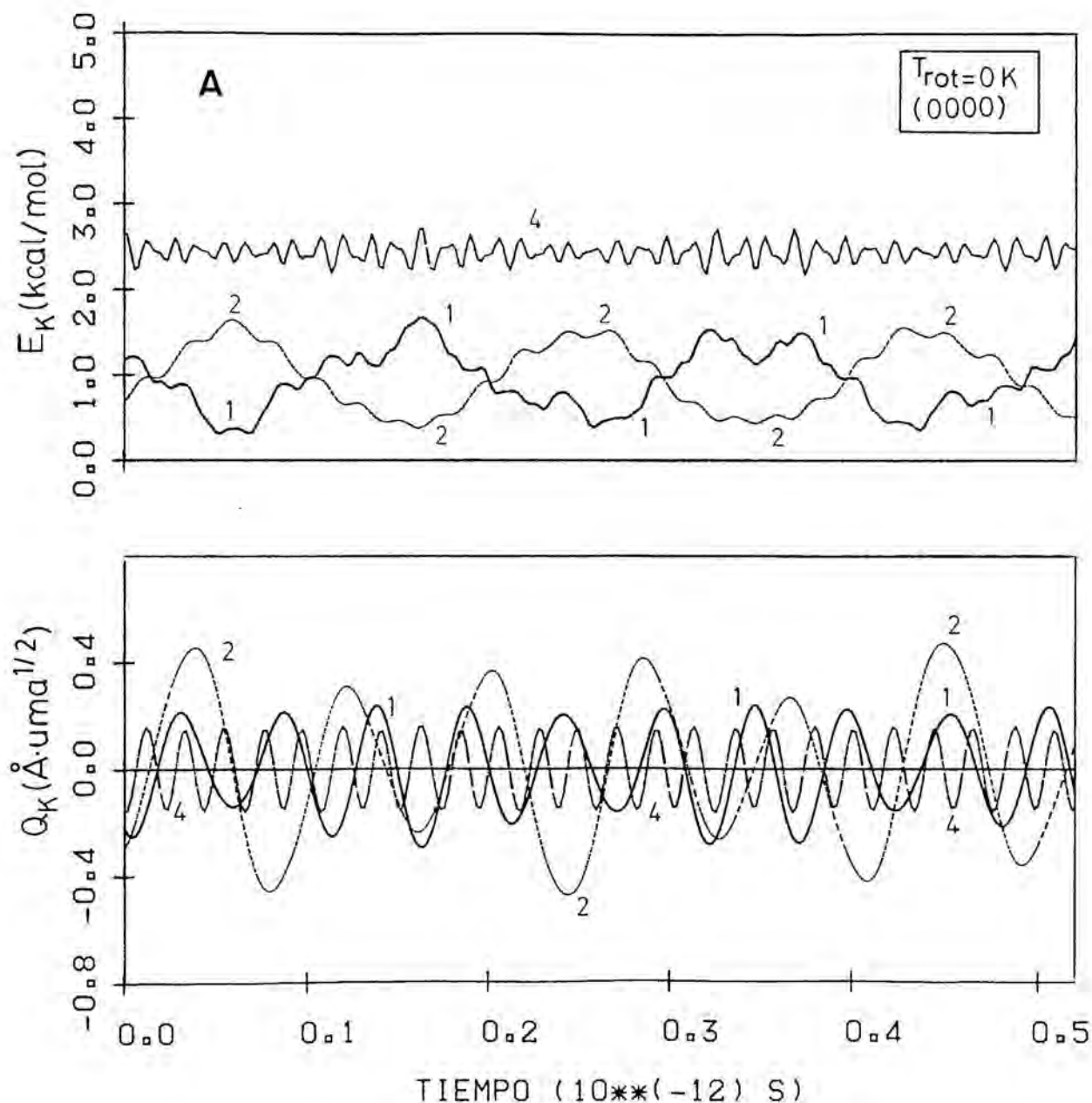
El modo de curvamiento o " bending " (Π_u) presenta un mayor acoplamiento con el modo simétrico (Σ_g^+) de frecuencia vibracional similar , hecho que ha sido puesto de manifiesto realizando algunas trayectorias con introducción únicamente de la energía de punto cero (ZPE) en este modo , observándose la aparición del modo simétrico . También puede apreciarse , por ejemplo , en la figura VII.24-A , donde ambos modos parecen intercambiar su amplitud a aproximadamente 0.16 ps ó a 0.32 ps , y en la mayor oscilación de las energías E_k asociadas a estos modos .

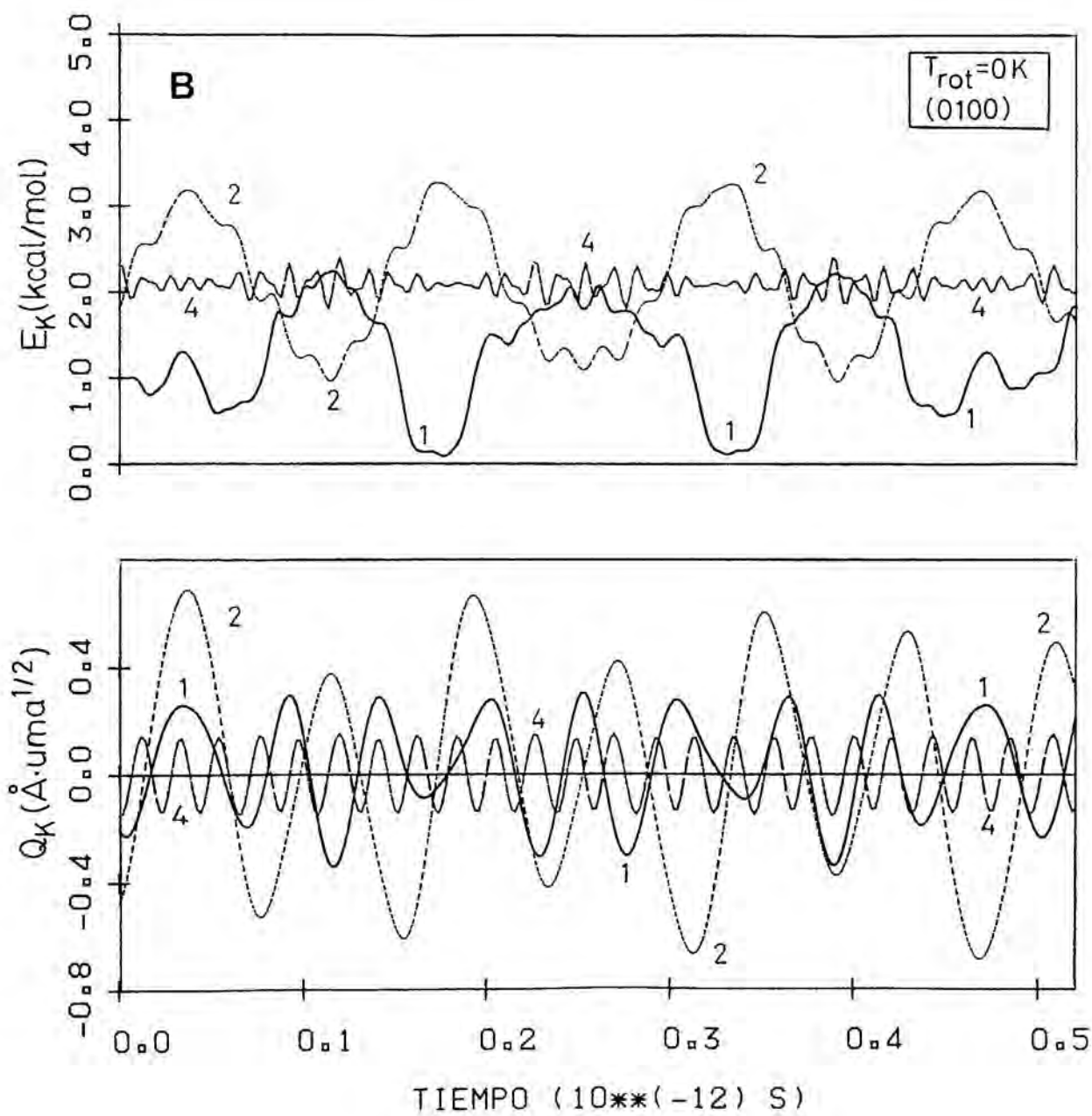
La suma de las energías E_k no es constante , si bien , si lo es la energía vibracional total . Esto ha sido verificado mediante el cálculo a lo largo de las trayectorias de la energía vibracional a partir de las coordenadas y momentos cartesianos en el sistema del centro de masas , una vez eliminada la rotación (si $T_{rot} \neq 0$ K.) . La diferencia entre esas energías (en algunos casos incluso mayor al 10 %) coincide exactamente con la diferencia entre la energía potencial anármonica , calculada según el potencial $V(R_1, \dots, R_6)$ para cada geometría , y la energía potencial armónica , calculada según la expresión $V = \sum_k \lambda_k Q_k^2 / 2$; $k = 1, \dots, 4$ (ver apéndice A) .

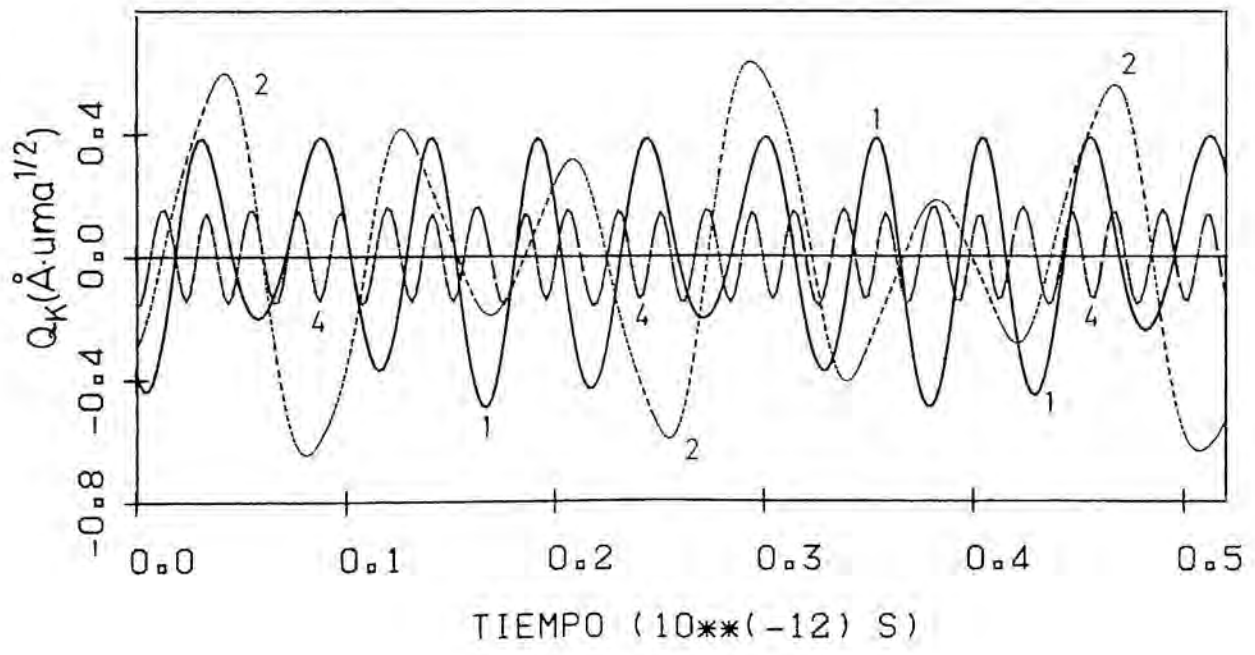
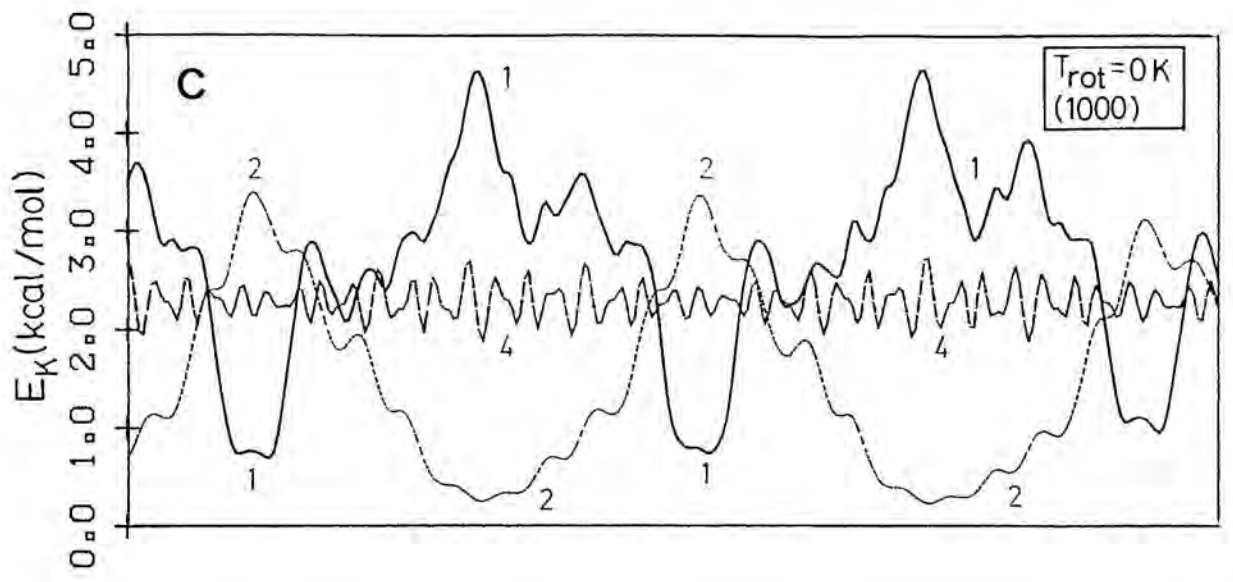
El análisis de los modos normales con inclusión de la energía rotacional ($T_{rot} = 300$ K.) ha mostrado que existe muy poco acoplamiento entre la vibración y la rotación en esas condiciones , tal como puede ser observado en la comparación de las figuras VII.24-A y VII.24-F . El valor de la energía rotacional en las trayectorias realizadas presenta fluctuaciones de ± 4 % en valor medio , valor máximo que podría ir a la vibración si se supone nula la energía que va a la traslación .

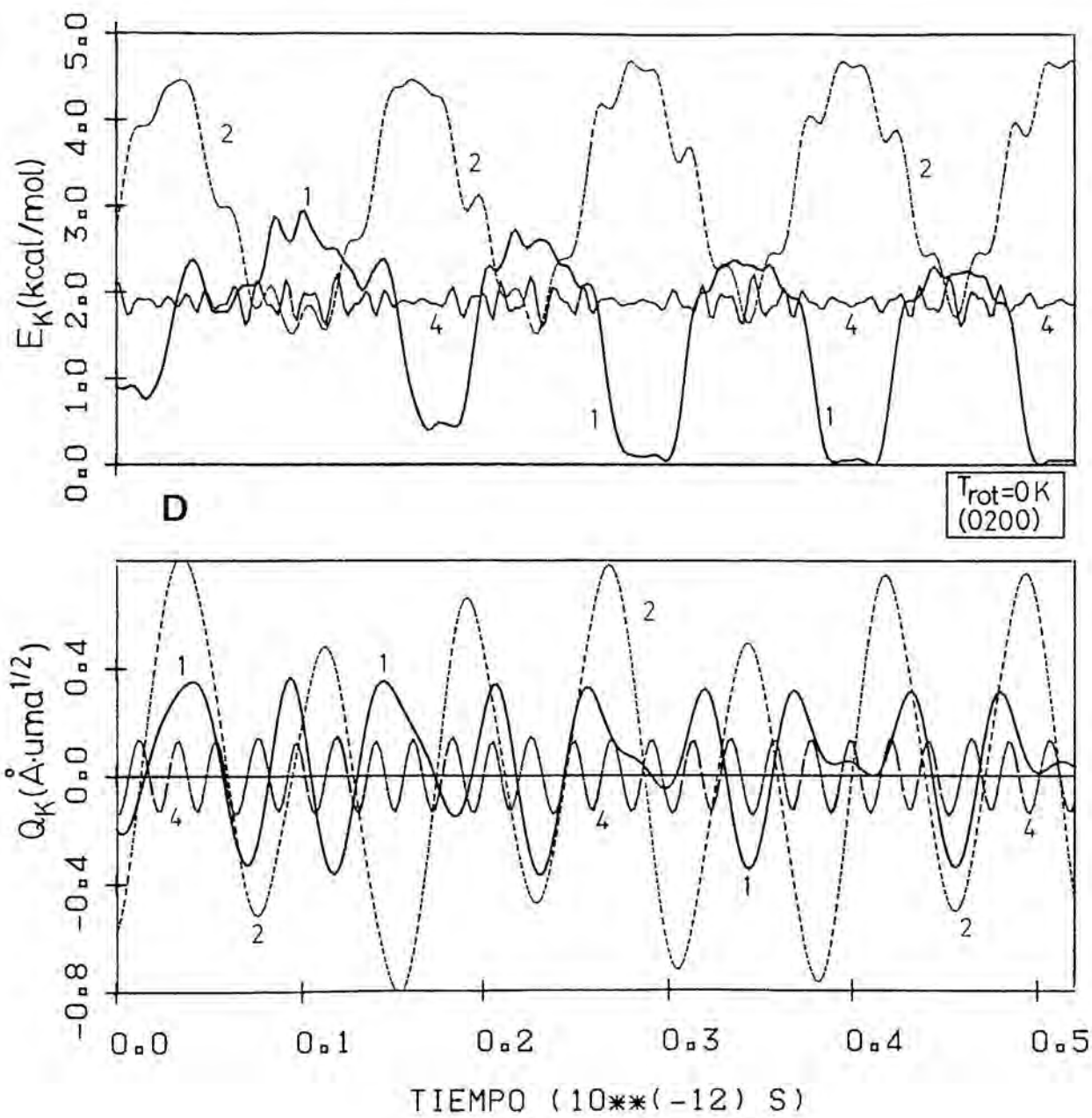
Los resultados obtenidos muestran que los modos normales de vibración dan una buena aproximación en primer orden de la energía vibracional en la molécula CS_2 en el estudio de la dinámica de la reacción $O(^3P) + CS_2$.

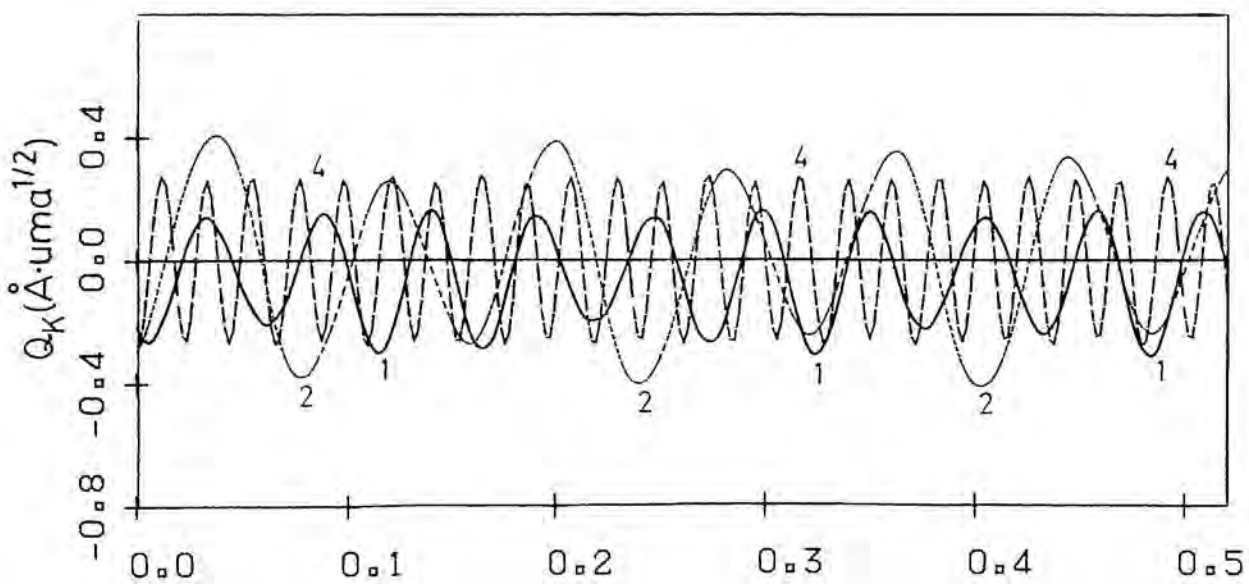
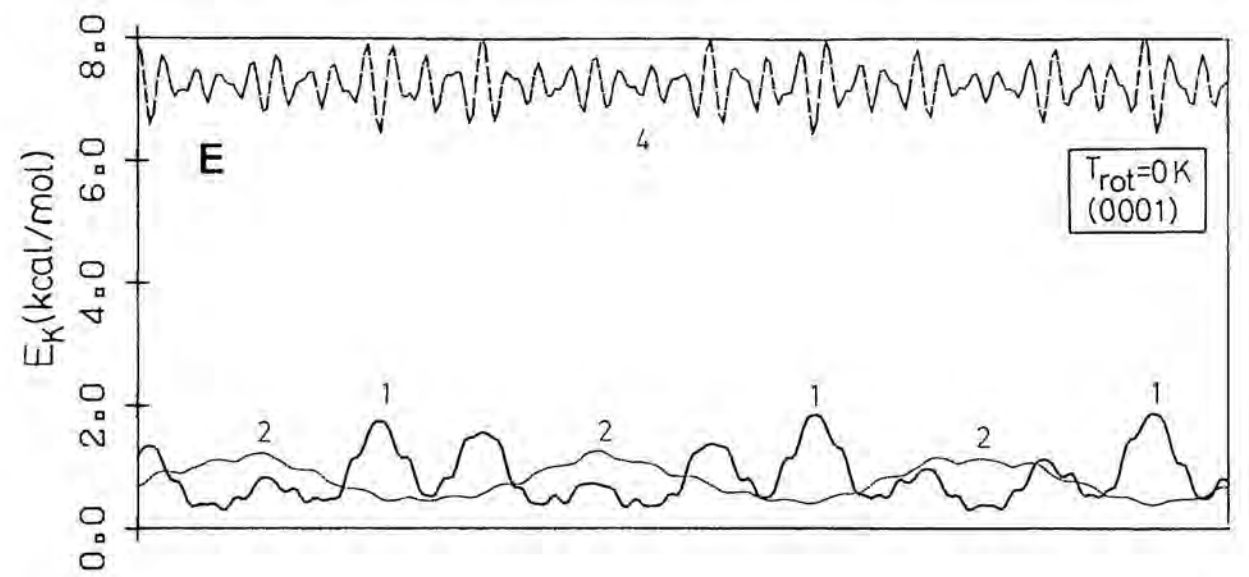
FIGURA VII.24. Coordenadas normales (Q_k) y energías asociadas (E_k) a los modos normales de vibración de la molécula $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$ para diferentes niveles vibracionales y T_{rot} . Los modos normales Σ_g^+ , Π_u y Σ_u^+ tienen asociados los índices $k = 1, 2$ (ó 3), 4 respectivamente. Todas las figuras (A \rightarrow F) corresponden a una trayectoria con las mismas fases vibracionales. La energía del modo de curvamiento es la suma $E_2 + E_3$.



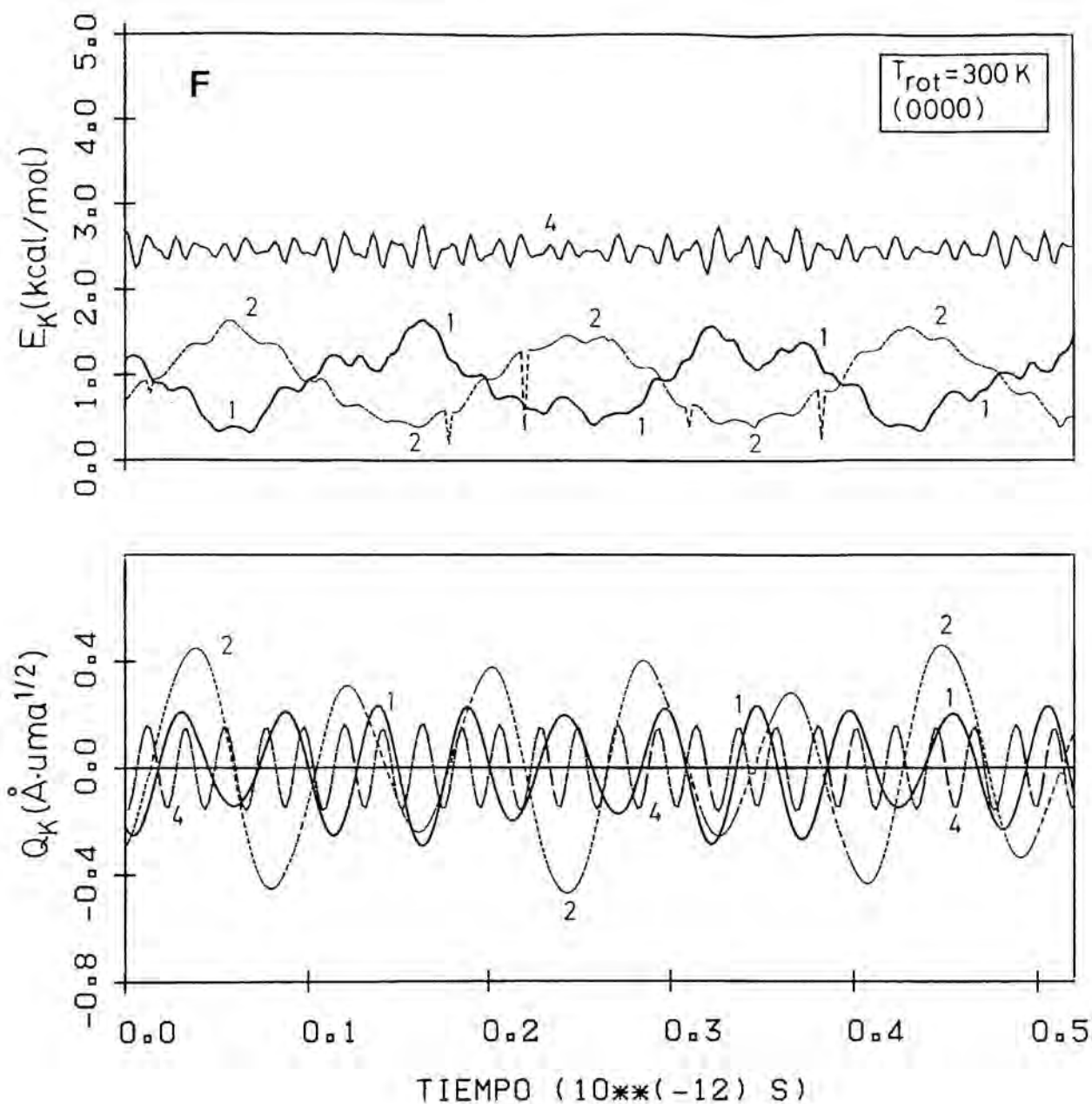








TIEMPO ($10^{**(-12)}$ S)



Las demás condiciones iniciales, como la orientación de la molécula o el parámetro de impacto (b), han sido seleccionados al azar, utilizando en el primer caso una rotación de la molécula a través de los ángulos de Euler (ec.II.55), y en el segundo, la expresión $b = b_{\max} (\xi_j)^{1/2}$ (ec.II.57).

Para cada condición inicial (E_r, E_{rot}, E_{vib}) han sido efectuadas entre 600 y 1400 trayectorias, dependiendo del número de trayectorias reactivas hallado, resultando un total de 19.000 trayectorias para la SEP1 (sin contar la doble integración) y de 24.000 para la SEP2.

VII.3.3. Resultados

VII.3.3.1. Secciones eficaces de reacción

Han sido determinadas las secciones eficaces de reacción del canal de reacción (1) ($S_r(E_r, E_{vib}, E_{rot})$) para las diferentes energías iniciales en las dos SEP ajustadas (SEP1 y SEP2) empleando las expresiones habituales (ec.II.74 - 75). Los resultados obtenidos son presentados en las tablas VII.29 - VII.32. Los valores mostrados corresponden al valor total de S_r que incluye las sustracciones de cualquiera de los dos átomos de S de la molécula CS_2 . En general, se ha producido una proporción equivalente de los dos procesos tal como era de esperar. No han sido detectados los productos de los demás canales reactivos posibles (p.ej., canales (2) y (3)).

Los valores obtenidos de S_r tienen un error relativo medio del 14.1% en la SEP1 y de un 18.7 % en la SEP2.

A partir de los datos anteriores han sido calculadas las secciones eficaces térmicas a 300 K respecto a la rotación y vibración (ec.VII.13 - 14). Para ello, se ha efectuado una pequeña renormalización de los pesos de los niveles vibracionales a esta temperatura, ya que los cinco niveles vibracionales estudiados suman el 97.6 % de la población vibracional total (tabla VII.28).

$$S_r(E_r) = \sum_{E_{vib}} S_r(E_r, E_{vib}) \cdot P(E_{vib}) \quad (\text{VII.13})$$

$$\sum_{E_{vib}} P(E_{vib}) = 1 \quad (\text{VII.14})$$

Las diferentes funciones excitación para cada nivel vibracional y la térmica vienen dadas en las figuras VII.25-A → F y VII.26-A → F para las superficies SEP1 y SEP2 respectivamente. Las figuras VII.27-A y B muestran la variación de S_r con la energía rotacional para ambas superficies respectivamente.

TABLA VII.29

Secciones eficaces $S_r (E_r, E_{\text{vib}})$ de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ a una $T_{\text{rot}} = 300 \text{ K}$ según la SEP1 .

$S_r / \text{\AA}^2$	Nivel vibracional				
	(0000)	(0100)	(1000)	(0200)	(0001)
$E_r / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$					
3.155	1.451±0.261	1.511±0.268	2.174±0.341	2.168±0.340	1.684±0.303
6.226	2.794±0.381	2.865±0.390	2.635±0.379	3.031±0.408	2.898±0.323
9.202	3.373±0.420	4.070±0.530	4.135±0.538	4.192±0.540	4.956±0.587
12.222	5.155±0.595	5.117±0.574	4.062±0.506	4.963±0.562	4.946±0.556

TABLA VII.30

Secciones eficaces $S_r (E_{\text{rot}})$ de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ a una $E_r = 6.226 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y para el nivel vibracional fundamental (0000) según la SEP1 .

$T_{\text{rot}} / \text{K}$	$E_{\text{rot}} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (a)	$S_r / \text{\AA}^2$
300	0.503	2.794±0.381
600	1.186	2.373±0.410
1000	1.745	2.458±0.358

(a) Es el valor medio de la energía rotacional inicial de cada una de las trayectorias reactivas .

TABLA VII.31

Secciones eficaces $S_r (E_r, E_{vib})$ de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ a una $T_{rot} = 300$ K según la SEP2 .

$S_r / \text{Å}^2$	Nivel vibracional				
	(0000)	(0100)	(1000)	(0200)	(0001)
$E_r / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$					
3.155	0.221±0.066	0.236±0.068	0.512±0.099	0.197±0.059	0.355±0.083
6.226	0.725±0.135	0.621±0.125	0.814±0.146	0.913±0.154	0.742±0.141
9.202	1.200±0.181	1.023±0.167	1.476±0.199	1.166±0.178	1.645±0.210
12.222	1.307±0.214	1.392±0.201	1.831±0.255	1.243±0.193	1.997±0.262

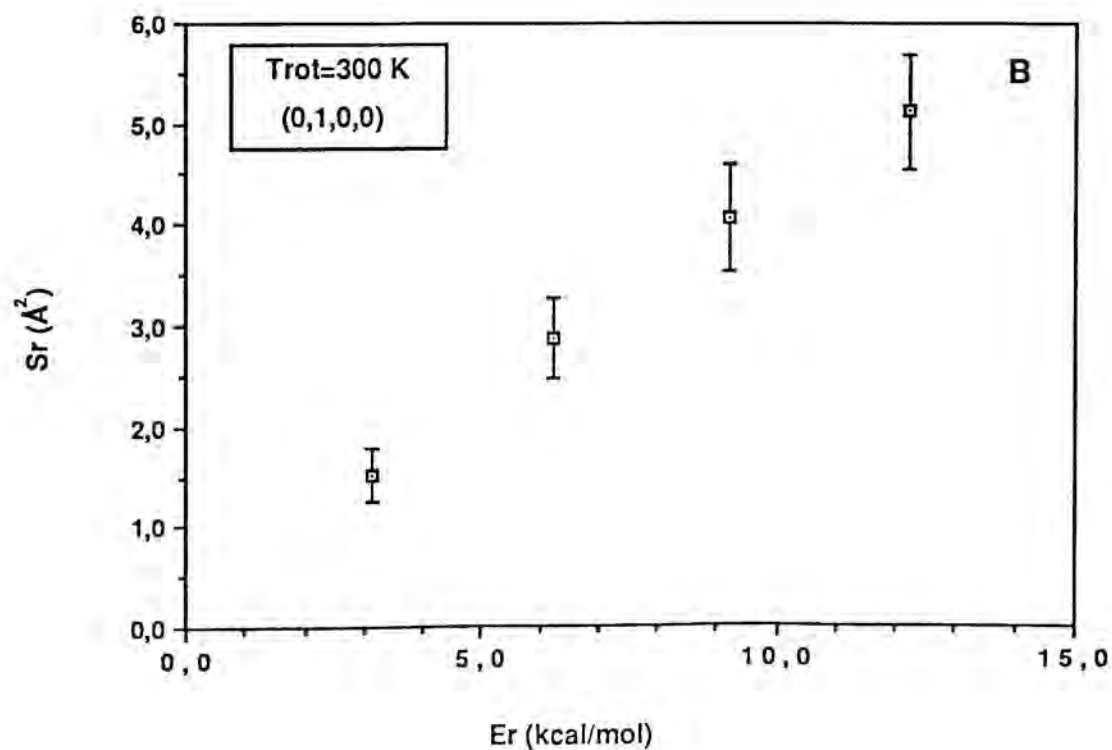
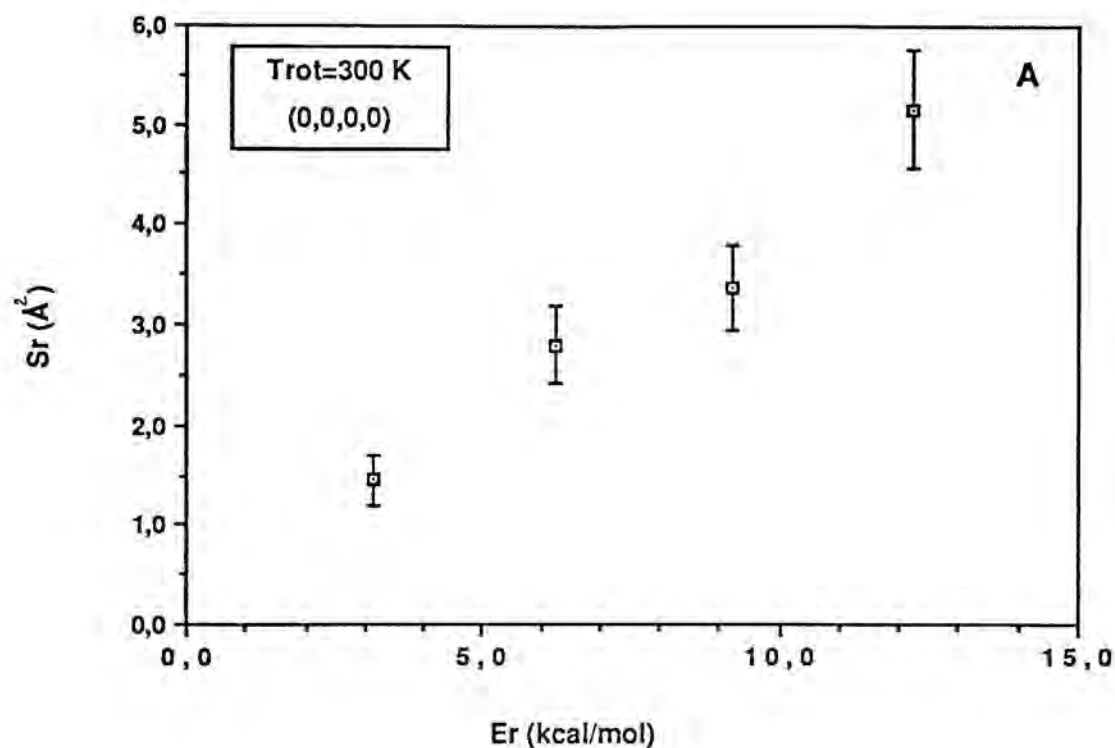
TABLA VII.32

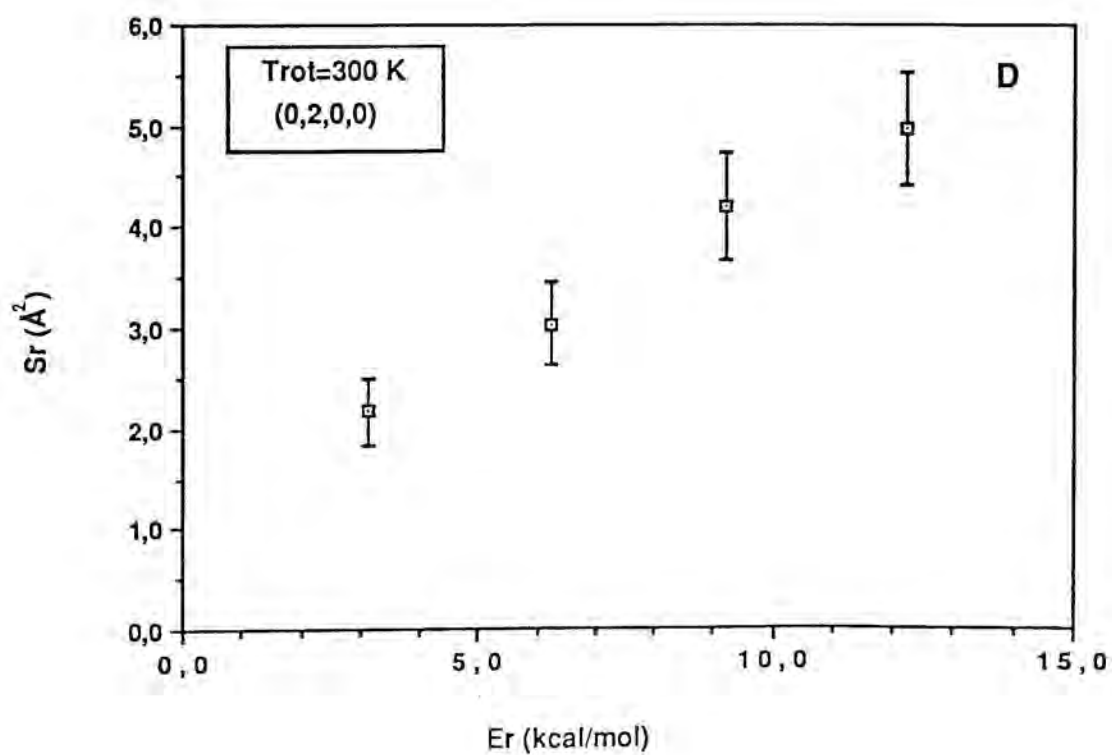
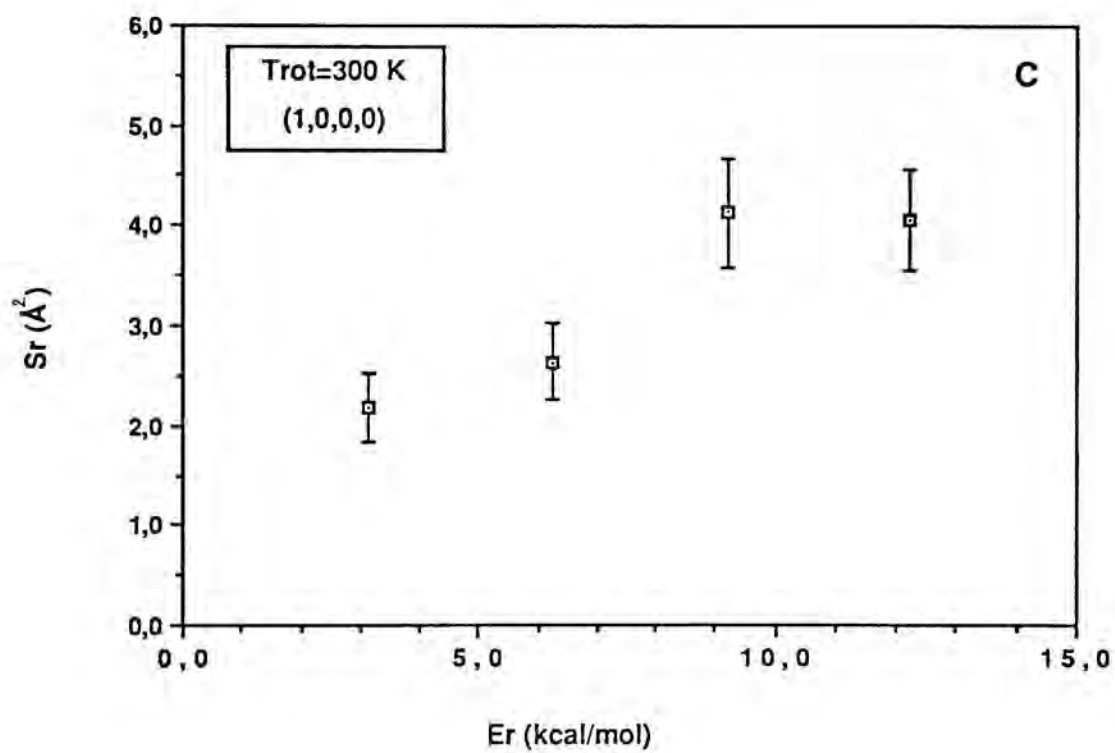
Secciones eficaces $S_r (E_{rot})$ de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ a una $E_r = 6.226$ kcal·mol⁻¹ y para el nivel vibracional fundamental (0000) según la SEP2 .

T_{rot} / K	$E_{rot} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (a)	$S_r / \text{Å}^2$
300	0.464	0.725±0.135
500	0.764	0.630±0.120
1000	1.310	0.497±0.107

(a) Es el valor medio de la energía rotacional inicial de cada una de las trayectorias reactivas .

FIGURA VII.25. Funciones excitación $S_r (E_r, E_{vib})$ de la reacción $O(^3P)+CS_2 \rightarrow CS+SO$ según la SEP1 .





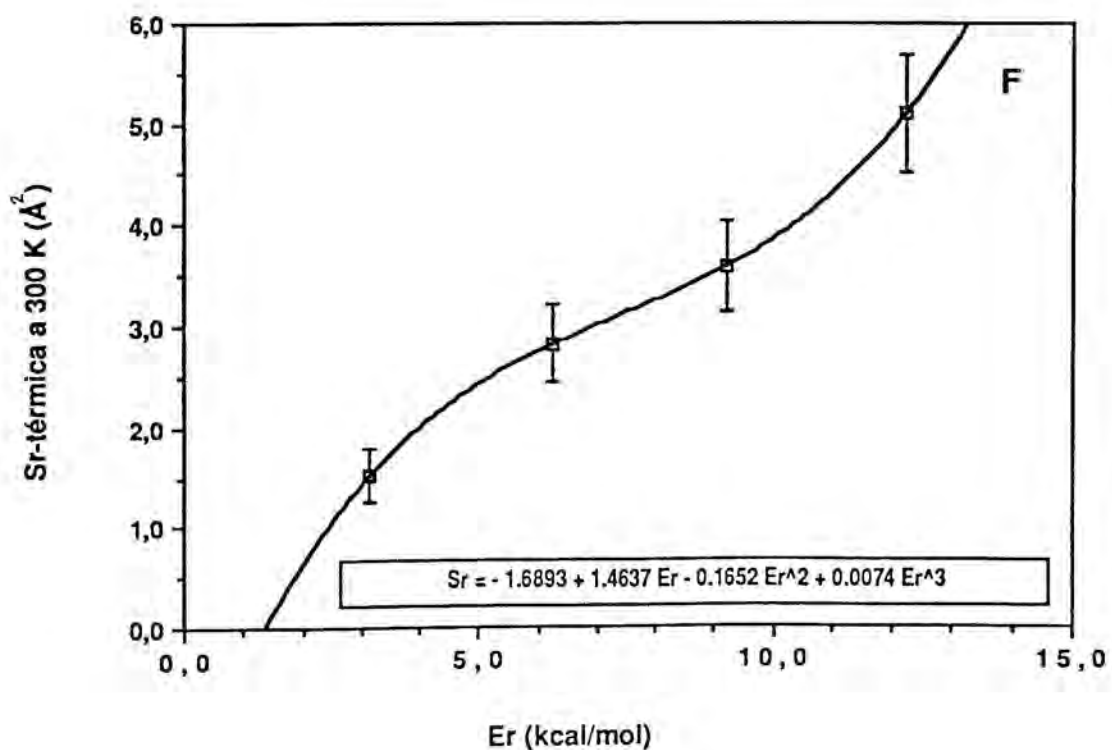
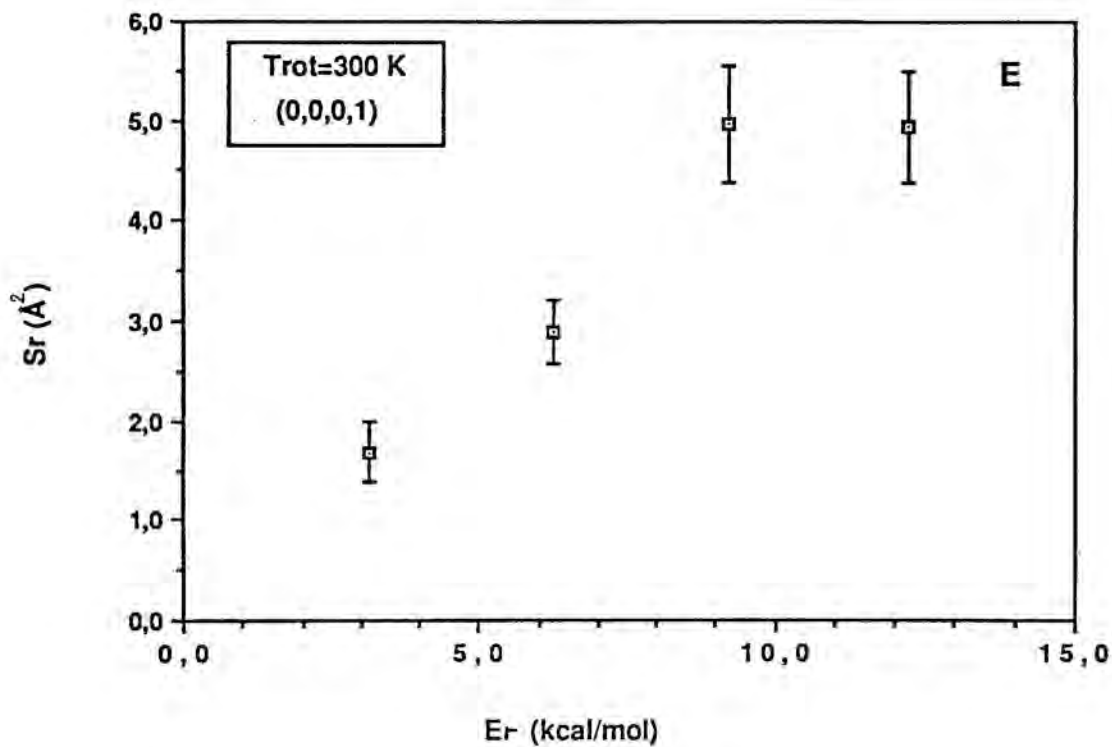
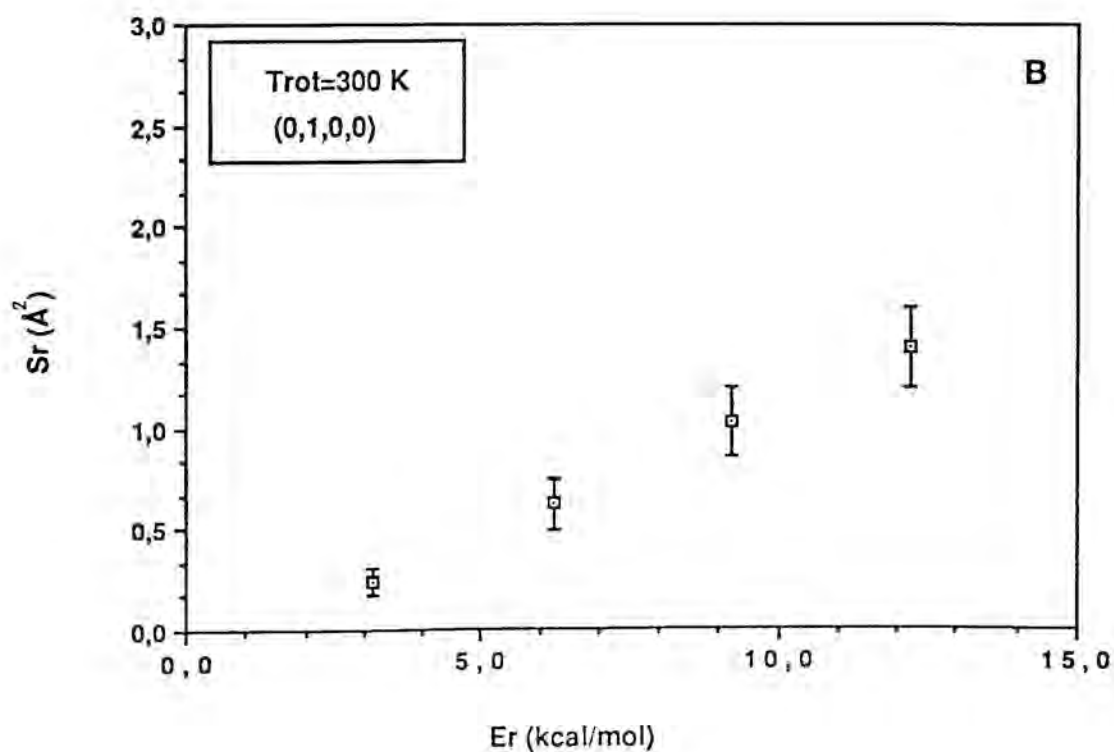
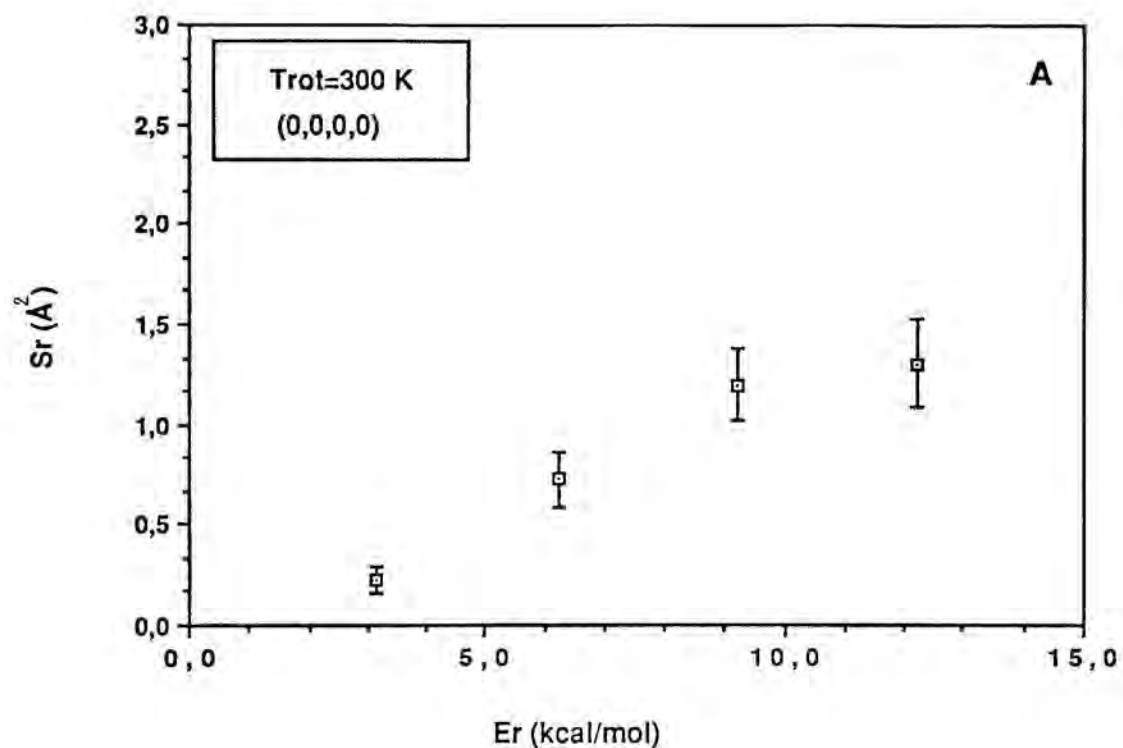
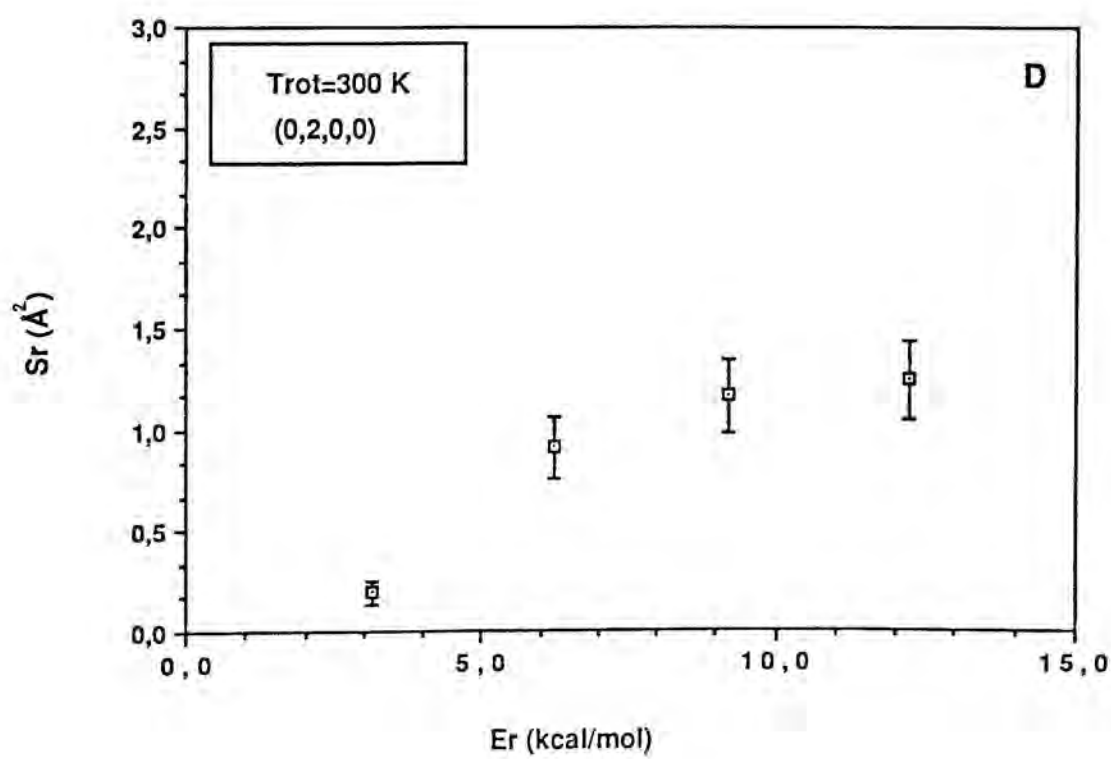
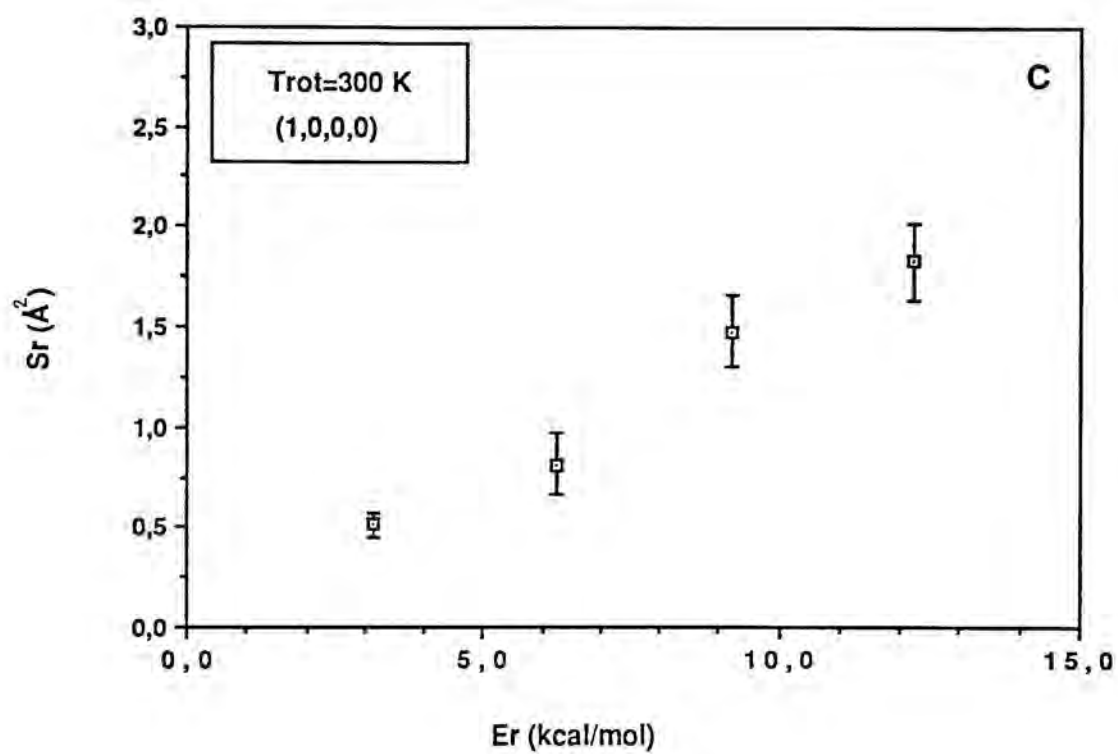


FIGURA VII.26. Funciones excitación $S_r(E_r, E_{vib})$ de la reacción $O(^3P)+CS_2 \rightarrow CS+SO$ según la SEP2 .





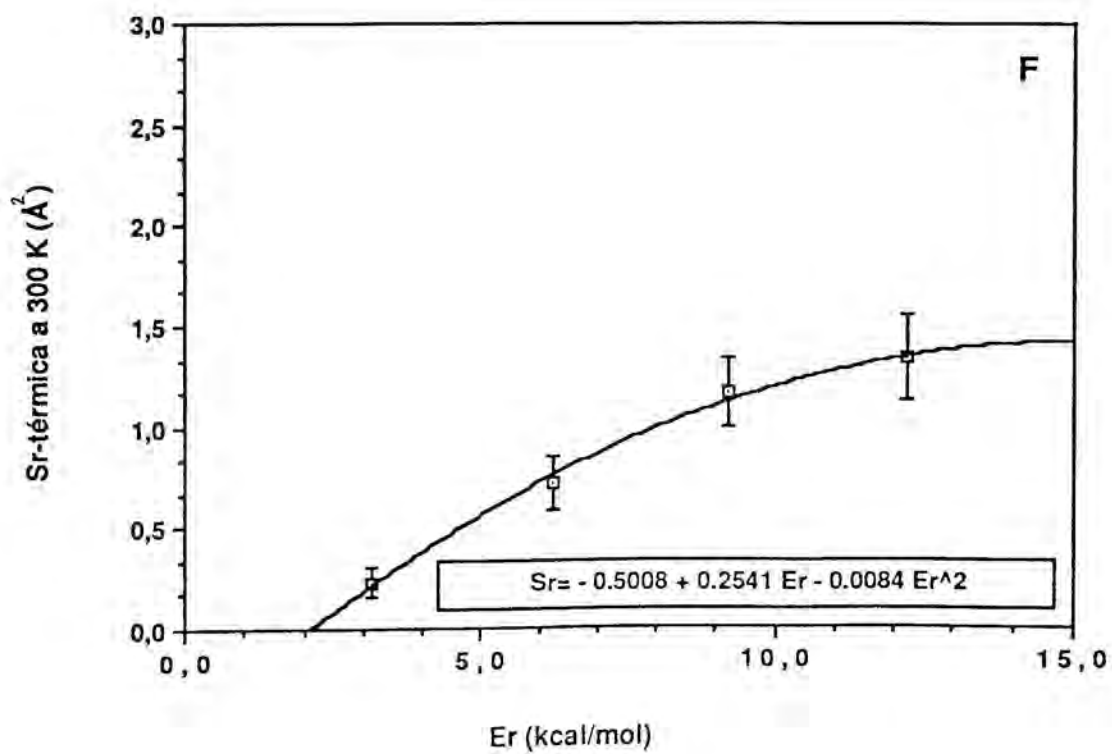
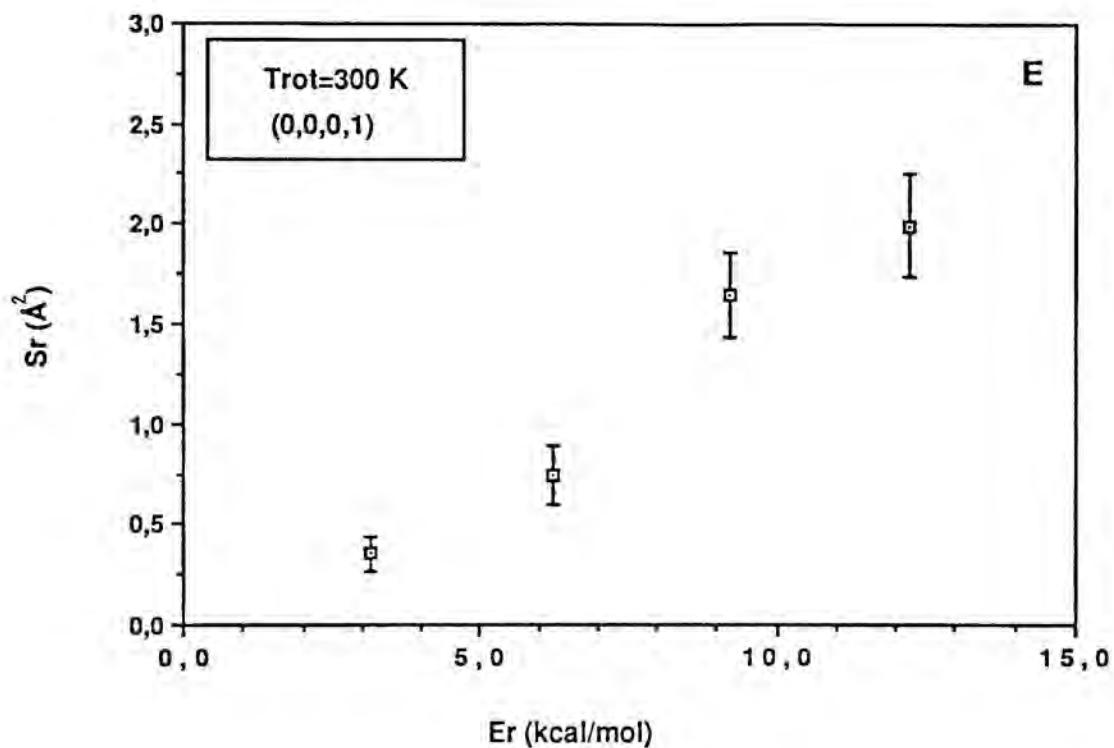
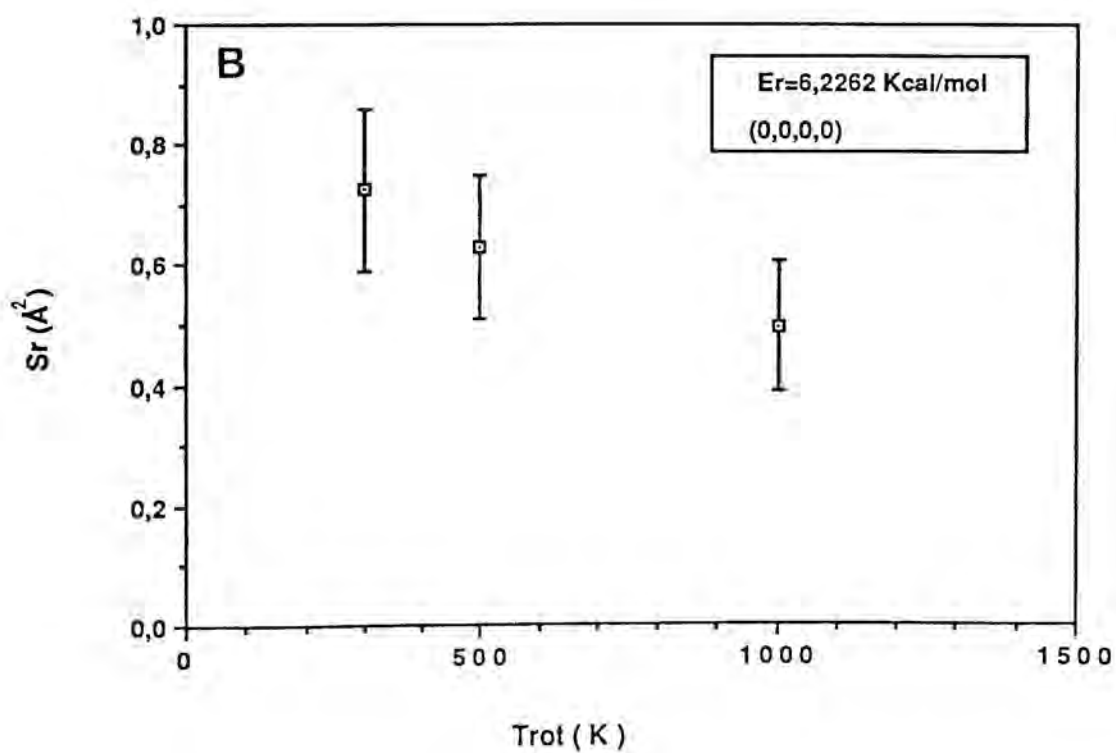
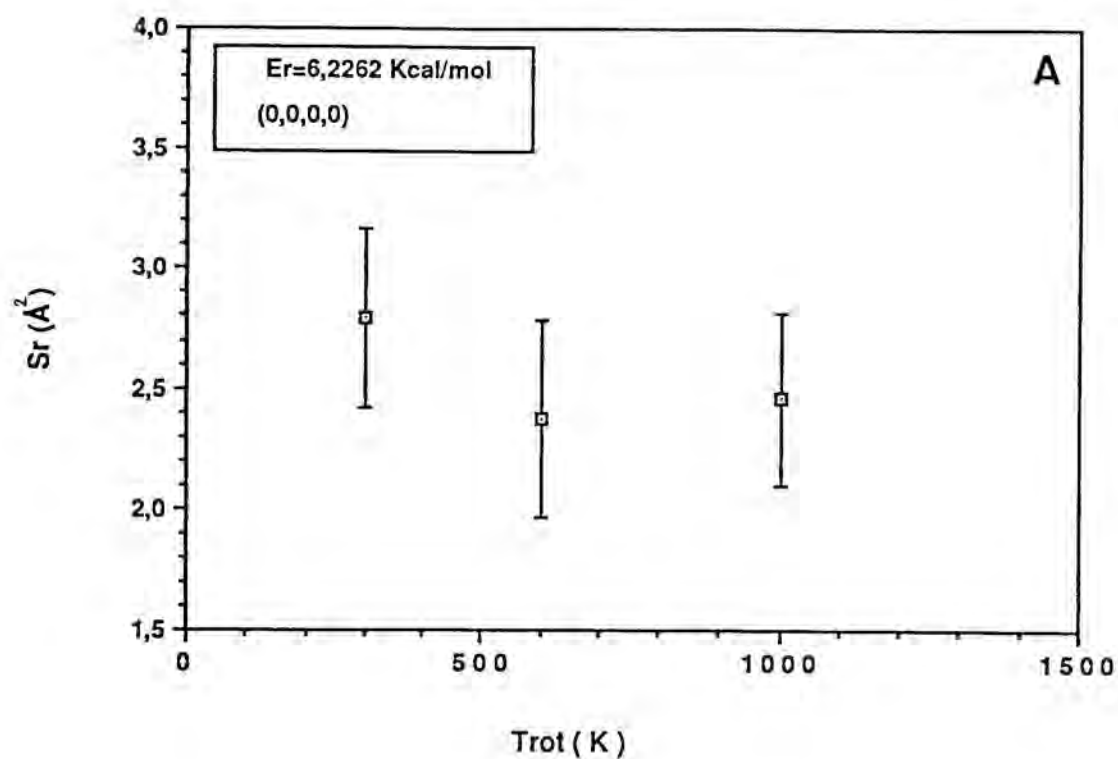


FIGURA VII.27. Funcion $S_r(E_{rot})$ de la reacción $O(^3P)+CS_2 \rightarrow CS+SO$ para las SEP1 y SEP2 respectivamente .



Las funciones excitación $S_r(E_r)$ de ambas SEP presentan un comportamiento creciente con la energía traslacional relativa (E_r), si bien no se observa una conducta tipo línea de centros en ningún caso (ec. VI.9). Para todas las condiciones iniciales (E_r, E_{vib}, E_{rot}) las secciones eficaces de reacción de la primera SEP son mayores a las presentadas por la SEP2. Esto también queda de manifiesto en los valores obtenidos de las energías traslacionales umbrales (E_0) mediante una extrapolación según un ajuste polinómico de las funciones excitación térmicas con respecto a la vibración y rotación (figuras VII.25-F y VII.26-F). Para la SEP2, el valor resultante de E_0 es igual a $2.12 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, un valor cercano a la energía de activación ajustada por esta SEP ($2.30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Para la SEP1 existe un mayor error de extrapolación (figura VII.26.F), y sería necesario disponer de más valores de $S_r(E_r)$ con $E_r < 3.155 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para determinarla mejor. El valor obtenido de $1.35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ difiere de la energía de activación nula ajustada en esta SEP.

Tanto los valores de S_r dados por la SEP1 como los de la SEP2 presentan una desviación similar en valor absoluto respecto al valor experimental ($1.1 \pm 0.4 \text{ \AA}^2$) estimado por Geddes et al. [14] a partir de las medidas obtenidas en un experimento de haces moleculares cruzados a una energía de colisión $E_r = 4.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sin embargo, las S_r de la SEP1 están más de acuerdo con una estimación de la sección eficaz total de reacción (3 \AA^2) realizada por Grice et al. [23] a partir de datos cinéticos.

Se ha realizado un estudio de la diferente selectividad de la reacción respecto a cada tipo de energía según ambas SEP. A partir de los ajustes polinómicos de $S_r(E_r)$ (figuras VII.25-F y VII.26-F) se han calculado las pendientes medias $\Delta S_r / \Delta E_r$ de ambas superficies (SEP1 y SEP2) de las tres primeras energías E_r , obteniéndose unos valores de 0.40 y $0.15 \text{ \AA} / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Para la energía rotacional, un ajuste lineal de $S_r(E_{rot})$ da unas pendientes $\Delta S_r / \Delta E_{rot}$ iguales a -0.28 y $-0.27 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. Para la energía vibracional las pendientes $\Delta S_r / \Delta E_{vib}$ han sido calculadas con relación al nivel fundamental ($0\ 0\ 0\ 0$) de los restantes niveles, y a cada una de las energías E_r . En la SEP1, a $E_r = 12.222 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ el aumento de la energía vibracional en cualquier modo produce una disminución de la reactividad. A energías E_r menores, donde el potencial de interacción juega un papel más importante, la excitación en el modo simétrico parece ser más efectiva que en el antisimétrico, y de forma similar a la del modo de curvamiento (la energía del nivel ($1\ 0\ 0\ 0$) es similar a la de ($0\ 2\ 0\ 0$) (tabla VII.28)). En la SEP2, la excitación en el modo simétrico sigue siendo más efectiva que en el antisimétrico en la promoción de la reacción (incluso a $E_r = 12.222 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), aunque con valores menores de las pendientes con respecto a las de la SEP1. La excitación en el modo de curvamiento tiende a disminuir la reactividad del sistema. En ambas SEP la excitación del modo simétrico es equivalente al aumento de la reactividad debido a un incremento similar de E_r .

La disminución clara de la reactividad con el aumento de la energía rotacional para las dos SEP puede ser explicada atendiendo a las características similares de las dos SEP cuando empieza la trayectoria. En ambas SEP la aproximación inicial del O a la molécula CS₂ más favorecida energéticamente es la colineal (figuras VII.16 y VII.20), y un aumento de E_{rot} aunque no distorsiona a la molécula de su simetría lineal, si tiende a separar al átomo de oxígeno del eje molecular, conduciendo a la trayectoria a zonas más repulsivas del potencial y menos reactivas.

El diferente efecto de la excitación en el modo de curvamiento puede admitir una explicación similar. En la SEP2, el MEP entre reactivos y productos es totalmente colineal, de manera que una excitación tipo curvamiento produce el consiguiente alejamiento de la colinealidad y una disminución de la reactividad. Sin embargo, en la SEP1, donde existe un mínimo estable plano cis-OSCS, el acercamiento del oxígeno con la molécula CS₂ angulada está también favorecido energéticamente, y tiende a llevar a la supermolécula a la zona del mínimo, donde en la mayoría de los casos se pasa a productos.

La mayor efectividad en cuanto a la reactividad de la excitación en el modo simétrico con relación al antisimétrico, no parece poder ser explicada de una manera sencilla. Este fenómeno ha sido también encontrado en un estudio mediante trayectorias clásicas colineales sobre este mismo sistema, realizado por Schatz et al. [27-28], y debido a la tendencia a la colinealidad de ambas SEP (salvo en la zona del mínimo cis-OSCS de la SEP1), podría admitirse una explicación similar a la dada en esos trabajos (ver sección VII.1.2).

Si se introduce un factor de degeneración electrónica (g_e) en el cálculo de las S_r, teniendo en cuenta los estados electrónicos degenerados de reactivos (³A'', ³A'', ³A') bajo simetría C_s, las secciones eficaces de reacción deberían multiplicarse por 1/3, suponiendo que todas las superficies presentarían idénticas probabilidades de ocupación.

VII.3.3.2. Constantes de velocidad

La constante de velocidad de la reacción O(³P) + CS₂ → CS + SO puede ser calculada a partir de las secciones eficaces de reacción térmicas respecto a la vibración y rotación de la molécula CS₂ a 300 K (figuras VII.25-F y VII.26-F), a través de una suma estadística sobre todas las energías E_r según la distribución de energías de Boltzmann (ec.VII.15) :

$$k(T=300\text{ K}) = (2/K_B \cdot T)^{3/2} \cdot (1/\pi \cdot \mu_{A,B})^{1/2} \cdot \int_0^\infty S_r \text{ TERMICA}(E_r, T_{\text{rot}} = T_{\text{vib}} = 300\text{ K}) \cdot E_r \cdot e^{-E_r/K_B \cdot T} \cdot dE_r \quad (\text{VII.15})$$

Los valores obtenidos para cada SEP, y el valor experimental [17] son presentados en la tabla VII.33, de manera que se ha realizado una integración analítica desde E_0 a ∞ (según los ajustes polinómicos de S_r TERMICA (E_r), con S_r TERMICA = 0 para $E_r \leq E_0$). Como puede apreciarse, el valor obtenido a partir del cálculo de trayectorias en la SEP2 discrepa bastante del valor experimental. Sin embargo, la SEP1 presenta un valor muy cercano al experimental. Si se tiene en cuenta que, tal como se ha indicado en la sección anterior, faltarían valores de S_r no nulos para $E_r < 3.155 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, esto implicaría una E_0 mucho más cercana a cero, como es de esperar debido a la ausencia de barrera de potencial de la SEP1. Así, si se introduce en el ajuste polinómico de S_r TERMICA el valor de $E_0 = 0$, la constante k calculada cae dentro del intervalo de error del valor experimental.

TABLA VII.33

Constantes de velocidad de la reacción $\text{O}(^3\text{P}) + \text{CS}_2 \rightarrow \text{CS} + \text{SO}$ a 300 K.

		$k / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	k / k_{exp}
SEP1	(a)	$(0.98 \pm 0.28) \times 10^{12}$	0.46
	(b)	$(2.75 \pm 0.36) \times 10^{12}$	1.29
SEP2		$(0.82 \pm 0.33) \times 10^{11}$	0.04
Experimental	(c)	$(2.13 \pm 0.64) \times 10^{12}$	1.00

(a) k obtenida considerando E_0 igual al valor extrapolado según el ajuste de la S_r TERMICA (figura VII.25-F) a 300 K ($E_0 = 1.35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

(b) k obtenida introduciendo en el ajuste anterior el valor de ($E_r = 0$, $S_r = 0$).

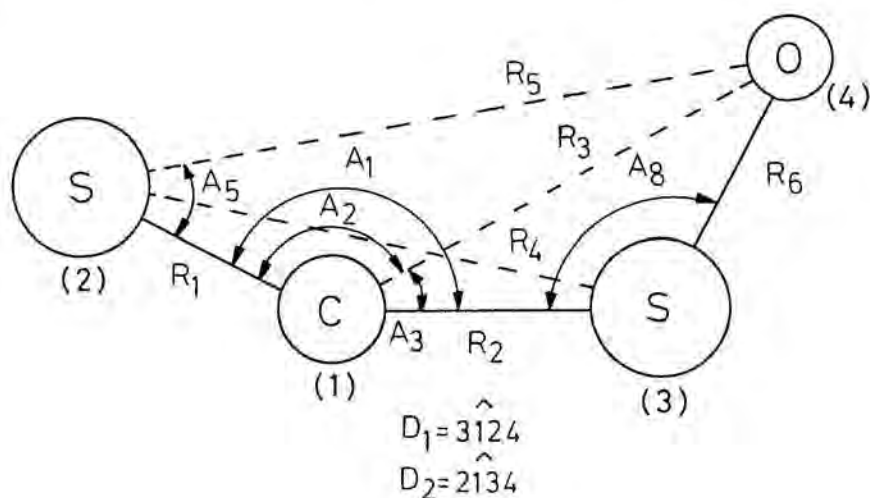
(c) Valor de k a 300 K obtenido según la ecuación $k = 2.2 \times 10^{13} e^{-700/T} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [17].

Para temperaturas superiores a 300 K, se necesitaría introducir más niveles vibracionales (tabla VII.28) y extender el estudio de S_r (E_r , E_{vib}) a esas temperaturas para poder determinar con rigor las correspondientes $k(T)$. Teniendo en cuenta que a temperaturas mayores, también tienen mayor peso las E_r mayores y más cercanas a las utilizadas en este estudio (ec.VII.15), cabe esperar encontrar un acuerdo aún mayor entre los valores teóricos de la SEP1 y los experimentales.

VII.3.3.3. Modo de reacción

El estudio del modo de reacción en las dos SEP, ha sido realizado mediante un análisis de 69 trayectorias reactivas para la SEP1 y de 63 para la SEP2, repartidas entre todas las condiciones iniciales (E_r , E_{vib} , E_{rot}). Para ello, se ha representado para cada trayectoria (programa DIBT4) la evolución temporal de todas las distancias internucleares, los ángulos más relevantes según la aproximación del átomo de O a uno de los átomos de S de la molécula CS_2 y los diedros que permiten distinguir entre estructuras cis-OCS'(0°) y trans-OCS'(180°) (o con S y S' intercambiados) (figura VII.28). También se ha determinado el valor del mínimo de energía potencial (V_{min}) a lo largo de las trayectorias, así como su geometría correspondiente.

FIGURA VII.28. Distancias internucleares, ángulos y diedros representados en las trayectorias



Para la muestra de trayectorias realizadas sobre la SEP2, el tiempo que transcurre desde que se inicia la trayectoria hasta que se puede considerar casi formado el nuevo enlace SO (t_{int}), presenta un valor medio de 0.30 ps ($0.16 \leq t_{int} \leq 0.52$ ps). En este tiempo, debido a los valores de los periodos vibracionales de la molécula CS_2 asociados a cada modo normal (tabla VII.10.B) e iguales a 0.84×10^{-13} , 0.50×10^{-13} y 0.22×10^{-13} s, son posibles aproximadamente unas 4, 6 y 14 vibraciones completas de los modos de vibración de curvamiento, simétrico y antisimétrico, respectivamente (figuras VII.24). Sin embargo, en este corto periodo de tiempo no es posible realizar una rotación completa (τ_{rot} más probable a 300 K es igual a 4.94 ps). Este hecho, explica la poca influencia de la rotación sobre la vibración de la molécula CS_2 observada en este periodo de tiempo (figuras VII.24-A \rightarrow F). Es como si durante ese periodo,

la molécula no rotara .

Todas las trayectorias de esta muestra presentan un reducido tiempo de colisión (t_{colis}), con un valor medio de 0.54 ps sobre todas las condiciones iniciales ($0.38 \leq t_{\text{colis}} \leq 0.76$ ps), no observándose en ninguna trayectoria un modo de reacción complejo, el cual pudiera ser originado por la existencia del mínimo lineal OSCS' que tiene esta SEP. Sin embargo, la mayor parte de las trayectorias reactivas exploran esta zona de la SEP una vez formado el nuevo enlace OS y disociándose el enlace CS. Los valores del potencial mínimo (V_{min}) a lo largo de las trayectorias, varían entre $V_0 + 0.004$ eV y $V_{\text{productos}}$ (-12.864 eV), siendo V_0 el valor del potencial en el mínimo lineal OSCS' e igual a -13.069 eV (tabla VII.24).

El tiempo medio de colisión de las reactivas (0.48 ps) sobre todas las trayectorias realizadas (24.000) es muy similar al del conjunto de trayectorias reactivas seleccionadas para el estudio del modo de reacción, indicando una buena representatividad de este último conjunto.

En las figuras VII.29-A y B se han dibujado dos trayectorias reactivas típicas de este estudio. La primera corresponde a la sustracción del átomo de S(2) (PATH=2), y la segunda a la del átomo de S(3) (PATH=3). El seguimiento de la evolución de las distancias internucleares pone de manifiesto el modo de reacción directo de estas trayectorias. Se observa una tendencia del sistema OSCS' a la colinealidad durante el periodo t_{int} , que es general en la mayor parte de las trayectorias dibujadas. También se aprecia una tendencia de los cuatro átomos a mantenerse fuera del plano, con fuertes oscilaciones de los diedros (D_1 y D_2) debido a su propia definición (figura VII.28) y a la aproximación cercana a la colinealidad.

Los resultados anteriores confirman la suposición inicial de que el mínimo lineal OSCS' espúreo de la SEP2 no juega un papel importante en la dinámica de esta reacción, debido a su ubicación y a su escasa profundidad.

Para la SEP1, el valor medio de t_{int} es igual a 0.29 ps ($0.17 \leq t_{\text{int}} \leq 0.48$ ps), valor prácticamente coincidente al de las trayectorias realizadas en la SEP2, razón por la cual son válidas las mismas consideraciones.

Definiendo como tiempo de vida media de un complejo de colisión (τ) para el sistema $\text{O}(^3\text{P})+\text{CS}_2$, el tiempo que transcurre desde que se llega a un valor de la distancia OS cercana al valor de la diatómica, hasta que el enlace CS empieza un rápido alargamiento que produce la disociación a $\text{CS}+\text{SO}$, y después del análisis de los dibujos realizados, se puede realizar una clasificación de las trayectorias en dos grandes grupos. Las clasificadas como directas o casi directas presentan un $\tau \leq 0.16$ ps (figuras VII.30-A y B), y las denominadas complejas (de

corta a larga duración) (figuras VII.30-C y D) un τ cuyo valor medio es igual a 2.91 ps ($0.47 \leq \tau \leq 6.98$ ps) para el conjunto de trayectorias analizadas . Las trayectorias directas (figura VII.30-A) no exploran la zona del mínimo cis-OSCS' de la SEP. Algunas de las trayectorias casi directas si exploran esa zona , pero durante un breve periodo de tiempo , o bien pasan por la zona del mínimo lineal OS CS '(figura VII.30-E) . Para las complejas , V_{\min} puede llegar a ser igual a $V_0+0.004$ eV , siendo V_0 el valor potencial en el mínimo cis-OSCS' , e igual a -13.500 eV (tabla VII.23) .

En la muestra analizada se observa aproximadamente un 25% de trayectorias directas o casi directas , y el 75% de complejas . Similares porcentajes se obtienen al separar las trayectorias según los diferentes valores de E_r .

El tiempo de colisión (t_{colis}) medio de las trayectorias directas o casi directas es igual a 0.52 ps , presentando un intervalo de variación de $0.43 \leq t_{\text{colis}} \leq 0.84$ ps , si se exceptua una única trayectoria con un t_{colis} considerablemente mayor (1.70 ps) , la cual ha sido dibujada en la figura VII.30-E . Así , si se considera que todas las trayectorias con un $t_{\text{colis}} \leq 0.9$ ps pueden ser clasificadas como directas , es posible realizar una estimación (cota inferior) de los porcentajes de cada tipo de las trayectorias reactivas del conjunto total de trayectorias integradas (19.000) , separándolas según sus energías relativas (tabla VII.34) . Los porcentajes de trayectorias directas son del mismo orden del valor que caracteriza a la muestra estudiada , con tendencia a aumentar al incrementar E_r como suele ser habitual .

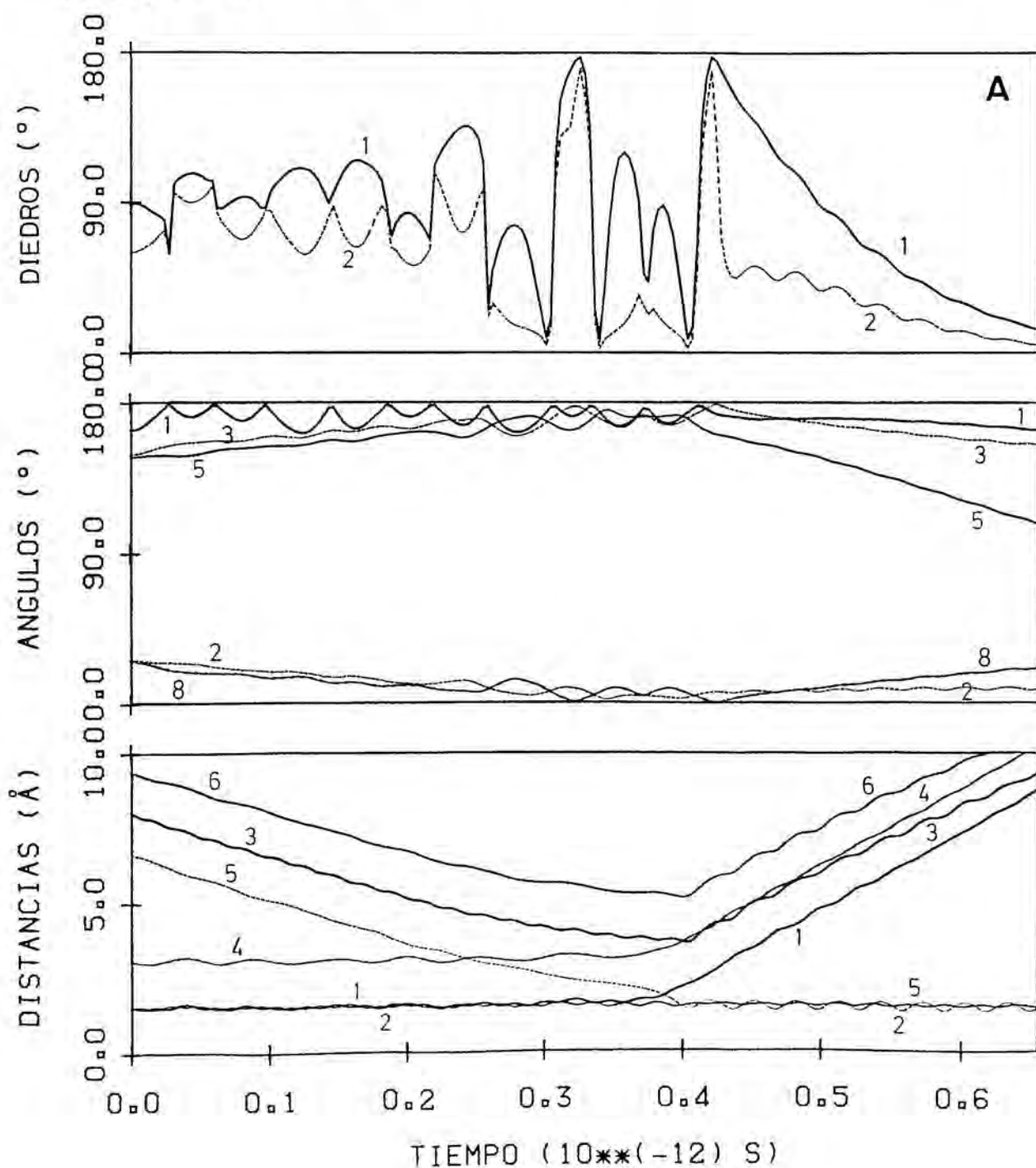
TABLA VII.34

Tiempos de colisión y % de trayectorias directas del total de la trayectorias reactivas para cada E_r , del conjunto total (19.000) de las integradas con la SEP1.

$E_r / \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	$t_{\text{colis}} / \text{ps}$			% trayectorias directas	
	min	max	medio	$t_{\text{colis}} \leq 0.8$ ps	$t_{\text{colis}} \leq 0.9$ ps
3.2	0.65	8.92	3.08	5.3	12.4
6.2	0.48	8.91	2.95	16.1	20.7
9.2	0.43	8.06	2.91	21.4	25.3
12.2	0.44	8.92	2.66	18.9	22.5

FIGURA VII.29. Trayectorias típicas de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS(v,J) + SO(v',J')$ según la SEP2. E_r indica la energía traslacional relativa de reactivos ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), E_{rot} la energía rotacional correspondiente dentro de la distribución térmica a 300 K ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), V_{min} la energía potencial mínima a lo largo de la trayectoria (eV) y θ' el ángulo de "scattering" definido como el ángulo entre el vector velocidad relativa de reactivos $\vec{V}_{\text{SCS}} - \vec{V}_O$ y el de productos $\vec{V}_{\text{CS}} - \vec{V}_{\text{SO}}$. Los índices asignados a las distancias, ángulos y diedros han sido definidos en la figura VII. 28.

- A) (0 2 0 0), $E_r = 3.16$, $E_{\text{rot}} = 0.45$, $v = 0$, $J = 3$, $v' = 3$, $J' = 19$, $\theta' = 170.0^\circ$ y $V_{\text{min}} = -12.976$.
- B) (0 0 0 0), $E_r = 6.23$, $E_{\text{rot}} = 0.36$, $v = 0$, $J = 15$, $v' = 1$, $J' = 27$, $\theta' = 138.8^\circ$ y $V_{\text{min}} = -12.986$.



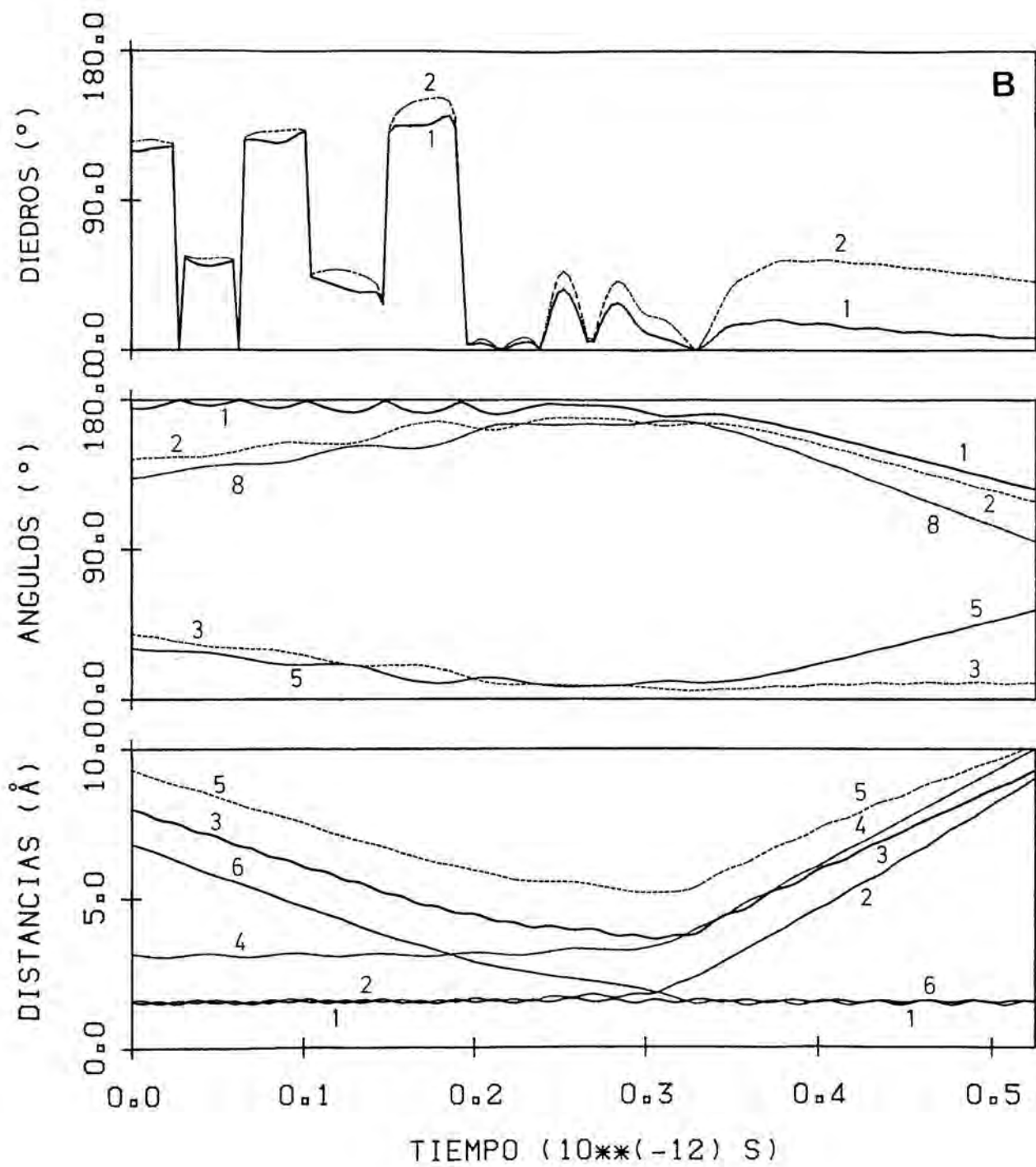
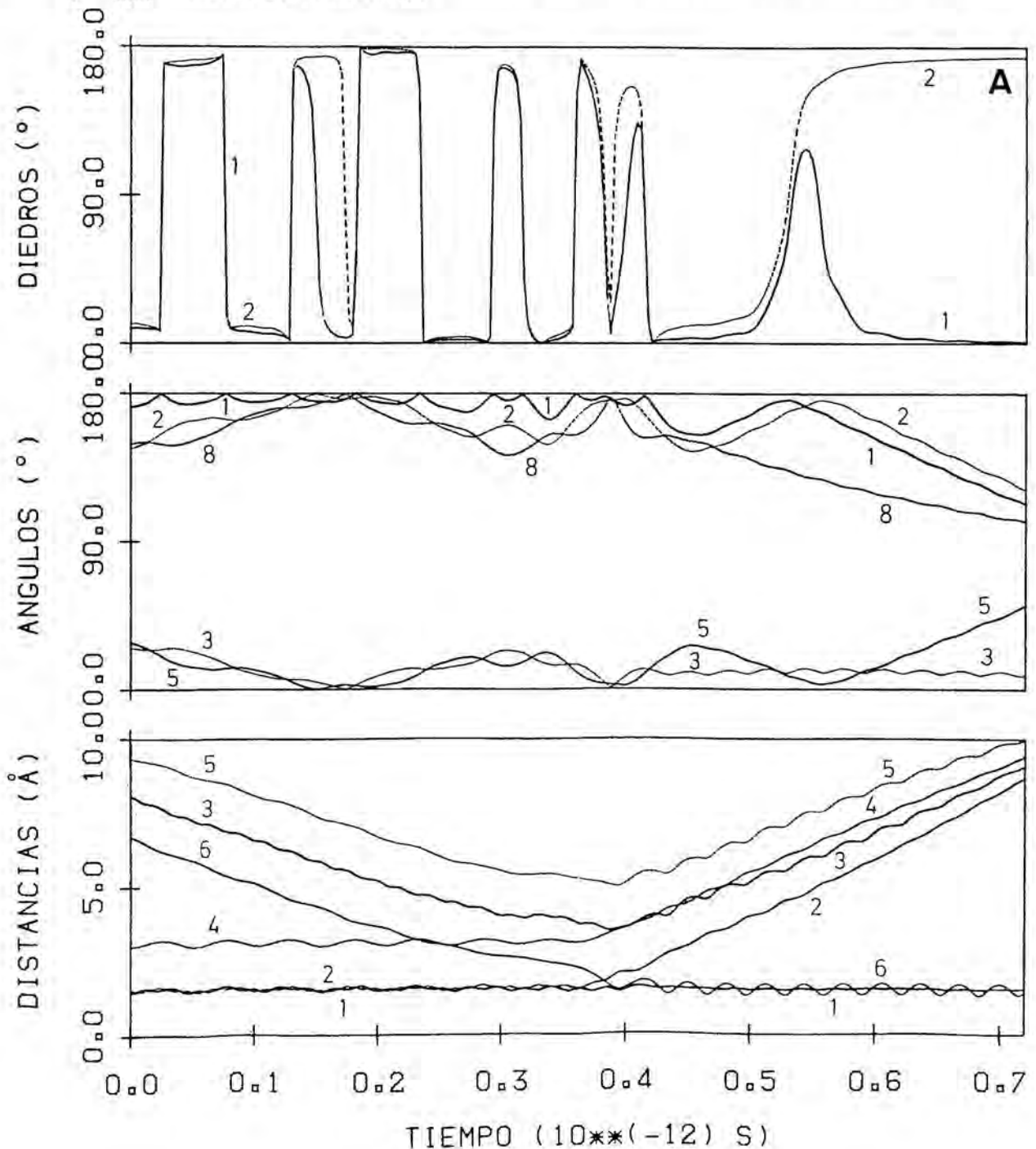
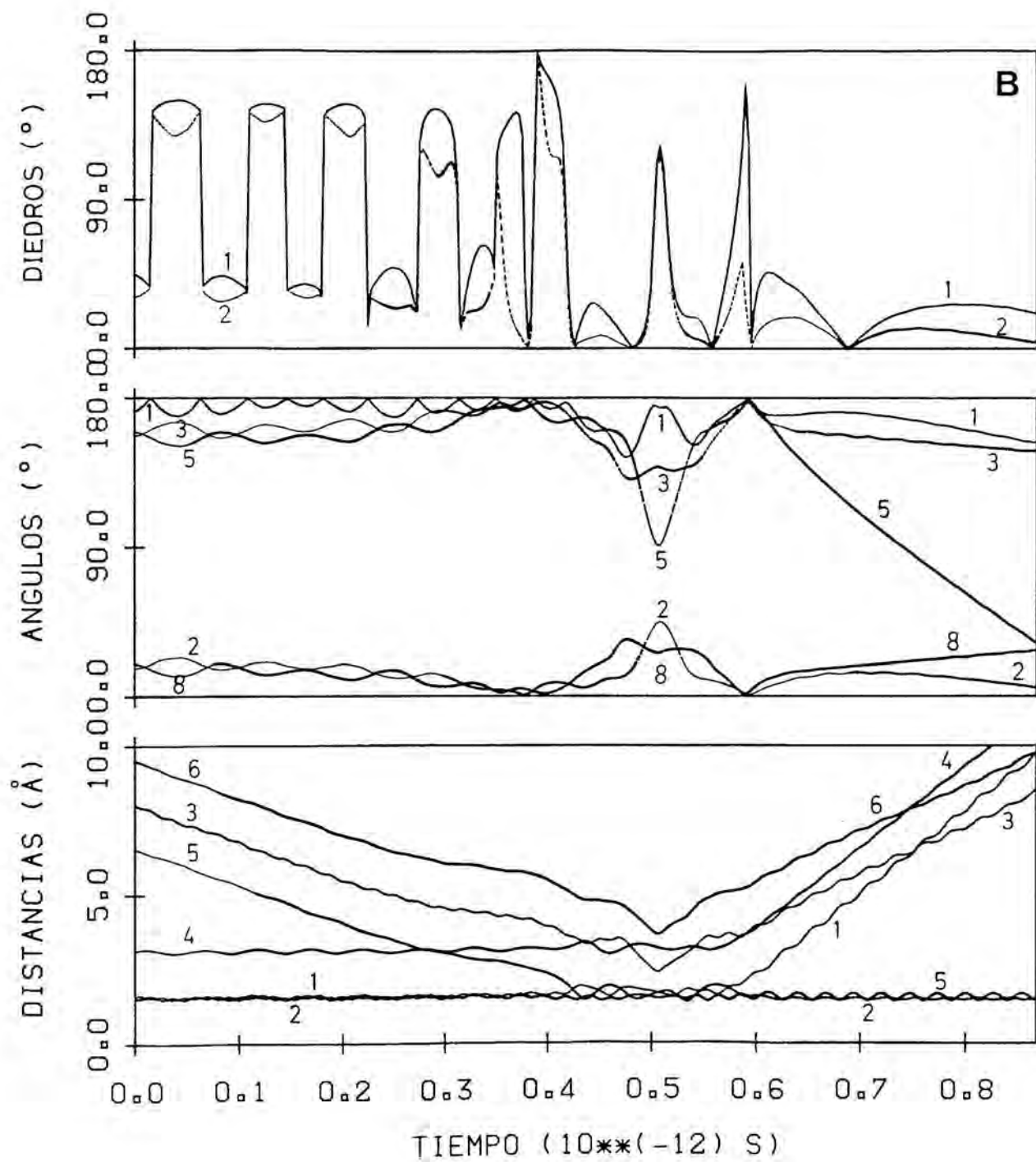
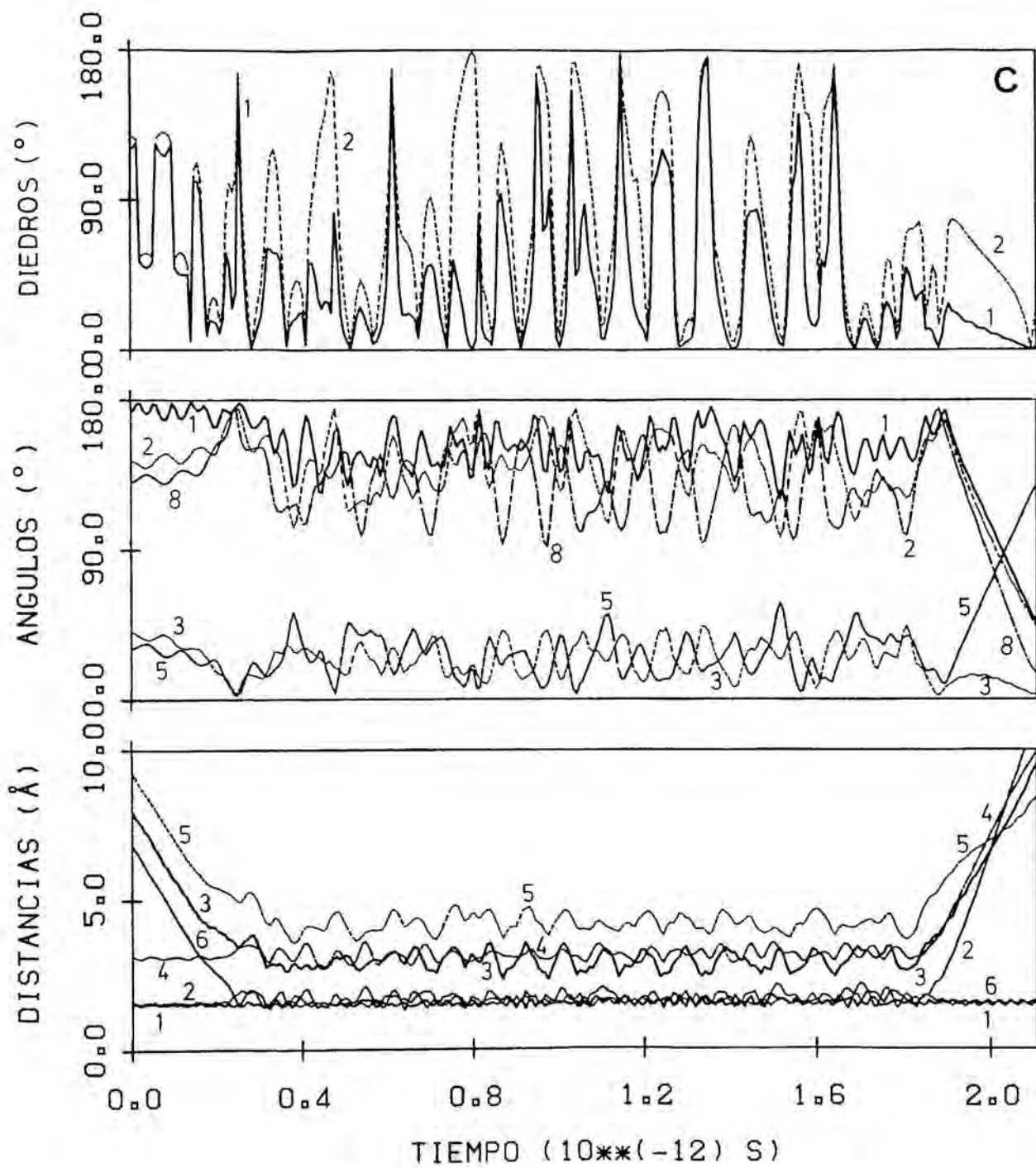


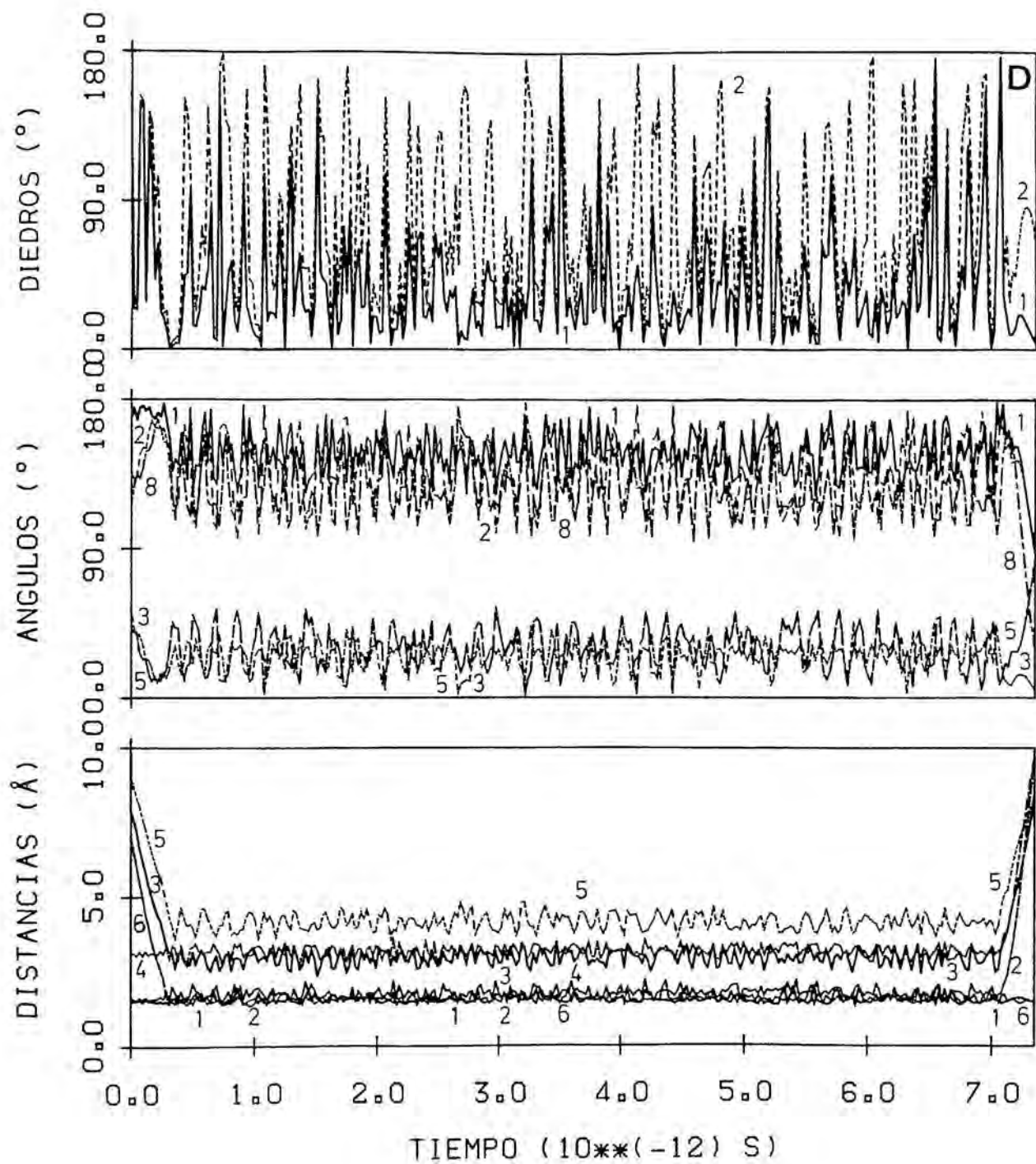
FIGURA VII.30 Trayectorias típicas de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS(v,J) + SO(v',J')$ según la SEP1. Idénticos comentarios a los de la figura VII. 29.

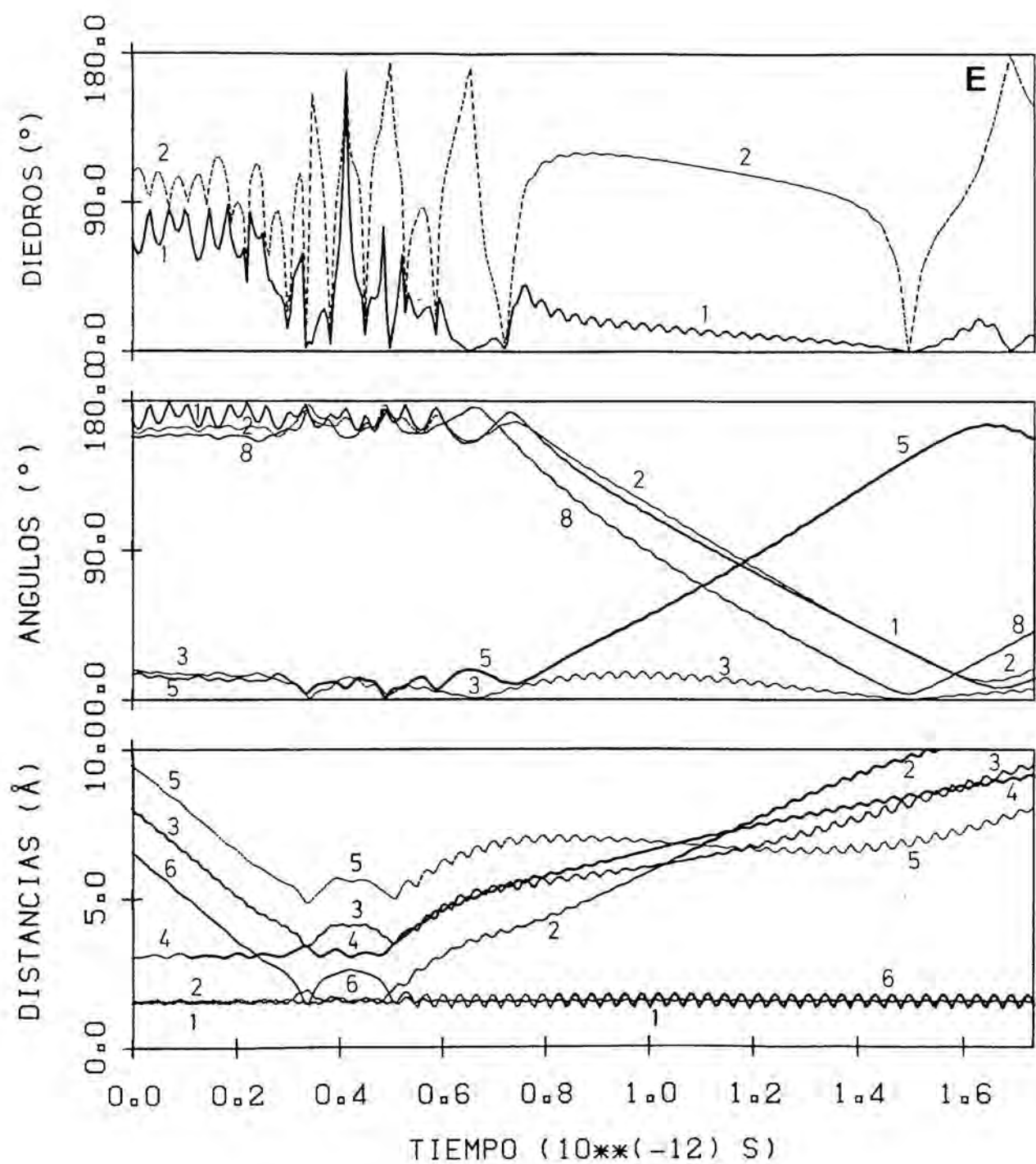
- A) (1 0 0 0), $E_r = 3.16$, $E_{rot} = 0.16$, $v = 0$, $J = 18$, $v' = 6$, $J' = 9$, $\theta' = 135.4^\circ$ y $V_{min} = -12.896$ (directa) .
 B) (0 0 0 0), $E_r = 3.16$, $E_{rot} = 1.65$, $v = 2$, $J = 6$, $v' = 0$, $J' = 29$, $\theta' = 58.6^\circ$ y $V_{min} = -13.476$ (casi directa) .
 C) (0 0 0 0), $E_r = 9.20$, $E_{rot} = 0.08$, $v = 0$, $J = 35$, $v' = 1$, $J' = 48$, $\theta' = 177.1^\circ$ y $V_{min} = -13.426$ (compleja de corta duración) .
 D) (0 1 0 0), $E_r = 6.23$, $E_{rot} = 1.78$, $v = 0$, $J = 33$, $v' = 0$, $J' = 49$, $\theta' = 98.5^\circ$ y $V_{min} = -13.475$ (compleja de larga duración) .
 E) (0 2 0 0), $E_r = 3.16$, $E_{rot} = 0.05$, $v = 0$, $J = 10$, $v' = 8$, $J' = 12$, $\theta' = 119.1^\circ$ y $V_{min} = -13.021$ (casi directa) .











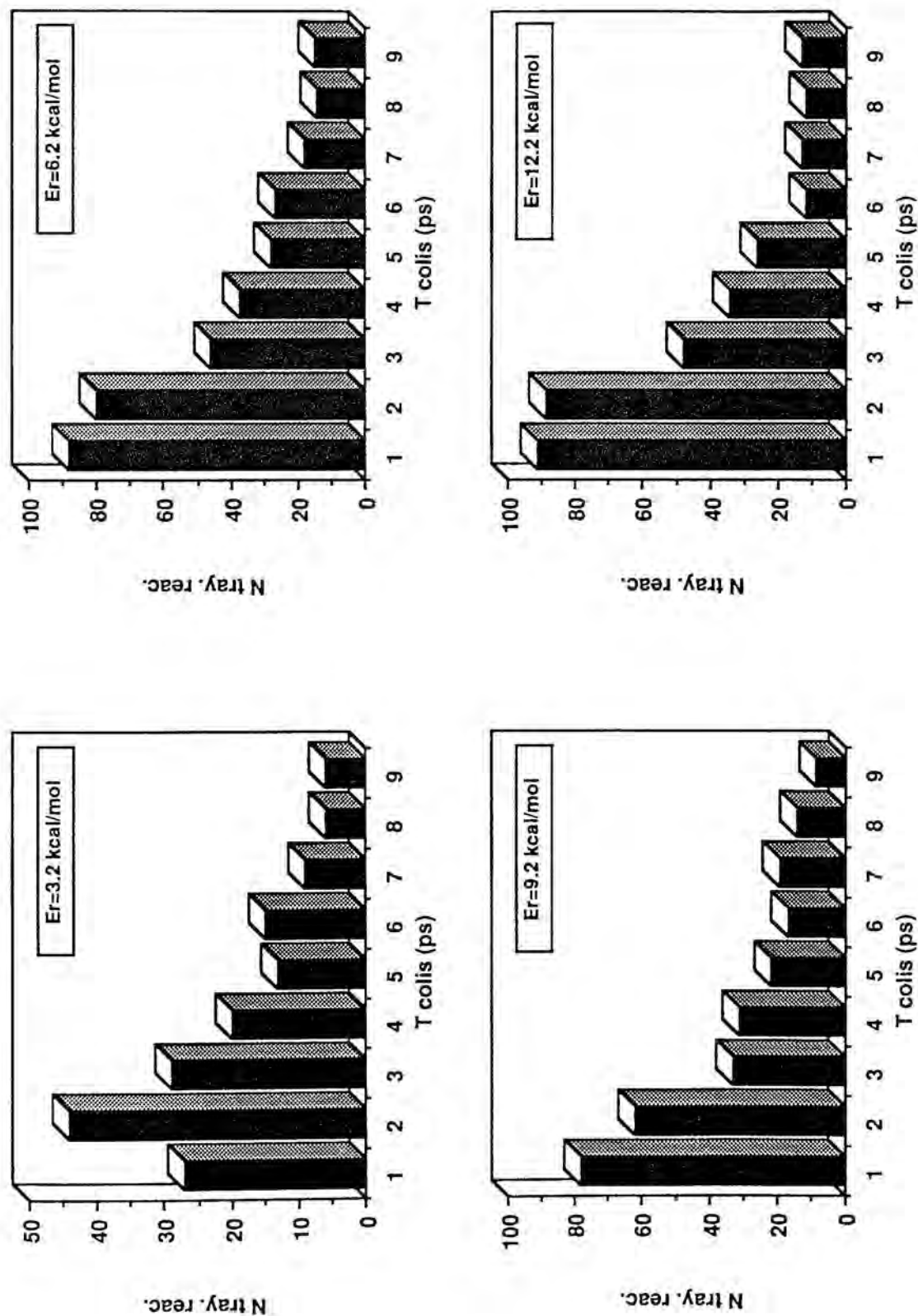
En la figura VII.31 se muestra la distribución de todas las trayectorias reactivas del total de la integradas (19.000), clasificadas a intervalos de 1 ps según el t_{colis} , para cada E_r . Las cuatro distribuciones (A, B, C y D) presentan una forma similar, indicando en todos los casos un reducido número de trayectorias de elevado t_{colis} (complejas de larga duración), lo cual justifica también la eliminación de las trayectorias con $t_{\text{colis}} \geq 9$ ps, realizada durante la integración de las mismas para ahorrar tiempo de cálculo.

Respecto a la muestra de trayectorias estudiadas, cabe citar que las directas o casi directas presentan una tendencia general hacia la colinealidad (figuras VII.30-A, B y E), tal como sucedía en la SEP2, mientras que las complejas (figuras VII.30-C y D) muestran oscilaciones alrededor de los ángulos correspondientes al mínimo cis-OSCS (tabla VII.23). También se observan oscilaciones muy fuertes de los diedros OSCS' (principalmente de D_1 si PATH = 2 o de D_2 si PATH = 3) entre 0° (cis-OSCS') y 180° (trans-OSCS'), debido a la similar energía que hay en estas dos zonas de la SEP1, y también en las zonas con el oxígeno fuera del plano. Estas oscilaciones contrastan con las observadas en las trayectorias directas de la SEP1 o SEP2, originadas allí por la proximidad a configuraciones colineales, y la asignación de un valor de 0° ó 180° a los diedros, si bien carecen de sentido en esos casos.

El análisis del ángulo de "scattering" de las trayectorias reactivas parece indicar que hay un mayor carácter "backward" en las trayectorias directas, tal como ocurría en la SEP2, mientras que las complejas presentan una similar proporción los dos tipos de "scattering", para la muestra estudiada.

Los dos tipos de trayectorias reactivas de la SEP1 parecen ser capaces de producir moléculas de CS y SO en niveles vibracionales excitados, si bien, las complejas tienden a originar una mayor excitación rotacional de los productos. Este último hecho está de acuerdo con el mayor peso que tienen las configuraciones angulares de los cuatro átomos a lo largo de la trayectoria en comparación con las trayectorias directas.

FIGURA VII. 31. Distribución de las trayectorias reactivas según el t_{colis} , del conjunto total de trayectorias integradas con la SEP1 (19.000).



VII.3.3.4. Distribución angular de los productos

El análisis de la distribución angular, en el sistema del centro de masas, de los productos de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$, ha sido realizado a partir de la sección eficaz diferencial polar de reacción (Q_r) (ec.II. 91), tomando un intervalo del ángulo de "scattering" ($\Delta\theta'$) igual a 10° . El ángulo de "scattering" (θ') ha sido definido como el ángulo formado por el vector velocidad relativa de reactivos $\vec{V}_{SCS} - \vec{V}_O$ y el de productos $\vec{V}_{CS} - \vec{V}_{SO}$. Así, las trayectorias con un ángulo de "scattering" igual a 0° , son aquellas en las que la molécula diatómica SO sale dispersada en la dirección del átomo de oxígeno incidente ("forward"), mientras que a 180° ocurre lógicamente lo contrario ("backward").

La mayor parte de las correspondientes Q_r de la SEP2 han sido representadas en las figuras VII.32-A \rightarrow T. Un examen de las mismas indica un carácter casi totalmente "backward" de esas distribuciones angulares para todas las condiciones (E_r , E_{vib} , E_{rot}) estudiadas. Sólo a energías traslacionales relativas (E_r) más altas aparece algún cociente f/b no nulo (figuras VII.32-M,O,P,Q,S y T), de acuerdo con un ligero aumento del b_{max} con E_r (tabla VII.26), aunque siendo el valor máximo de $f/b = 0.06$ (figura VII.32-P) aún muy pequeño. No parece existir un efecto significativo de la E_{vib} y E_{rot} sobre la relación f/b .

El predominante carácter "backward" de la SEP2 es coherente con los pequeños b_{max} que presenta esta SEP para cada E_r (tabla VII.26), y con la marcada tendencia hacia la colinealidad de las trayectorias reactivas, la cual favorece un mecanismo de rebote de la molécula SO formada.

Los valores teóricos nulos de f/b difieren substancialmente de los valores experimentales obtenidos por Grice et al. [18,20,23], que son iguales a 2.1 y 2.2 para E_r iguales a 3.2 y 9.2 kcal·mol⁻¹ respectivamente.

En las figuras VII.33-A \rightarrow T han sido dibujadas la mayoría de las Q_r calculadas para la SEP1. En la tabla VII.35 se dan los diferentes valores del cociente f/b para todas las condiciones estudiadas.

Las distribuciones angulares (Q_r) halladas son similares en su forma a las de la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow CO + S$ (figura VII.9). Presentan ángulos de "scattering" a lo largo de todo el intervalo posible (0° - 180°), no observándose en general un mayor predominio del "backward" o "forward scattering". La relación f/b no igual a la unidad puede ser interpretada teniendo en cuenta que hay aproximadamente un 25 % de trayectorias directas, posiblemente con $f/b < 1$, y

que del 75 % de trayectorias complejas , sólo una pequeña parte tiene un tiempo de vida medio del complejo de colisión (τ) superior a su periodo rotacional (τ_{rot}) .

TABLA VII.35

Relación "forward / backward" para la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CO + SO$ según la SEP1 .

f/b (a)	Nivel vibracional				
	(0000)	(0100)	(1000)	(0200)	(0001)
$E_r/kcal\cdot mol^{-1}$					
3.155	0.67	1.21	0.77	1.79	1.31
6.226	2.00	1.22	1.42	1.00	0.95
9.202	1.22	1.16	1.35	1.04	1.00
12.222	0.86	1.63	1.36	1.12	1.29

(a) Los datos presentados son para $T_{rot} = 300$ K . Para $E_r = 6.226$ kcal·mol⁻¹ y el nivel (0000) , f/b es igual a 1.00 y 0.80 si $T_{rot} = 600$ y 1000 K respectivamente .

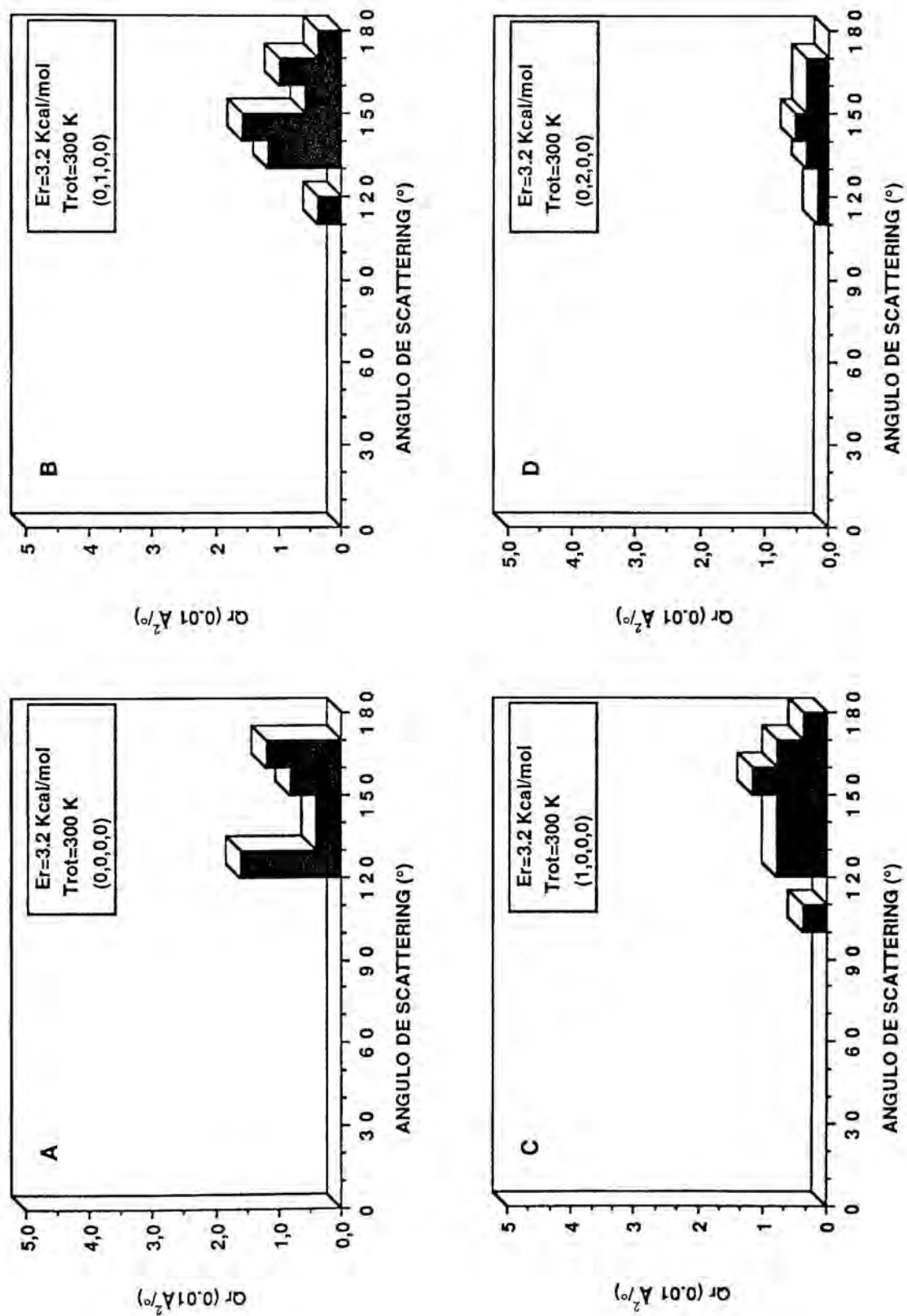
Se ha realizado una estimación de τ_{rot} según la ec.VI.11 empleando los momentos de inercia principales del mínimo cis-OSCS ($I_a = 252.806$, $I_b = 233.440$ e $I_c = 19.366$ umas·Å²) , y considerando un momento angular total igual a la suma escalar del momento angular orbital y del momento angular interno de la molécula CS₂ a 300 K (L más probable) . También se ha utilizado un valor medio del parámetro de impacto igual a 2 Å y las cuatro energías traslacionales relativas (E_r) . Teniendo en cuenta que este momento angular es prácticamente una cota superior del mismo , los τ_{rot} obtenidos serán cotas inferiores . Como momento de inercia se utiliza el valor medio entre I_a e I_b , ya que las rotaciones a través de sus ejes principales correspondientes son los que pueden permitir una simetrización de la Q_r . Los valores mínimo (1.31 ps) y máximo (2.22 ps) obtenidos a las E_r de 3.2 y 12.2 kcal·mol⁻¹ respectivamente , muestran que si bien la mayor parte de las trayectorias complejas tendrán un tiempo de vida (τ) suficiente para que el complejo de colisión vibre varias veces ($\tau_{vib} = 3.32 \times 10^{-13}$ s , 1.66×10^{-13} s , 9.49×10^{-14} s , 6.79×10^{-14} s , 3.38×10^{-14} s y 2.67×10^{-14} s según las v_i del mínimo cis-OSCS (tabla VII.23)) , sólo en una menor parte de ellas podrá girar completamente ($0.47 \leq \tau \leq 6.98$ ps para las complejas) , con una similar aportación al "forward" y "backward scattering" . No

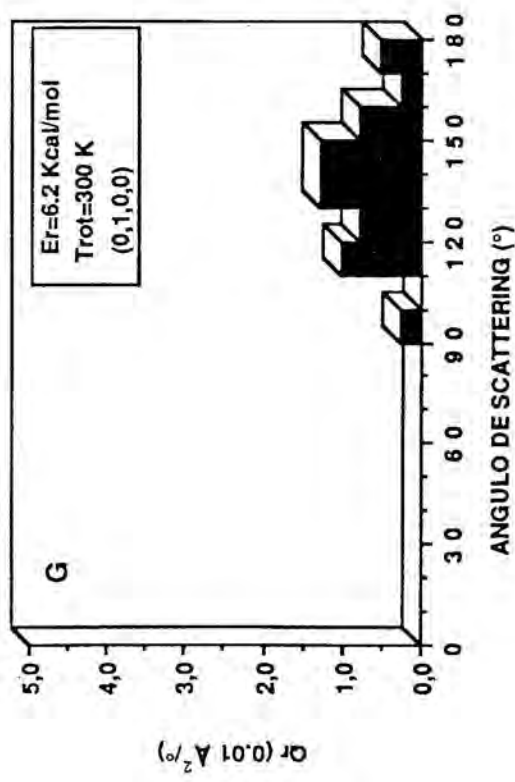
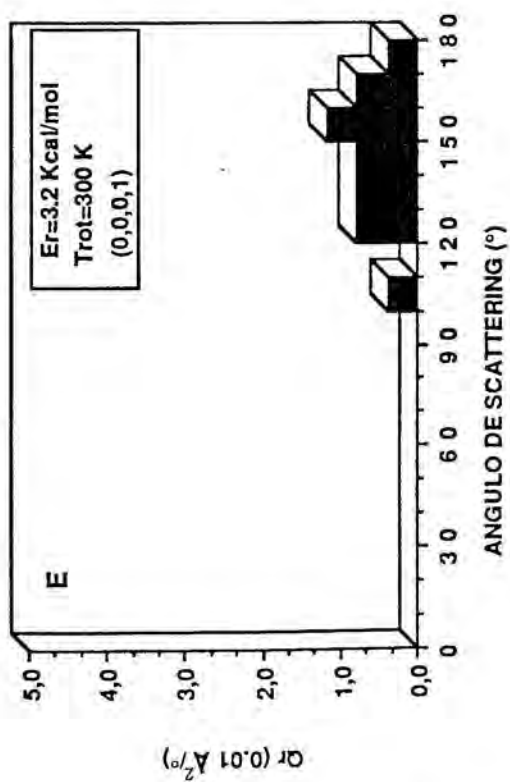
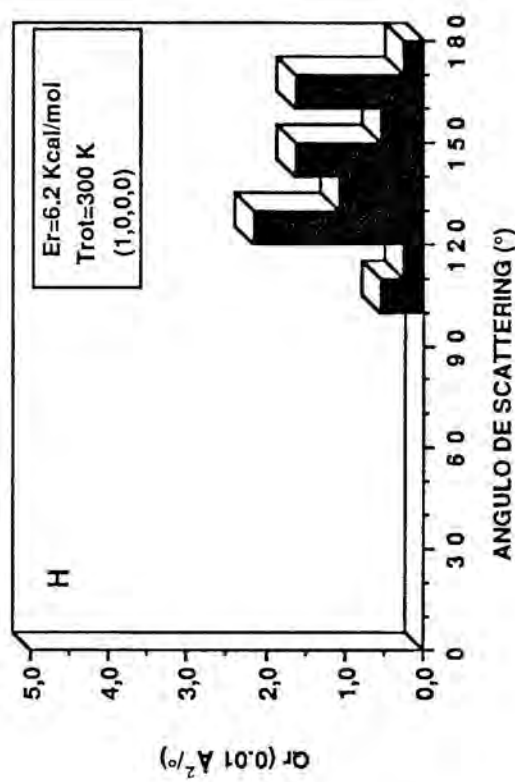
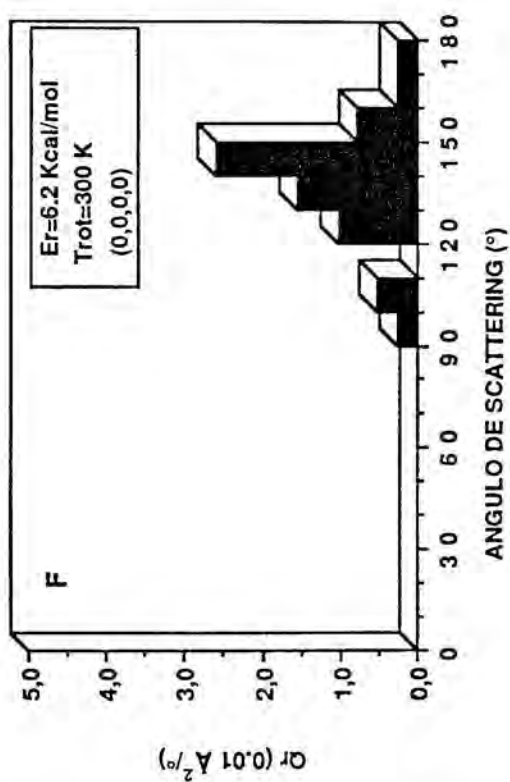
obstante , la menor proporción de las trayectorias complejas de larga duración (figura VII.31) ayuda a que f/b sea diferente a la unidad . Así , por ejemplo , en las trayectorias complejas representadas en las figuras VII.30-C y D , τ_{rot} resulta ser igual a 1.97 ps y 1.82 ps respectivamente , mientras los τ valen 1.60 y 6.78 ps respectivamente , valores que tienden a apoyar esta idea .

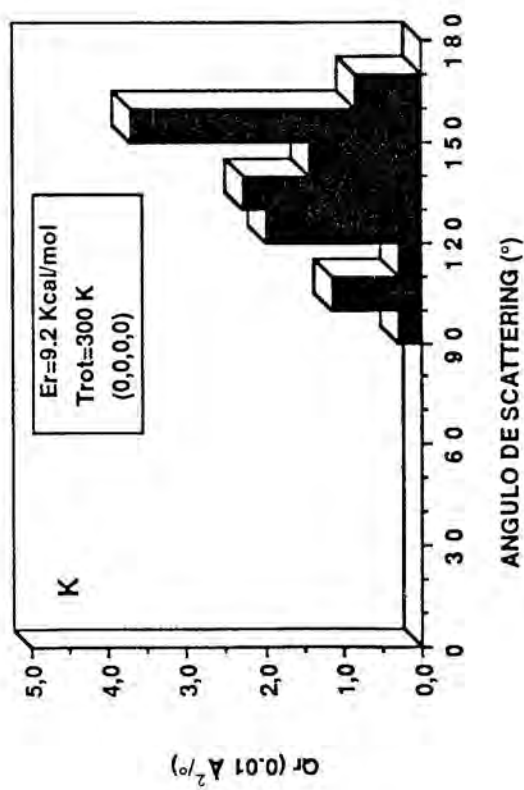
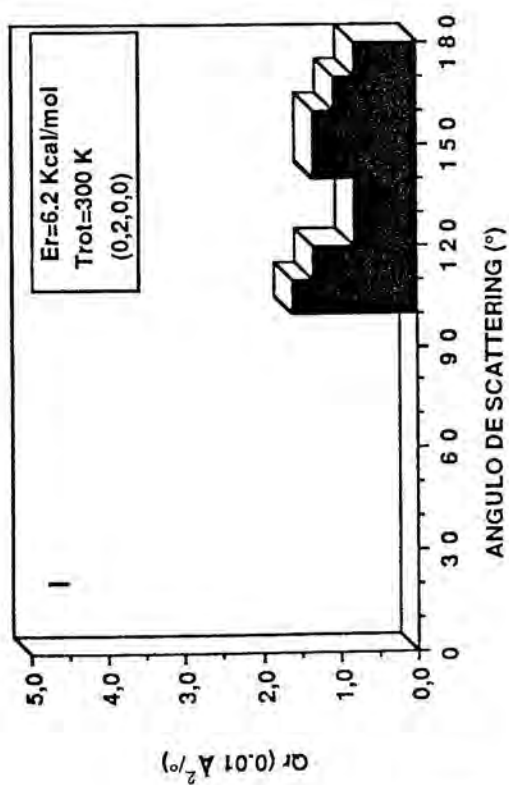
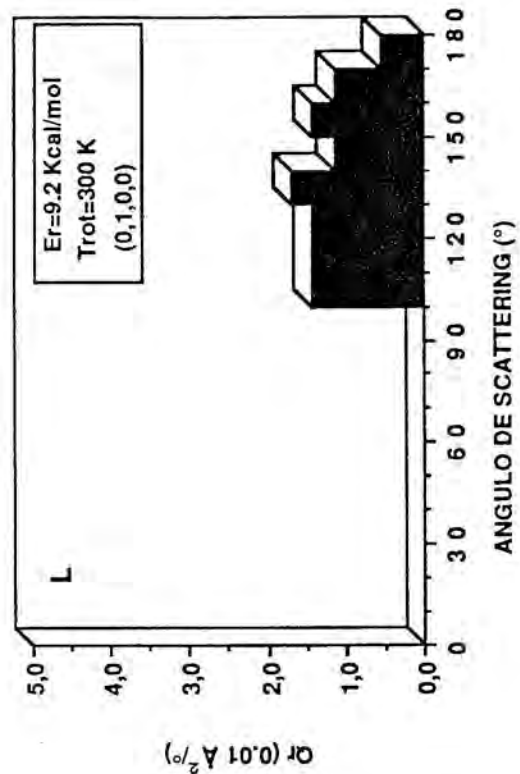
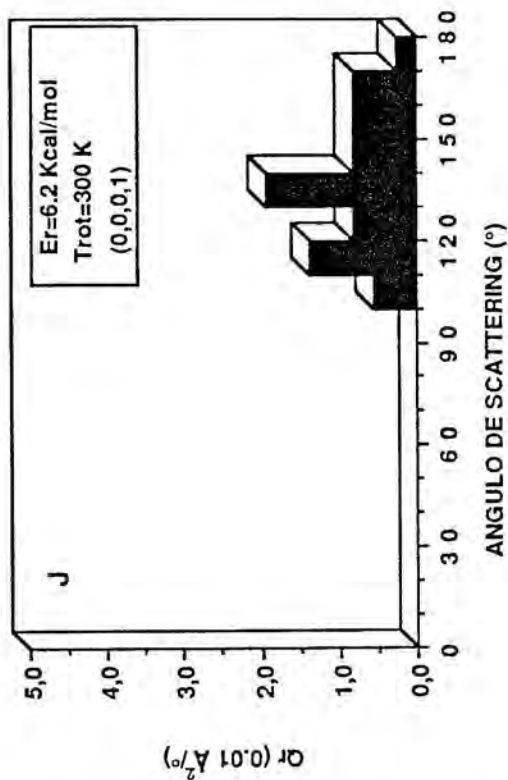
De los datos de la tabla VII.35 no se aprecia una clara tendencia sobre el efecto de un aumento de E_r o de E_{vib} sobre el cociente f/b . Sin embargo , parece que un aumento de E_{rot} produce una disminución de la relación f/b (aunque sólo se dispone de tres valores) . Posiblemente este hecho puede ser explicado si se tiene en cuenta que un aumento de la E_{rot} implica una disminución de τ_{rot} del complejo de colisión , dando un caracter más directo a las trayectorias , y de acuerdo con los resultados del estudio del modo de reacción pudiéndose esperar un mayor caracter "backward" .

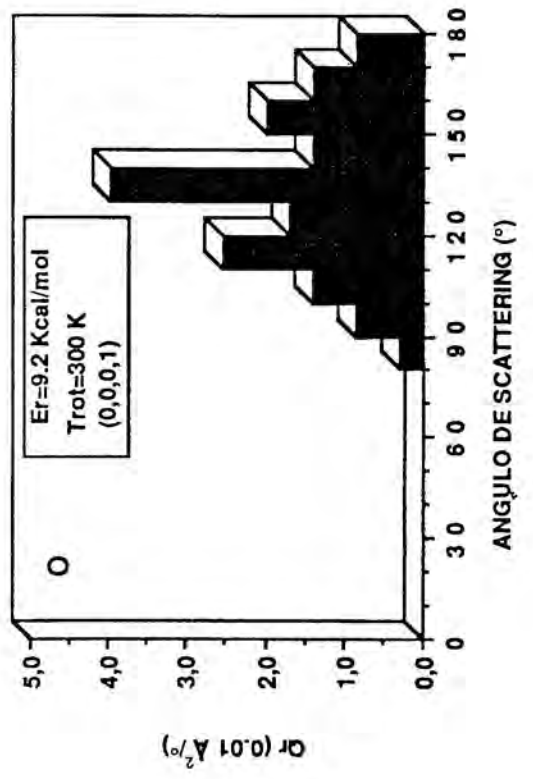
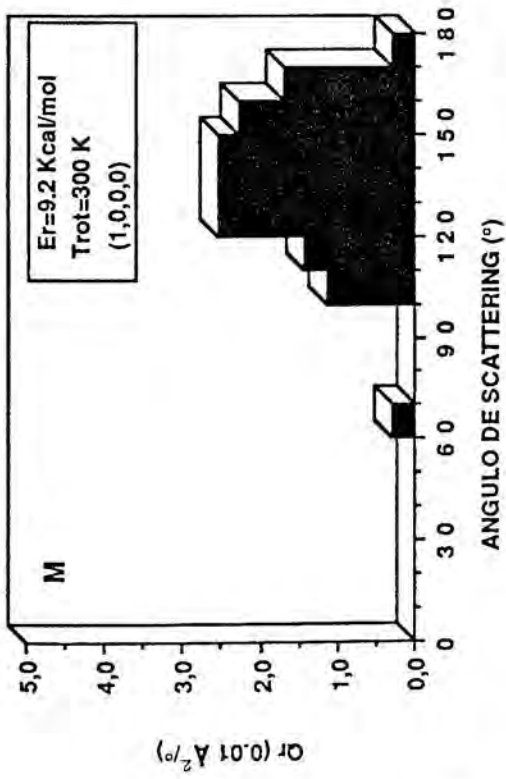
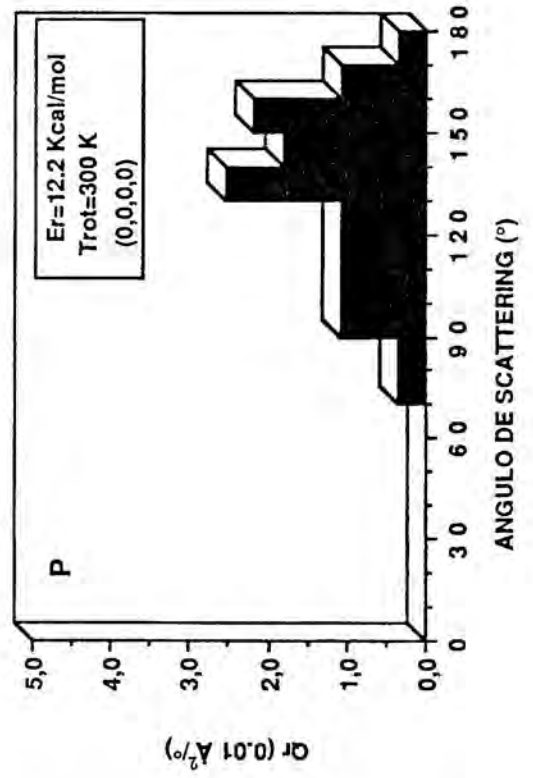
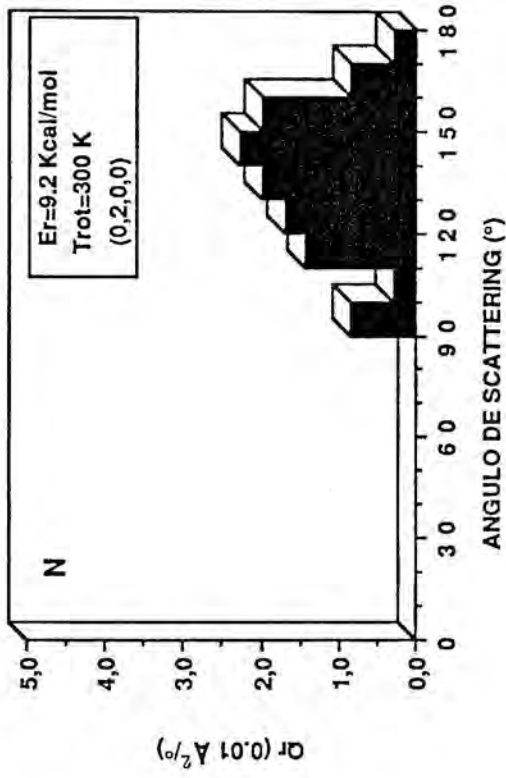
Si bien , las distribuciones angulares de la SEP1 son mejores que las de la SEP2 en comparación con los datos experimentales, que indican un mayor "forward scattering" ($f/b = 2.1$ y 2.2 para $E_r = 3.2$ y 9.2 kcal·mol⁻¹ respectivamente) , las diferencias son en general remarcables (tabla VII.35) , aun cuando a $E_r = 6.2$ y (0 0 0 0) el valor de $f/b = 2.0$ es casi coincidente con los valores experimentales . Las oscilaciones del cociente f/b al aumentar E_r , quizás por problemas estadísticos , no permiten enjuiciar categóricamente esa tendencia , y limitan la comparación con los datos experimentales .

FIGURA VII.32. Sección eficaz diferencial polar (Q_r) de la reacción $O(^3P)+CS_2 \rightarrow CS+SO$ para diferentes valores de E_r y E_{vib} , y para $T_{rot} = 300$ K, según la SEP2.









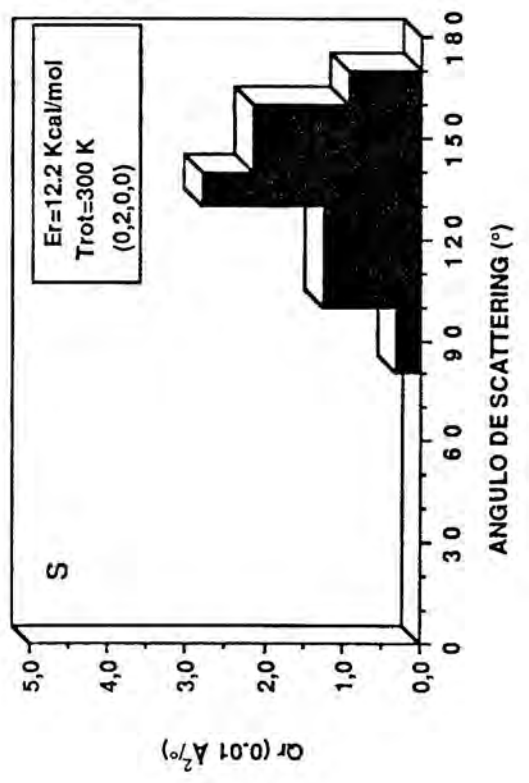
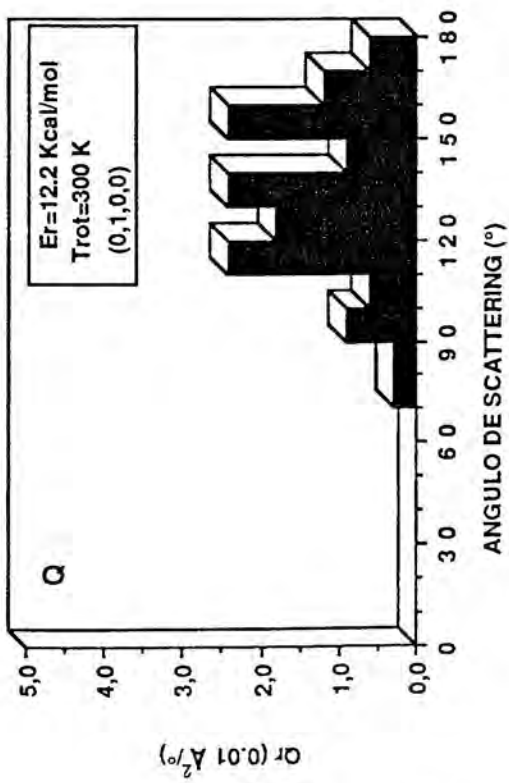
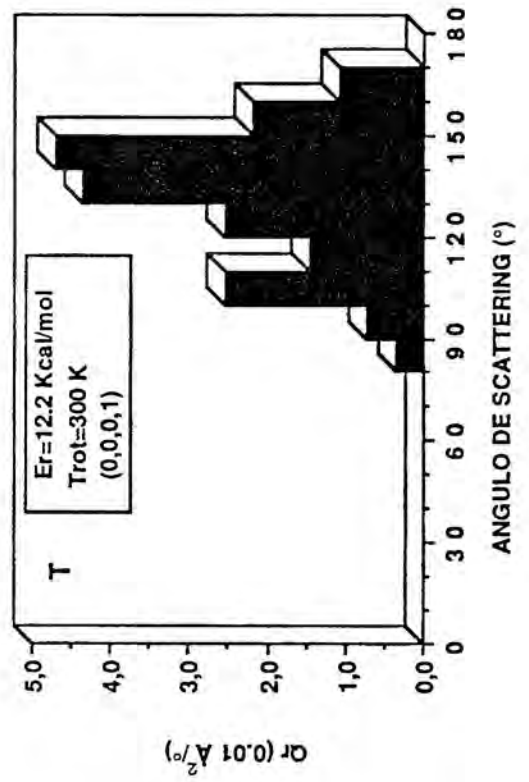
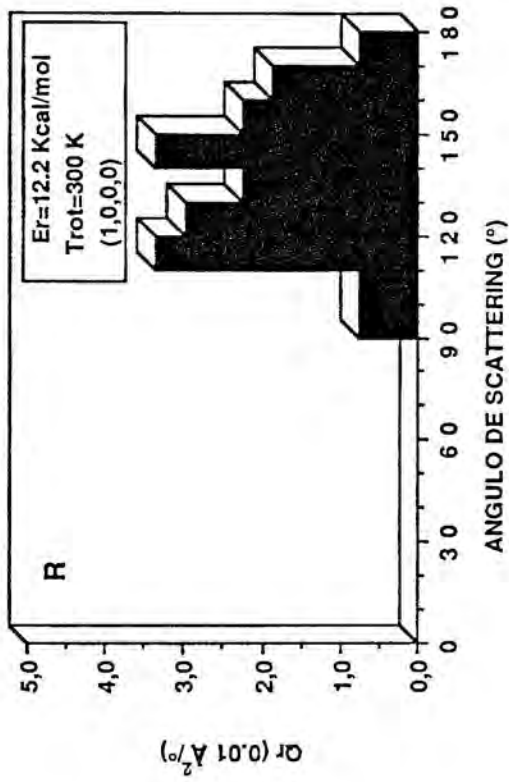
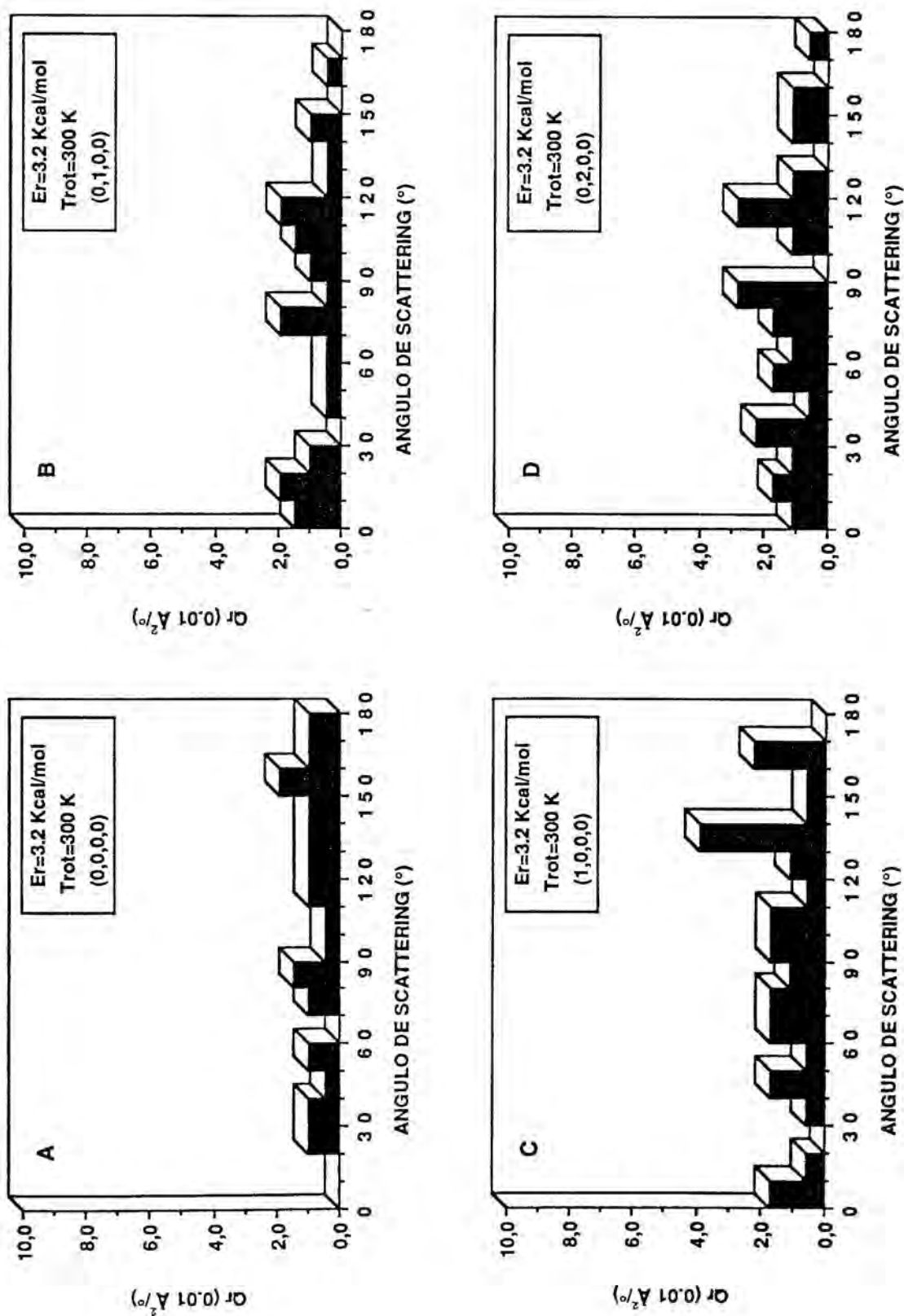
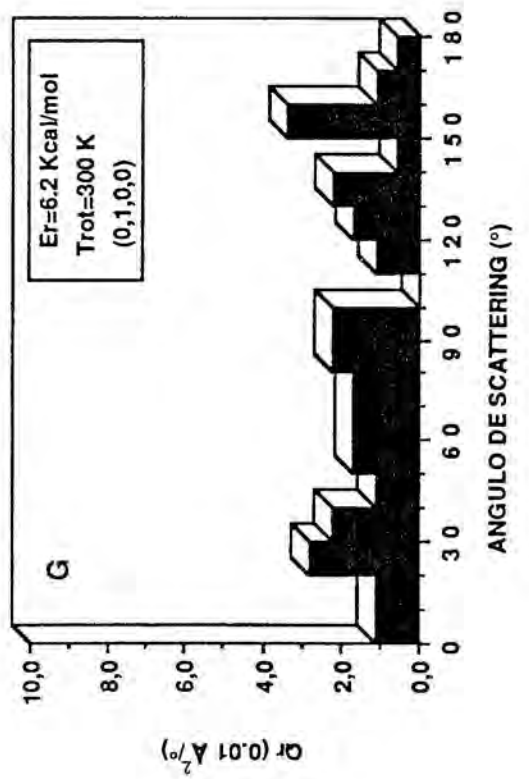
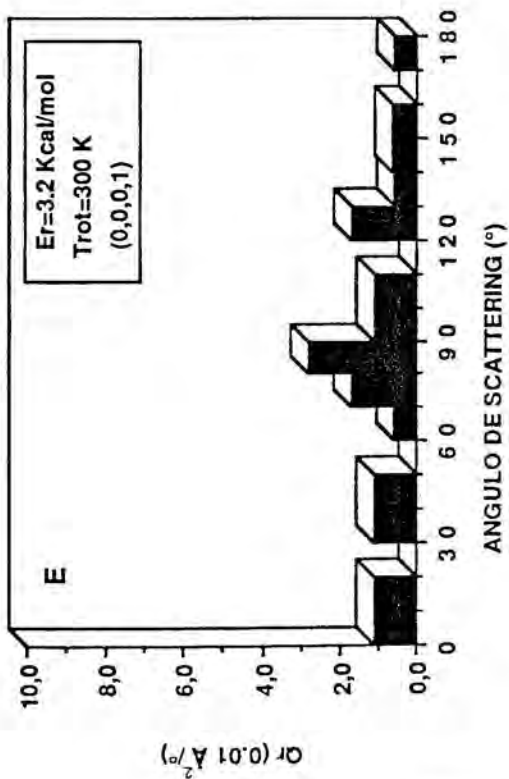
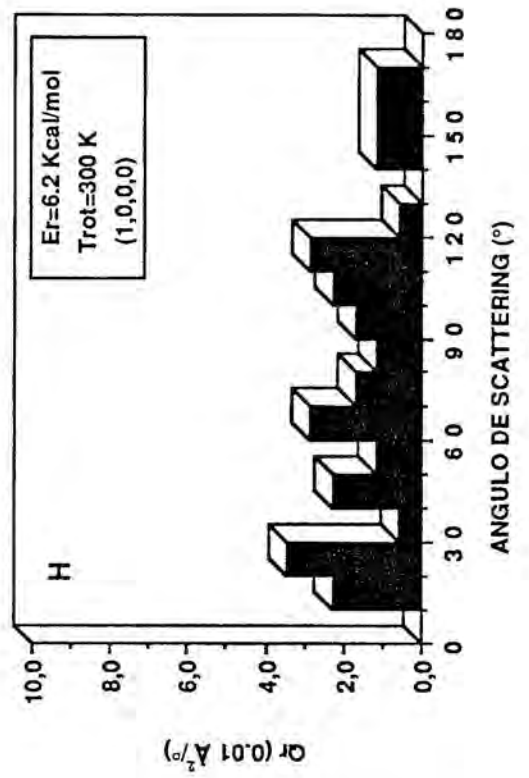
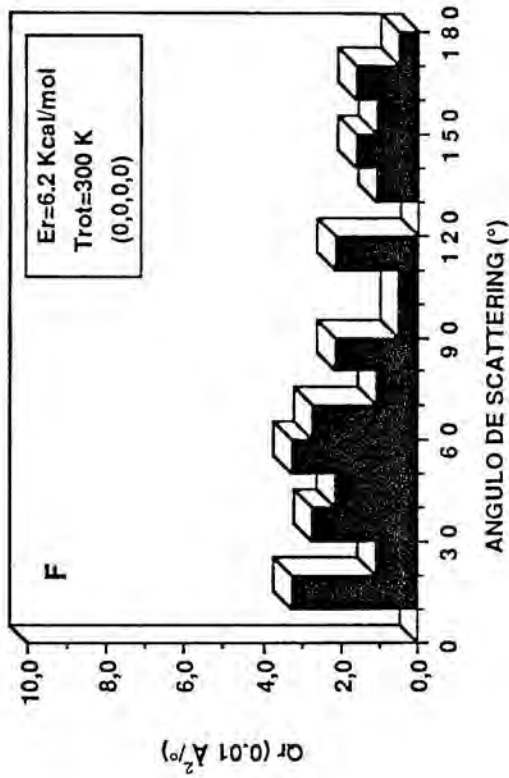
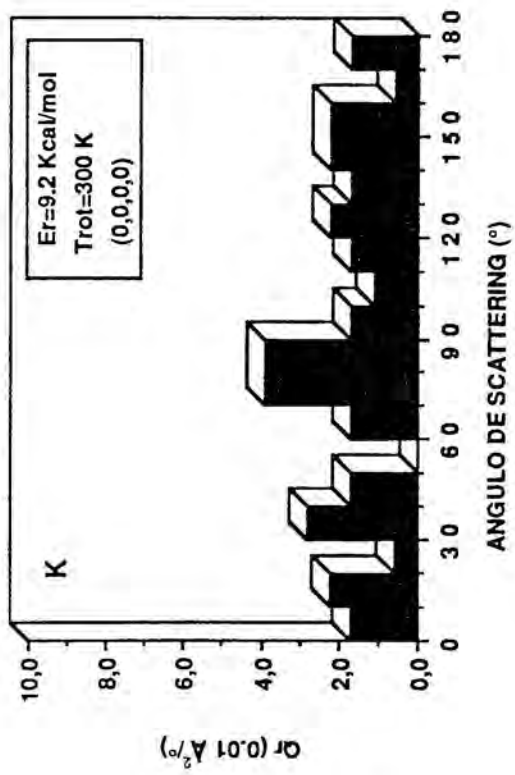
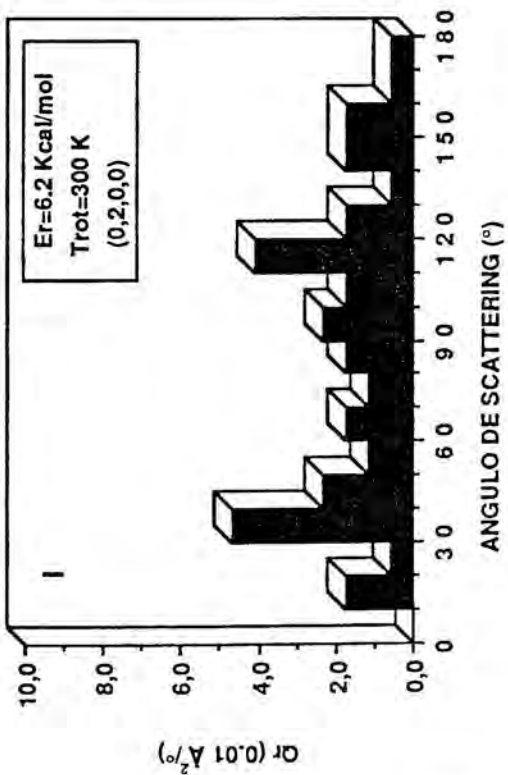
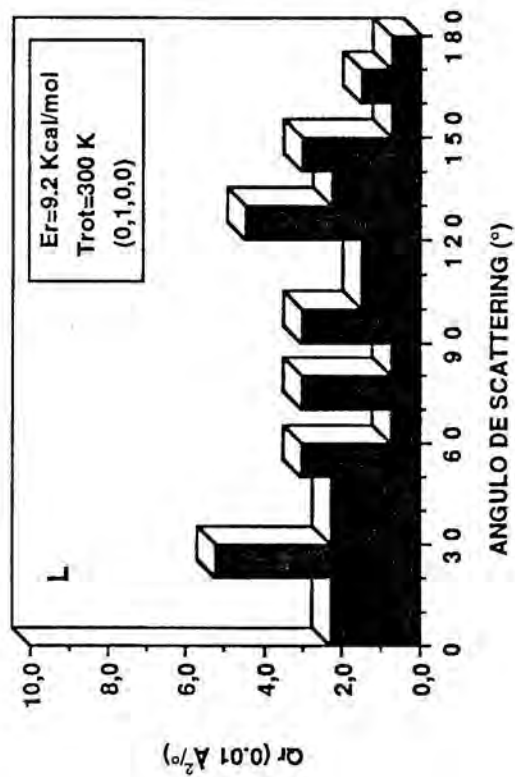
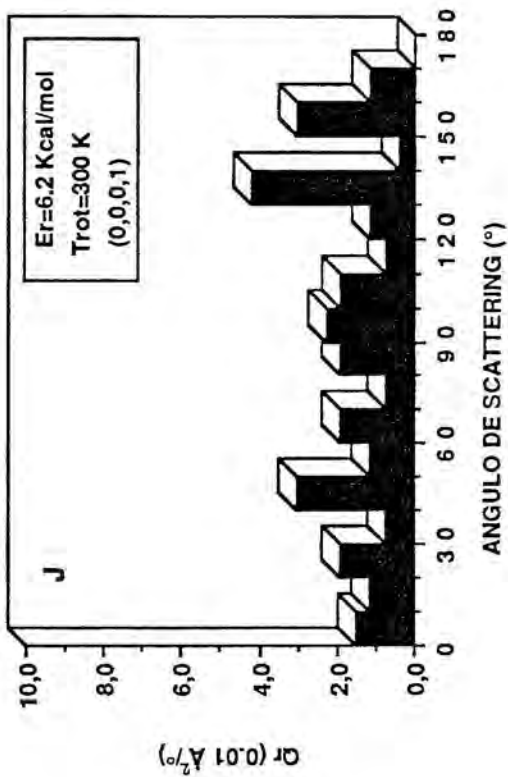
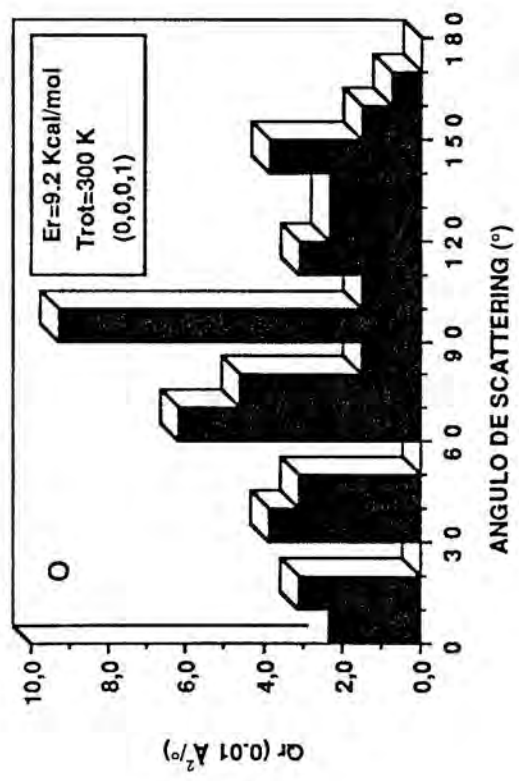
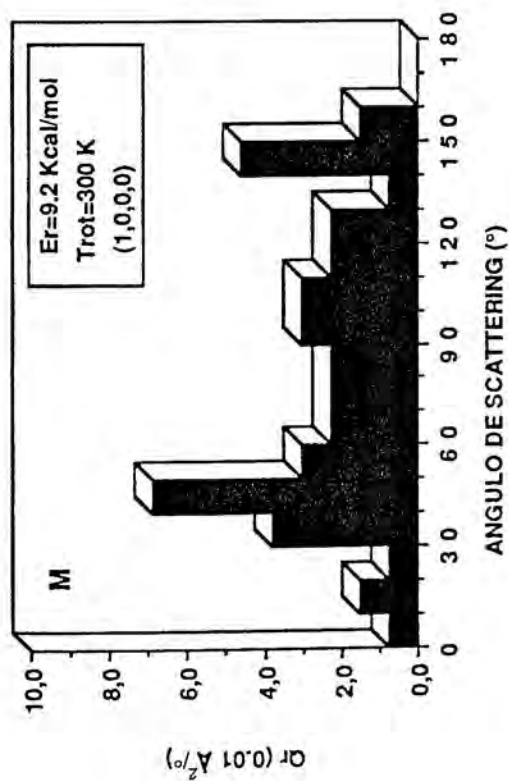
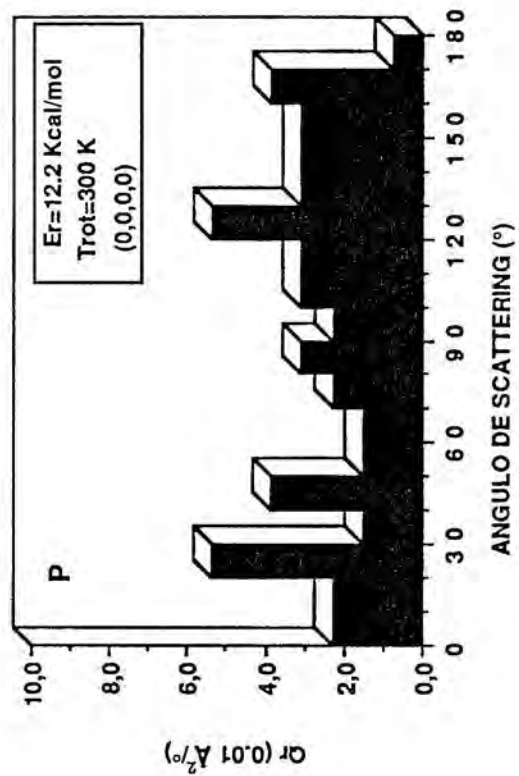
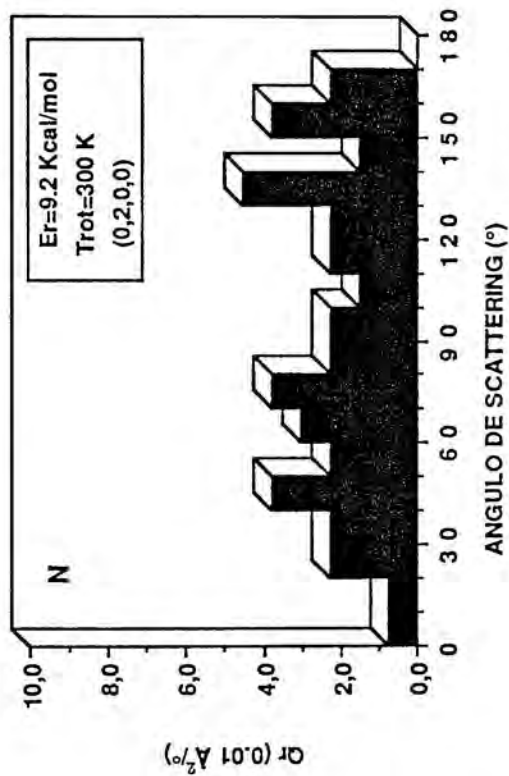


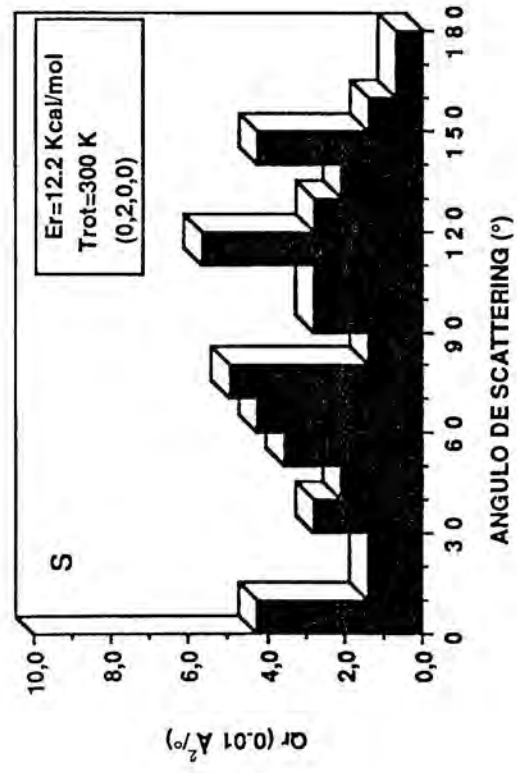
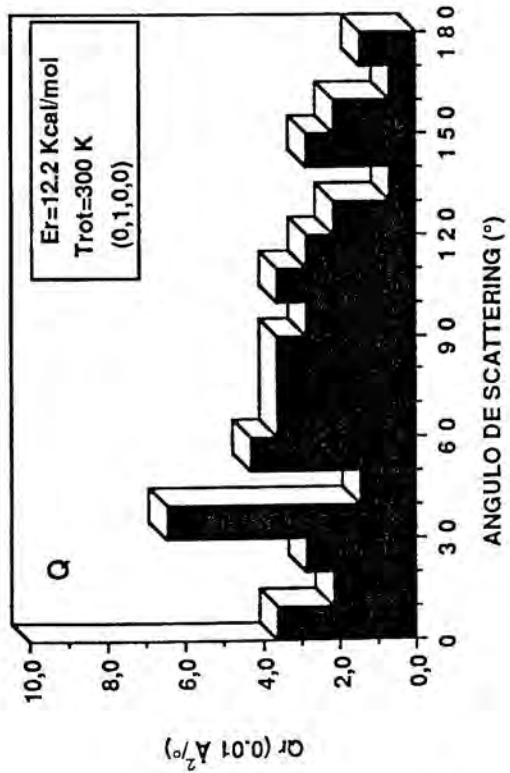
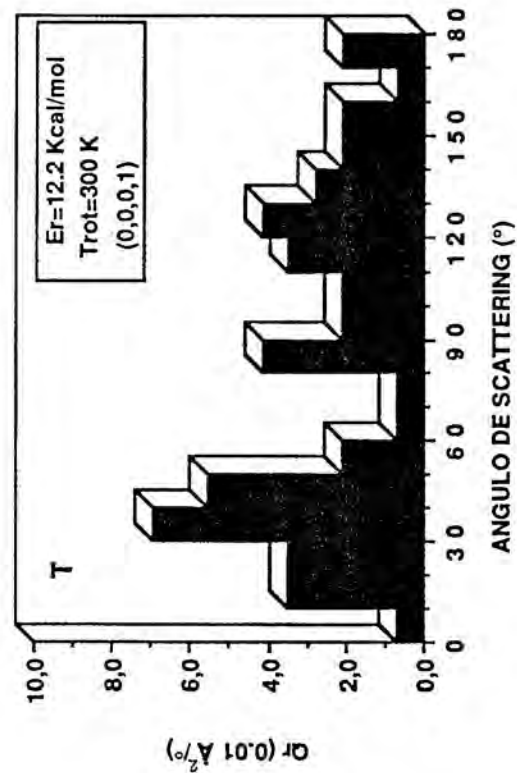
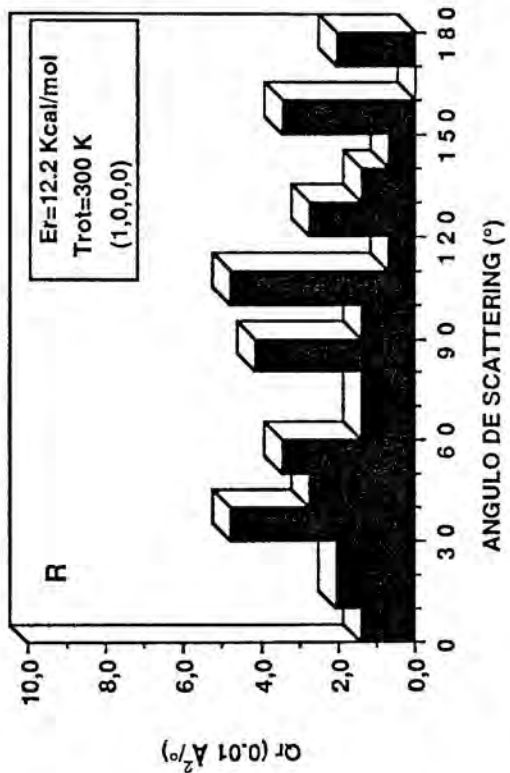
FIGURA VII.33. Sección eficaz diferencial polar (Q_r) de la reacción $O(^3P)+CS_2 \rightarrow CS+SO$ para diferentes valores de E_r y E_{vib} , y para $T_{rot} = 300$ K, según la SEP1.











VII.3.3.5. Distribución de energía en productos

Se ha realizado un estudio de la distribución clásica de energía en los productos de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$, en función de la energía total accesible media $\langle E_{acc} \rangle$ del sistema (ec.II.82) para las diferentes energías iniciales de los reactivos (E_r , E_{rot} , E_{vib}). Se emplea el valor medio $\langle E_{acc} \rangle$, debido a que al considerar una distribución rotacional térmica a una temperatura T_{rot} determinada, individualmente cada trayectoria comienza con un valor diferente de E_{rot} , aunque en conjunto se sigue aproximadamente esa distribución.

El valor medio de la energía vibracional de la molécula CS_2 en las trayectorias reactivas, la cual es introducida a través de los modos normales de vibración, presenta un valor muy próximo al que corresponde exactamente a cada nivel vibracional ((0 0 0 0), (0 1 0 0), (1 0 0 0), (0 2 0 0) y (0 0 0 1)) seleccionado (tabla VII.28) tal como fue indicado en la sección VII.3.2. Sin embargo, el valor medio de la energía rotacional $\langle E_{rot} \rangle$, igual aproximadamente a $k \cdot T$ para todas las trayectorias integradas (reactivas o no), difiere en algunos casos de este último valor para las trayectorias reactivas, debido al reducido número de estas últimas.

En la tabla VII.36 se muestran las correspondientes energías iniciales de los reactivos ($\langle E_{vib} \rangle$, $\langle E_{rot} \rangle$ y E_r) y las finales de los productos $CS + SO$, según la SEP2, donde $\langle E_{vib}(CS) \rangle$ y $\langle E_{rot}(CS) \rangle$ son las energías vibracional y rotacional medias de la molécula CS , $\langle E_{vib}(SO) \rangle$ y $\langle E_{rot}(SO) \rangle$ las correspondientes a la molécula SO , y $\langle E_r' \rangle$ la energía traslacional relativa media de los productos. La energía rotacional (E_{rot}) ha sido calculada realizando un promedio de ésta en cada trayectoria, a lo largo aproximadamente del periodo vibracional mayor de los productos (para $v_{CS} = 6$ ($J_{CS} = 0$) $\tau_{vib} = 2.78 \times 10^{-14}$ s y para $v_{SO} = 11$ ($J_{SO} = 0$) $\tau_{vib} = 3.33 \times 10^{-14}$ s, siendo éstos los v mayores, obtenidos en la SEP1). Así, una vez finalizada la trayectoria ($\rho = 8 \text{ \AA}$), se seguía la integración durante unos 3×10^{-14} s.

Los resultados obtenidos reflejan una elevada canalización de la energía accesible hacia la energía traslacional relativa de los productos, un 69.3 % en valor medio, y una baja excitación interna de los mismos, un 9.7 % y 1.5 % en la vibración y rotación de la molécula CS respectivamente, y un 14.9 % y 4.6 % en la vibración y rotación de la molécula SO respectivamente.

En esta SEP, el aumento de E_r tiende a producir una ligera disminución de la energía vibracional de las moléculas CS y SO y un aumento de las restantes energías. El pequeño aumento de la E_{rot} al variar T_{rot} de 300 K a 1000 K, y el bajo número de trayectorias reactivas

para $E_r = 6.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y el nivel vibracional (0 0 0 0), pueden explicar la ausencia de un comportamiento definido de E_{rot} sobre las energías de los productos . La excitación vibracional de la molécula CS_2 en sus diferentes modos normales coincide con un aumento de $E_{\text{rot}(\text{CS})}$ y con una disminución de $E_{\text{rot}(\text{SO})}$ y de E_r' en prácticamente todos los casos . Sin embargo , mientras que la excitación en los modos simétrico y de curvamiento producen un aumento de $E_{\text{vib}(\text{SO})}$ y una disminución de $E_{\text{vib}(\text{CS})}$, la excitación del antisimétrico incrementa $E_{\text{vib}(\text{CS})}$, aunque no muestra un claro comportamiento de $E_{\text{vib}(\text{SO})}$. El aumento de $E_{\text{vib}(\text{CS})}$ con la excitación en el modo antisimétrico se puede justificar teniendo en cuenta la forma la forma de vibración del propio modo normal , y coincide con los resultados obtenidos por Schatz et al. [27-28] (ver sección VII.1.2.) con una SEP colineal similar , donde aprecian una mayor adiabaticidad de este modo a lo largo de la reacción . El aumento de $E_{\text{vib}(\text{SO})}$ con la excitación en el modo simétrico también está de acuerdo con sus resultados que indican una mayor mezcla de este modo a lo largo de la reacción .

En la mayoría de los casos se observa una proporción mayor de la energía vibracional y rotacional de la molécula SO en comparación a la de CS. Sólo para el nivel vibracional (0 0 0 1) hay una mayor proporción de energía vibracional en la molécula CS , de acuerdo con lo expuesto anteriormente . También aparece en todos los casos una menor proporción de energía traslacional en la molécula de SO debido a su mayor masa (como $E_r(\text{CS})' = (m_{\text{SO}} / M) \cdot E_r'$ y $E_r(\text{SO})' = (m_{\text{CS}} / M) \cdot E_r'$ con $M = m_{\text{CS}} + m_{\text{SO}}$, el 47.8 % de E_r' va siempre a la molécula SO y el 52.2 % a la molécula CS) .

Para poder realizar una mejor comparación con los valores experimentales de E_r' medidos a las energías de colisión $E_r = 3.2$ y $9.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, se han representado las distribuciones de $P(E_r')$ a intervalos de $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para esas energías (figuras VII.34-A y B) . Con ánimo de obtener una mejor estadística en esa clasificación , se han considerado todas las trayectorias reactivas integradas para los diferentes niveles vibracionales de la molécula CS_2 , a una $T_{\text{rot}} = 300 \text{ K}$. A pesar de que en las condiciones experimentales estos niveles no tienen el mismo peso , el pequeño número de trayectorias reactivas para algunas condiciones , y los parecidos valores medios de E_r' , (tabla VII.36) justifican esta aproximación . En la primera , el pico puede situarse en el intervalo $\sim 19\text{-}21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, con un valor medio de $19.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En la segunda, está situado en el intervalo $\sim 27\text{-}29 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, con un valor medio de $25.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estos valores son bastante diferentes de los experimentales [18,20] , cuyas distribuciones presentan unos picos en 4.9 y $6.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente , con unos valores medios de 7.4 y $9.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente . Estos últimos valores suponen aproximadamente un 26.6 % y un 27.4 % de la energía accesible a cada E_r (para el nivel (0 0 0 0) y $T_{\text{rot}} = 300 \text{ K}$) , muy diferentes de los obtenidos con esta SEP (tabla VII.36) , aunque mejores al valor del 87 % calculado por Schatz et al [27-28] en el trabajo mencionado anteriormente .

TABLA VII.36

Distribución clásica de energía en los productos de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$, según la SEP2.

Nivel vib.	Condiciones iniciales (a)				Condiciones finales (b)				
	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{rot} \rangle^{(c)}$	E_r	$\langle E_{acc} \rangle^{(d)}$	$\langle E_{vib}(CS) \rangle$	$\langle E_{rot}(CS) \rangle$	$\langle E_{vib}(SO) \rangle$	$\langle E_{rot}(SO) \rangle$	$\langle E_r \rangle$
(0000)	4.33	0.51	3.16	27.81	11.6	0.9	13.1	2.7	71.7
	4.32	0.46	6.23	30.82	8.7	1.3	15.3	5.0	69.7
	4.31	0.62	9.20	33.94	8.5	1.4	12.7	5.4	72.0
	4.31	0.60	12.22	36.95	7.3	1.7	9.2	6.8	75.0
(0100)	5.46	0.56	3.16	28.98	11.4	1.2	13.1	1.8	72.5
	5.45	0.51	6.23	32.00	8.0	2.2	11.4	3.4	75.0
	5.45	0.55	9.20	35.02	7.5	2.4	12.2	5.3	72.6
	5.45	0.56	12.22	38.04	6.3	1.8	10.7	6.5	74.7
(1000)	6.24	0.36	3.16	29.57	9.0	0.8	23.6	2.1	64.5
	6.24	0.74	6.23	33.01	7.9	1.4	22.6	3.6	64.5
	6.24	0.54	9.20	35.80	8.3	1.7	18.0	5.2	66.8
	6.23	0.74	12.22	39.00	7.3	1.9	17.4	6.4	67.0
(0200)	6.59	0.36	3.16	29.92	6.5	1.5	24.6	1.5	65.9
	6.60	0.57	6.23	33.20	7.4	1.6	20.7	3.0	67.3
	6.60	0.59	9.20	36.20	7.2	2.4	12.9	5.7	71.8
	6.59	0.72	12.22	39.34	6.7	2.5	13.1	7.1	70.6
(0001)	8.75	0.71	3.16	32.43	20.5	0.7	14.7	2.2	61.9
	8.74	0.59	6.23	35.37	17.6	1.6	11.5	2.7	66.6
	8.75	0.57	9.20	38.32	14.3	1.5	12.1	4.9	67.2
	8.75	0.59	12.22	41.38	15.1	1.8	11.3	6.2	65.6
(0000)	4.32	0.76	6.23	31.12	8.9	1.2	13.5	3.9	72.5
	4.32	1.31	6.23	31.66	7.3	1.5	14.8	5.9	70.5

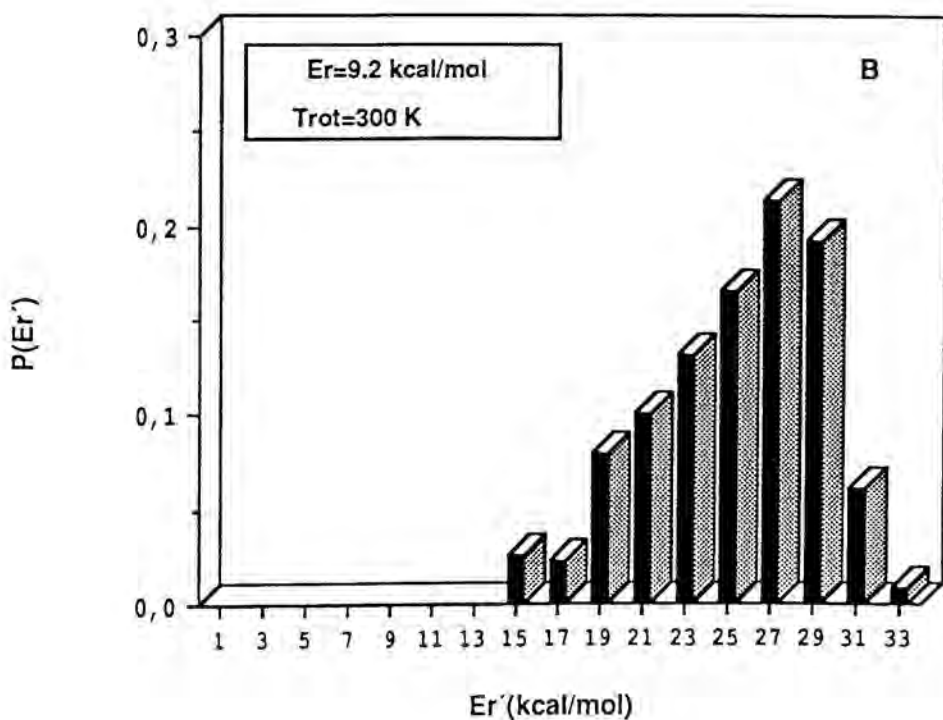
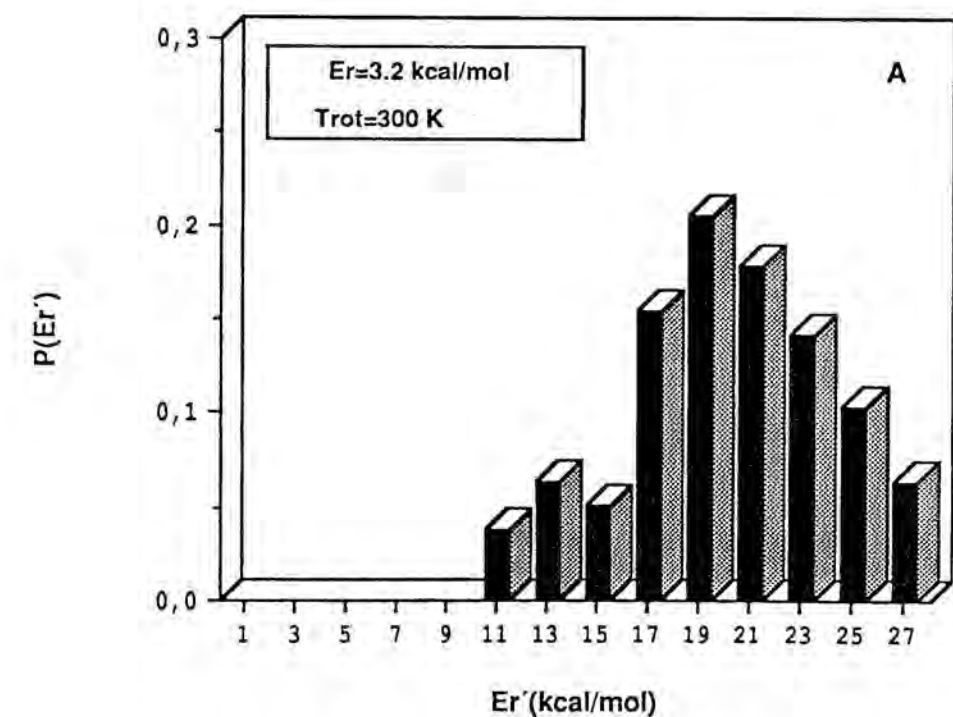
(a) Las energías $\langle E_{vib} \rangle$, $\langle E_{rot} \rangle$, E_r y $\langle E_{acc} \rangle$ vienen dadas en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(b) Los valores medios de las energías finales $\langle E_{vib}(CS) \rangle$, $\langle E_{rot}(CS) \rangle$, $\langle E_{vib}(SO) \rangle$, $\langle E_{rot}(SO) \rangle$ y $\langle E_r \rangle$ están expresados en % de la $\langle E_{acc} \rangle$.

(c) Valor medio de la energía rotacional de la molécula CS_2 en las trayectorias reactivas, dentro de una distribución térmica a 300 K de la misma, para todas las trayectorias integradas. Las dos últimas filas corresponden a una $T_{rot} = 500$ y 1000 K respectivamente.

(d) Energía accesible con $\Delta E = 19.81 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

FIGURA VII.34. Distribución de la energía traslacional relativa (E_r') de los productos de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP2. La clasificación se realiza en intervalos de $2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Se ha realizado una cuantización de los niveles vibracionales y rotacionales de las moléculas CS y SO, según el procedimiento de Muckermann descrito en el capítulo IV. En las figuras VII.35-A→D y 36-A→D se presentan las correspondientes distribuciones vibracionales ($N_{v'}/N_T$) para cada una de las condiciones iniciales (E_T , E_{vib} y E_{rot}). En general se aprecia la población de niveles vibracionales más altos en la molécula SO que en la CS, debido a la mayor cantidad de energía vibracional que va a la primera, y a la mayor proximidad de sus niveles vibracionales, ya que posee una frecuencia vibracional algo mayor a la de la molécula CS (tabla VII.1). Así, se reparten principalmente en el intervalo $0 \leq v_{CS} \leq 1$ (llegándose a $v_{CS} = 3$) y en el intervalo $0 \leq v_{SO} \leq 4$ (llegándose a $v_{SO} = 5$) según las condiciones iniciales. No parece existir una inversión de esas poblaciones vibracionales (tal como ocurría en la reacción $O(^3P) + CS \rightarrow CO + S(^3P)$), aunque en algunos casos, la limitada estadística pueda indicarlo. Si existe, en cambio, una mayor excitación vibracional a la que correspondería a ambas moléculas a temperatura ambiente.

La comparación de estas dos distribuciones también pone de manifiesto el marcado efecto de la excitación en el modo antisimétrico sobre la vibración de la molécula CS en comparación a la molécula SO.

Smith et al. [1-4] detectaron moléculas CS en el intervalo $0 \leq v_{CS} \leq 3$ y SO en el intervalo $0 \leq v_{SO} \leq 4$ durante la reacción en el intervalo de temperatura de 305 - 410 K. En estas condiciones cabe esperar un valor medio de E_T de ~ 1 kcal·mol⁻¹. La comparación con las distribuciones para $E_T = 3.2$ kcal·mol⁻¹ (figuras VII.35-A y 36-A) indica que esta SEP presenta unas distribuciones vibracionales más frías (respecto al número de niveles poblados) que las experimentales, a pesar de que corresponden a una energía de colisión tres veces mayor. Un experimento posterior al de Smith, efectuado por Clough et al. [25] detectó sin embargo moléculas CS sólo en los tres primeros niveles ($0 \leq v_{CS} \leq 2$) con una población relativa al nivel fundamental igual a 1 : 0.27 : 0.11, que difiere de la de Smith, la cual recalculan con unos valores de 1 : 0.53 : 0.10 : 0.02. Una estimación de estas poblaciones relativas ha sido realizada considerando las trayectorias con $E_T = 3.2$ kcal·mol⁻¹, $T_{rot} = 300$ K y todos los niveles vibracionales del CS₂ (salvo el (0 0 0 1) que tiene un peso casi nulo a 300 K y produce la excitación vibracional del CS). Se obtiene un valor igual a 1 : 0.62 : 0.00, bastante diferente al de Clough y Smith, que aproximadamente correspondería a una temperatura vibracional de 3500-4000 K si los niveles vibracionales entre 2 y 7 presentasen una población significativa no nula.

Las distribuciones vibracionales del CS y SO según la SEP2 son mucho más próximas a las experimentales que las obtenidas por Schatz et al. [27-28], que únicamente encuentran a

ambas moléculas en su nivel vibracional fundamental con trayectorias a una energía de colisión $E_r = 5.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y para el nivel (0 0 0 0) del CS_2 .

En las figuras VII.37-A→D y VII.38-A→D se presentan las distribuciones rotacionales de ambas moléculas para cada E_r , calculando la $P(J')$ como $N_{J'} / N_T$, donde $N_{J'}$ agrupa a los valores de J' en intervalos de cinco unidades para cualquier v' , y N_T es el número total de trayectorias reactivas con $T_{\text{rot}} = 300 \text{ K}$ y para cualquiera de los cinco niveles vibracionales de la molécula CS_2 . Este procedimiento se basa en la separación de la vibración y rotación en ambas moléculas diatómicas, en la proximidad de sus niveles rotacionales, y en que las excitaciones vibracionales en la molécula CS_2 no producen cambios sustanciales en la energía rotacional de estas moléculas (tabla VII.36), de manera que así se dispone de una mejor estadística en las mismas.

Las cuatro distribuciones rotacionales de la molécula CS (figuras VII.37-A→D) presentan una campana similar y centrada aproximadamente en $J_{\text{CS}} \cong 13$, alargándose hacia valores mayores de J_{CS} al aumentar E_r . Estas distribuciones corresponden aproximadamente a una temperatura rotacional de $\sim 430 \text{ K}$.

Las distribuciones rotacionales de la molécula SO (figuras VII.38-A→D) muestran un comportamiento análogo, si bien en este caso los picos se desplazan considerablemente al aumentar E_r (de $J_{\text{SO}} = 13$ a $J_{\text{SO}} = 38$), con una temperatura rotacional entre $\sim 380 \text{ K}$ y $\sim 3070 \text{ K}$.

FIGURA VII.35. Distribuciones vibracionales del CS producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP2, donde $P(v_{CS}) = N_{v_{CS}} / N_T$ para cada condición inicial (E_r , E_{vib} , E_{rot}).

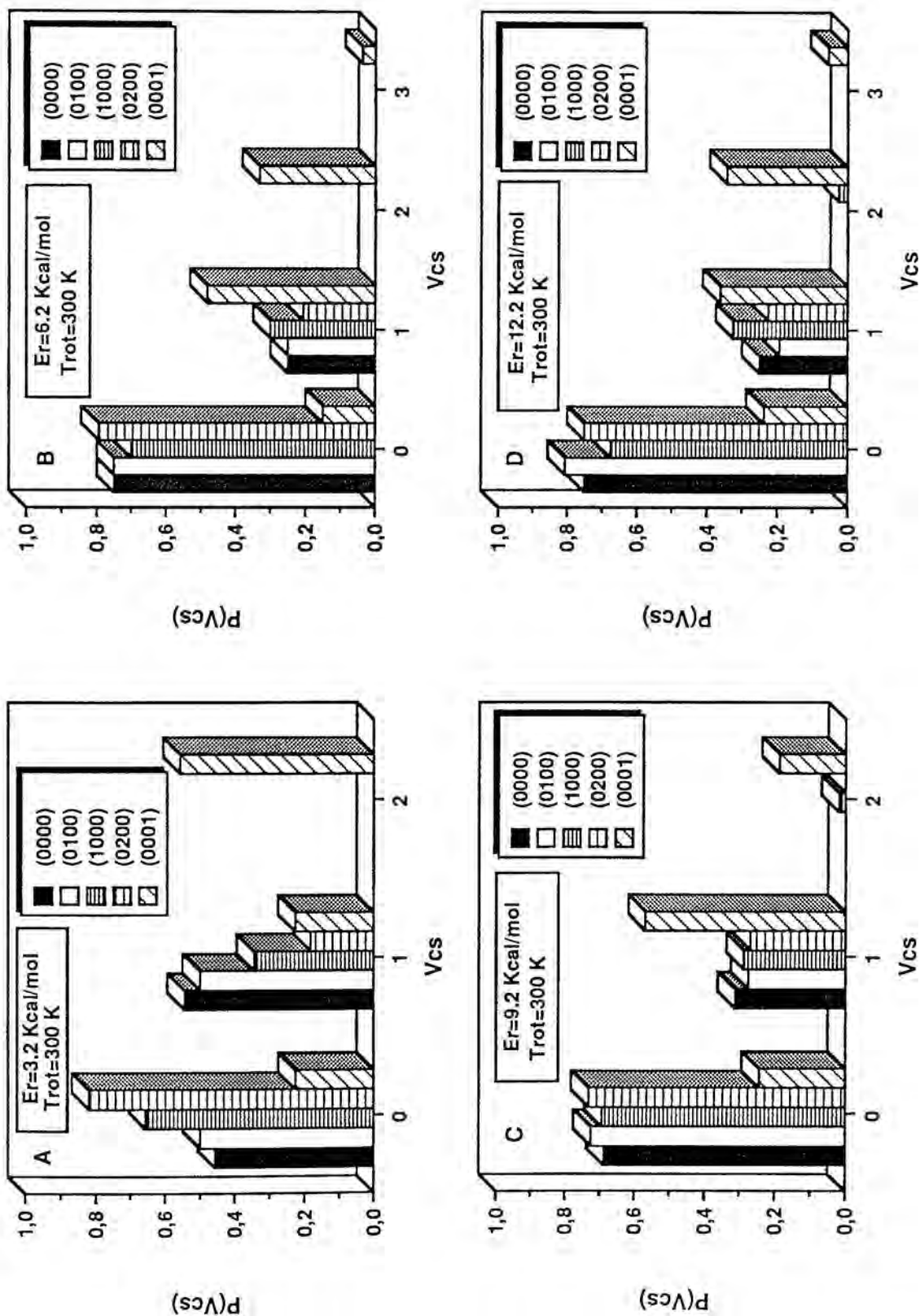


FIGURA VII.36. Distribuciones vibracionales del SO producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP2, donde $P(v_{SO}) = N_{v_{SO}} / N_T$ para cada condición inicial (E_T , E_{vib} , E_{rot}).

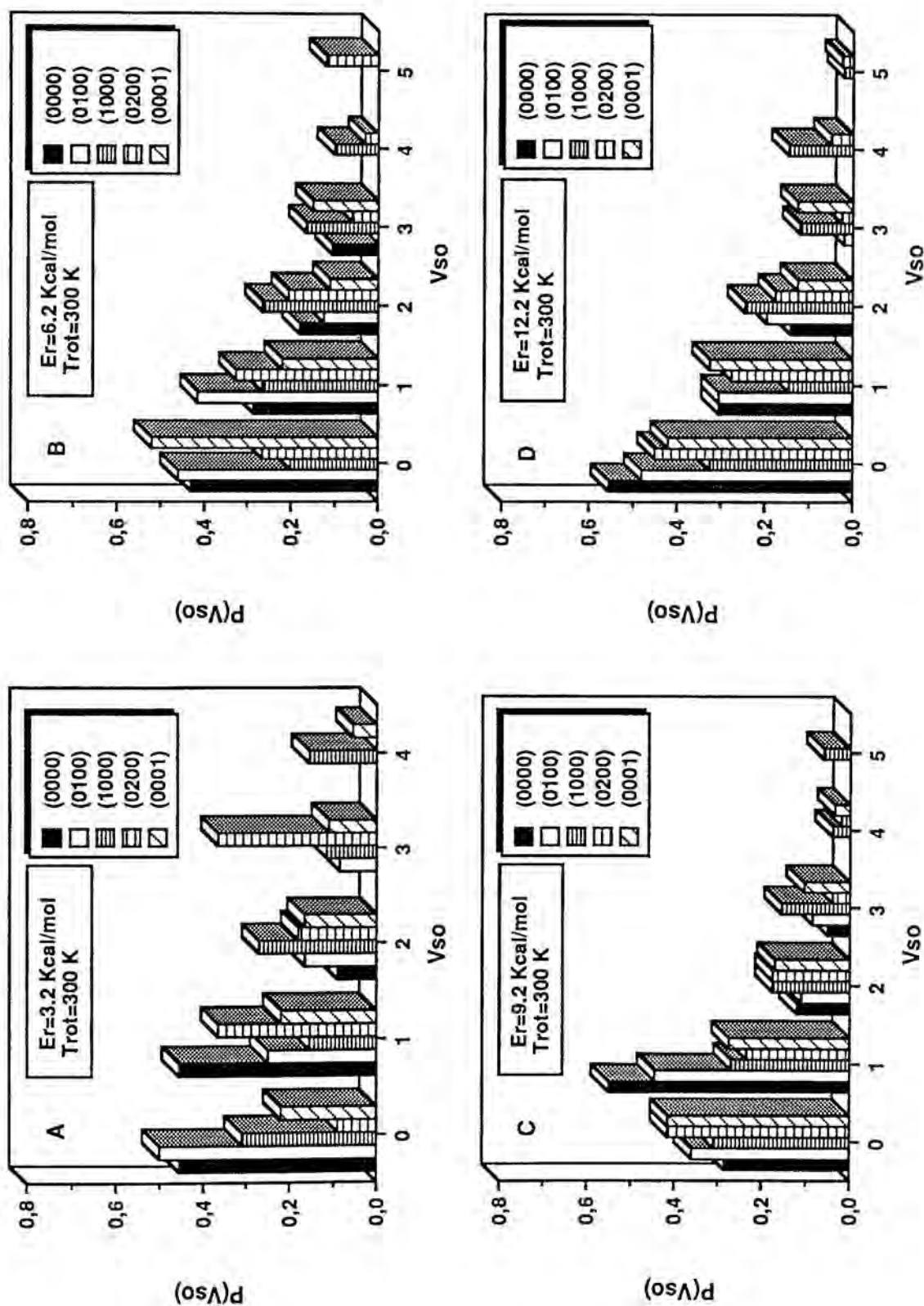


FIGURA VII.37. Distribuciones rotacionales del CS producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP2, para cada energía E_r , incluyendo todas las E_{vib} , y con $T_{rot} = 300$ K. Cada columna indica la $P(J_{CS})$ calculada como $N_{J_{CS}} / N_T$ para un intervalo de 5 unidades centrado en J_{CS} .

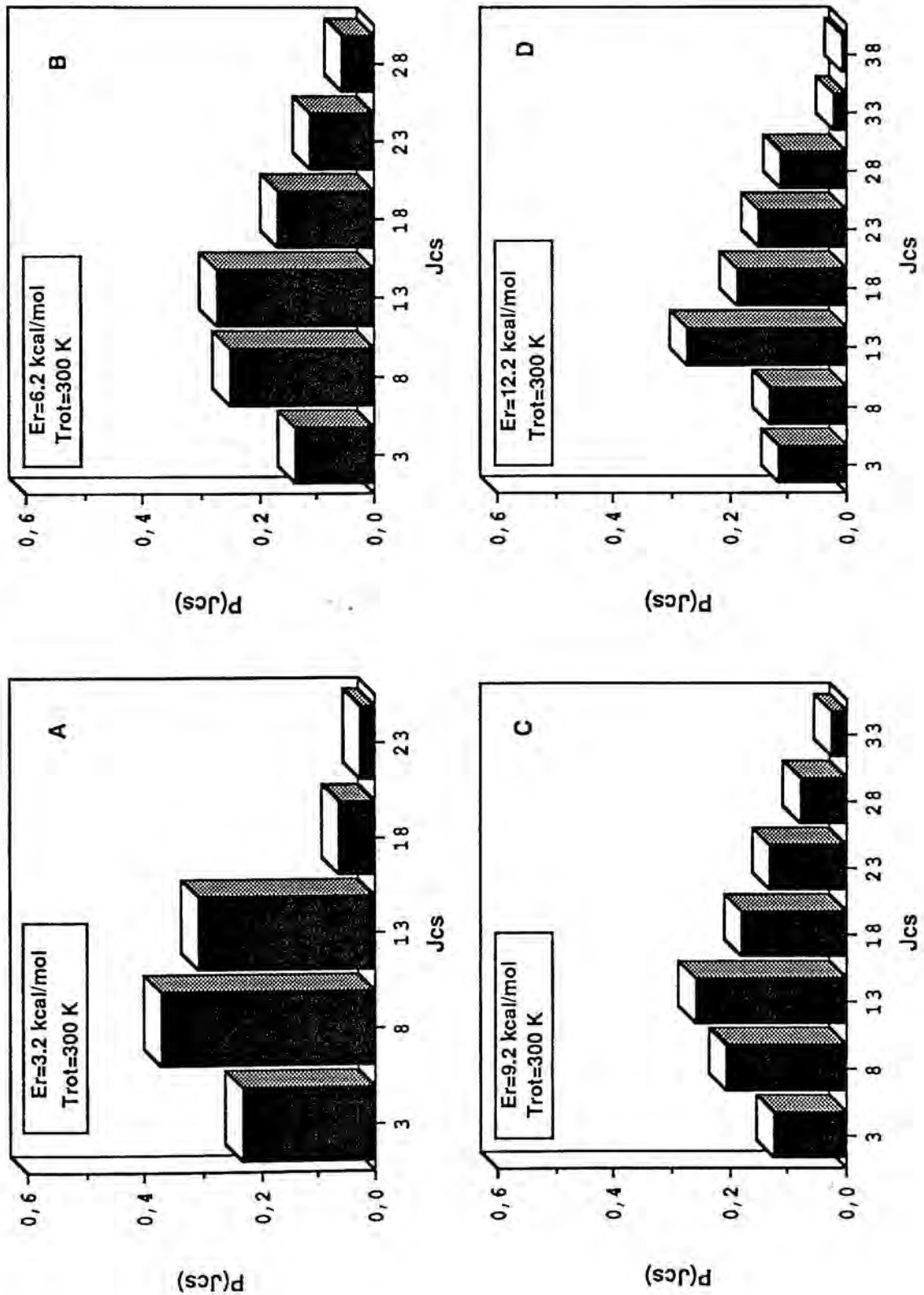
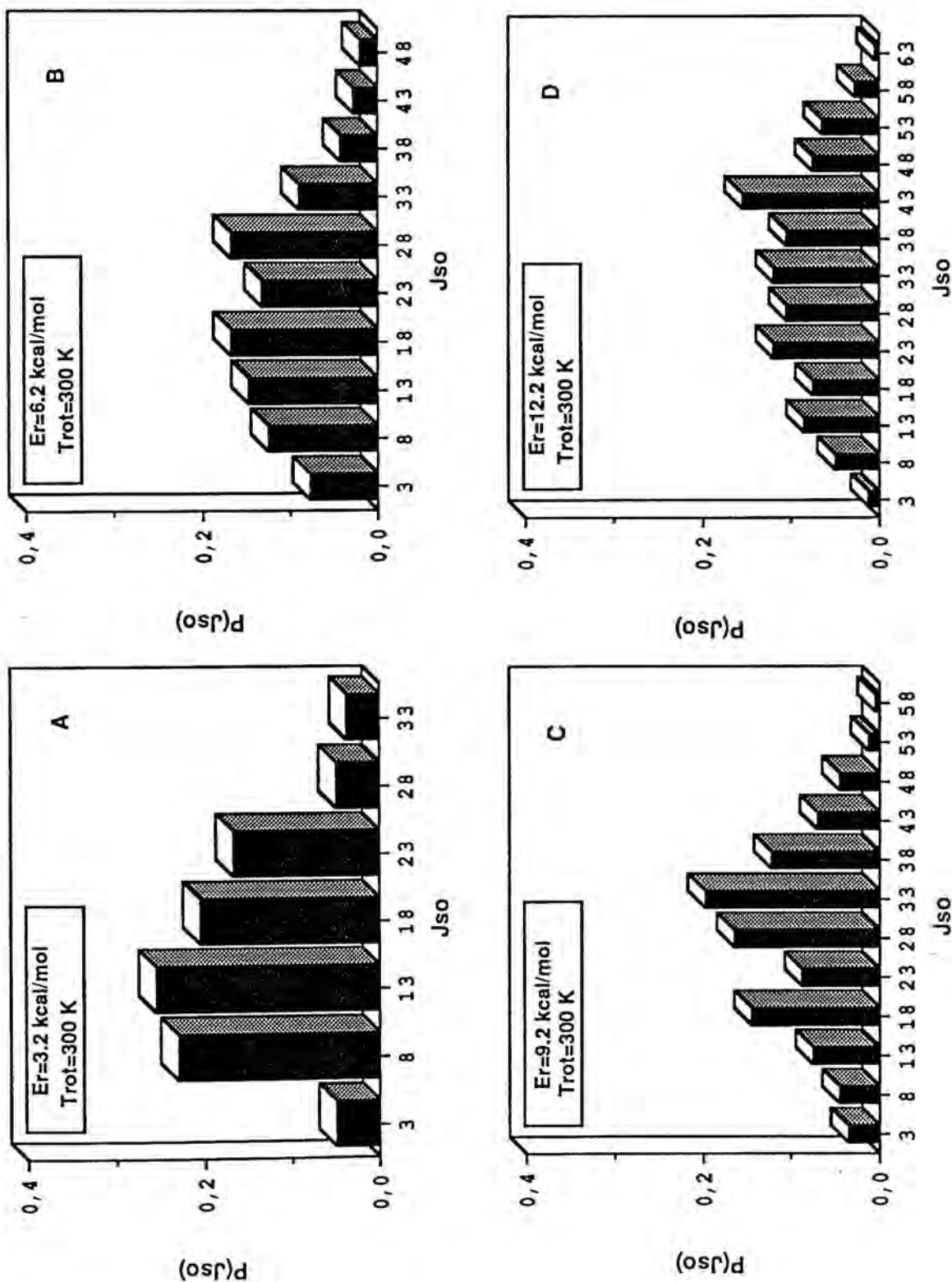


FIGURA VII.38. Distribuciones rotacionales del SO producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP2, para cada energía E_r , incluyendo todas las E_{vib} , y con $T_{rot} = 300$ K. Cada columna indica la $P(J_{SO})$ calculada como $N_{J_{SO}} / N_T$ para un intervalo de 5 unidades centrado en J_{SO} .



En la tabla VII.37 viene dada la distribución clásica de energía según las trayectorias realizadas en la SEP1 . Para esta SEP se observa un menor porcentaje de la energía traslacional relativa (48.6 %) , y por tanto , una mayor excitación interna de los productos . Así, un 13.5 % y un 4.3 % van a la vibración y rotación de las moléculas CS respectivamente , y un 25.1% y un 8.5 % a las moléculas SO respectivamente .

Los resultados indicados en la tabla VII.37 no permiten extraer en general un comportamiento definido sobre los efectos que producen los incrementos de las energías iniciales (E_T , E_{vib} , E_{rot}) sobre las energías finales de los productos .

Esta SEP también favorece una mayor excitación vibracional y rotacional de la molécula SO frente a la de CS , incluso en las trayectorias con el nivel vibracional (0 0 0 1) del CS_2 .

En las figuras VII.39-A y B se muestran las dos distribuciones de energía traslacional relativa de los productos de esta reacción según la SEP1 , construídas de igual manera a como se hizo para la SEP2 (figuras VII.34-A y B) . En la primera , para $E_T = 3.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, el pico parece estar hacia $\sim 13\text{-}15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, con un valor medio de $13.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En la segunda , para $E_T = 9.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, el pico se localiza en el intervalo $\sim 17\text{-}19 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, con un valor medio igual a $18.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Utilizando estos valores medios y la energía accesible a cada E_T (para el nivel vibracional (0 0 0 0) y $T_{rot} = 300 \text{ K}$) , resultan unos porcentajes de de la misma iguales respectivamente a 47.7 % y 59.0 % , siendo estos valores más cercanos a los experimentales , aunque todavía elevados .

Las distribuciones cuánticas de energía vibracional y rotacional de ambas moléculas vienen dadas en las figuras VII.40 - 43 . Las distribuciones vibracionales de la molécula CS (figuras VII.40-A \rightarrow D) indican una mayor población de los niveles en el intervalo $0 \leq v_{CS} \leq 3$ (llegándose a $v_{CS} = 6$) . Para la molécula SO (figuras VII.41-A \rightarrow D) en general los niveles más poblados se encuentran en el intervalo $0 \leq v_{SO} \leq 8$ (llegándose a $v_{SO} = 11$) . En ambas distribuciones no parece existir una inversión de la población vibracional . La excitación vibracional es mucho mayor a la que correspondería a 300 K . La población vibracional relativa al nivel fundamental de la molécula CS es igual a 1 : 0.67 : 0.24 : 0.03 : 0.03 : 0.01 , considerando todas las trayectorias reactivas con $E_T = 3.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_{rot} = 300 \text{ K}$ y todos los niveles vibracionales de la molécula CS_2 , a excepción del (0 0 0 1) . La población de los dos primeros niveles corresponde a una temperatura vibracional de $\sim 4500 \text{ K}$, pero la de los demás niveles es inferior a los valores que corresponderían a esa temperatura , que también supondría la población de niveles mayores a $v_{CS} = 5$.

La población vibracional relativa de la molécula CS obtenida con la SEP1 se parece a la dada por Smith , teniendo en cuenta que ésta última corresponde a un E_r aproximadamente tres veces menor .

En las figuras VII.42-A→D y VII.43-A→D son dadas las distribuciones rotacionales de estas moléculas , de manera similar a las de la SEP2 (figuras VII.37 - 38) . Las correspondientes a la molécula CS presentan una forma parecida , con un pico en el intervalo $\sim 18 \leq J_{CS} \leq 23$, que correspondería a una temperatura rotacional dentro del intervalo $\sim 800 \leq T_{\text{rotacional}} \leq 1300$ K . Para la molécula SO , la distribución rotacional muestra un pico en el intervalo $\sim 28 \leq J_{SO} \leq 33$, que aproximadamente correspondería a una temperatura rotacional en el intervalo $\sim 1690 \leq T_{\text{rotacional}} \leq 2330$ K .

La comparación entre ambas SEP (SEP1 y SEP2) indica que la SEP1 presenta siempre una menor canalización de la energía accesible hacia la energía traslacional relativa de productos , y por tanto una mayor excitación interna de ambas moléculas . Sin embargo , el mejor comportamiento de la SEP1 , todavía no es capaz de explicar la supuesta excitación rotacional de los productos sugerida indirectamente por algunos trabajos experimentales , pero que no ha sido medida en ningún caso [22,25] .

TABLA VII.37

Distribución clásica de energía en los productos de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$, según la SEP1.

Nivel vib.	Condiciones iniciales (a)				Condiciones finales (b)				
	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{rot} \rangle^{(c)}$	E_T	$\langle E_{acc} \rangle^{(d)}$	$\langle E_{vib}(CS) \rangle$	$\langle E_{rot}(CS) \rangle$	$\langle E_{vib}(SO) \rangle$	$\langle E_{rot}(SO) \rangle$	$\langle E_T \rangle$
(0000)	4.31	0.37	3.16	27.65	17.9	4.1	22.7	8.4	46.9
	4.31	0.50	6.23	30.85	9.7	3.9	25.6	7.7	53.1
	4.31	0.64	9.20	33.96	12.4	4.8	25.1	8.9	48.8
	4.32	0.56	12.22	36.91	14.1	4.2	23.0	8.2	50.5
(0100)	5.46	0.41	3.16	28.83	9.2	3.7	32.3	6.7	48.1
	5.45	0.59	6.23	32.07	14.2	4.3	28.4	6.7	46.4
	5.45	0.64	9.20	35.11	11.2	5.1	22.3	10.4	51.0
	5.44	0.56	12.22	38.14	13.1	4.9	20.9	8.6	52.5
(1000)	6.23	0.61	3.16	29.80	14.1	3.4	32.6	9.4	40.5
	6.23	0.73	6.23	33.01	11.0	3.7	30.8	7.5	47.0
	6.25	0.65	9.20	35.91	12.3	5.1	23.3	8.8	50.5
	6.23	0.60	12.22	38.86	14.9	5.9	19.9	8.1	51.2
(0200)	6.59	0.49	3.16	30.05	15.8	4.0	29.4	7.0	43.8
	6.60	0.61	6.23	33.25	15.1	3.1	29.4	7.3	45.1
	6.59	0.60	9.20	36.21	13.7	3.8	21.6	9.0	51.9
	6.59	0.61	12.22	39.23	13.4	4.4	23.5	8.9	49.8
(0001)	8.75	0.55	3.16	32.27	16.5	4.2	26.4	8.9	44.0
	8.75	0.59	6.23	35.38	13.9	4.2	28.8	7.7	45.4
	8.75	0.67	9.20	38.43	14.0	5.6	22.7	7.8	49.9
	8.75	0.60	12.22	41.38	14.8	3.9	19.1	10.4	51.8
(0000)	4.33	1.19	6.23	31.55	13.1	3.7	21.6	11.3	50.3
	4.34	1.74	6.23	32.12	13.4	3.8	23.1	9.4	50.3

(a) Las energías $\langle E_{vib} \rangle$, $\langle E_{rot} \rangle$, E_T y $\langle E_{acc} \rangle$ vienen dadas en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(b) Los valores medios de las energías finales $\langle E_{vib}(CS) \rangle$, $\langle E_{rot}(CS) \rangle$, $\langle E_{vib}(SO) \rangle$, $\langle E_{rot}(SO) \rangle$ y $\langle E_T \rangle$ están expresados en % de la $\langle E_{acc} \rangle$.

(c) Valor medio de la energía rotacional de la molécula CS_2 en las trayectorias reactivas, dentro de una distribución térmica a 300 K de la misma, para todas las trayectorias integradas. Las dos últimas filas corresponden a una $T_{rot} = 600$ y 1000 K respectivamente.

(d) Energía accesible con $\Delta E = 19.81 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

FIGURA VII.39. Distribución de la energía traslacional relativa (E_r') de los productos de la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEPI. La clasificación se realiza en intervalos de 2 $kcal \cdot mol^{-1}$.

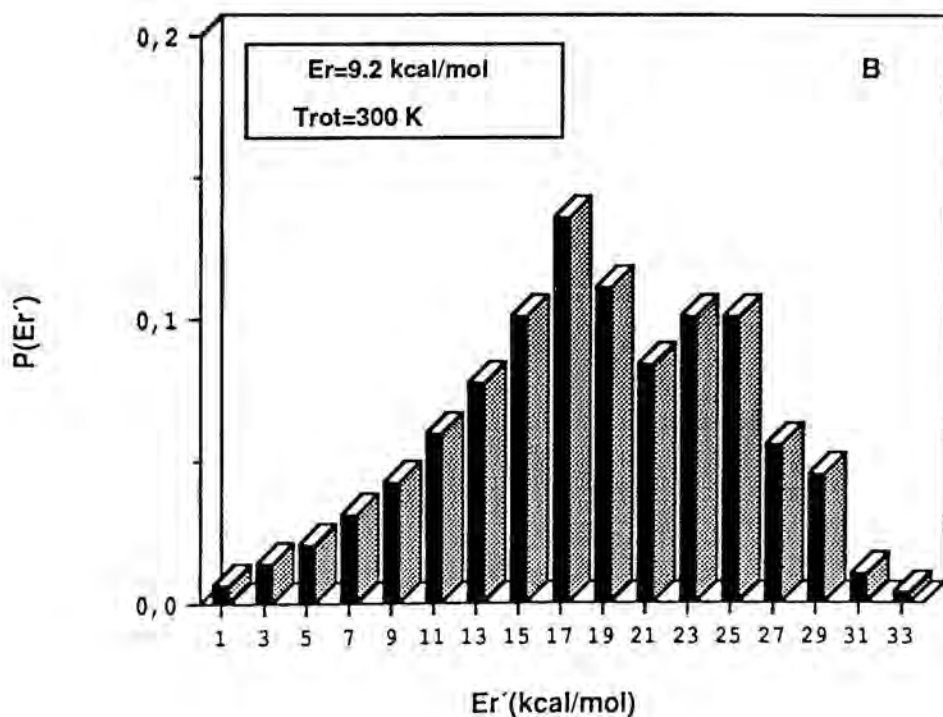
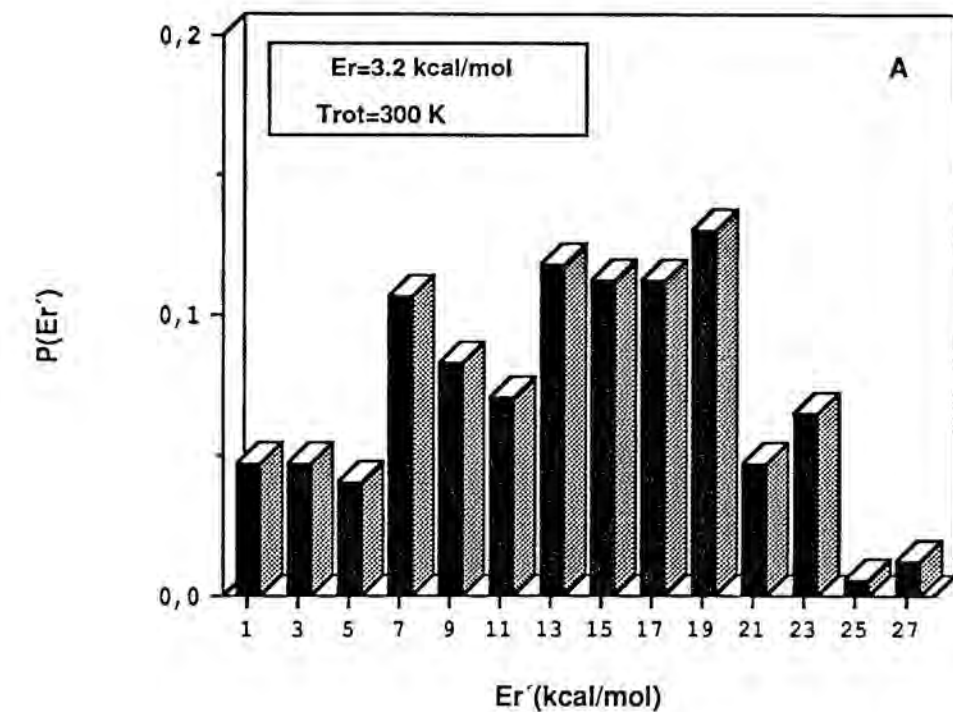


FIGURA VII.40. Distribuciones vibracionales del CS producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP1, donde $P(v_{CS}) = N_{v_{CS}} / N_T$ para cada condición inicial (E_r , E_{vib} , E_{rot}).

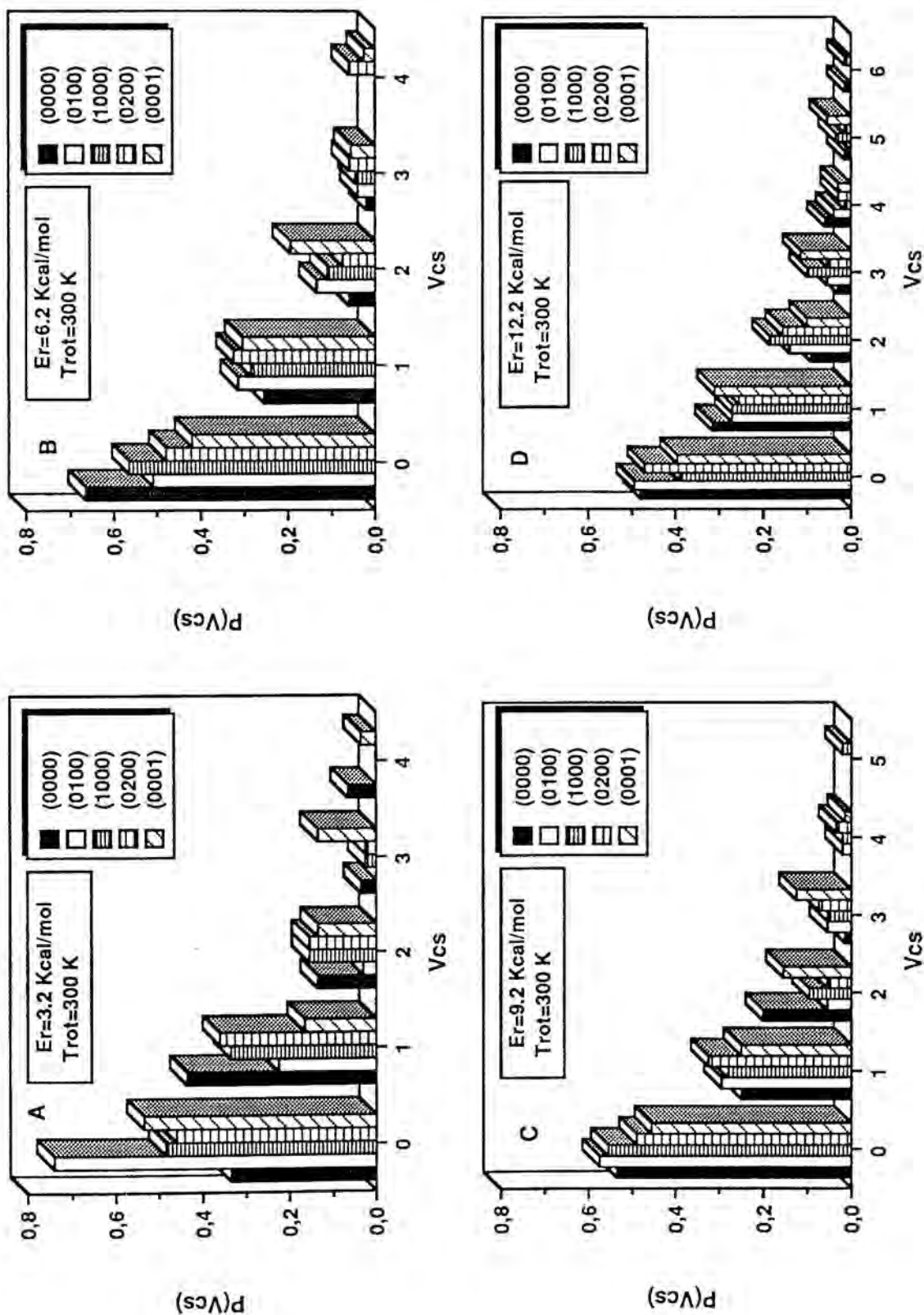
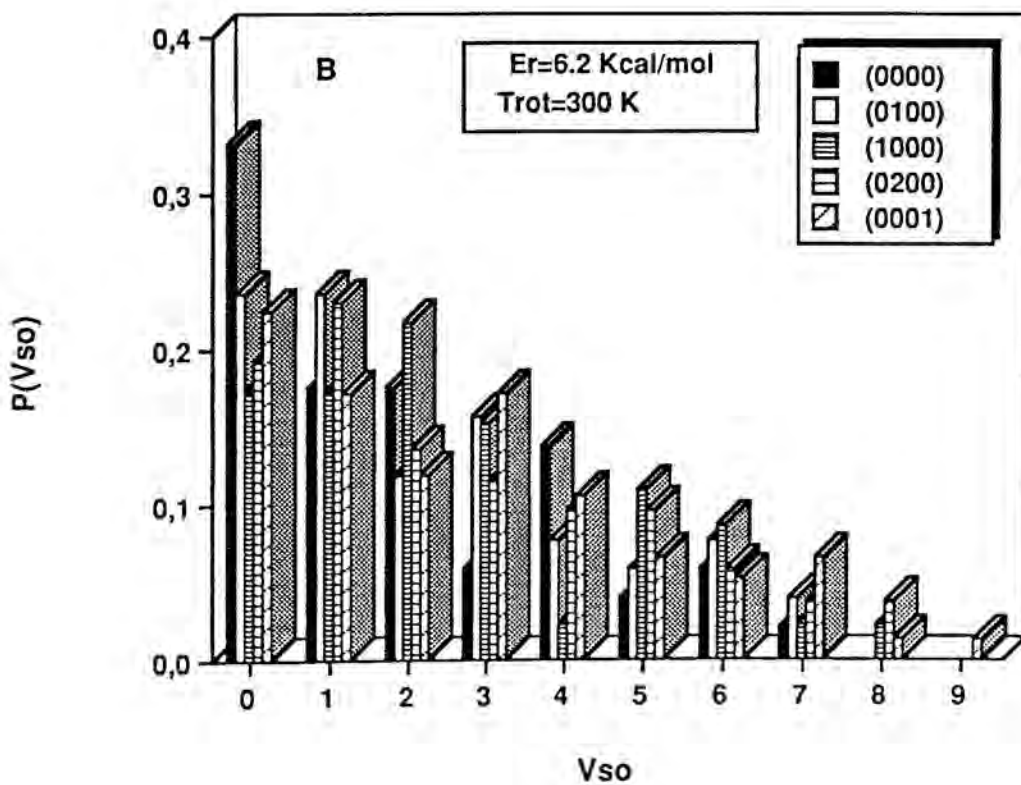
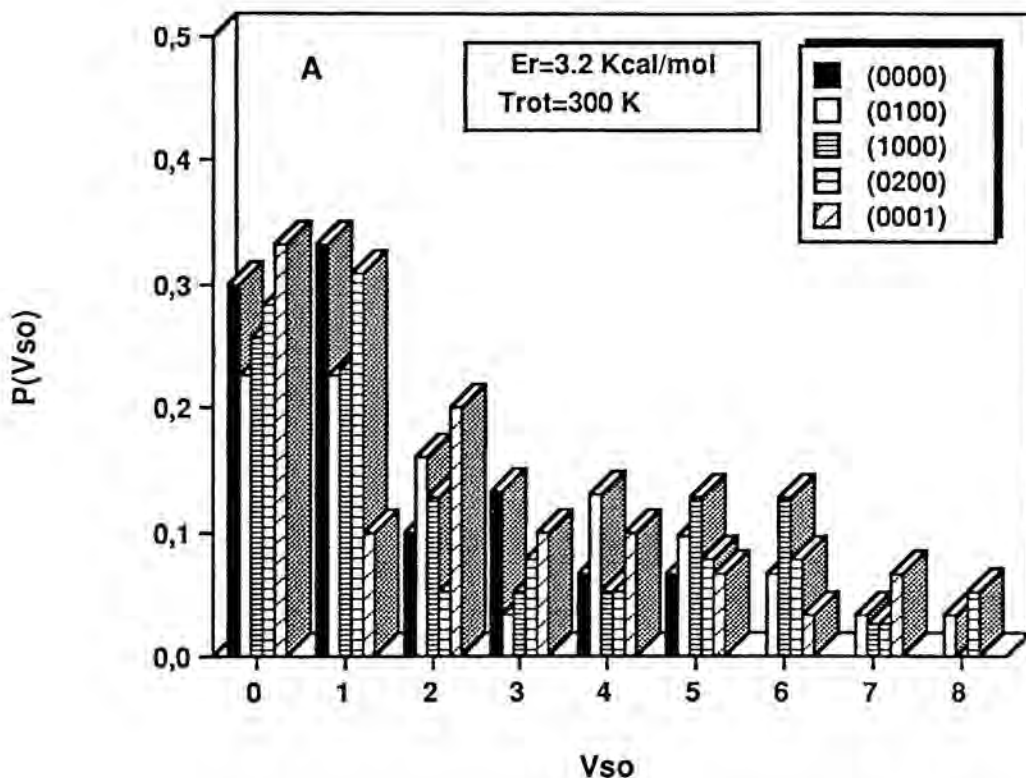


FIGURA VII.41. Distribuciones vibracionales del SO producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP1, donde $P(v_{SO}) = N_{v_{SO}} / N_T$ para cada condición inicial (E_T , E_{vib} , E_{rot}).



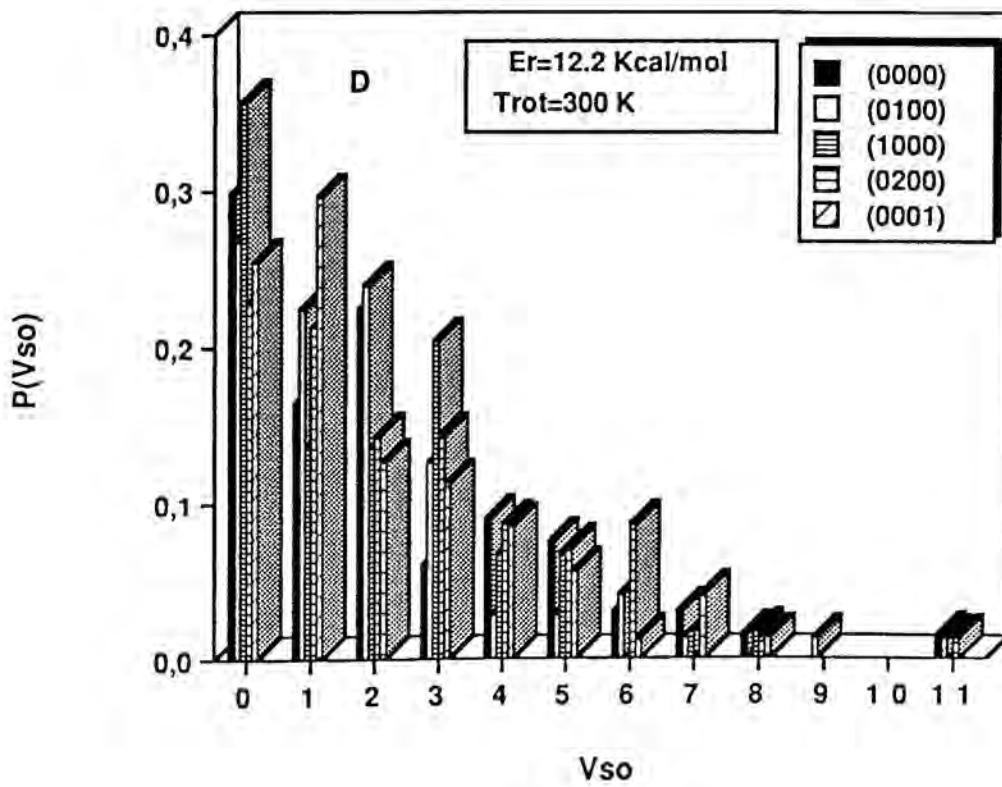
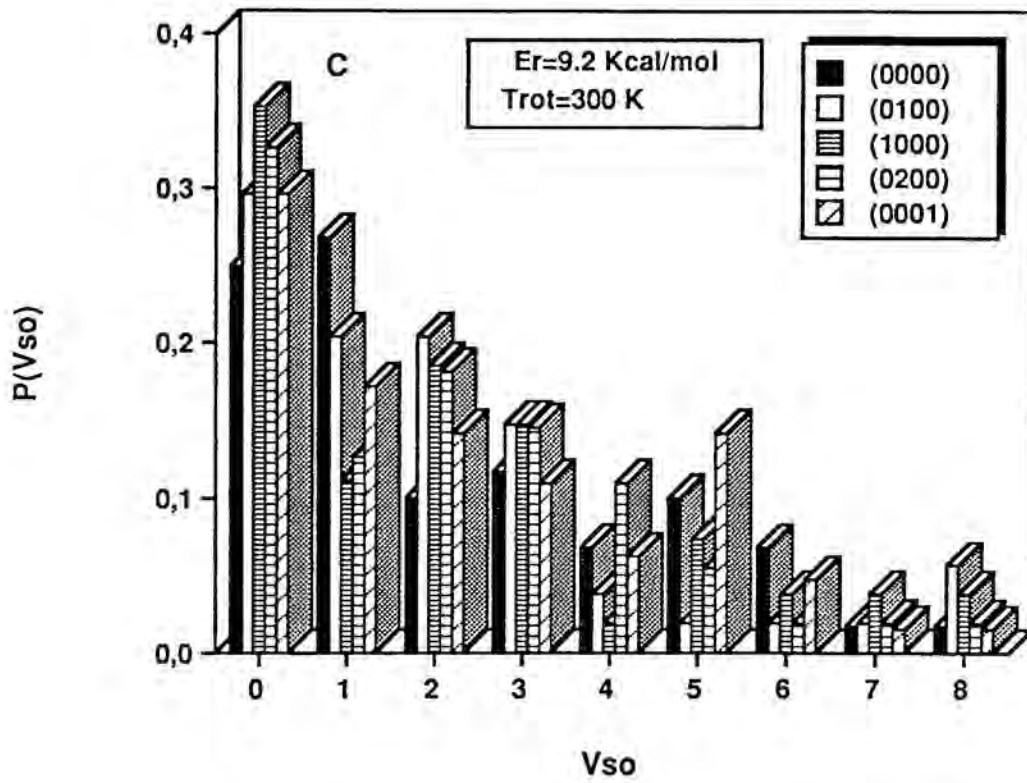


FIGURA VII.42. Distribuciones rotacionales del CS producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP1, para cada energía E_r , incluyendo todas las E_{vib} , y con $T_{rot} = 300\text{ K}$. Cada columna indica la $P(J_{CS})$ calculada como $N_{J_{CS}} / N_T$ para un intervalo de 5 unidades centrado en J_{CS} .

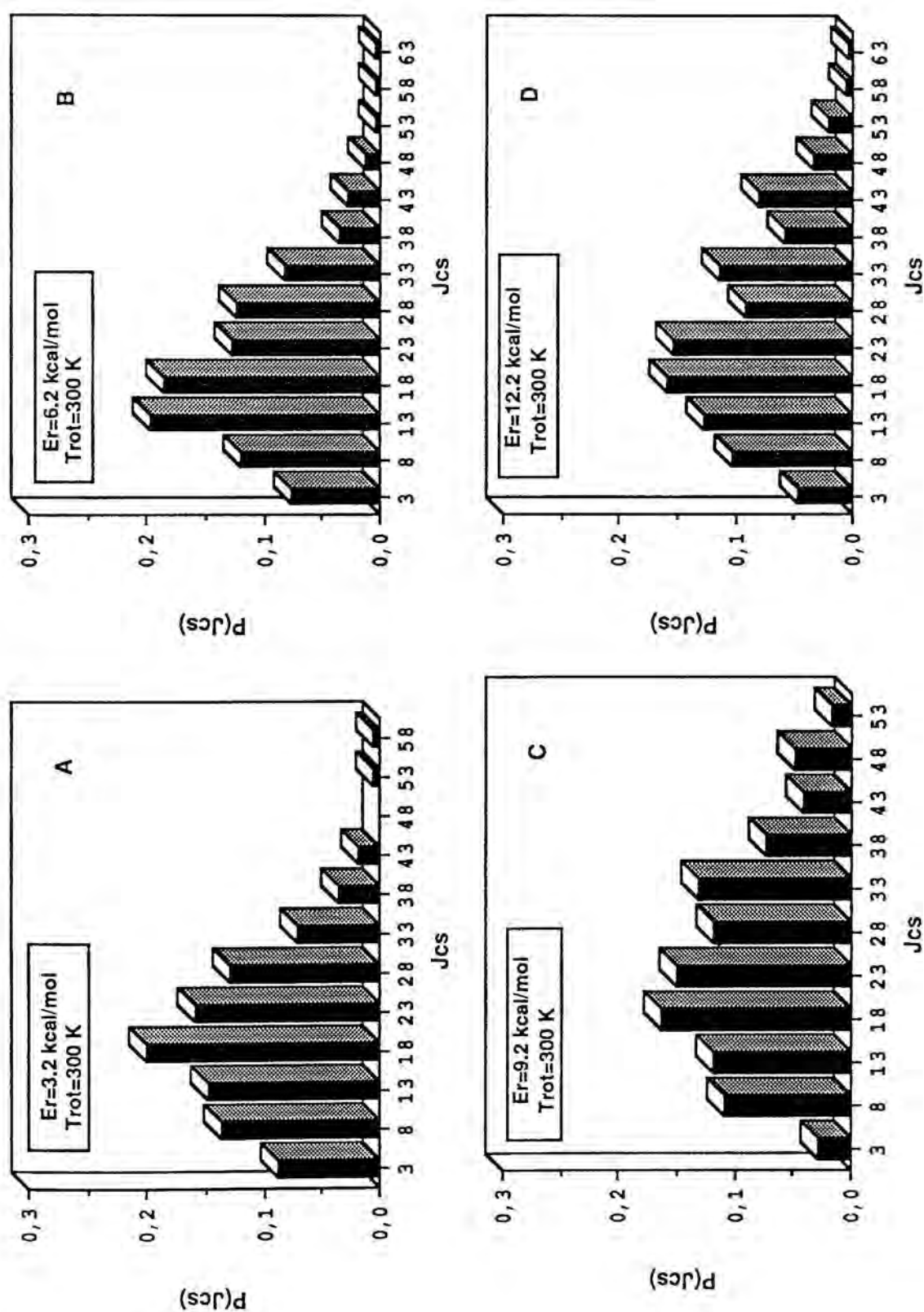
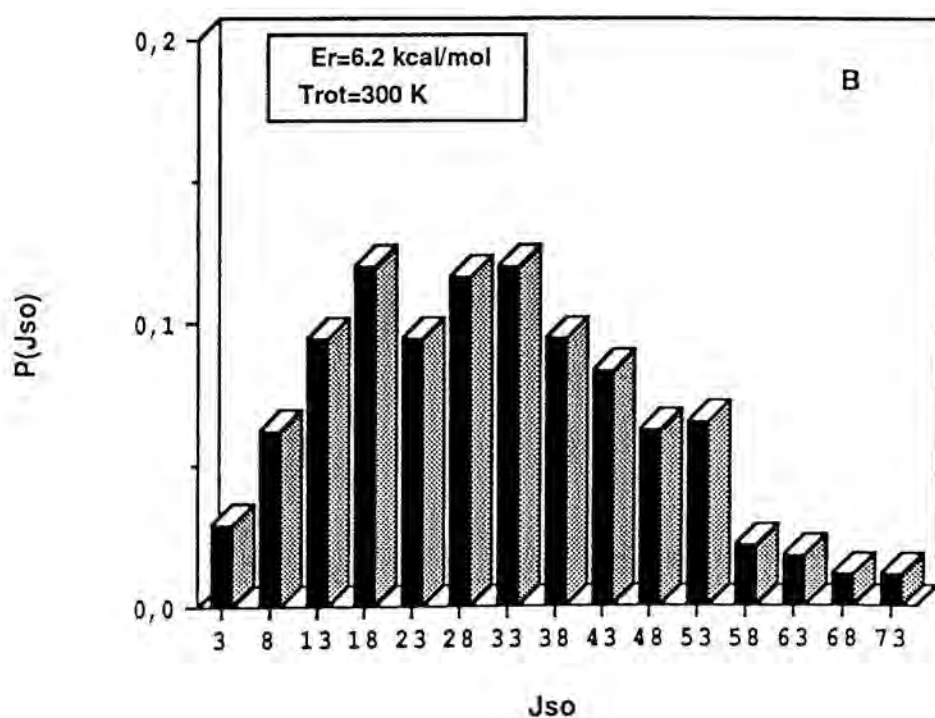
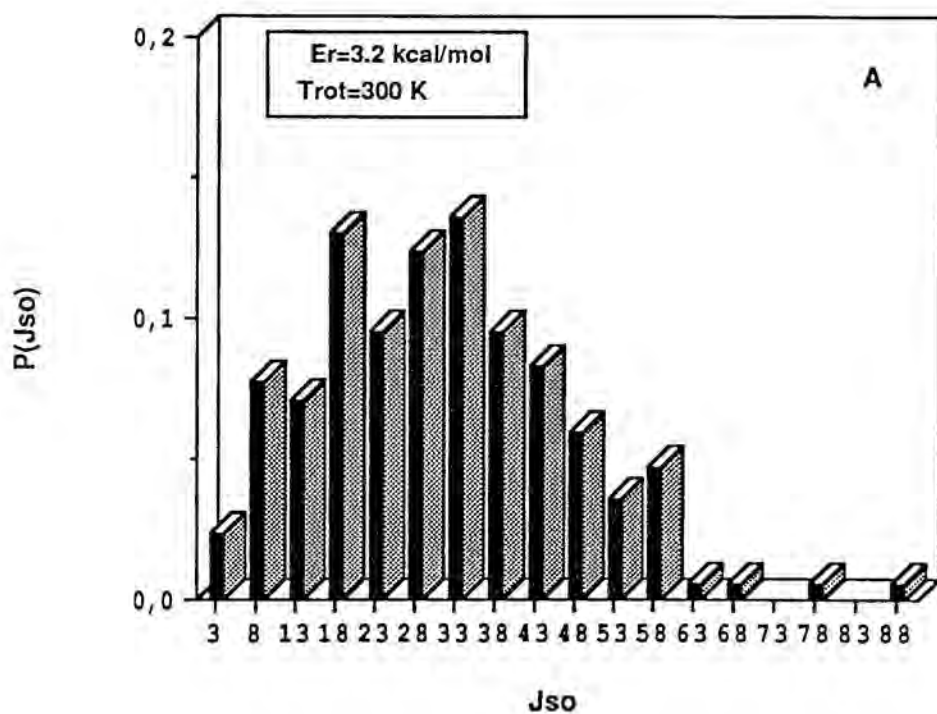
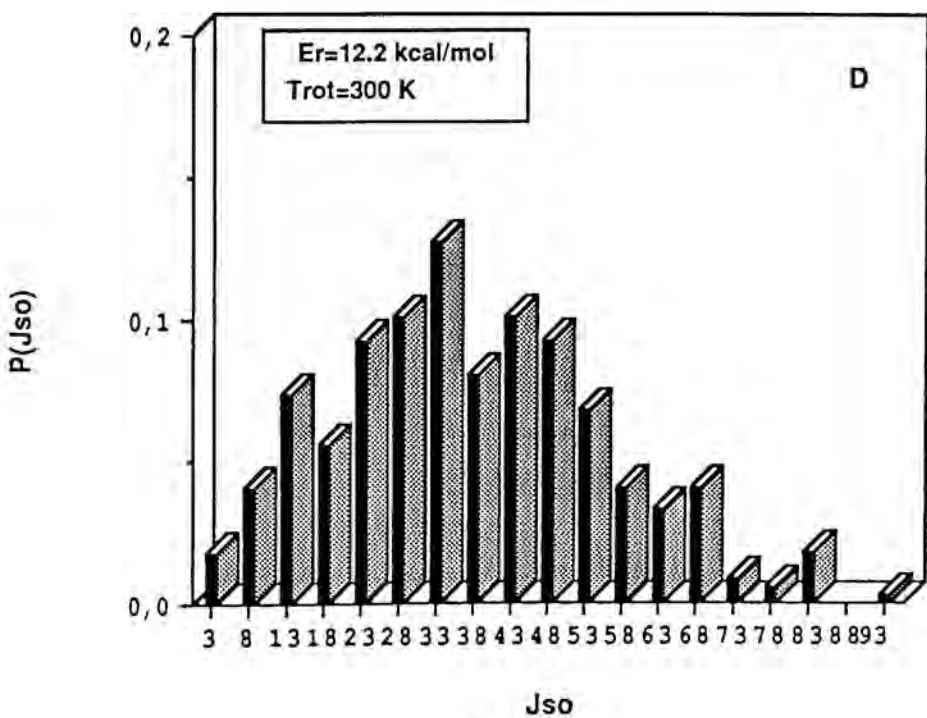
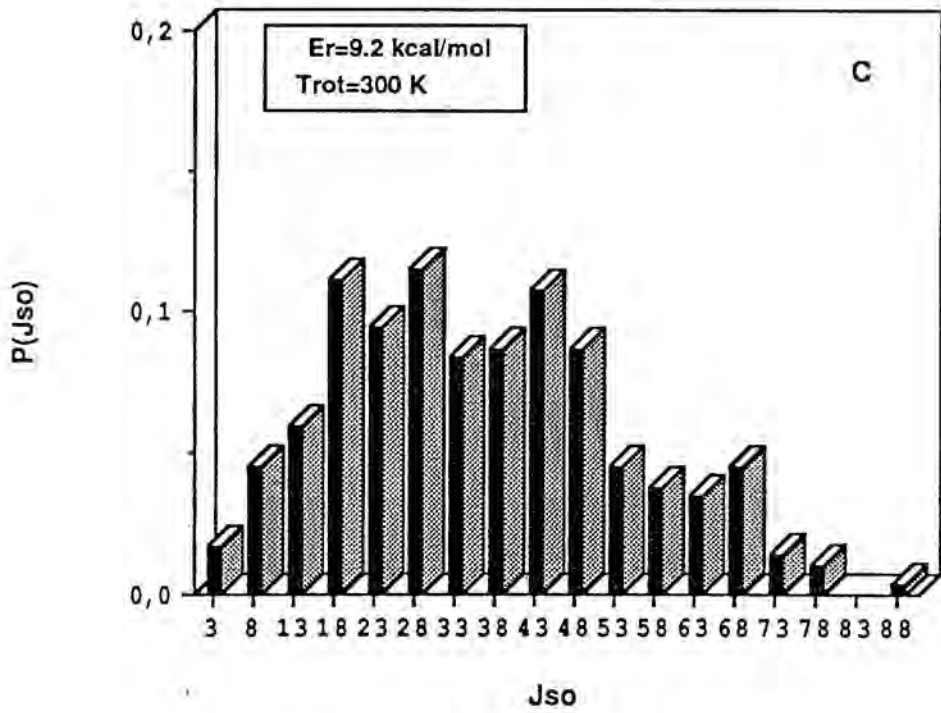


FIGURA VII.43. Distribuciones rotacionales del SO producido en la reacción $O(^3P) + CS_2 \rightarrow CS + SO$ según la SEP1, para cada energía E_r , incluyendo todas las E_{vib} , y con $T_{rot} = 300$ K. Cada columna indica la $P(J_{SO})$ calculada como $N_{J_{SO}} / N_T$ para un intervalo de 5 unidades centrado en J_{SO} .





VII.4.DISCUSION

Los estudios semiempíricos y ab initio de la SEP triplete fundamental del sistema $O(^3P) + CS_2 (X^1\Sigma_g^+)$ muestran la existencia de mínimos estables, posibles intermedios de los tres canales reactivos exotérmicos ((1), (2) y (3)). El método MINDO/3-UHF presenta unos mínimos (algunos excesivamente estables) que permitirían racionalizar los productos formados según los tres canales reactivos, si bien no describe correctamente la exotermicidad del canal reactivo principal a temperatura ambiente (1). El método MNDO-UHF da un valor peor de esta propiedad (la reacción es endotérmica según este método) y también presenta una elevada barrera de activación en comparación al pequeño valor experimental (nula según el cálculo MINDO/3-UHF). Sin embargo, también indica la existencia de mínimos similares. Los cálculos ab initio con pseudopotenciales y con una base DZP (HF, HF/MP2 y HF/CIPSI) coinciden en señalar la aparición de unos mínimos tipo cis-OSCS, trans-OSCS y C_{2v} -OCS₂, similares a los obtenidos a nivel MINDO/3-UHF (a nivel MNDO-UHF en lugar de los dos primeros se obtiene uno angular OSCS con el fragmento SCS casi lineal (ligeramente trans)), mostrando la misma estabilidad relativa $C_{2v}^- > cis- > trans$ -OSCS, si bien la estructura C_{2v} -OCS₂ presenta una posible inestabilidad de la función de onda Hartree-Fock a nivel MINDO/3-UHF y ab initio (HF). La existencia de estos tipos de estructuras había sido sugerida en algunos trabajos experimentales [16,23] y en un estudio teórico [29].

En el estudio dinámico mediante trayectorias clásicas se han utilizado dos SEP analíticas tipo Sorbie-Murrell modificadas con dos términos tetratómicos, y con un carácter monovaluado de la misma que puede ser justificado en primera aproximación por las relativamente bajas energías de colisión estudiadas. La primera de ellas (SEP1) ajusta la energía, geometría y constantes de fuerza armónicas del mínimo cis-OSCS, sin barrera de potencial a la entrada y salida del mínimo. En la segunda (SEP2) sólo se ha ajustado la energía de activación experimental, disminuyendo el valor que proporcionaba la SEP OCS₂ sin término tetratómico. Ambas SEP limitan el estudio de la reacción $O(^3P) + CS_2 (X^1\Sigma_g^+)$ a los productos del canal reactivo (1), el cual es no obstante el más importante y del que se dispone de mayor información experimental.

En total se han efectuado unas 19.000 trayectorias para la SEP1 y unas 24.000 para la SEP2, repartidas entre todas las condiciones iniciales ya mencionadas. En la SEP1, donde la energía umbral de la reacción es menor que en la SEP2, y donde también han existido problemas de convergencia en la integración de algunas trayectorias complejas, un aumento del número de trayectorias (especialmente a $E_r < 3.16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) podría mejorar aún más los resultados obtenidos.

En ambas SEP las funciones excitación muestran un comportamiento creciente con la E_r , siendo las secciones eficaces totales de reacción de la SEP1 mayores que las de la SEP2 y más próximas a las experimentales.

La excitación vibracional de la molécula CS_2 en el modo simétrico es siempre más efectiva que en el modo antisimétrico en la promoción de la reacción según las dos SEP, de acuerdo con el estudio de trayectorias colineales de Schatz et al. [27,28], en el cual encuentran una mayor mezcla del primer modo a lo largo de la reacción. Sin embargo, la excitación en el modo de curvamiento se muestra más efectiva en la SEP1 debido a que favorece la formación de estructuras angulares tipo cis-OSCS (o trans-). El aumento de la energía rotacional en la molécula CS_2 tiende a disminuir la reactividad en ambas SEP, posiblemente causado por el alejamiento del átomo de oxígeno del eje molecular CS_2 al inicio de la trayectoria, obligando a ésta a explorar zonas más repulsivas de la SEP.

La constante de velocidad del canal de reacción (1) a 300 K calculada con la SEP1, cae dentro del intervalo del error del correspondiente valor experimental, mientras que la SEP2 da un valor considerablemente menor.

En la SEP1 se observa un elevado porcentaje de trayectorias complejas (~80%) de corta y larga duración (estas últimas en menor proporción) originado por la presencia del mínimo cis-OSCS ajustado en esta SEP, mientras que en la SEP2 todas las trayectorias son directas.

La distribución angular en el sistema del c.d.m. para la SEP2 indica un casi total carácter "backward" de las moléculas SO respecto al átomo de oxígeno incidente, en total desacuerdo a los resultados experimentales, los cuales indican una mayor proporción de "scattering forward" (~68%). Sin embargo, la SEP1 presenta unos valores mucho más cercanos a los experimentales (para el nivel (0 0 0 0) de la molécula CS_2 y a $E_r = 3.16, 6.23$ y 9.20 kcal·mol⁻¹ hay un ~40%, 67% y 55% de carácter "forward" respectivamente).

La distribución de energía en productos indica una elevada canalización de la energía accesible hacia la energía traslacional relativa de los productos (~69%) según la SEP2, y una menor proporción (~49%) según la SEP1, siendo esta última más cercana al valor experimental (~27%), aunque todavía algo alejada del mismo.

Las distribuciones vibracionales de las moléculas CS y SO según la SEP2 son algo frías (la mayor población se da en los intervalos $0 \leq v_{CS} \leq 1$ y $0 \leq v_{SO} \leq 4$), siendo las correspondientes a la SEP1 (la mayor población se da en los intervalos $0 \leq v_{CS} \leq 3$ y $0 \leq v_{SO} \leq 8$) más cercanas a los valores experimentales. En ningún caso se observa una inversión de la

población vibracional tal como ocurría en la reacción $O(^3P) + CS$.

Las distribuciones rotacionales de las moléculas CS y SO se pueden considerar térmicas en ambas SEP , estando centradas en $J_{CS} \approx 13$ y $13 \leq J_{SO} \leq 38$ para la SEP2 , y en los intervalos $18 \leq J_{CS} \leq 23$ y $28 \leq J_{SO} \leq 33$ para la SEP1 . La excitación rotacional observada difiere del elevado porcentaje de la energía accesible obtenida indirectamente en algunos trabajos experimentales [22] , si bien la SEP1 muestra una mejor tendencia en ese sentido . En las dos SEP , las moléculas SO yacen siempre con una mayor excitación interna que las moléculas CS .

En general , los resultados de las trayectorias con la SEP1 , la cual ajusta el mínimo angular cis-OSCS proveniente de los cálculos ab initio y semiempíricos , están bastante de acuerdo con la mayoría de los resultados experimentales de la reacción (1) (mucho mejor que los de la SEP2) , de manera que parece razonable pensar que pequeñas modificaciones sobre esta SEP , variando la curvatura y/o posición del mínimo (p.ej. utilizando las constantes de fuerza armónicas y la geometría ab initio) podrían ayudar a redistribuir mejor la energía accesible entre la energía traslacional relativa e interna de los productos o a afinar otras propiedades .

Los resultados anteriores también refuerzan la idea de que una estructura angular OSCS (cis o trans) juega un papel importante en la dinámica de la reacción $O(^3P) + CS_2 (X^1\Sigma_g^+) \rightarrow CS + SO$, tal como había sido sugerido repetidamente en varios trabajos anteriores , y de acuerdo con los cálculos cuánticos realizados .

VII.5.REFERENCIAS

- [1] A.B.Callear y I.W.M.Smith , Nature , 213 (1967) 382 .
- [2] I.W.M.Smith , Discuss. Faraday Soc. , 44 (1967) 194.
- [3] I.W.M.Smith , Trans. Faraday Soc. , 64 (1968) 378.
- [4] I.W.M.Smith , Trans. Faraday Soc. , 64 (1968) 3183.
- [5] K.H.Homann, G.Krome y H.Gg.Wagner,Ber.Bunsenges.Physik.Chem.,72(1968)998.
- [6] A.A.Westenberg y N. de Haas , J.Chem.Phys. , 50 (1969) 707.
- [7] A.B.Callear y R.E.M.Hedges , Trans.Faraday Soc. , 66 (1970) 605.
- [8] C.M.Melliar-Smith , D.H.Slater y N.Jonathan , J.Chem.Soc.(A) , 606 (1971).
- [9] G.Hancock y I.W.M.Smith , Chem.Phys.Lett. , 3 (1969) 573.
- [10] H.Okabe , J.Chem.Phys. , 56 (1972) 4381.
- [11] P.L.Moore , P.N. Clough y J.Geddes , Chem.Phys.Lett. , 17 (1972) 608.
- [12] D.W.Howgate y T.A.Barr , Jr. , J.Chem.Phys. , 59 (1973) 2815.
- [13] I.R.Slagle , J.R.Gilbert y D.Gutman , J.Chem.Phys. , 61 (1974) 704.

- [14] J.Geddes , P.N.Clough y P.L.Moore , J.Chem.Phys. , 61 (1974) 2145.
- [15] C.Weil y R.B.Timmons , J.Chem.Phys. , 62 (1975) 3240.
- [16] J.W.Hudgens , J.T.Gleaves y J.D.McDonald , J.Chem.Phys. , 64 (1976) 2528.
- [17] D.L.Baulch , D.D. Drysdale , J.Duxbury y S.Grant , "Evaluated Kinetic data for high temperature reactions" , vol.3 , Butterworths , London and Boston (1976).
- [18] P.A.Gorry , C.V.Nowikok y R.Grice , Chem.Phys.Lett. , 49 (1977) 116.
- [19] R.E.Graham y D.Gutman , J.Phys.Chem. , 81 (1977) 207.
- [20] P.A.Gorry , C.V.Nowikok y R.Grice , Chem.Phys.Lett. , 55 (1978) 19.
- [21] P.N.Clough , G.M.O'Neill y J.Geddes , J.Chem.Phys. , 69 (1978) 3128.
- [22] A.J.Hynes y J.H.Brophy , Faraday Discuss.Chem.Soc. , 67 (1979) 114.
- [23] P.A.Gorry , C.V.Nowikok y R.Grice , Mol.Phys. , 37 (1979) 329.
- [24] D.S.Y.Hsu , W.M.Shaub , T.L.Burks y M.C.Lin , Chem.Phys. , 44 (1979) 143.
- [25] P.N.Clough and J.Johnston , Chem.Phys.Lett. , 71 (1980) 253.
- [26] W.H.Miller , "Dynamics of molecular collisions" , Part B, Plenum Press, New York (1976) .
- [27] G.C.Schatz , J.Chem.Phys. , 71 (1979) 542.
- [28] G.C.Schatz , J.Chem.Phys. , 74 (1981) 201.
- [29] L.Larsen , J.Comput.Chem. , 3 (1982) 23.
- [30] Journal of Physical Chemistry Reference Data , vol.6 , American Chemical Society , American Institute of Physics for the National Bureau of Standards (1977).
- [31] Departamento de Química Orgánica , Universidad de Barcelona.
- [32] Departamento de Química Física , Universidad de Barcelona.
- [33] R.C.Bingham , M.J.S.Dewar y D.H.Lo , J.Am.Chem.Soc. , 97 (1975) 1285.
- [34] R.C.Bingham , M.J.S.Dewar y D.H.Lo , J.Am.Chem.Soc. , 97 (1975) 1302.
- [35] M.J.S.Dewar , D.H.Lo y C.A.Ramsden , J.Am.Chem.Soc. , 97 (1975) 1311.
- [36] J.J.P.Stewart , QCPE Bull. , 3 (1983) 101.
- [37] S.Olivella , QCPE Bull. , 4 (1984) 10. Extendida por S.Olivella y J.M.Bofill , (1987).
- [38] P.Bischof , J.Am.Chem.Soc. , 98 (1976) 6844.
- [39] M.J.S.Dewar y S.Olivella , J.Am.Chem.Soc. , 100 (1978) 5290.
- [40] M.J.S.Dewar , J.A.Hashwall y C.G.Vernier , J.Am.Chem.Soc. , 90 (1968) 1953.
- [41] P.Pulay , J.Comput.Chem. , 3(1982)556.
- [42] T.Clark , "A Handbook of Computational Chemistry" , John Wiley and Sons , New York (1985).
- [43] M.J.S.Dewar y C.H.Reynolds , J.Comput.Chem. , 7 (1986) 140.
- [44] G.Frenking , QCPE Bull. , 7(1987)76.
- [45] J.Andrés , R.Cárdenas , E.Silla y O.Tapia , J.Chem.Phys. , 110 (1988) 666.
- [46] K.P.Huber y G.Herzberg , "Molecular Spectra and Molecular Structure" , vol.4 , "Constants of Diatomic Molecules" , Van Nostrand Reinhold , New York (1979).

- [47] M.Lacy y D.H.Whiffen , Mol.Phys. , 43 (1981) 1205.
- [48] D.H.Whiffen , Mol.Phys. , 39 (1980) 391.
- [49] J.Paldus y A.Veillard , Mol.Phys. , 35 (1978) 445.
- [50] A.D.McLean , B.H.Legsfield III , J.Pacansky y Y.Ellinger , J.Chem.Phys. , 83 (1985) 3567.
- [51] P.L.Cabot , F.Illas , J.Rubio y J.M.Ricart , J.Phys.Chem. , 90 (1986) 30.
- [52] J.Rubio , J.M.Ricart y F.Illas , J. Comput.Chem. , (1988).En prensa.
- [53] S.Olivella , Comunicación privada (1986).
- [54] M.J.S.Dewar y W.Thiel , J.Am.Chem.Soc. , 99 (1977) 4899.
- [55] M.J.S.Dewar y W.Thiel , J.Am.Chem.Soc. , 99 (1977) 4907.
- [56] M.J.S.Dewar y C.H.Reynolds , J.Comput.Chem. , 7 (1986) 140.
- [57] J.C.Rayez , M.T.Rayez y B.Duguay , J.Chem.Phys. , 78 (1983) 827.
- [58] J.C.Rayez , M.T.Rayez , P.Halvick , B.Duguay , R.lesclaux y J.J.Dannenberg , Chem.Phys. , 116 (1987) 203.
- [59] M.Albertí , R.Sayós , M.González , J.Bofill y A.Aguilar , J.Mol.Struct.(Teochem) , 166 (1988) 301.
- [60] M.Pelissier y J.P.Daudey , Adaptación de los pseudopotenciales , Laboratoire de Physique Quantique , Université Paul Sabatier , Toulouse , France .
- [61] M.Dupuis , J.Rys y H.F.King , HONDO 76 Program 338 QCPE , University of Indiana , Bloomington , IN 47401 USA.
- [62] M.Dupuis y H.J.King , J.Chem.Phys. , 68 (1978) 3998.
- [63] Ph.Durand y J.C.Barthelat , Theor.Chim.Acta , 38 (1975) 283.
- [64] M.Pelissier y Ph.Durand , Theor.Chim.Acta , 55 (1980) 43.
- [65] M.Pelissier , N.Komiha y J.P.Daudey , J.Comput.Chem. , 9 (1988) 298.
- [66] J.P.Daudey , Adaptación de los pseudopotenciales , Laboratoire de Physique Quantique , Université Paul Sabatier , Toulouse , France .
- [67] B.Roos , C.Salez , A.Veillard y E.Clementi , "A general program for calculation of atomic SCF orbitals by the expansion method" , Technical Report , RJ518 , IBM Research (1968).
- [68] G.Berthier , C.R.Acad.Sci.C , 238 (1954) 91.
- [69] G.Berthier , J.Chim.Phys. , 52 (1954) 363.
- [70] J.A.Pople y R.K.Nesbet , J.Chem.Phys. , 22 (1954) 571.
- [71] R.K.Nesbet , Rev.Mod.Phys. , 35 (1963) 532.
- [72] H.C.Longuet-Higgins y J.A.Pople , Proc.Phys.Soc.London A , 68 (1955) 591.
- [73] C.Møller y M.S. Plesset , Phys.Rev. , 46 (1934) 618.
- [74] B.Huron , J.P.Malrieu y P. Rancurel , J.Chem.Phys. , 58 (1973) 5745.
- [75] J.P.Daudey y J.P.Malrieu in "Current Aspects of Quantum Chemistry 1981" ,

- Ed. R.Carbó , Elsevier , Amsterdam (1982).
- [76] S.Evangelisti , J.P.Daudey y J.P.Malrieu , Chem.Phys. , 75 (1983) 91.
- [77] S.C.Farantos y J.N.Murrell , Int.J.Quantum Chem. , 14 (1978) 659.
- [78] S.C.Farantos y J.N.Murrell , Mol.Phys , 40 (1980) 883.
- [79] S.C.Farantos y J.N.Murrell , J.Chem.Soc. , Faraday Trans.2 , 77 (1981) 2279.
- [80] J.N.Murrell , S.Carter , S.C.Farantos , P.Huxley y A.J.C.Varandas , "Molecular potencial energy functions" , John Wiley & Sons , London (1984).
- [81] J.N.Murrell , S.Carter , I.M.Mills y M.F.Guest , Mol.Phys. , 42 (1981) 605.
- [82] J.N.Murrell , W.Craven , M.Vincent y Z.H.Zhu , Mol.Phys. , 65 (1985) 839.
- [83] J.Fournier , C.Lalo , J.Deson y C.Vermeil , J.Chem.Phys. , 66 (1977) 2656.
- [84] S.Kato , J.Chem.Phys. , 82 (1985) 3020.
- [85] K.Kuchitsu y Y.Morino , Bull.Chem.Soc.Japan , 38 (1965) 805.
- [86] D.F.Smith , Jr. y J.Overend , J.Chem.Phys. , 54 (1971) 3632.
- [87] D.F.Smith , Jr. y J.Overend , J.Chem.Phys. , 55 (1971) 1157.
- [88] J.Giguere , V.K.Wang y J.Overend , Spectrochim.Acta , 29 A (1973) 1197.
- [89] I.Suzuki , Bull.Chem.Soc.Japan , 48 (1975) 1685.
- [90] D.Carter y P.Brumer , J.Chem.Phys , 77 (1982) 4208.
- [91] D.Carter y P.Brumer , J.Chem.Phys , 78 (1983) 2104.
- [92] A.Foord , J.G.Smith y D.H.Whiffen , Mol.Phys. , 29 (1975) 1685.
- [93] Y.Morino y T.Nakagawa , J.Mol.Spect. , 26 (1968) 496.
- [94] K.A.Davis y J.Overend , Spectrochim.Acta , 32 A (1976) 233.
- [95] M.Lacy y D.H.Whiffen , Mol.Phys. , 43 (1981) 47.
- [96] D.Steele , W.B.Person y K.G.Brown , J.Phys.Chem. , 85 (1981) 2007.
- [97] E.Tiemann , J.Hoefl , F.J.Lovas y D.R.Johnson , J.Chem.Phys. , 60 (1974) 5000.
- [98] A.Hopkins , F.P.Daly y C.W.Brown , J.Phys.Chem. , 79 (1975) 1849.
- [99] D.J.Meschi y R.J.Myers , J.Mol.Spectrosc. , 3 (1959) 405.
- [100] J.Lindenmayer , J.Mol.Spectrosc. , 116 (1986) 315.
- [101] P.Rosmus , P.D.Dacre , B.Solouki y H.Bock , Theoret.Chim.Acta , 35 (1974) 129.
- [102] J.Berkowitz , J.H.D.Eland y E.H.Appelman , J.Chem.Phys. , 66 (1977) 2183.
- [103] R.Sayós , versión no publicada (1987) , Departamento de Química Física , Universidad de Barcelona .
- [104] W.L.Hase , MERCURY program 453 QCPE , University of Indiana , Bloomington , IN 47401 , USA.
- [105] P.Brumer y M.Karplus , Discuss.Faraday Soc. , 55 (1973) 80.
- [106] W.H.Miller , "Dynamics of molecular collisions" , Part B , Plenum Press , New York (1976).
- [107] I.N.Levine , "Espectroscopía molecular" , Editorial AC , Madrid (1980).

VIII.CONCLUSIONES

- (1) El método de muestreo de los modos normales de vibración para energías fijas de una molécula poliatómica permite seleccionar en buena aproximación las condiciones iniciales de la misma en las trayectorias clásicas , al menos a energías térmicas y para potenciales no muy anarmónicos .
- (2) El muestreo de las distribuciones térmicas del modulo del momento angular ($P(L)$) y de su componente z ($P(L_z)$) de una molécula poliatómica mediante la función de distribución acumulativa y el método de rechazo de Von Neumann , respectivamente , se realiza correctamente incluso con un número de trayectorias no muy elevado ($N_T \leq 500$ para la molécula $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$).
- (3) La utilización de SEP analíticas tipo Sorbie-Murrell , que ajusten datos espectroscópicos y ab initio o semiempíricos resulta viable para sistemas triatómicos , mostrando en general un buen comportamiento en las zonas ajustadas y en las restantes zonas de la SEP . Sin embargo , para sistemas poliatómicos , el método de ajuste de las mismas es muy laborioso , debido principalmente a la dificultad de eliminación de falsos mínimos que aparecen según las propiedades ajustadas , siendo su aparición muy dependiente de la función de alcance y de la estructura de referencia empleada . Para este tipo de sistemas un método alternativo que podría dar mejores resultados consistiría en realizar un ajuste mediante mínimos cuadrados de una malla de puntos calculados a nivel ab initio o semiempírico de la SEP fundamental , si bien entonces debido a mayor número de variables internas sería necesario calcular bastantes puntos de la SEP , con la consiguiente limitación del tiempo de CPU disponible .
- (4) La SEP Sorbie-Murrell modificada para sistemas tetraatómicos con la introducción de dos términos de cuatro cuerpos en el ajuste de un mínimo tipo BABC , elimina la arbitrariedad de la elección de la estructura de referencia , permitiendo una mejor descripción de la SEP. Así mismo , su combinación con una función de alcance Lorentziana proporciona una disociación suave del mínimo ajustado hacia reactivos y productos , siendo su comportamiento mucho mejor que el de las funciones de alcance estándar (con tangentes hiperbólicas) , las cuales tendían a favorecer las colapsaciones del sistema .
- (5) El estudio MNDO-HE / CI de la reacción $O(^3P) + CS(X^1\Sigma^+) \rightarrow S(^3P) + CO(X^1\Sigma^+)$ revela la existencia de un mínimo angular $OCS(^3A')$ en la SEP triplete fundamental que conecta reactivos y productos , con una barrera a la entrada y otra a

la salida del mismo .A pesar existir una cierta sobreestimación de la energía de activación , la exotermicidad está razonablemente bien descrita , en comparación a los datos experimentales , pudiéndose considerar los resultados de este cálculo al menos con un caracter semicuantitativo .

- (6) El estudio de la anterior reacción mediante trayectorias cuasiclásicas , utilizando una SEP analítica Sorbie-Murrell , la cual ajusta la energía , geometría y constantes de fuerza armónicas del mínimo angular , la energía de activación experimental y algunos datos espectroscópicos , indica un acentuado modo de reacción complejo de las trayectorias , sondeando éstas, zonas de la SEP muy cercanas al mínimo ajustado . Sin embargo , una estimación de un periodo rotacional típico del complejo de colisión a las energías del estudio , muestra que éste es netamente superior al tiempo de vida medio del mismo , permitiendo explicar la falta de simetría en la distribución angular de los productos en el sistema del centro de masas ; las distribuciones angulares exhiben un caracter predominante "backward" a bajas energías y "forward" a medida que aumenta la energía de colisión .
- (7) Las moléculas de CO producto presentan una clara inversión de la población vibracional , centrada en el intervalo $12 \leq v' \leq 16$ y con una población nula para los niveles $v' \leq 4$, en muy buena concordancia con los datos experimentales , confirmando así el caracter de láser químico de esta reacción elemental . También se observa una apreciable excitación rotacional de la molécula .
- (8) La función excitación de la reacción anterior presenta un comportamiento típico creciente con la energía traslacional relativa , observándose también una mayor efectividad ese tipo de energía en comparación a la energía vibracional respecto a la promoción de la reactividad , hecho que está de acuerdo con la ubicación adelantada de la barrera y atrasada del pozo . El incremento de la energía rotacional parece tener un efecto negativo sobre la reactividad del sistema , posiblemente debido a que favorece la interacción repulsiva entre el átomo de oxígeno atacante y el de S de la molécula CS .
- (9) El valor de la constante de velocidad teórica a 300 K es algo menor al valor experimental , el cual no obstante podría estar sobreestimado , ya que en las condiciones de los experimentos parece probable esperar que la proporción de moléculas CS en niveles vibracionales por encima del fundamental sea mayor a la de una distribución térmica a 300 K .

- (10) Los estudios semiempíricos (MINDO/3-UHF y MNDO-UHF) y ab initio con pseudopotenciales empleando una base DZP (a nivel HF , HF / MP2 y HF / CIPSI) , sobre la reacción del $O(^3P)$ con $CS_2(X^1\Sigma_g^+)$, muestran la existencia de varios mínimos estables en la SEP triplete fundamental , posibles intermedios de los tres canales reactivos exotérmicos de esta reacción . Los cálculos ab initio de mayor calidad coinciden con los resultados MINDO/3-UHF en señalar la existencia de los mínimos tipo cis-OSCS , trans-OSCS y C_{2v} -OCS₂ , con geometrías similares pero con valores muy diferentes de sus energías , debido a la marcada tendencia a sobreestimar la energía de estabilización , incluso en las moléculas producto . Sin embargo , ambos métodos indican la misma estabilidad relativa : C_{2v} - > cis- > trans-OSCS . Estas estructuras encontradas coinciden con las predicciones avanzadas en algunos trabajos experimentales sobre las mismas y con las obtenidas en un cálculo CNDO/B de la SEP OS CS singlete .
- (11) El estudio del canal reactivo principal $O(^3P) + CS_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow CS(X^1\Sigma^+) + SO(X^3\Sigma^-)$ ha sido llevado mediante un cálculo de trayectorias clásicas con dos SEP monovaluadas tipo Sorbie-Murrell , modificadas con la introducción de dos términos de cuatro cuerpos . La primera (SEP1) ajusta la energía , geometría y constantes de fuerza armónicas del mínimo cis-OSCS , sin barreras a la entrada o salida del mismo , y la segunda (SEP2) sólo la energía de activación experimental . La SEP1 muestra en general buenos resultados en comparación a los datos experimentales , mucho mejores que los de la SEP2 , reforzando la idea de que una estructura de este tipo debe jugar un papel preponderante en la dinámica de este sistema reactivo , y apoyando también los resultados de los cálculos cuánticos sobre la SEP .
- (12) Las trayectorias sobre la SEP1 presentan un marcado modo de reacción complejo , explorando zonas de la SEP con estructuras OS CS tipo cis o trans (planas o no) , cercanas energéticamente al mínimo cis-OSCS ajustado , teniendo los complejos de colisión unos tiempos de vida medios normalmente inferiores a sus correspondientes periodos rotacionales , de forma parecida a como ocurría en la reacción de $O(^3P)$ con CS. Para el nivel vibracional fundamental de la molécula CS_2 existe un mayor predominio de "forward scattering" (40-67%) , bastante cercano al experimental (68%) , si bien para otros niveles vibracionales hay oscilaciones de los correspondientes porcentajes . En la SEP2 todas las trayectorias son directas y sólo hay "backward scattering" , esto último en total desacuerdo con los datos experimentales .

- (13) La distribución de energía en productos indica una elevada canalización de la energía accesible hacia la energía traslacional relativa de los productos (~69%) según la SEP2 , y una menor proporción (~49%) según la SEP1 , siendo esta última mas próxima al valor experimental (~27%) , aunque todavía alejada del mismo . La distribución vibracional de las moléculas CS y SO obtenida en la SEP2 ($0 \leq v_{CS} \leq 1$ y $0 \leq v_{SO} \leq 4$) son algo mas frías que las correspondientes a la SEP1 ($0 \leq v_{CS} \leq 3$ y $0 \leq v_{SO} \leq 8$) , cuyos valores son más próximos a los experimentales . En ningún caso se observa una inversión dde la población vibracional como ocurría en la reacción $O(^3P) + CS(X^1\Sigma^+) \rightarrow S(^3P) + CO(X^1\Sigma^+)$. Las distribuciones rotacionales de las mismas se pueden considerar térmicas en ambas SEP , estando centradas en $J_{CS} \approx 13$ y $13 \leq J_{SO} \leq 38$ para la SEP2 y en los intervalos $18 \leq J_{CS} \leq 23$ y $28 \leq J_{SO} \leq 33$ para la SEP1 . En ambos casos la excitación rotacional difiere del elevado porcentaje que ha sido obtenido indirectamente en algunos trabajos experimentales . En las dos SEP , la moléculas SO siempre presentan una mayor excitación interna que las moléculas CS .
- (14) En ambas SEP las funciones excitación muestran un comportamiento creciente con la energía traslacional relativa , siendo las secciones eficaces de reacción de la SEP1 mayores que las de la SEP2 y más próximas a las experimentales .
- (15) La excitación vibracional de la molécula CS₂ en el modo simétrico es siempre más efectiva que en el modo antisimétrico en la promoción de la reacción según las dos SEP , de acuerdo con el estudio de trayectorias colineales de Schatz et al. , en el cual encuentran una mayor mezcla del primer modo a lo largo de la reacción . Sin embargo , la excitación en el modo de curvamiento se muestra más efectiva en la SEP1 debido a que favorece la formación de estructuras angulares tipo cis-OSCS (o trans-) . El aumento de la energía rotacional en la molécula CS₂ tiende a disminuir la reactividad en ambas SEP , posiblemente causado por el alejamiento del átomo de oxígeno del eje molecular CS₂ al inicio de la trayectoria , obligando a ésta a explorar zonas más repulsivas de la SEP.
- (16) La constante de velocidad del canal de reacción principal a 300 K calculada a partir de la SEP1 , cae dentro del intervalo del error del correspondiente valor experimental , mientras que la SEP2 da un valor considerablemente menor .

IX. APENDICES

IX.1. APENDICE A. ESTUDIO CLASICO DE LA VIBRACION MOLECULAR

El movimiento vibracional de una molécula se puede describir utilizando un sistema de ejes principales a, b y c, los cuales tienen su origen en el centro de masas de la molécula y se trasladan y giran con ella [1-4].

Sean a_i , b_i y c_i las coordenadas cartesianas del núcleo i en la molécula de N núcleos en el sistema de ejes principales, y sean $a_{i,e}$, $b_{i,e}$ y $c_{i,e}$ los valores de equilibrio de esas coordenadas. Definiendo por :

$$x_{3i-2} = a_i - a_{i,e} \quad , \quad x_{3i-1} = b_i - b_{i,e} \quad , \quad x_{3i} = c_i - c_{i,e} \quad i=1,2,\dots,N \quad (IX.1)$$

los $3N$ desplazamientos cartesianos de los núcleos respecto a su posición de equilibrio, la energía cinética viene dada por :

$$T = (1/2) \sum_i m_i (dx_i / dt)^2 = (1/2) \sum_i m_i \dot{x}_i^2 \quad i=1,2,\dots,3N \quad (IX.2)$$

Si se definen unas nuevas coordenadas (*coordenadas cartesianas de desplazamiento ponderadas*) como :

$$q_i = m_i^{1/2} x_i \quad i=1,2,\dots,3N \quad (IX.3)$$

la energía cinética resulta ser igual a

$$T = (1/2) \sum_i \dot{q}_i^2 \quad i=1,2,\dots,3N \quad (IX.4)$$

o bien en forma matricial

$$T = (1/2) [\dot{\tilde{q}}] [\tilde{q}] \quad (IX.5)$$

donde $[\dot{\tilde{q}}]$ es una matriz cuyos elementos en columna son \dot{q}_i , $i = 1,2,\dots,3N$ y $[\tilde{q}]$ es su transpuesta.

La energía potencial V es función de las coordenadas q_i . Para pequeños desplazamientos, V puede ser obtenido a partir de un desarrollo en serie de Taylor alrededor de la posición de equilibrio,

$$V = V_e + \sum_i (\partial V / \partial q_i)_e q_i + (1/2) \sum_{i,j} (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_e q_i q_j + O(q^3) \quad (IX.6)$$

$i, j = 1, 2, \dots, 3N$

y como en el equilibrio la energía es la mínima ,

$$(\partial V / \partial q_i)_e = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.7)$$

Tomando el origen de energías en V_e y considerando vibraciones pequeñas ,

$$V = (1/2) \sum_{i,j} (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_e q_i q_j \quad i, j = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.8)$$

Definiendo la matriz $[F]$ tal que

$$F_{ij} = (\partial^2 V / \partial q_i \partial q_j)_e = F_{ji} \quad i, j = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.9)$$

$$V = (1/2) [\hat{q}] [F] [q] \quad (IX.10)$$

y las ecuaciones de Newton del movimiento son del tipo :

$$(d^2 q_j / dt^2) + (\partial V / \partial q_j) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.11)$$

En este conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales lineales de segundo orden, cada ecuación contiene todas las q_i $i = 1, 2, \dots, 3N$ debido a que $V = V(q_1, \dots, q_{3N})$. Una manera de eliminar esta mezcla de coordenadas en cada ecuación consiste en definir unas nuevas coordenadas . Para ello se parte del hecho que como la matriz $[F]$ es real y simétrica, existe una transformación de semejanza ortogonal que la diagonaliza :

$$[\hat{L}] [F] [L] = [\Lambda] \quad (IX.12)$$

siendo $[L]$ la matriz ortogonal de vectores propios dispuestos en columnas, y $[\Lambda]$ la matriz diagonal de los correspondientes valores propios .

Así, se definen unas nuevas coordenadas (*coordenadas normales*) empleando los elementos de $[L]$:

$$Q_i = \sum_k l_{ki} q_k \quad i, k = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.13)$$

o bien en forma matricial

$$[Q] = [\tilde{L}] [q] \quad (IX.14)$$

con $[Q]$ una matriz columna cuyos elementos son Q_i , $i = 1, 2, \dots, 3N$.

Substituyendo en (IX.10) :

$$V = (1/2) [\tilde{Q}] [\Lambda] [Q] = (1/2) \sum_k \lambda_k Q_k^2 \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.15)$$

y en (IX.4) después de derivar respecto a t :

$$T = (1/2) [\tilde{Q}] [Q] = (1/2) \sum_k \dot{Q}_k^2 \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.16)$$

De esta manera desaparecen los términos cruzados en las nuevas coordenadas en V , y las ecuaciones del movimiento (IX.11) adoptan una expresión más sencilla :

$$(d^2Q_k / dt^2) + (\partial V / \partial Q_k) = (d^2Q_k / dt^2) + \lambda_k Q_k = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.17)$$

cuya solución es inmediata :

$$Q_k = A_k \cos (\lambda_k^{1/2} t + B_k) \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (IX.18)$$

y donde A_k y B_k son constantes .

Despejando $[q]$ de (IX.14) y substituyendo (IX.18) ,

$$q_i = \sum_k C_{ik} \cos (\lambda_k^{1/2} t + B_k) \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, 3N \\ k = 1, 2, \dots, 3N-6(5) \end{array} \quad (IX.19)$$

donde

$$C_{ik} = l_{ik} A_k \quad (IX.20)$$

El sumatorio se extiende sobre $3N-6$ (o $3N-5$ si la molécula es lineal) debido a que aparecen 6 (ó 5) valores propios nulos que corresponden a la traslación y rotación de la molécula .

Si se escogen los coeficientes $C_{ik} = 0 \quad \forall k \neq m$ en cada ecuación, resulta:

$$q_i = C_{im} \cos(\lambda_m^{1/2} \cdot t + B_m) \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (\text{IX.21})$$

denominándose *modo normal de vibración* a cada una de las $m = 1, 2, \dots, 3N-6$ (o $3N-5$) vibraciones con igual fase B_m y con igual frecuencia ν_m dada por:

$$\nu_m = \lambda_m^{1/2} / 2\pi = \omega_m / 2\pi \quad (\text{IX.22})$$

A partir de (IX.18) se puede obtener la velocidad \dot{Q}_k por derivación de Q_k respecto al tiempo:

$$\dot{Q}_k = -\lambda_k^{1/2} A_k \sin(\lambda_k^{1/2} \cdot t + B_k) = -\omega_k A_k \sin(\omega_k \cdot t + B_k) \quad (\text{IX.23})$$

y la energía asociada a cada modo normal de vibración es igual a:

$$E_k = T_k + V_k = (\dot{Q}_k^2 / 2) + (\lambda_k Q_k^2 / 2) \quad (\text{IX.24})$$

y substituyendo (IX.18) y (IX.23) en (IX.24):

$$E_k = (1/2) \lambda_k A_k^2 \quad (\text{IX.25})$$

donde

$$A_k = (2 E_k / \lambda_k)^{1/2} = (2 E_k)^{1/2} / \omega_k \quad (\text{IX.26})$$

representa la amplitud del modo normal de vibración k-ésimo.

IX.2. APENDICE B . SELECCION DEL MOMENTO ANGULAR A PARTIR DE LAS DISTRIBUCIONES P(L) Y P(Lz)

IX.2.1. Funciones de distribución térmica P(L) y P(Lz) para una molécula trompo simétrica

La componente Z del momento angular (L_z) de una distribución térmica de moléculas puede ser escogida de acuerdo con una función de distribución gaussiana o normal [5] de la

misma ,

$$P(L_z) = N e^{-L_z^2 / 2 I_z K T} \quad -\infty \leq L_z \leq \infty \quad (IX.27)$$

cuya normalización a la unidad da un valor de N igual a :

$$N = (2 \pi I_z K T)^{-1/2} \quad (IX.28)$$

Si L_z varia entre 0 y ∞ , entonces la constante de normalización será $N/2$.Una vez seleccionada la componente z (L_z) , la función de densidad o distribución del módulo L del momento angular \vec{L} estará condicionada al valor de L_z [6] $P(L / L_z = L_z)$:

$$P(L / L_z) = P(L, L_z) / P_1(L_z) \quad (IX.29)$$

donde $P_1(L_z)$ es la función densidad de la variable marginal L_z :

$$P_1(L_z) = \int_{L_z}^{\infty} P(L, L_z) dL \quad (IX.30)$$

Si L y L_z fueran independientes $P(L / L_z)$ sería igual a $P_2(L)$:

$$P_2(L) = \int_{-\infty}^{\infty} P(L, L_z) dL_z \quad (IX.31)$$

Así , si $P(L_x, L_y, L_z)$ es la función de distribución gaussiana del vector momento angular \vec{L} :

$$P(L_x, L_y, L_z) = \prod_{i=x,y,z} (2 \pi I_i K T)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{L_i^2}{2 I_i K T}} \quad (IX.32)$$

se puede cambiar a un sistema de coordenadas cilíndricas :

$$\begin{aligned} L_x &= (L^2 - L_z^2)^{1/2} \cos \varphi \\ L_y &= (L^2 - L_z^2)^{1/2} \sin \varphi \\ L_z &= L_z \end{aligned} \quad 0 \leq \varphi \leq 2 \pi \quad (IX.33)$$

siendo φ el ángulo que forma la proyección de L en el plano YX con el eje $+X$. Por tanto, en el nuevo sistema de coordenadas

$$P(L, L_z, \varphi) = P(L_x, L_y, L_z) |J| \quad (\text{IX.34})$$

donde $|J|$ es el jacobiano de L_x, L_y, L_z con respecto a L, L_z, φ :

$$|J| = -L \quad (\text{IX.35})$$

Así, substituyendo en la ec.IX.34 el jacobiano y las nuevas coordenadas, y teniendo en cuenta que en una molécula trompo simétrica $I_x = I_y \neq I_z$:

$$P(L, L_z, \varphi) = C L e^{-\frac{L^2}{2I_x KT}} \cdot e^{-L_z^2 \left(\frac{1}{2I_z KT} - \frac{1}{2I_x KT} \right)} \quad (\text{IX.36})$$

donde C es la constante de normalización.

Integrando sobre φ se puede obtener $P(L, L_z)$:

$$P(L, L_z) = C' L e^{-\frac{L^2}{2I_x KT}} \cdot e^{-L_z^2 \left(\frac{1}{2I_z KT} - \frac{1}{2I_x KT} \right)} \quad (\text{IX.37})$$

siendo C' la nueva constante de normalización.

Introduciendo ahora la ec.IX.37 en la ec.IX.30, y substituyendo en la ec.IX.29:

$$P(L/L_z) = C'' L e^{-L^2/2I_x KT} \quad L_z \leq L \leq \infty \quad (\text{IX.38})$$

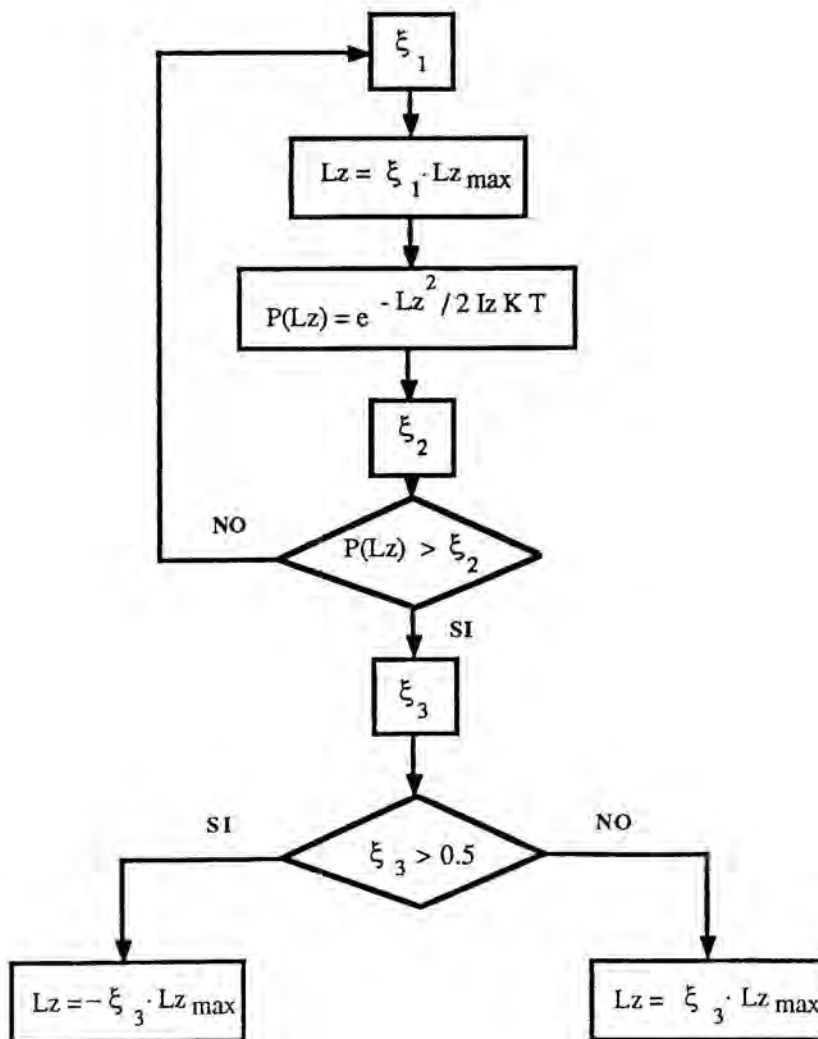
que es la función de distribución utilizada en el capítulo II (ec. II.60), siendo C'' una constante de normalización:

$$C'' = (I_x KT)^{-1} e^{L_z^2/2I_x KT} \quad (\text{IX.39})$$

IX.2.2. Muestreo de L_z mediante el método de rechazo

La aplicación del método de rechazo [7] a la distribución $P(L_z)$ (ec.IX.27) requiere un intervalo cerrado de variación de la variable correspondiente ($L_z \leq L_{z \max}$). Para una temperatura determinada se puede escoger un valor máximo de L ($L_{z \max}$) que permita realizar el muestreo de L_z en una molécula no lineal. En la figura IX.1 se indican los pasos seguidos.

FIGURA IX.1. Muestreo de L_z según el método de rechazo. ξ_i son números pseudoaleatorios distribuidos uniformemente entre 0 y 1.



IX.2.3. Muestreo de L mediante la función de distribución acumulativa

La función de distribución acumulativa $\mathbf{P}(x)$ indica la probabilidad de que una variable aleatoria X sea menor o igual a un valor x [6] :

$$\mathbf{P}(x) = \text{Prob.} [X \leq x] = \sum_{x_j \leq x} P(x_j) \quad \text{con } \mathbf{P}(-\infty) = 0 \quad \text{y} \quad \mathbf{P}(\infty) = 1 \quad (\text{IX.40})$$

donde $P(x)$ es la densidad de probabilidad o función de frecuencia de la variable discreta X . Si la variable es continua la ec.IX.40 se puede expresar como una integral :

$$\mathbf{P}(x) = \int_{-\infty}^x P(x) dx \quad (\text{IX.41})$$

Para el módulo del momento angular L se puede calcular $\mathbf{P}(L)$ a partir de la ecuación anterior y de las ec.IX.38-39 , las cuales dan el valor de $P(L)$ cuando se ha seleccionado previamente un L_z según el método de rechazo aplicado a $P(L_z)$. Así ,

$$\mathbf{P}(L) = \text{Prob.} [L' \leq L] = \int_{L_z}^L P(L) dL = 1 - e^{-\frac{(L^2 - L_z^2)}{2I_x K T}} \quad (\text{IX.42})$$

o bien

$$L = [L_z^2 - 2 I_x K T \ln (1 - \mathbf{P}(L))]^{1/2} \quad (\text{IX.43})$$

Esta ecuación coincide con la ec.II.61 , siendo $\mathbf{P}(L)$ igualado a un número pseudoaleatorio ξ_1 , distribuído uniformemente entre 0 y 1 . Las componentes L_x y L_y se obtienen a partir de la ec.IX.33 escogiendo φ de forma uniforme entre 0 y 2π .

$$\varphi = 2 \pi \xi_2 \quad 0 \leq \xi_2 \leq 1 \quad (\text{IX.44})$$

Para una molécula lineal (p.ej. , CS_2 con $I_x = I_y = 154.12 \text{ umas} \cdot \text{\AA}^2$) $I_z = 0$ y $L_z = 0$, de manera que según las ec.IX.38-39 ,

$$P(L) = (I_x K T)^{-1} e^{-L^2/2I_x K T} \quad 0 \leq L \leq \infty \quad (IX.45)$$

que es una función gaussiana centrada en el valor de L más probable a la temperatura T :

$$L_{\text{prob}} = (I_x K T)^{1/2} \quad (IX.46)$$

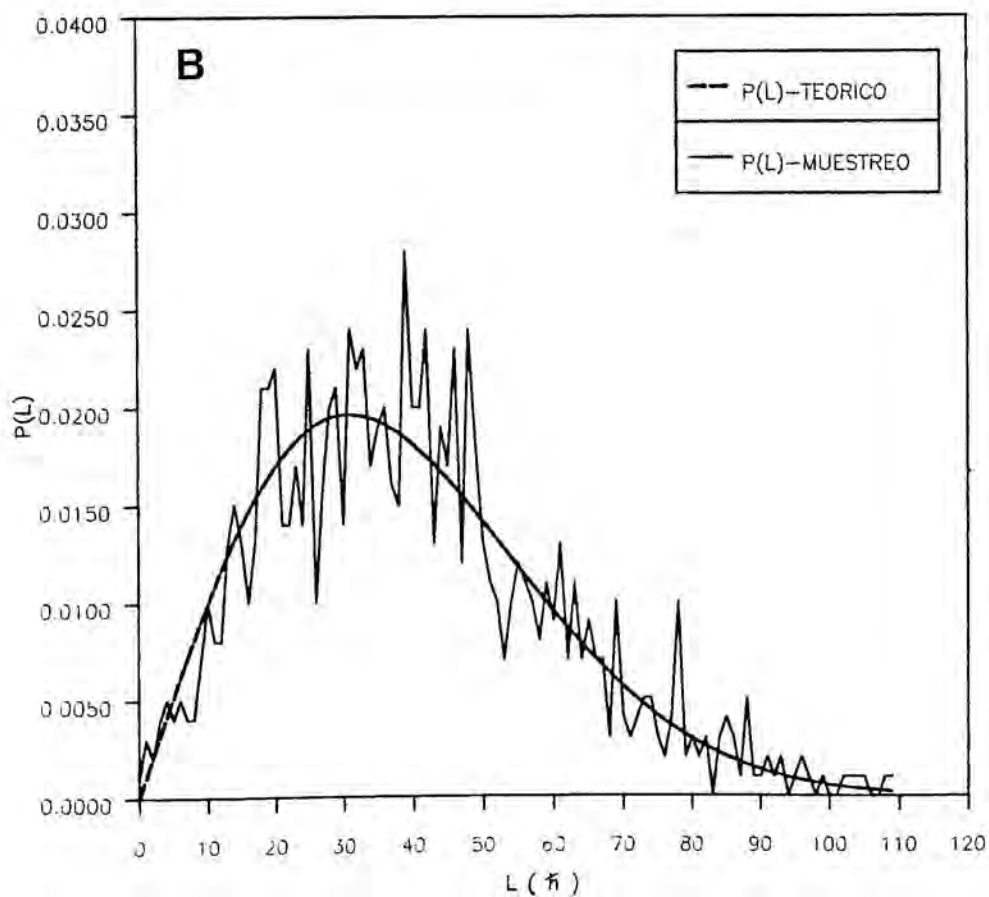
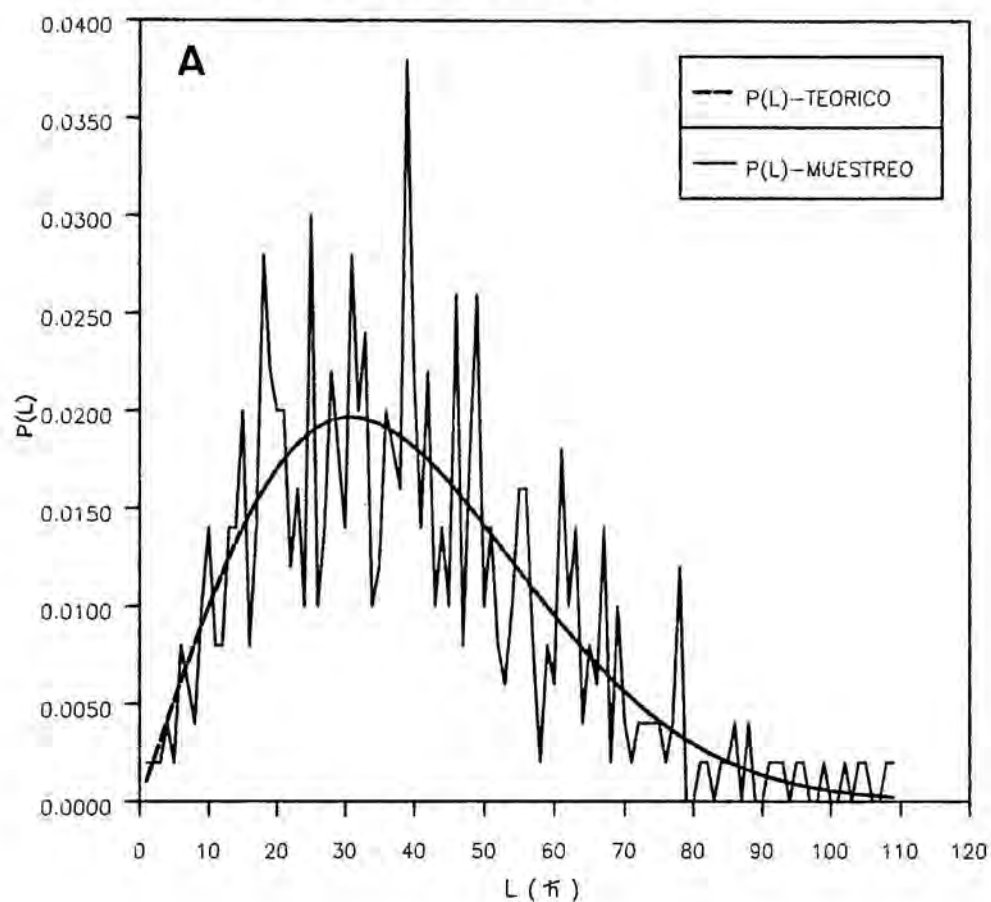
En la figura IX.2 se ha representado P(L) para la molécula CS₂ a 300 K (L_{prob} = 30.87 ħ y P(L_{prob}) = 0.0196). También se muestran las distribuciones obtenidas utilizando la P(L) en la realización del muestreo , para varios conjuntos de trayectorias (500 , 1000 , 1500 y 2000) . La clasificación de los módulos de L de cada trayectoria se ha realizado a intervalos de una unidad de ħ centrados en cada uno de los valores enteros de L (programa SELJ) . Como puede apreciarse el método de muestreo es bastante bueno , incluso con el número de trayectorias más bajo .

En la figura IX.3 se ha presentado P(L) en las mismas condiciones . Se puede observar que rápidamente tiende a la unidad :

$$\begin{aligned} P(L = 1 L_{\text{prob}}) &= 0.393 \\ P(L = 2 L_{\text{prob}}) &= 0.865 \\ P(L = 3 L_{\text{prob}}) &= 0.989 \end{aligned} \quad (IX.47)$$

de manera que la probabilidad de que la molécula tenga un L en el intervalo $0 \leq L \leq 3 L_{\text{prob}}$ es casi la unidad .

FIGURA IX.2. Densidad de probabilidad $P(L)$ para una distribución térmica a 300 K de la molécula CS_2 ($X^1\Sigma_g^+$). La línea continua representa la expresión analítica, y la línea quebrada los valores de $P(L)$ obtenidos a través de un muestreo utilizando $P(L)$, para varios conjuntos de trayectorias: A) 500, B) 1000, C) 1500 y D) 2000.



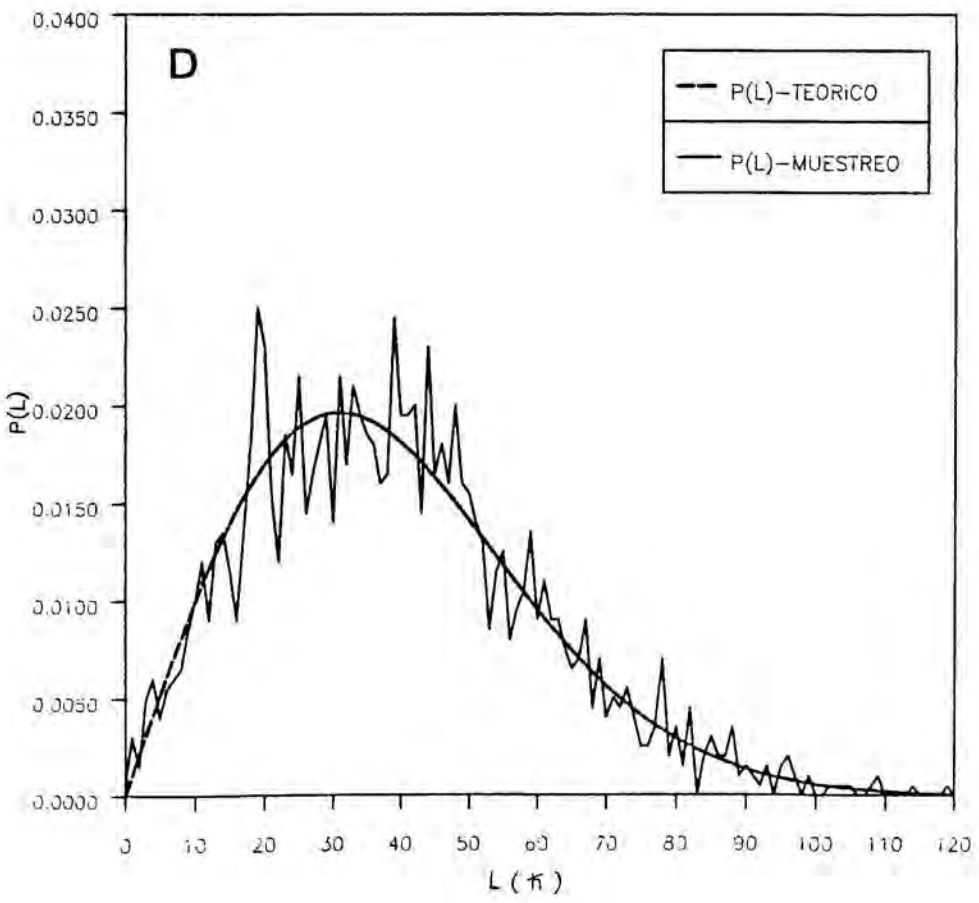
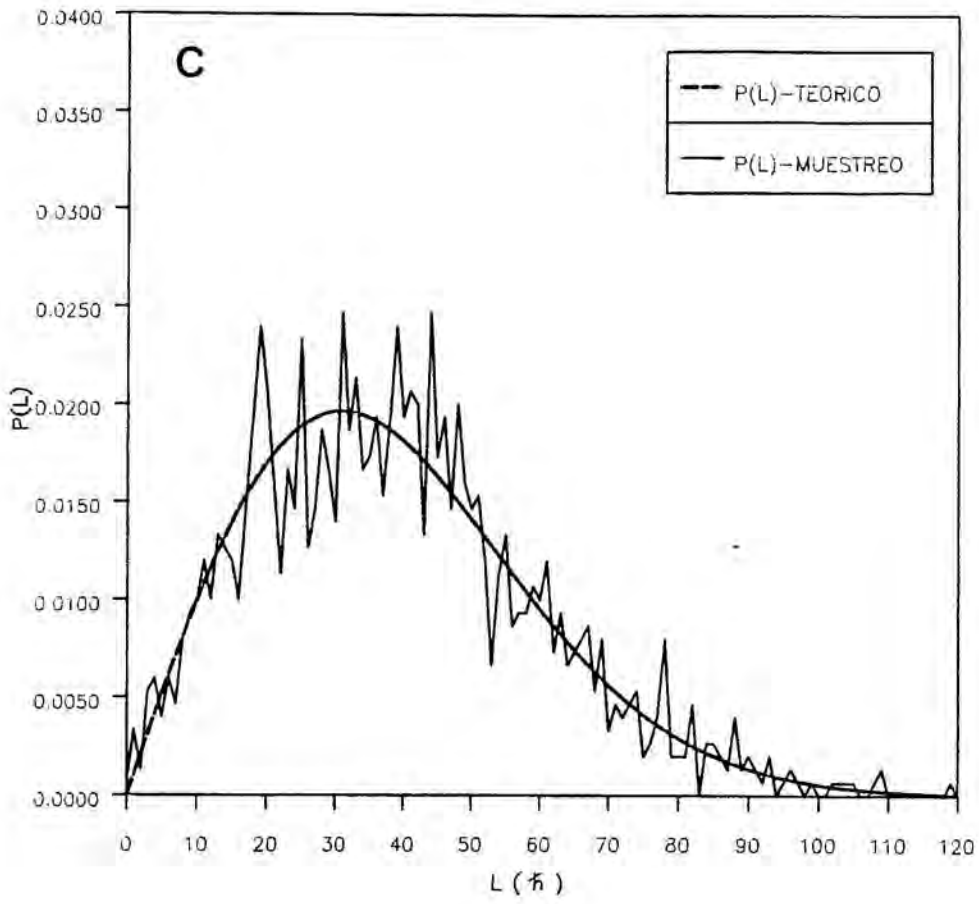
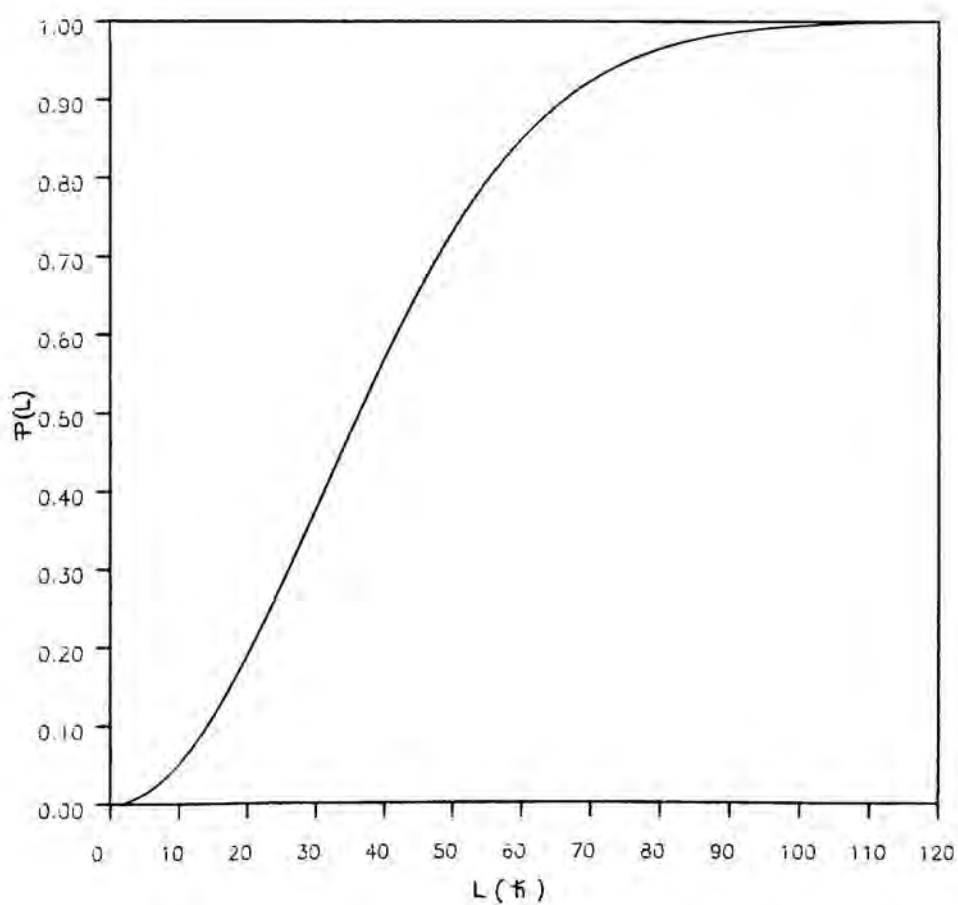


FIGURA IX.3. Función $P(L)$ para una distribución térmica de L ($P(L)$) a 300 K de la molécula CS_2 ($X^1\Sigma_g^+$).



IX.3. APENDICE C . ECUACIONES QUE RELACIONAN LAS DERIVADAS DEL POTENCIAL Y LOS COEFICIENTES DEL TERMINO DE 3 CUERPOS EN LA SEP SORBIE-MURRELL

Para una estructura de referencia R_i^0 igual a la geometría de equilibrio de la molécula ABC , la utilización de una función de alcance dada por la ec.III.39 y de las coordenadas $\rho_i = R_i - R_i^0$ en el polinomio del término de tres cuerpos $V^{(3)}_{ABC}$, permite establecer unas relaciones entre los coeficientes del polinomio ($C_i, C_{ij}, C_{ijk}, \dots, etc$) y las derivadas parciales de diferente orden de $V^{(3)}_{ABC}$ en el mínimo . Definiendo

$$G_i = \frac{1}{V^0} \left(\frac{\partial V_{ABC}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)}{\partial R_i} \right)_e \quad (IX.48)$$

y de forma similar para las derivadas de mayor orden , y con $g = \gamma / 2$, los coeficientes hasta grado cuarto vienen dados por las siguientes ecuaciones :

$$\begin{aligned} C_i &= g + G_i \\ C_{ii} &= g^2 + g G_i + G_{ii} / 2 \\ C_{ij} &= 2 g^2 + g (G_i + G_j) + G_{ij} \\ C_{iii} &= 2 g^3 / 3 + g^2 G_i + g G_{ii} / 2 + G_{iii} / 6 \\ C_{ijj} &= 2 g^3 + g^2 (2 G_i + G_j) + g G_{ij} + g G_{ii} / 2 + G_{ijj} / 2 \\ C_{ijk} &= 4 g^3 + 2 g^2 (G_i + G_j + G_k) + g (G_{ij} + G_{jk} + G_{ik}) + G_{ijk} \quad (IX.49) \\ C_{iiii} &= g^4 / 3 + 2 g^3 G_i / 3 + g^2 G_{ii} / 2 + g G_{iii} / 6 + G_{iiii} / 24 \\ C_{iiij} &= 4 g^4 / 3 + 2 g^3 G_i + 2 g^3 G_j / 3 + g^2 (G_{ii} + G_{ij}) + g G_{ijj} / 2 + g G_{iii} / 6 + G_{iiij} / 6 \\ C_{iijj} &= 2 g^4 + 2 g^3 (G_i + G_j) + 2 g^2 G_{ij} + g^2 (G_{ii} + G_{jj}) / 2 + g (G_{iij} + G_{ijj}) / 2 + G_{iijj} / 4 \\ C_{iijk} &= 4 g^4 + g^3 (4 G_i + 2 G_j + 2 G_k) + g^2 (2 G_{ij} + 2 G_{ik} + G_{ii} + G_{jk}) + \\ &+ g (G_{iij} + G_{iik}) / 2 + g G_{ijk} + G_{iijk} / 2 \end{aligned}$$

IX.4.REFERENCIAS

- [1] I.N. Levine, "Espectroscopía molecular", Editorial AC (1980) .
- [2] E.B. Wilson,Jr., J.C. Decius y P.C. Cros, "Molecular vibrations", Dover Publications,

- Inc.(1980) .
- [3] S. Califano, "Vibrational States", John Wiley & Sons (1976) .
 - [4] P. Barchewitz, "Spectroscopie infrarouge et vibrations moléculaires", Gauthier-Villars (1969) .
 - [5] A.M. Vasilyev , "An introduction to statistical physics", Mir , Moscou (1983) .
 - [6] H. Eyring , D. Henderson y W. Jost , "Physical Chemistry" , Vol, XIB , Academic Press , New York (1975) .
 - [7] J.M. Hammersley y D.C. Handscomb , "Monte Carlo Methods" , Methuen , London (1964) .