

Tesi doctoral presentada per En/Na

**Margarida ALBERTÍ I WIRSING**

amb el títol

**" Reaccions d'oxidació del bor:  $B(^2P) + OH(^2\Pi)$   
i  $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$  "**

per a l'obtenció del títol de Doctor/a en

QUÍMICA

Barcelona, 30 de març del 1990.

Facultat de Química  
Departament de Química Física



UNIVERSITAT DE BARCELONA



VIII.- CÀLCUL DE TRAJECTÒRIES:  $B(^2P) + H_2O(X ^1A_1)$

### VIII.1.- Introducció

La investigació de la naturalesa dels processos d'hidratació, havia estat centrada, inicialment, en l'estudi de sistemes iònics. Per exemple, teoria i experiment estaven d'acord en què el  $Li^+$  i el  $F^-$  s'enllaçaven a una molècula d' $H_2O$ , amb una energia d'enllaç de 35 i 24 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivament. En canvi, sistemes neutres anàlegs als anteriors,  $Li - H_2O$  i  $F - H_2O$ , havien restat inexplorats durant força temps, potser degut al fet de pensar que, en absència d'espècies carregades, els enllaços que formarien serien molt febles<sup>[1]</sup>, encara que en iniciar-se aquests tipus d'estudis es va poder comprovar que la suposició no era correcta. Així, l'estudi de les interaccions existents entre àtoms metàl·lics i molècules d' $H_2O$ , va començar a atreure l'interès tant d'investigadors experimentals<sup>[2-4]</sup> com de teòrics<sup>[1,5,6]</sup>. Els primers d'ells han centrat els seus estudis en fase gas, en la caracterització dels productes resultants de la interacció bimolecular utilitzant tècniques de fluorescència<sup>[3]</sup> i de quimiluminiscència<sup>[4]</sup> i els segons, en la predicció del tipus d'interacció, és a dir, si aquesta donarà lloc a la formació d'un complex del tipus  $M - H_2O$ , o bé, si mitjançant una inserció de l'àtom  $M$  a l'enllaç  $O-H$  de la molècula d' $H_2O$ , es formarà un intermedi del tipus  $HMOH$ <sup>[5]</sup>. Malgrat haver-hi força treballs experimentals<sup>[7-10]</sup> que parlen dels processos d'hidratació de diferents elements del Grup III.a de la Taula Periòdica (alumini, gali i indi), la informació que hi ha sobre el bor és molt minça, tant a nivell experimental<sup>[11,12]</sup> com teòric<sup>[13-15]</sup>. Aquesta manca d'informació experimental pot ser deguda, principalment, a la dificultat que es presenta a l'hora d'obtenir quantitats substancials de l'àtom de bor o del seu dímer en fase gas<sup>[7]</sup> ja que el bor, a més de ser un component fortament refractari, és extremadament corrosiu a elevades temperatures.

Darrerament, la informació experimental dels processos reactius que involucren a aquest element ha augmentat lleugerament. La majoria dels treballs han estat orientats cap a l'estudi de processos d'oxidació<sup>[16-18]</sup> amb la detecció de quimiluminiscència en la majoria dels casos<sup>[10,17,18]</sup>, encara que també hi ha exemples de reaccions en que no s'ha observat emissió de llum<sup>[16]</sup>, concretament en les reaccions del bor amb  $CO_2$ ,  $OCS$  i diversos alcohols i èters. Degut a l'elevada energia de l'enllaç  $B-O$  ( $\approx 190$  kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[19]</sup>, totes aquestes reaccions són força exoèrgiques.

Ja hem vist en el Capítol V que en la reacció  $B(^2P) + H_2O$  els canals de productes  $HBO+H$ ,  $BO+H_2$  i  $HOB+H$  són tots ells exotèrmics, fent pensar en la possibilitat de realitzar un estudi encaminat, en part, cap el coneixement de la reactivitat relativa d'aquests canals de reacció. A més, la possible formació de la diatòmica  $BO$  com a molècula de

producte fa possible predir teòricament la detecció o no de quimiluminiscència a partir de la observació de la distribució vibracional, tal i com hem dit en el Capítol VII. Concretament, en estudis experimentals d'aquest procés, mentre uns autors assenyalen que no han aconseguit observar emissió de llum<sup>[16]</sup>, Gole i Pace en el seu treball sobre la quimiluminiscència observada en la interacció dels àtoms de bor amb la molècula d' $H_2O$ , justifiquen l'emissió en base a l'acoblament existent entre els estats  $^2\Sigma^+$  i  $^2\Pi$  de la diatòmica BO.

En vista de les consideracions abans indicades i de la importància dels processos d'hidratació, en aquest capítol es du a terme un estudi de la dinàmica de reacció del procés  $B(^2P) + H_2O(X^2A_1)$ .

### VIII.2.- Consideracions sobre la superfície d'energia potencial analítica.

Tal i com s'ha pogut veure en el Capítol VI, la funció d'energia potencial obtinguda, el terme d'interacció a quatre cossos de la qual està representat en la Taula VI.11, descriu força bé, des del punt de vista qualitatiu, les característiques de la SEP fins i tot en les zones en què tots quatre àtoms romanen un a la vora de l'altre.

Un punt problemàtic en relació a l'estudi de la dinàmica de reacció fa referència al càlcul de la constant de velocitat tèrmica ja que l'alçada de la barrera d'entrada fa que l'energia lliandant sigui força elevada i per tant, que s'hagi de treballar a energies relatives que es troben a la cua d'altres energies de la distribució de Maxwell-Boltzmann. Des del punt de vista de la construcció de la SEP, resulta gairebé impossible de rebaixar la seva alçada ja que es troba una elevada barrera fins i tot sense incloure el terme d'interacció a quatre cossos i, tal i com hem dit, aquest terme corregeix les regions allunyades de les zones asimptòtiques però com que la barrera es troba en una zona molt propera a reactius, la inclusió del terme d'interacció gairebé no la modifica. Val a dir, que en altres treballs teòrics<sup>[13]</sup> també es preveu l'existència d'una elevada barrera d'energia per a aquest sistema mentre que en treballs experimentals<sup>[12]</sup> es justifica la baixa reactivitat observada en base a aquest fet, encara que no s'han trobat dades referents a l'energia d'activació per a aquest procés reactiu. Per tant, sembla que la SEP és prou bona per a dur a terme un estudi de la reactivitat relativa dels diferents canals.

A la Figura VIII.1 es pot veure el mapa de corbes equipotencials en què l'àtom de bor

es mou al voltant de la molècula d' $H_2O$ . En aquest gràfic es posa de manifest l'existència de la barrera d'entrada així com la del mínim de simetria  $C_{2v}$  localitzat a la SEP analítica. La corba de més baixa energia està representada amb un traç discontinu i la separació entre corbes consecutives és igual a 0.2 eV.

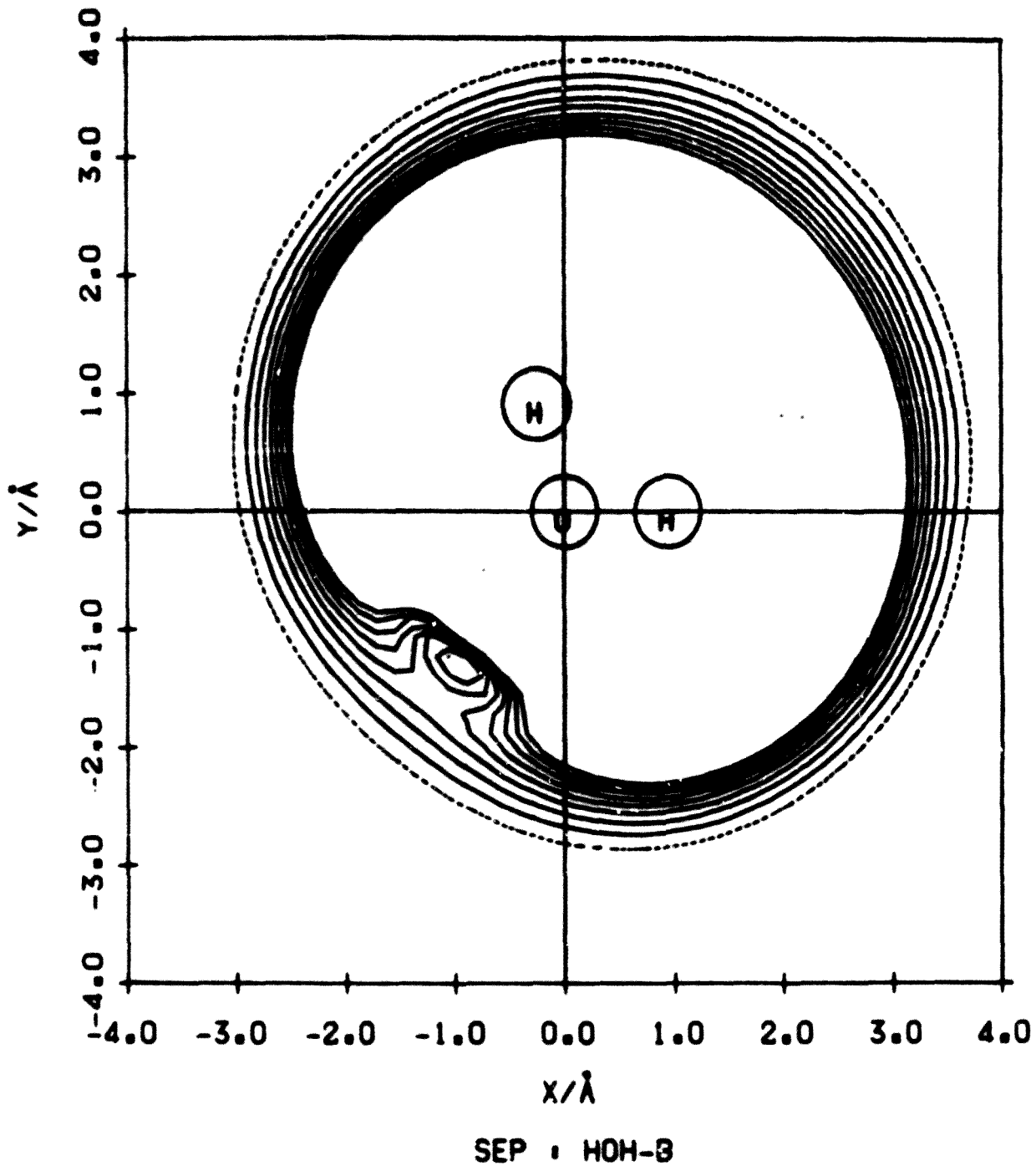


Figura VIII.1.- Mapa de corbes equipotencials. Corba de mínima energia: - 8.5 eV.

La figura VIII.2 mostra l'existència dels isòmers cis i trans. Les corbes d'energia han estat calculades mantenint constants les distàncies B-O i O-H i l'angle H-O-B corresponents a la geometria d'equilibri de l'intermedi cis, fent girar al voltant d'aquests tres àtoms a l'àtom d'hidrogen enllaçat a l'oxigen. La corba de mínima energia, igual com abans, està representada per la línia discontinua i la separació entre dues corbes consecutives és igual a 1.0 eV.

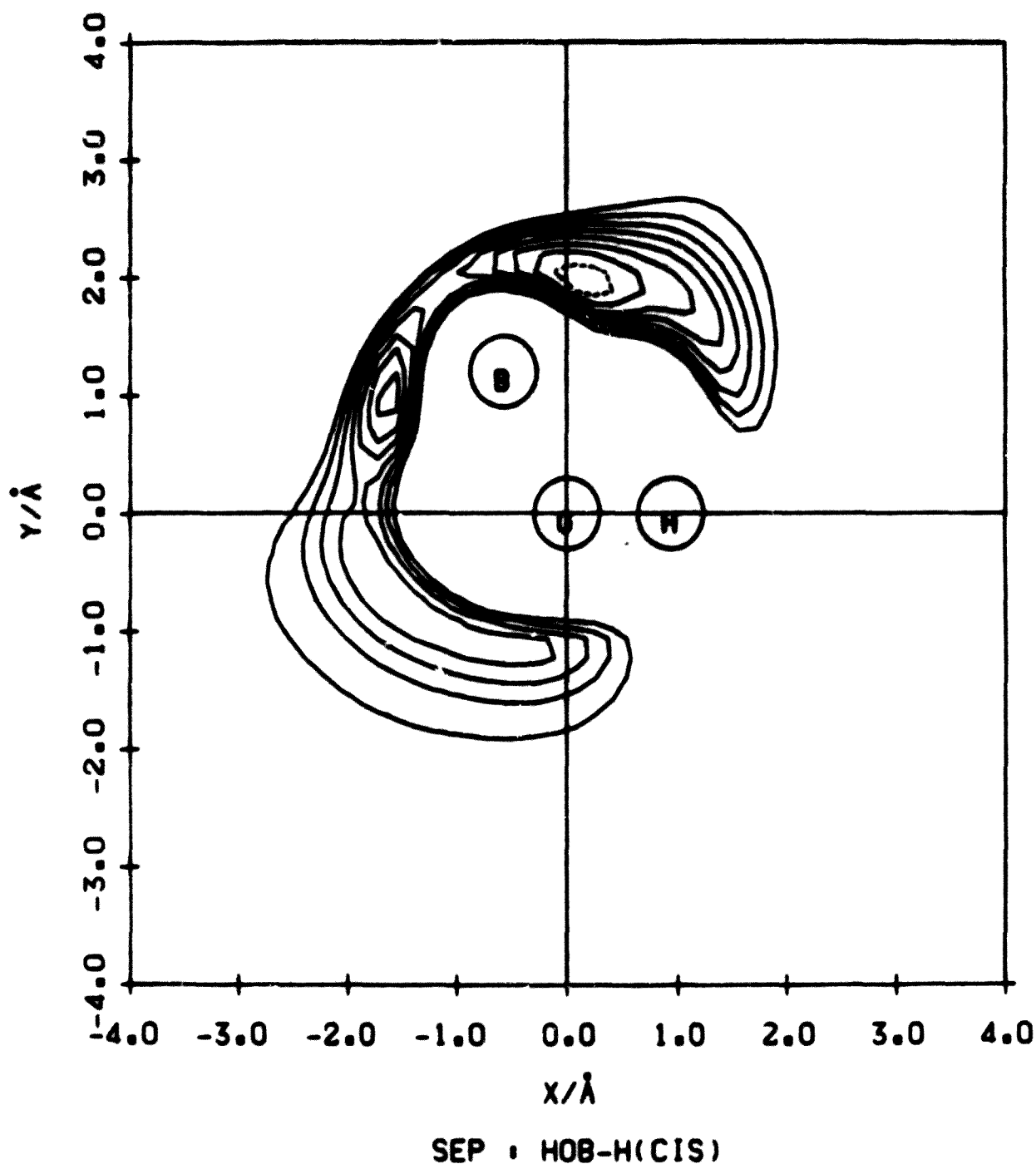


Figura VIII.2.- Mapa de corbes equipotencials. Corba de mínima energia: - 12.0 eV.

El mapa de corbes equipotencials representat a la Figura VIII.3 i que també posa de manifest l'existència dels intermedis cis i trans, ha estat obtingut mantenint constants les distàncies H-O i B-O i l'angle H-O-B corresponents a la geometria d'equilibri de l'isòmer trans mentre l'àtom d'hidrogen enllaçat a l'àtom de bor es mou al voltant dels altres tres àtoms. Igualment que en els gràfics anteriors, la corba de mínima energia està representada mitjançant un traç discontinu. La separació entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV.

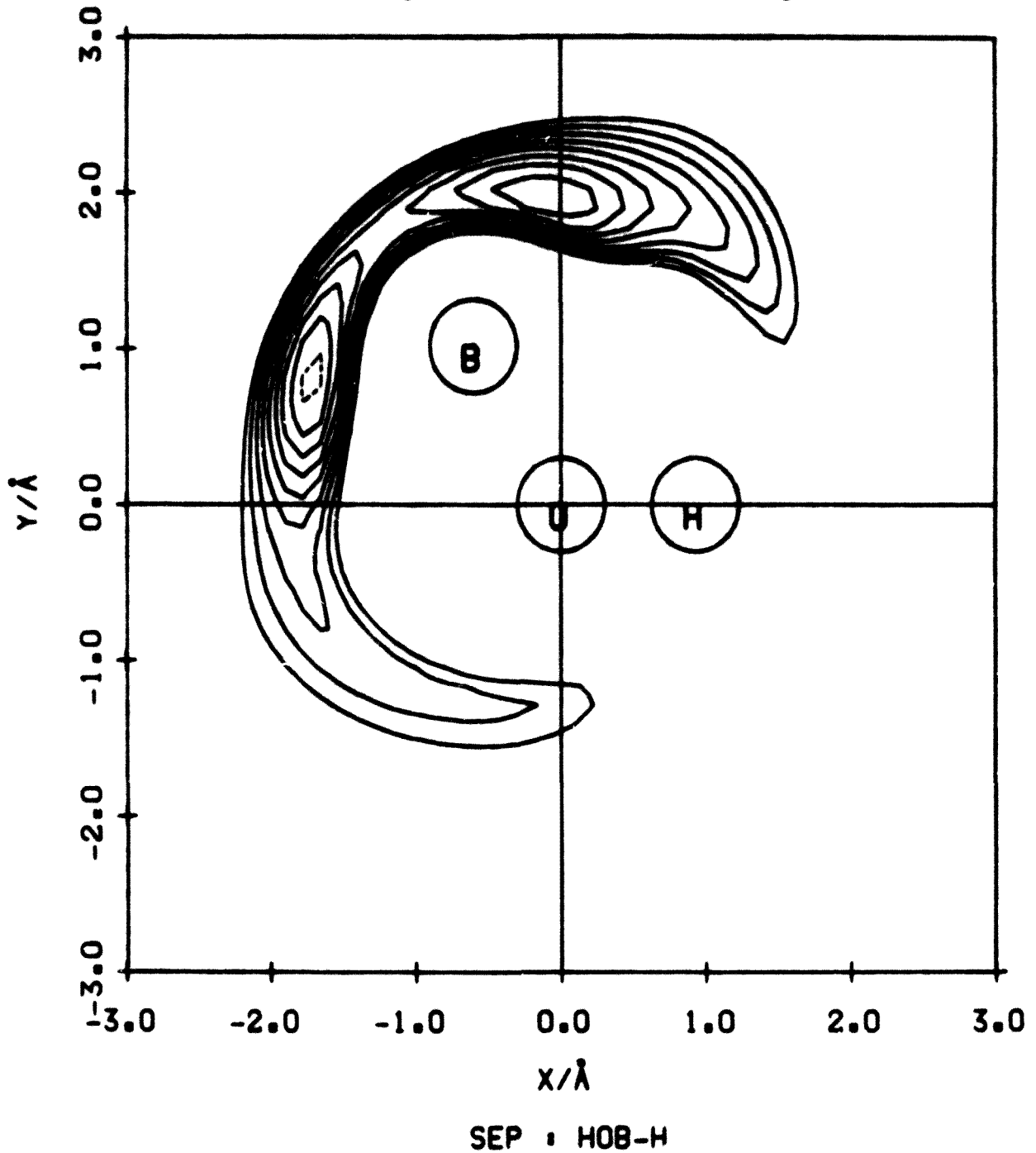


Figura VIII.3.- Mapa de corbes equipotencials. Corba de mínima energia: - 11.0 eV.

La Figura VIII.4 correspon a la variació de la distància H-O, en ordenades, i B-H, en abscises, a partir de l'estructura d'equilibri de l'intermedi cis. Igual que abans la línia discontinua representa la corba de més baixa energia. En aquest cas, la separació entre corbes consecutives és igual a 0.5 eV.

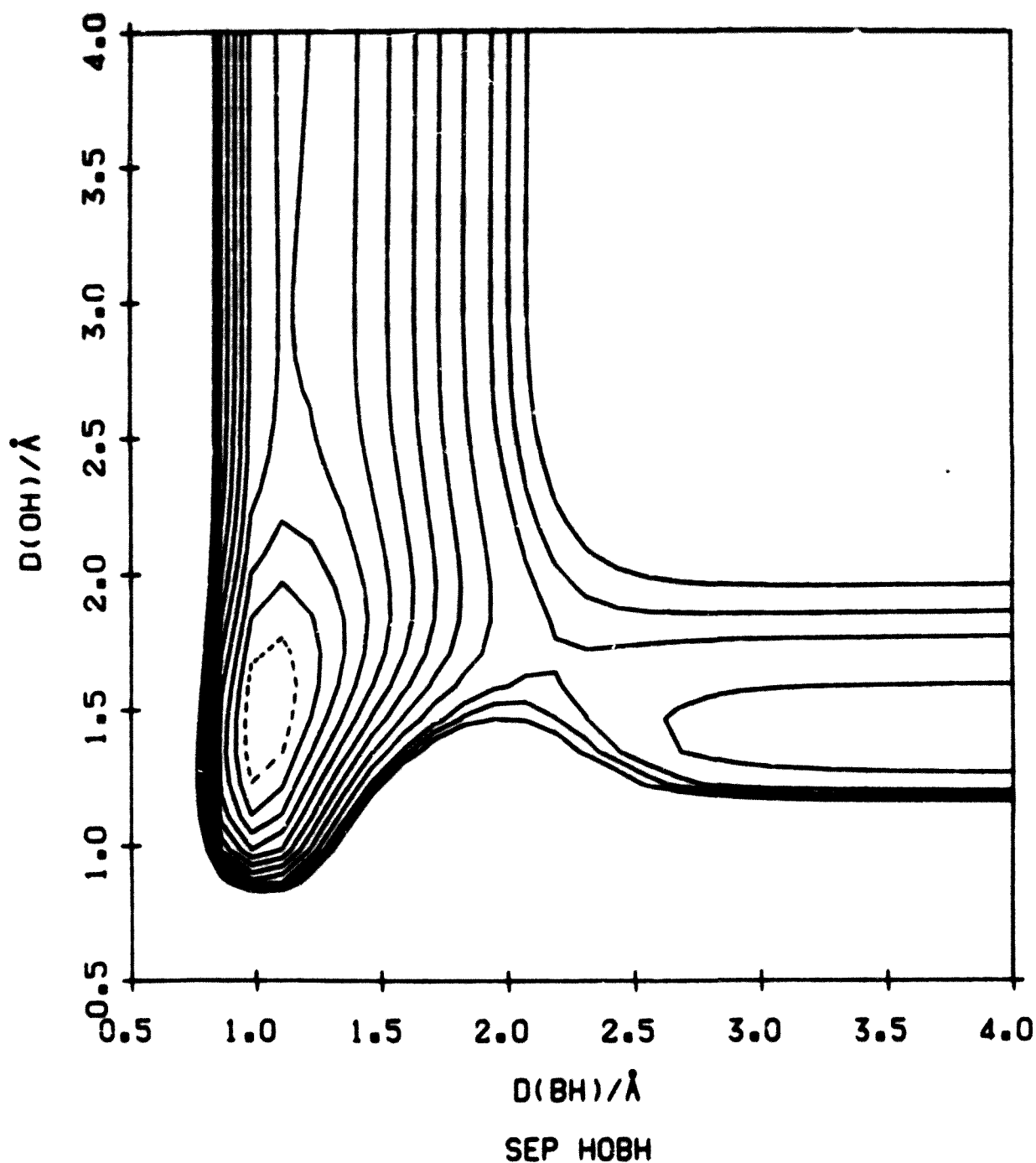


Figura VIII.4.- Mapa de corbes equipotencials. Corba de mínima energia: - 12.0 eV.



Cal assenyalar que encara que en les representacions gràfiques anteriors els camins que s'observen no són camins de mínima energia, degut a les restriccions geomètriques imposades per tal de poder representar els mapes de corbes equipotencials, si que mostren connexions entre els diferents intermedis, però a través de barreres d'energia molt més elevades que les corresponents als esmentats camins de mínima energia.

En general, a partir de les Figures VIII.1-VIII-4, es pot observar que la SEP analítica descriu acceptablement bé les principals característiques de la superfície obtinguda en el càlcul mecano quàntic, els resultats del qual s'han donat en el Capítol V.

### VIII.3.- Mètode de trajectòries clàssiques.

#### VIII.3.1.- Equacions del moviment.

En l'estudi de sistemes poliatòmics, i degut a la varietat de processos bimoleculars (àtom + diatòmica, diatòmica + diatòmica, àtom o poliatòmica + poliatòmica), s'han emprat diferents sistemes de coordenades per a definir les posicions i moments, necessaris per a resoldre les equacions de Hamilton del moviment. Encara que la utilització de diferents sistemes de coordenades, segons el tipus de procés bimolecular que es vulgui estudiar<sup>[20-23]</sup>, pot presentar certs avantatges en cada cas en particular, el cert és que obliga a fer servir diferents programes en funció del sistema que s'estigui estudiant. Resulta evident que emprant un tractament general, vàlid per a qualsevol tipus de procés bimolecular, s'aconsegueix simplificar i reduir tota la part corresponent a la programació.

Un tractament d'aquest tipus es pot dur a terme considerant, inicialment, dos sistemes de coordenades fixats a l'espai i amb els plans respectius YZ coincidents, l'origen dels quals està situat respectivament, en els c.d.m de les dues espècies A i B involucrades en el procés de col·lisió. Els eixos d'aquests dos sistemes  $(X_A, Y_A, Z_A)$  i  $(X_B, Y_B, Z_B)$  es coloquen en el mateix sentit.

Una vegada triats els valors inicials per a les coordenades i moments  $(q_i^A, p_i^A \ i = 1, 2, \dots, 3N_A; q_j^B, p_j^B \ j = 3N_A + 1, \dots, 3N_A + 3N_B)$  de cada fragment, on  $N_A$  i  $N_B$  són respectivament, el nombre d'àtoms dels fragments A i B, es defineixen les

coordenades i moments de B respecte del sistema de coordenades l'origen del qual es troba en el c.d.m del fragment A ( $X_A, Y_A, Z_A$ ).

Per tal d'assegurar l'eliminació del moviment del c.d.m. del sistema en conjunt (A+B), s'introdueix al llarg de l'eix Z i per a cadascun dels fragments, la velocitat relativa necessària,  $V_r = V_A - V_B$ . És a dir:

$$\begin{aligned} V_A &= \frac{m_B V_r}{m_A + m_B} k \\ V_B &= \frac{m_A V_r}{m_A + m_B} k \end{aligned} \quad (\text{VIII.1})$$

La integració de les equacions de Hamilton es resol emprant un conjunt de coordenades i moments cartesianes no generalitzats,  $q_i^0$  i  $p_i^0$ , definits respecte d'un sistema d'eixos (X, Y, Z) fix en el laboratori, l'origen del qual es fa coincidir amb la posició inicial del c.d.m del fragment A.

Aquesta transformació de coordenades s'expressa mitjançant les següents relacions, on  $\rho$  i  $b$  fan referència, respectivament, a la separació inicial entre els reactius i al paràmetre d'impacte:

$$\begin{aligned} (q_{3i-2}^0, q_{3i-1}^0, q_{3i}^0) &= (q_{3i-2}^A, q_{3i-1}^A, q_{3i}^A) \\ (p_{3i-2}^0, p_{3i-1}^0, p_{3i}^0) &= (p_{3i-2}^A, p_{3i-1}^A, p_{3i}^A + \mu_{AB} v_r) \quad i = 1, 2, \dots, N_A \\ (q_{3j-2}^0, q_{3j-1}^0, q_{3j}^0) &= (q_{3j-2}^B, q_{3j-1}^B, q_{3j}^B + (\rho^2 - b^2)^{\frac{1}{2}}) \\ (p_{3j-2}^0, p_{3j-1}^0, p_{3j}^0) &= (p_{3j-2}^B, p_{3j-1}^B, p_{3j}^B - \mu_{AB} v_r) \quad j = N_A + 1, N_A + 2, \dots, N_B \end{aligned} \quad (\text{VIII.2})$$

La transformació de coordenades que es du a terme es pot entendre millor amb l'ajut de la Figura VIII.5.

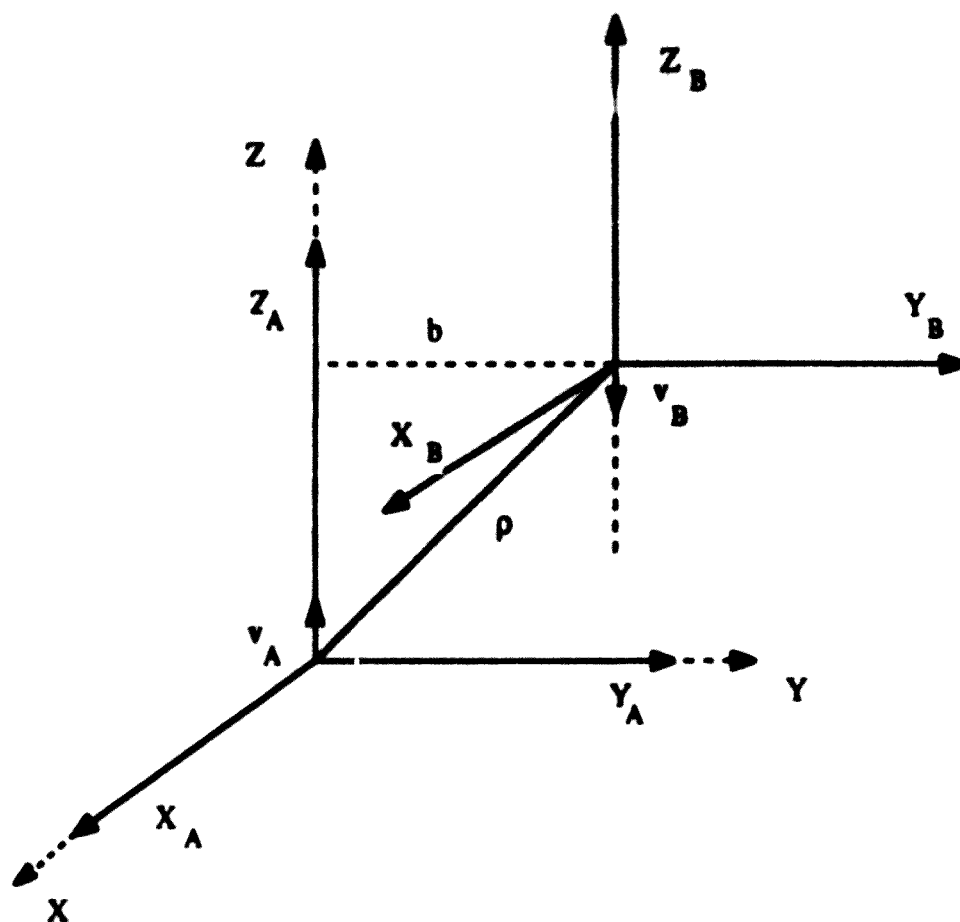


Figura VIII.5.- Sistema d'eixos per al procés de col·lisió bimolecular  $A + B$ .

### VIII.3.2.- Inicialització de variables.

La selecció de les condicions inicials, a excepció del mostreig del moment angular total de la molècula d' $H_2O$ ,  $L$ , i de la seva component  $z$ ,  $L_z$ , l'hem portat a terme utilitzant les opcions standard del programa MERCURY<sup>[24]</sup>. Les dues opcions posades a punt en el programa per tal de seleccionar l'energia rotacional i el moment angular d'una molècula poliatómica, basades en la separabilitat dels moviments vibracional i rotacional, consisteixen o bé en triar  $L_z$  a partir de l'anomenat mètode de rebug<sup>[23]</sup> i l'energia rotacional a partir d'una distribució tèrmica tractant a la molècula com una baldufa simètrica ( $I_x = I_y \neq I_z$ ), o bé considerar que l'energia rotacional al voltant de cada eix és sempre igual a  $kT/2$ . Encara que totes dues opcions han estat emprades<sup>[25-27]</sup> amb anterioritat, el fet de repartir sempre la mateixa energia rotacional no sembla gaire realístic, però tampoc resulta

traient considerar la molècula d'H<sub>2</sub>O com una baldufa simètrica. Degut al que acabem d'explicar, en un principi varem pensar en seguir el mateix tractament de selecció de la component z del moment angular i del moment angular total utilitzat en el cas de la baldufa simètrica:

$$L = [L_z^2 - 2 I_z kT \ln(1 - P(L))]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII.3})$$

on P(L) és l'anomenada funció de distribució acumulativa<sup>[23]</sup>, però extrapolant-el al cas general en què ( $I_x \neq I_y \neq I_z$ ); les equacions resultants ( veure Apèndix 2) són força complicades i a més per tal d'arribar-hi cal fer algunes aproximacions addicionals, per això hem decidit no emprar-lo i utilitzar el mètode de rebuig per a triar cadascuna de les tres components del moment angular  $L_x$ ,  $L_y$  i  $L_z$ , comprovant per a diferents conjunts de trajectòries (grups de 500, 1000, 2000, 4000, 6000 i 10000) que :

$$\sum_1^N \frac{L_i^2}{2 N I_i} \rightarrow \frac{1}{2} kT \quad (\text{VIII.4})$$

per tal d'assegurar que en promig l'energia rotacional al voltant de cada eix és igual a  $kT/2$ . Aquesta manera de fer la selecció ja ha estat emprada amb anterioritat<sup>[28]</sup>.

Aquest mètode selecciona les components del moment angular d'una distribució tèrmica de molècules a partir de la funció de distribució gaussiana o normal:

$$P(L_i) = N e^{-\frac{L_i^2}{2 I_i kT}} \quad i = x, y, z \quad (\text{VIII.5})$$

Per a cada temperatura escollim un valor de  $L_{i \max}$  tal que  $P(L_i)$  sigui pràcticament igual a zero. La selecció d'una de les components del moment angular, es du a terme a partir de la introducció de tres números pseudoaleatoris,  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  i  $\xi_3$ , que estan compresos entre 0 i 1. El primer d'ells s'utilitza per a multiplicar el valor d' $L_{i \max}$ , i el resultat és el que inicialment s'assigna al valor de la component del moment angular:

$$L_i = \xi_1 L_{i \max} \quad (\text{VIII.6})$$

i el segon número pseudoaleatori es fa servir per a donar més pes a aquells valors d' $L_i$  més

allunyats del valor d' $L_{1 \text{ max}}$ , per tal que la distribució s'ajusti a una gaussiana. Finalment, el tercer, distribuirà les components seleccionades en valors positius i negatius. Aquest procés es repeteix fins a seleccionar les tres components del moment angular.

Una vegada triades  $L_x$ ,  $L_y$  i  $L_z$ , ja queda perfectament determinat el moment angular total  $L$ :

$$L = (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII.7})$$

A les Figures VIII.6- VIII.8 es pot veure les distribucions de la component  $L_z$  del moment angular per a diferents números de seleccions a  $T=300$  K. En tots aquests gràfics la línia contínua correspon a la representació de la funció gaussiana, equació (VIII.5).

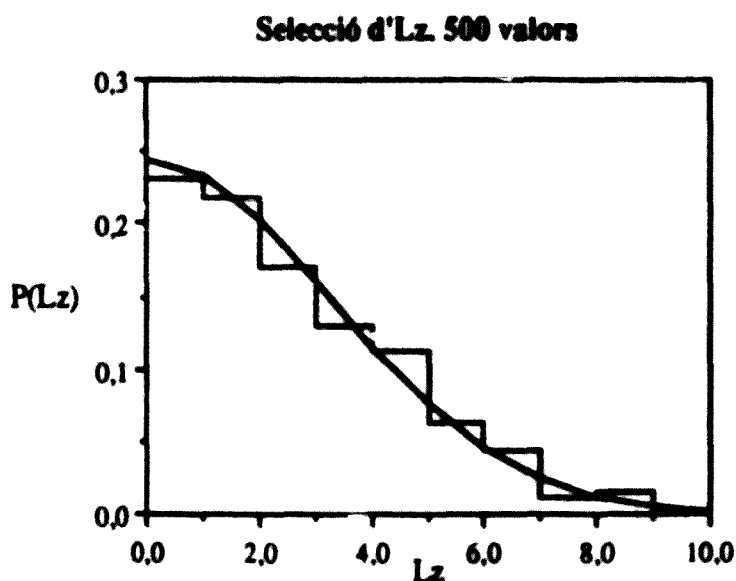


Figura VIII.6.- Distribució de la component z del moment angular (en unitats d' $\hbar$ ).

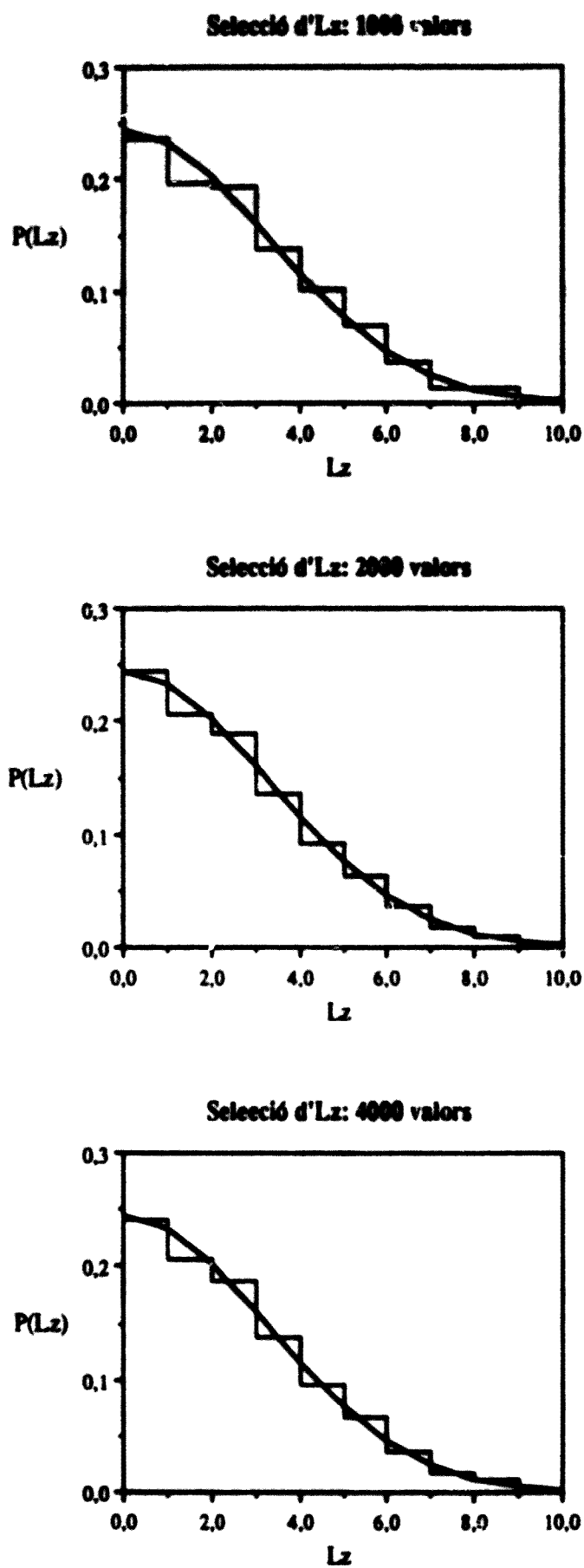
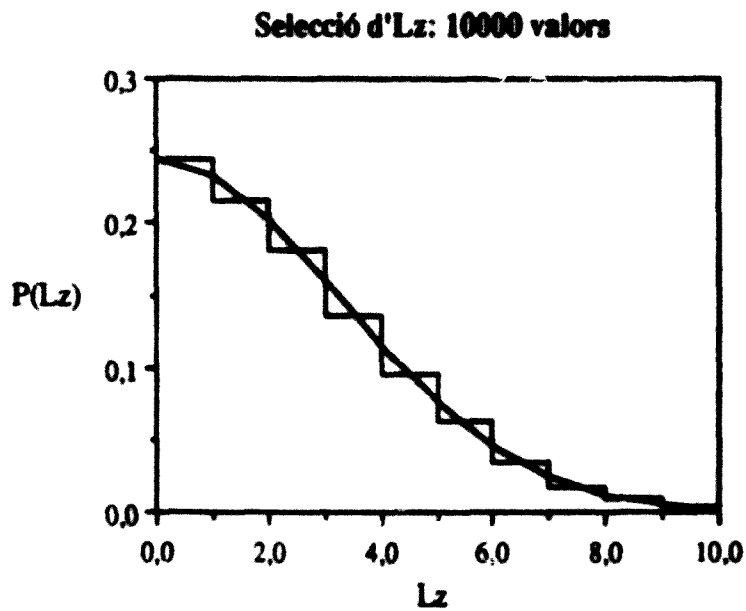
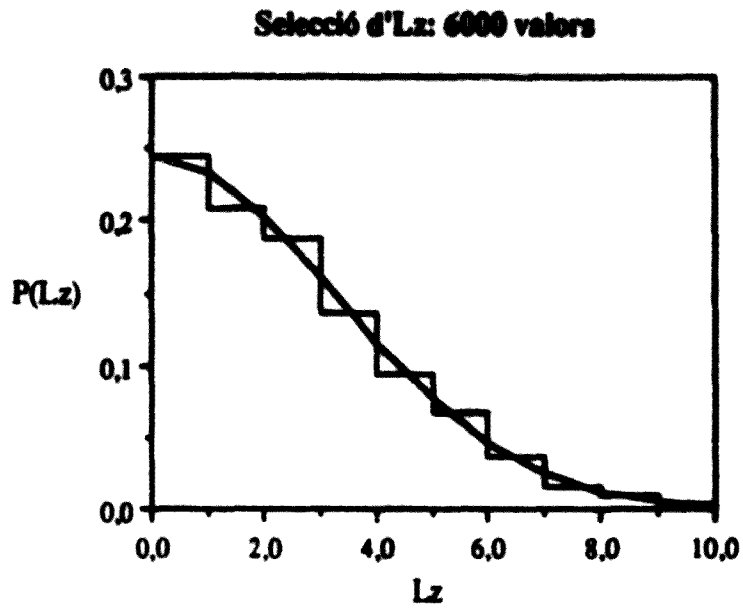


Figura VIII.7.- Distribució de la component z del moment angular (en unitats d' $\hbar$ ).



**Figura VIII.8.-** Distribució de la component z del moment angular (en unitats d'h).

Les distribucions del moment angular total obtingudes amb aquesta selecció dels valors de les seves components es mostra a les Figures VIII.9-VIII.11.

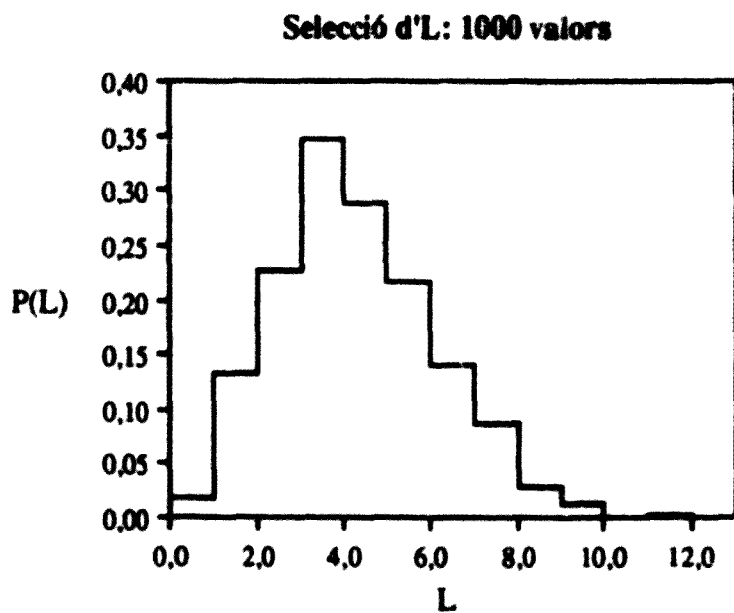
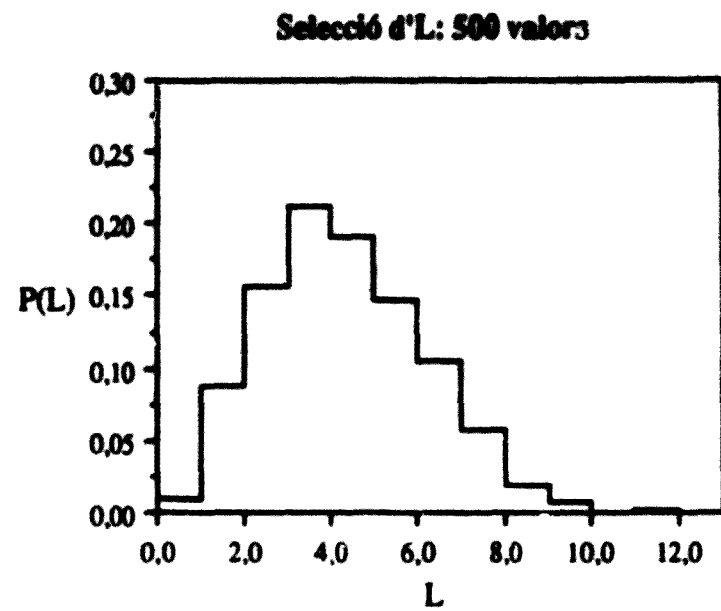
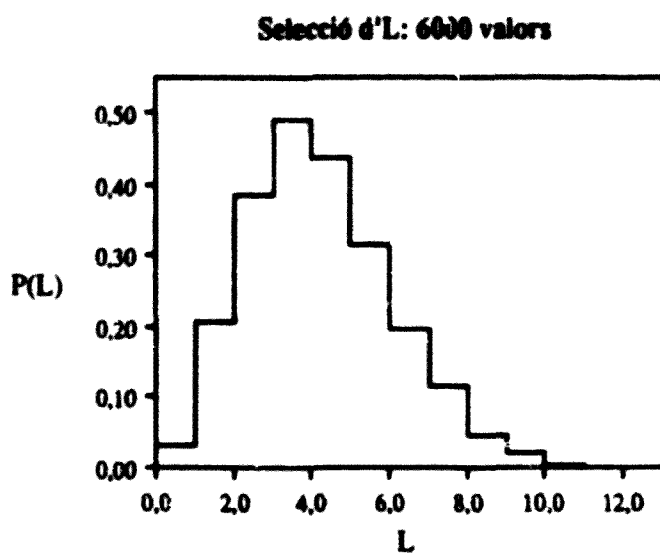
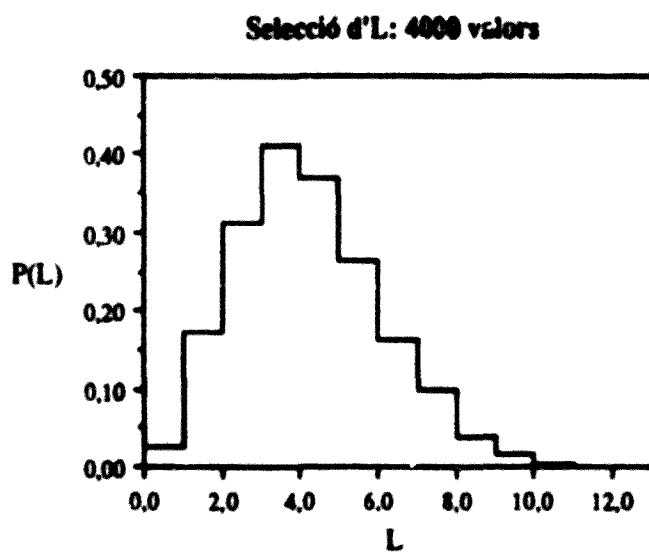
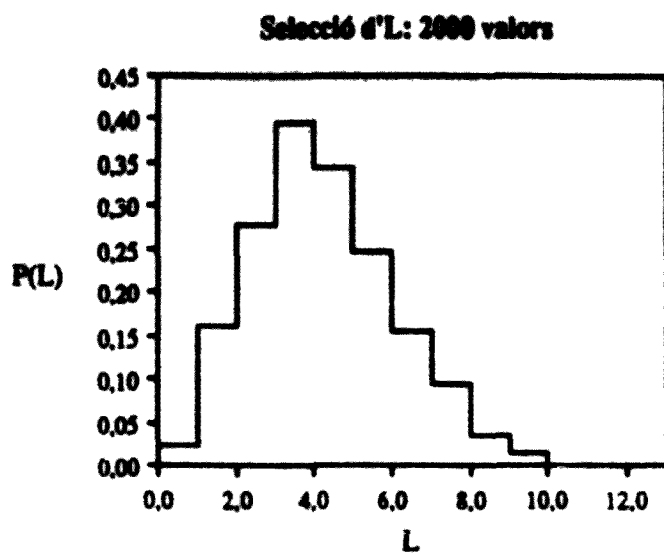


Figura VIII.9.- Distribució del moment angular total (en unitats d'h).





**Figura VIII.10.- Distribució del moment angular total (en unitats d'h).**

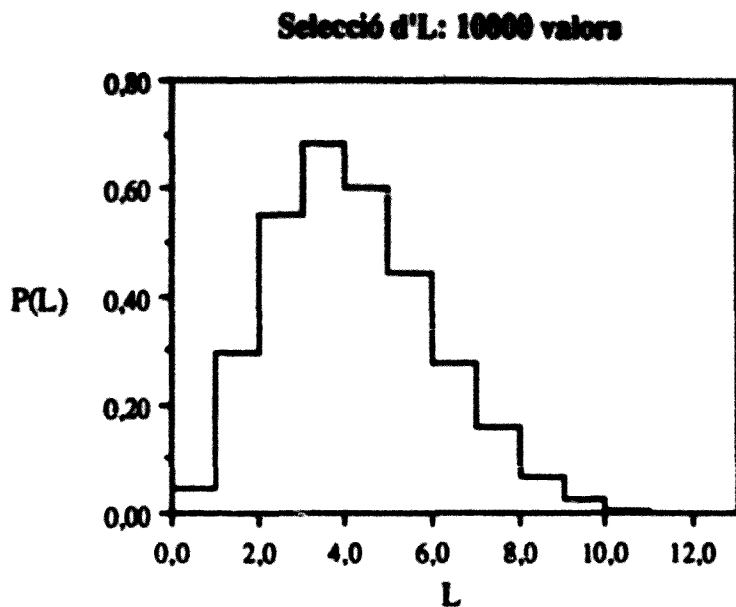


Figura VIII.11.- Distribució del moment angular total (en unitats d' $\hbar$ ).

Una vegada indicada la manera de seleccionar el valor del moment angular total, encara ens queden altres condicions inicials per a especificar. Els valors inicials de les coordenades i moments dels modes normals de la molècula d' $H_2O$  es seleccionen a partir de les amplituds d'aquests modes normals  $A_i$ , segons:

$$Q_i = A_i \cos(2\pi \xi_i) \quad (\text{VIII.8})$$

$$\dot{Q}_i = \omega_i A_i \sin(2\pi \xi_i) \quad (\text{VIII.9})$$

on les amplituds  $A_i$  s'han calculat a partir de les corresponents energies harmòniques,  $E_{oi}$ :

$$A_i = [(2 E_{oi})^{1/2}] / \omega_i \quad (\text{VIII.10})$$

i:

$$\omega_i = 2\pi\nu_i \quad (\text{VIII.11})$$

Les coordenades i velocitats normals ( $Q_i$ ) i ( $\dot{Q}_i$ ) es defineixen amb referència a un sistema d'eixos fix en el laboratori, l'origen del qual està situat en el c.d.m de la molècula:

$$[x] = [M^{-\frac{1}{2}}][L][Q] + [x^0] \quad (\text{VIII.12})$$

$$[\dot{x}] = [M^{-\frac{1}{2}}][L][\dot{Q}] \quad (\text{VIII.13})$$

equacions en què  $[M]$  fa referència a la matriu diagonal de les masses atòmiques,  $[L]$  a la matriu ortogonal dels vectors propis obtinguts diagonalitzant la matriu de les constants de força expressades en coordenades cartesianes ponderades, i  $[x^0]$  és la matriu de les coordenades d'equilibri respecte del centre de masses de la molècula.

Aquesta darrera transformació, degut al fet que els modes normals només són exactes per a desplaçaments infinitessimals, dona lloc a l'aparició d'un moment angular espuri  $L_s$ . Tenint en compte que el valor del moment angular seleccionat es refereix al moment angular total, independentment d'on provingui, es forma el nou vector:

$$L = L_1 - L_s \quad (\text{VIII.14})$$

on  $L_1$  és el valor triat del moment angular<sup>[27]</sup>.

Una vegada seleccionades segons el mètode de rebuig les tres components del vector moment angular, queda determinada l'energia rotacional inicial  $E_{\text{rot}}^0$ . Per tal de calcular l'energia interna real de la molècula de reactius, en el nostre cas l' $H_2O$ , es fa servir l'expressió del hamiltonià correcte,  $H = T(p) + V(q)$ , on  $V(q)$  inclou, òbviament, les corresponents anharmonicitats i el valor que s'obté ( $E$ ) es compara amb l'energia interna seleccionada ( $E^0$ ):

$$E^0 = E_{\text{vib}}^0 + E_{\text{rot}}^0 \quad (\text{VIII.15})$$

Si l'error relatiu  $(|E - E^0| / E^0) > 0.001$  es porta a terme un escalat de les coordenades i de les seves derivades respecte del temps:

$$x' = (x - x_0) (E_0 / E)^{\frac{1}{2}} + x^0 \quad (\text{VIII.16.a})$$

$$\dot{x}' = \dot{x} (E_0 / E)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VIII.16.b})$$

i es torna a seleccionar el valor del moment angular  $L$ . Encara que es pot pensar en la necessitat de realitzar repetides vegades aquest procés, el cert és que la convergència és força ràpida (un màxim de quatre escalats).

La molècula de reactius, en el nostre cas  $H_2O$ , s'orienta a l'atzar per mitjà d'una rotació dels angles d'Euler ( $\theta, \phi, \chi$ ), girant-la al voltant d'un sistema d'eixos fixes en el laboratori, l'origen del qual està situat en el centre de masses de la molècula. Els angles són triats per mitjà de tres números pseudo-aleatoris que varien entre 0 i 1:

$$\begin{aligned} \cos\theta &= 2\xi_1 - 1 & (0 \leq \theta \leq \pi) \\ \phi &= 2\pi \xi_2 & (0 \leq \phi \leq 2\pi) \\ \chi &= 2\pi \xi_3 & (0 \leq \chi \leq 2\pi) \end{aligned} \quad (\text{VIII.17})$$

El valor del paràmetre d'impacte,  $b$ , es selecciona a partir de:

$$b = b_{\max} \xi^{1/2} \quad (\text{VIII.18})$$

Les condicions inicials no seleccionades a l'atzar són les energies vibracional, rotacional i relativa,  $E_{\text{vib}}$ ,  $E_{\text{rot}}$  i  $E_r$ , respectivament, el paràmetre d'impacte màxim,  $b_{\max}$ , i la distància inicial de separació entre els centres de masses dels reactius,  $\rho_0$ .

#### VIII.4.- Càlcul de trajectòries clàssiques.

El càlcul de les trajectòries corresponents al sistema  $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$  utilitzant la funció d'energia potencial del tipus Sorbie-Murrell anteriorment descrita, s'ha dut a terme amb el programa MERCURY2<sup>[23]</sup>, versió millorada del programa MERCURY<sup>[24]</sup> de Hase, posat a punt a l'ordenador IBM 3090 del Centre de Càlcul de la Universitat de Barcelona.

La integració de les equacions de Hamilton ha estat realitzada numèricament emprant l'algorisme de Runge-Kutta-Gill (R.K.G.) de quart ordre en els sis primers cicles i l'algorisme d'Adams-Moulton (A.M.), primer predictor i després corrector, de sisè ordre i amb un pas d'integració,  $h$ , fixat.

Per tal de poder classificar les trajectòries segons els diferents canals, hem considerat:

CAMI:	Canal corresponent als reactius.			
CAMI1:	"	"	a	BO+H <sub>2</sub> .
CAMI2:	"	"	"	H(1)BO+H(2).
CAMI3:	"	"	"	H(2)BO+H(1).
CAMI4:	"	"	"	H(1)OB+H(2).
CAMI5:	"	"	"	H(2)OB+H(1).
CAMI6:	"	"	"	BO+2H.
CAMI7:	"	"	"	BH <sub>2</sub> +O.
CAMI8:	"	"	"	BH(1)+OH(2).
CAMI9:	"	"	"	BH(2)+OH(1).

Els quatre darrers camins els hem inclòs perquè l'existència d'una barrera d'energia elevada per a l'apropament de l'àtom de bor a la molècula d'aigua, fa que es necessitin energies força altes per a superar-la, amb la qual cosa aquests camins resulten energèticament accessibles.

Les trajectòries, inicialment, han estat calculades sense promitjar l'energia rotacional dels productes, ja que en cas contrari també s'hagués promitjat en totes les trajectòries no reactives l'energia rotacional de la molècula d'H<sub>2</sub>O. En aquest primer càlcul s'ha fixat el pas d'integració en un valor igual a  $2,5 \times 10^{-16}$ s i s'ha exigit que la conservació de l'energia i del moment angular total no donés un error superior al 0.1%. Cadascuna de les trajectòries reactives obtingudes s'ha tomat a calcular, però ara utilitzant un pas d'integració més petit,  $1,25 \times 10^{-16}$ s. En aquestes trajectòries ja s'ha promitjat la corresponent energia rotacional (sobre un total de 50 cicles addicionals) i a més s'ha exigit que l'error en la conservació de l'energia i del moment angular total fos menor que el 0.01%.

Sense tenir en compte la doble integració de les reactives, s'ha calculat un total de 65000 trajectòries.

A una temperatura de 300 K i considerant la molècula d'H<sub>2</sub>O en el seu nivell vibracional fonamental, ja que a aquesta temperatura el 99.97% de les molècules s'hi troben, per a valors de l'energia relativa  $\leq 18$  kcal mol<sup>-1</sup> totes les trajectòries calculades són no reactives, val a dir però que fins a energies relatives  $\geq 22$  kcal mol<sup>-1</sup> n'hi ha tant poques de reactives que no permeten obtenir seccions de reacció fiables. Per tal d'estudiar la funció

excitació de la reacció B(<sup>2</sup>P)+H<sub>2</sub>O(X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), les energies relatives escollides han estat: 22.0, 24.0, 25.0, 28.0 i 33.0 kcal mol<sup>-1</sup>.

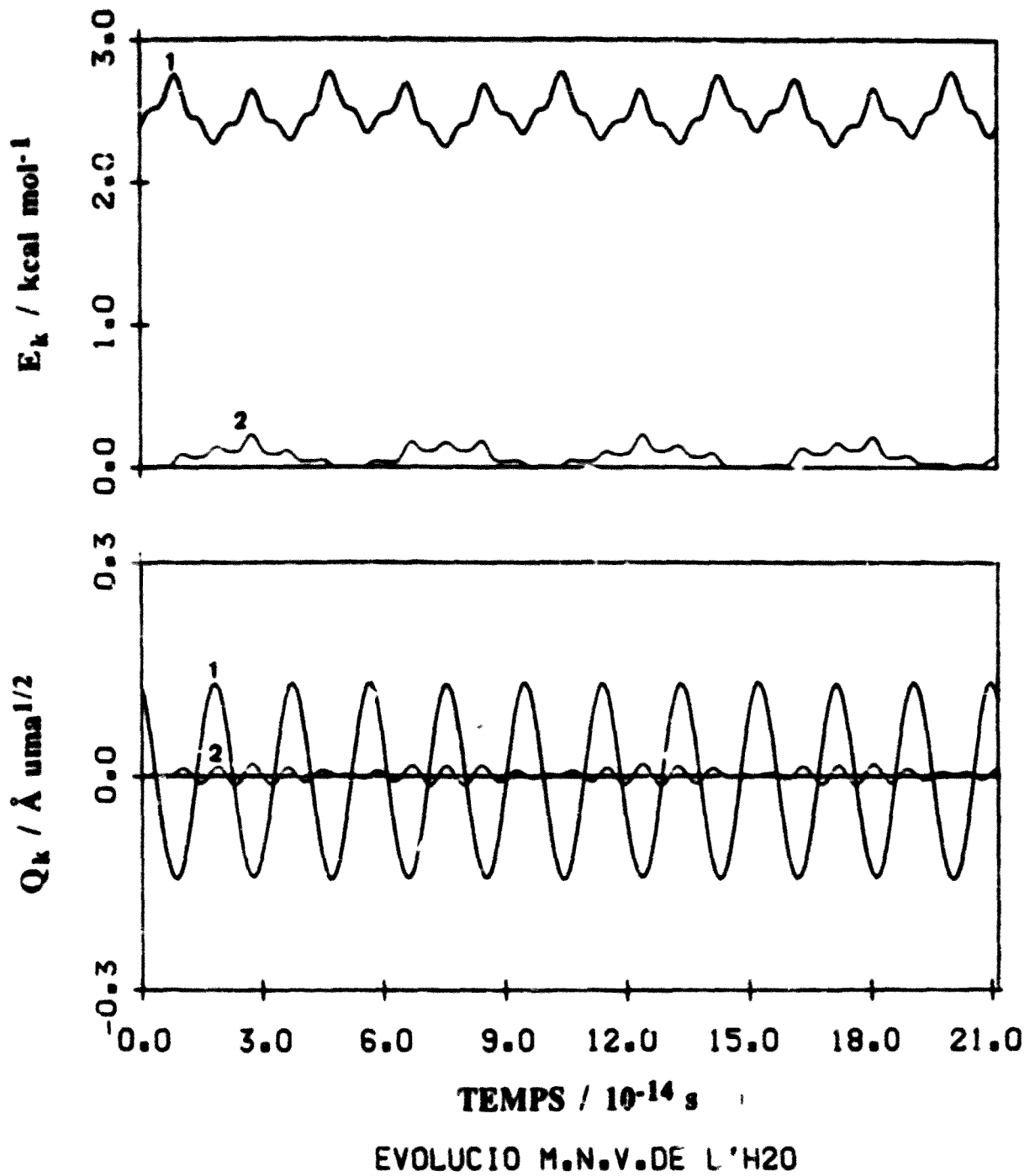
S'ha estudiat l'efecte de l'energia rotacional sobre la reactivitat del sistema considerant, per al nivell vibracional fonamental de la molècula d'aigua i una energia relativa de 25 kcal mol<sup>-1</sup>, les temperatures de 300, 600, 1000 i 2000 K. La diferència entre l'energia interna inicialment introduïda i finalment escollida ha estat en cada cas menor que el 0.1%.

La distància de separació inicial entre els centres de masses dels reactius,  $\rho_0$ , s'ha considerat, en cada cas, igual a 6.0 Å ja que, a aquesta distància de separació, l'energia d'interacció és de  $5.53 \times 10^{-3}$  kcal mol<sup>-1</sup>, valor inapreciable enfront de les energies  $E_r$ ,  $E_{vib}$  i  $E_{rot}$ . El valor del paràmetre d'impacte màxim ha estat determinat per a cadascun dels conjunts de condicions inicials de la manera habitual.

Degut a que els modes normals només són exactes per a desplaçaments infinitessimals, és necessari estudiar la conducta temporal de les vibracions de la molècula d'aigua per tal de veure si la distribució normal de l'energia repartida en aquests modes es manté, com a mínim, fins que comenci a haver-hi una interacció considerable entre l'àtom de bor i la molècula d'aigua. Amb aquesta finalitat, s'ha dut a terme una representació gràfica<sup>[23]</sup> de les coordenades normals,  $Q_k$ , i de les energies dels modes normals,  $E_k$ , durant un període de temps de l'ordre de la durada d'una trajectòria, amb la molècula d'aigua vibrant tota sola però dintre del context del potencial total, és a dir, amb l'àtom de bor prou lluny.

A les figures VIII.12 - VIII.17 es poden veure algunes de les representacions gràfiques, per a diferents condicions inicials de la temperatura i el nivell vibracional, de les coordenades normals i de les energies associades als modes normals de vibració de la molècula d'H<sub>2</sub>O emprant el potencial tetraèdric.

Per tal de poder entendre millor l'evolució al llarg del temps de les coordenades normals  $Q_k$ , primer de tot s'ha analitzat l'evolució d'aquestes coordenades introduint només energia vibracional en el punt zero a un sol dels modes vibracionals de la molècula d'H<sub>2</sub>O, mentre que als altres dos se'ls assignava una energia vibracional en el punt zero nul·la. Encara que aquesta situació no es pot considerar realista, l'estudi de l'evolució de les coordenades normals en aquestes condicions permet entendre millor que és el que passa quan es cons Jera a la molècula en el nivell vibracional (0,0,0).



**Figura VIII.12.-** Evolució de les coordenades normals i de les energies associades als modes normals. Només el primer mode té energia vibracional en el punt zero  $T=0$  K.

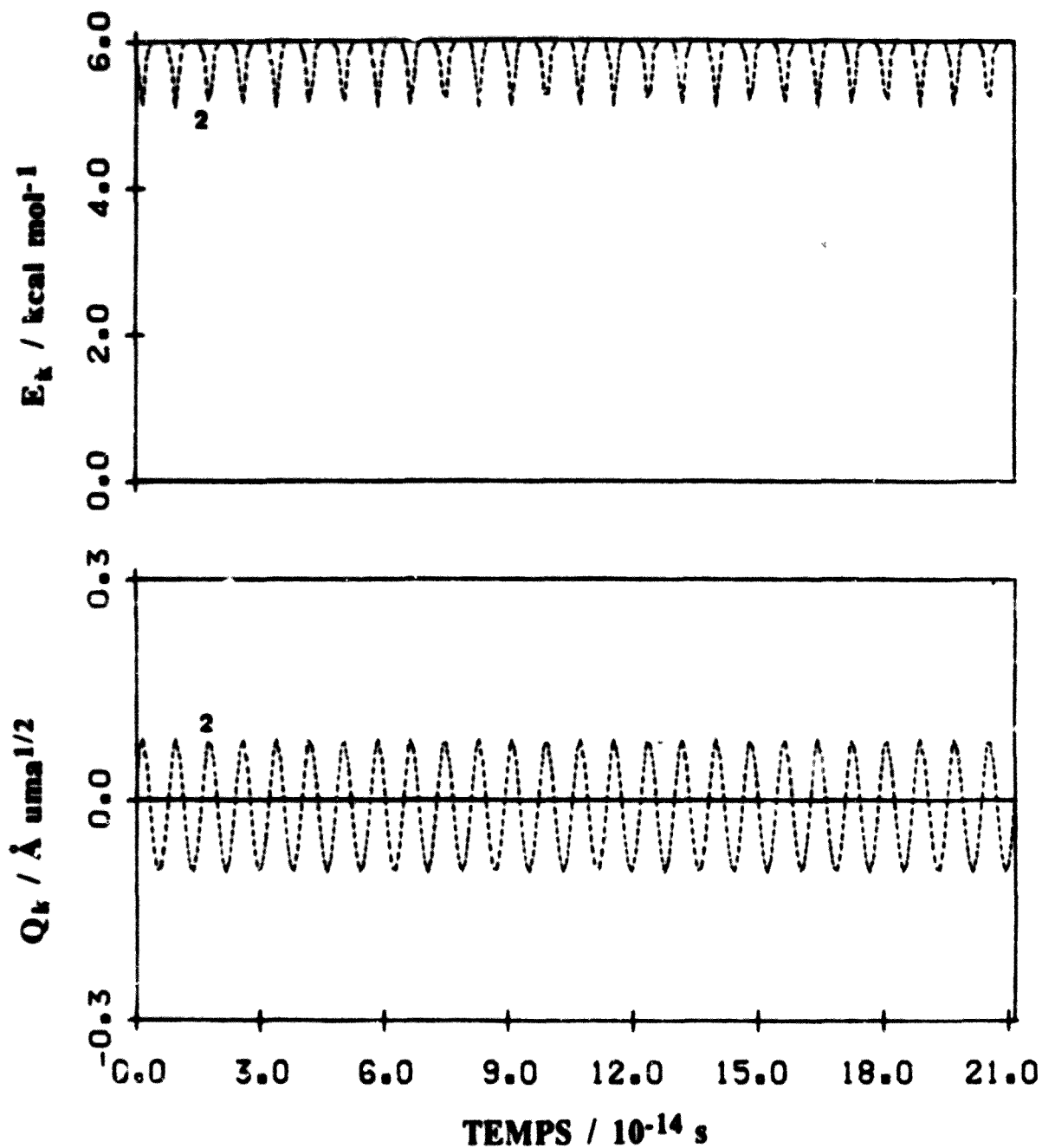
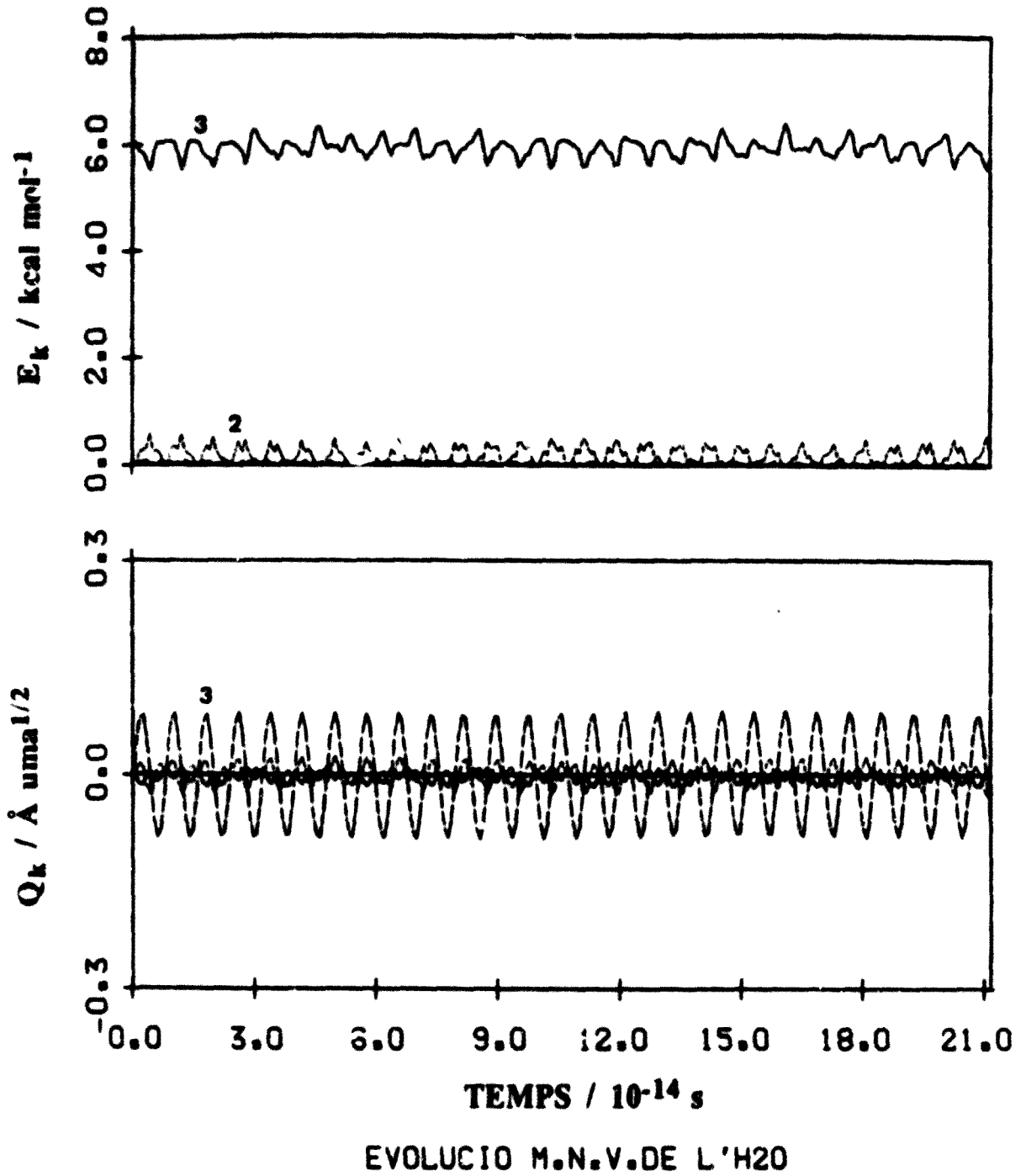
EVOLUCIO M.N.V. DE L'H<sub>2</sub>O

Figura VIII.13.- Evolució de les coordenades normals i de les energies associades als modes normals. Només el segon mode té energia vibracional en el punt zero T=0 K.





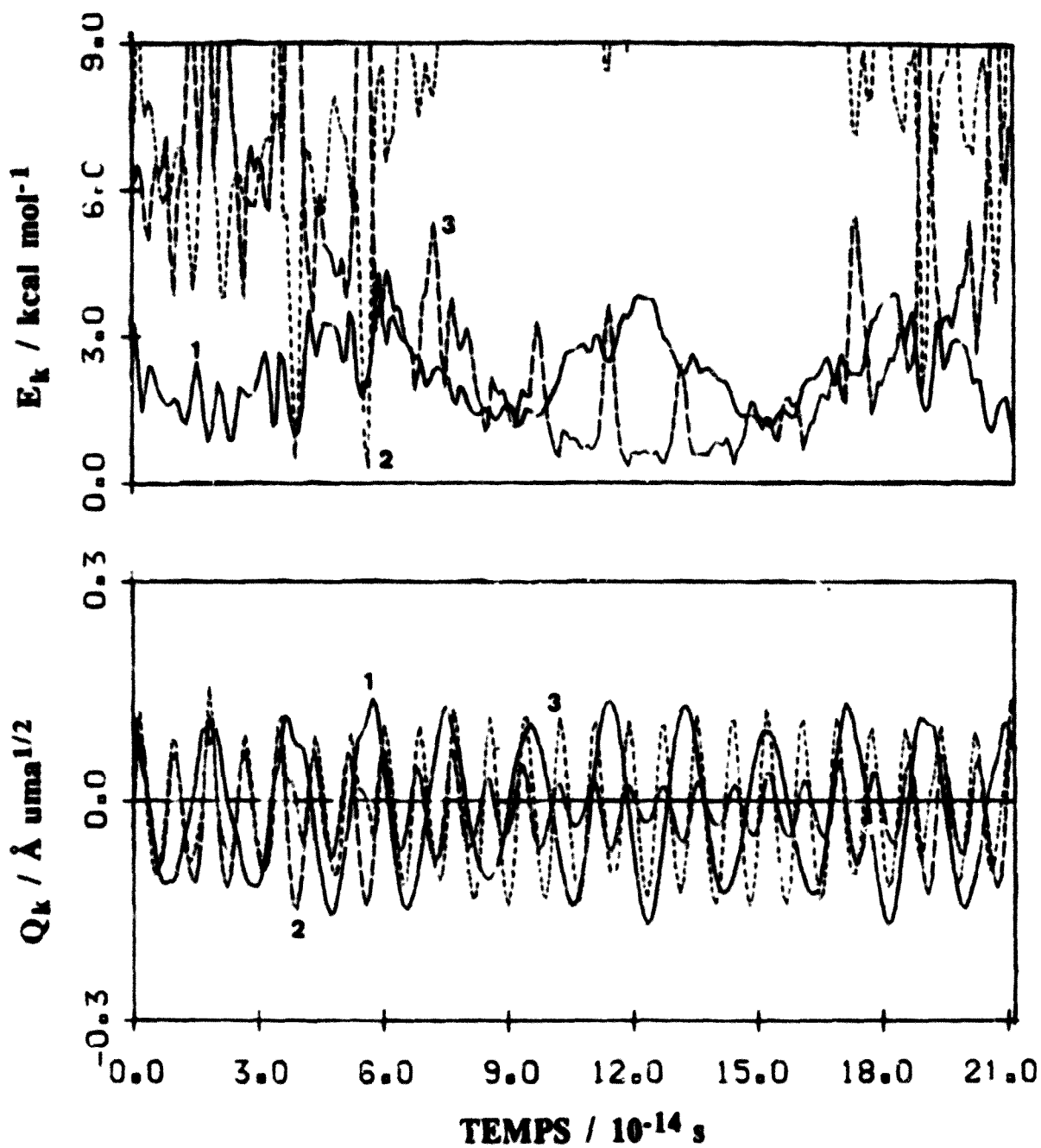
**Figura VIII.14.-** Evolució de les coordenades normals i de les energies associades als modes normals. Només el tercer mode té energia vibracional en el punt zero  $T=0$  K.

Tal i com es pot observar a partir de les Figures VIII.12-VIII.14, hi ha una tendència a transferir energia per part del mode vibracional 1, que és de tipus "stretching", cap el 2 que és de tipus "bending" (Figura VIII.12), mentre que mode 2 roman inalterat durant el temps en què s'ha estudiat l'evolució (Figura VIII.13). El mode vibracional 3, del tipus "stretching" antisimètric, tendeix a transferir energia principalment al mode 2 i en menys quantitat a l'1 (Figura VIII.14). Amb tot, cal observar que l'energia mitja es manté durant el període de temps en què s'observa l'evolució.

Encara que la variació de les coordenades normals al llarg del temps considerat presenti una evolució del tipus sinusoidal característica d'un potencial harmònic, veiem que no ho és del tot ja que l'energia d'algun dels modes tendeix a excitar els altres.

Val a dir que l'energia que estem representant és l'harmònica i per tant no és la veritable energia vibracional. Ja hem assenyalat que les situacions que estem analitzant no són realistes però ens donen una certa idea de la tendència que presenten els diferents modes vibracionals cap a la retenció de l'energia que tenen inicialment; ara bé, com que mai no tindrem una situació com la descrita pot ocórrer que amb els tipus d'energia introduïts observem efectes d'anharmonicitat exagerats.

A les Figures VIII.15 i VIII.16 es mostren les evolucions de les coordenades normals i de les energies associades a aquests modes en el cas en què la molècula d'H<sub>2</sub>O es troba en el seu nivell vibracional fonamental en absència d'energia rotacional (T=0 K) i amb la rotació associada a una temperatura de 300 K respectivament, representacions en què queda palesa l'anharmonicitat del potencial. Pel que fa referència a l'energia, la Figura VIII.15 sembla indicar que en transcórrer el temps tendeix a disminuir l'energia associada al mode 3, mentre que la corresponent al mode 2 tendeix a augmentar, en altres paraules, sembla que el mode 2 capti energia i que la mantingui. Pel que fa al mode 1, s'observa que presenta una energia que oscil·la molt més ràpidament que les associades amb els dos modes restants. Això no obstant, cal tenir present que l'energia vibracional total roman sempre constant encara que l'anharmonicitat faci fluir energia d'un mode a l'altre i a més, cal assenyalat que el temps durant el qual s'han estudiat les evolucions és de l'ordre del temps mig de durada d'una col·lisió reactiva, i per tant en el procés reactiu la molècula d'H<sub>2</sub>O, en el temps considerat ha perdut la seva identitat. Apart de tot el que hem dit també es pot veure que, en general, l'amplitud de cada mode es manté pràcticament constant.



EVOLUCIO M.N.V. DE L'H<sub>2</sub>O

Figura VIII.15.- Evolució de les coordenades normals i de les energies associades als modes normals. Nivell vibracional (0,0,0), T=0 K.

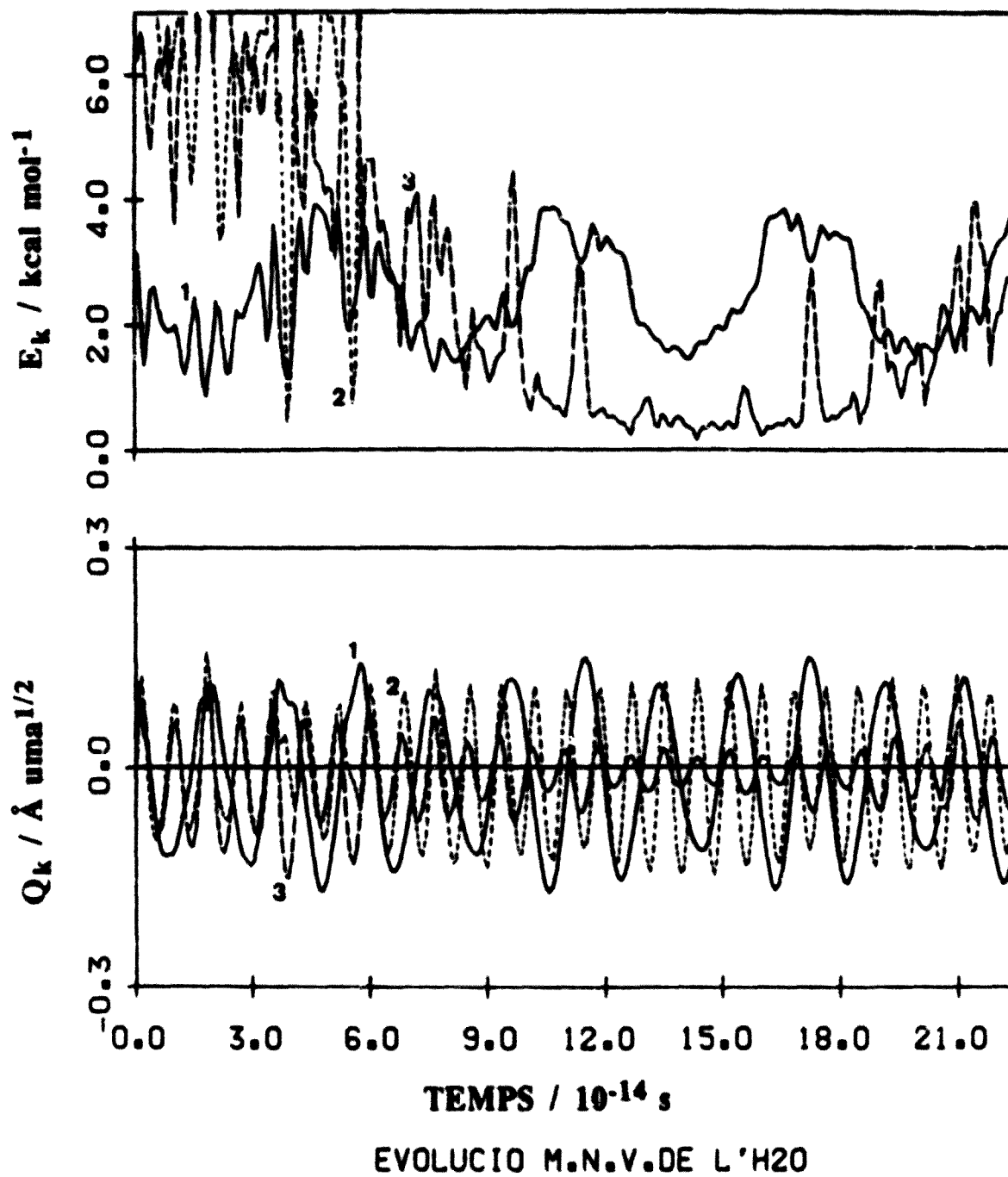
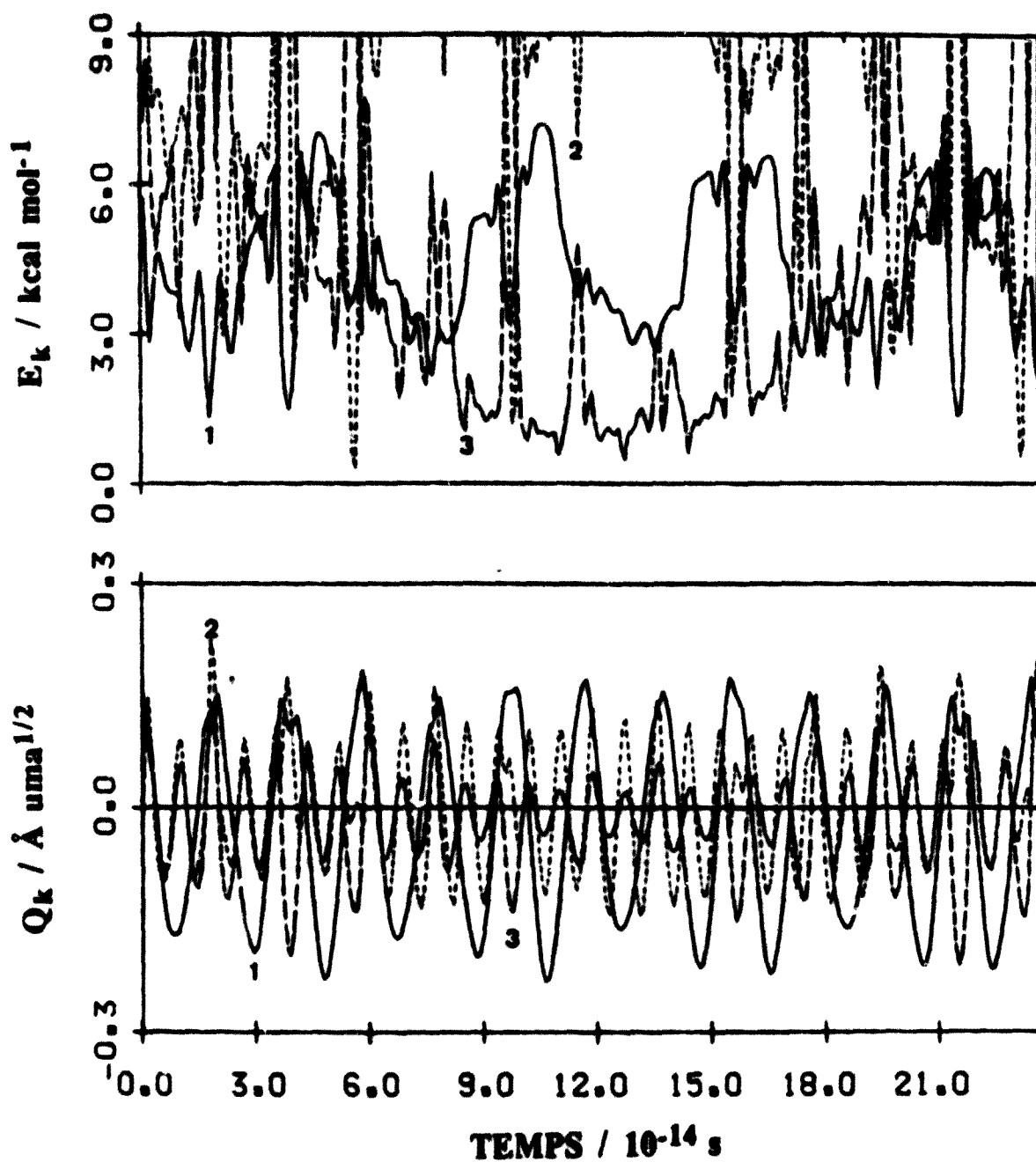


Figura VIII.16.- Evolució de les coordenades normals i de les energies associades als modes normals. Nivell vibracional (0,0,0), T=300 K.

La introducció de la rotació (Figura VIII.16), comporta algunes modificacions respecte del cas en què no hi és present, encara que sembla que els seus efectes no són pas massa grans. La vibració corresponent al mode 1 es veu lleugerament afectada i pel que fa al comportament dels modes 2 i 3 és força semblant al que observàvem quan no hi havia rotació, encara que es modifica una mica la quantitat d'energia transferida i la periodicitat en què s'intercanvien energia els modes 2 i 3, en el sentit d'un canvi més ràpid.



EVOLUCIO M.N.V. DE L'H<sub>2</sub>O

Figura VIII.17.- Evolució de les coordenades normals i de les energies associades als modes normals. Nivell vibracional (1,0,0), T=0 K.

A la Figura VIII.17 es mostra el gràfic corresponent al nivell vibracional (1,0,0), on es torna a observar que sembla haver-hi un acoblament entre els modes 2 i 3, encara que ara l'intercanvi es fa més ràpidament. Tanmateix el mode 1, que oscil·la amb molta més amplitud, sembla poc acoblat amb els altres dos modes. És a dir, que la introducció d'energia vibracional al primer mode no fa perdre el caire d'individualitat que presenta respecte dels altres dos modes en el cas en què el nivell vibracional considerat sigui el (0,0,0). Les representacions del mateix tipus realitzades per als nivells (0,1,0) i (0,0,1) presenten un comportament del tot semblant al de la Figura VIII.17, i per tant són vàlides les mateixes consideracions.

#### VIII.4.1.- Seccions eficaces de reacció.

A una temperatura de 300 K i amb la molècula d' $H_2O$  en el seu nivell vibracional fonamental, hem dut a terme càlculs de trajectòries a les diferents energies de col·lisió abans esmentades. A les condicions inicials estudiades hi ha poques trajectòries que sondegen la zona de la SEP corresponent a l'intermedi cis (~ 10% de les trajectòries reactives) i la variació de l'energia relativa gairebé no modifica el temps mig de durada de les trajectòries, fet que està d'acord amb la constància que s'observa, independentment del valor de l'energia de col·lisió emprada, en el número de trajectòries reactives que sondegen el pou.

Aquest tipus de comportament sembla justificable en base a les condicions energètiques de treball. Si bé la SEP emprada presenta pous força profunds, donat que l'energia total és molt elevada respecte a la dels intermedis les trajectòries no arriben a quedar atrapades, fet que no exclou que algunes trajectòries puguin sondejar la zona corresponent als mínims.

Fent un seguiment de la zona de la SEP més baixa per la que passen les trajectòries, hem pogut comprovar que algunes de les trajectòries classificades inicialment com a corresponents al canal  $BO+2H$ , en realitat corresponen a la formació de  $BO+H_2$  dissociant-se posteriorment la molècula d'hidrogen. Això no obstant, en alguns casos la zona mínima de la SEP sondejada no permet assegurar que provinguin del canal reactiu esmentat.

El resultat dels càlculs que s'han dut a terme es poden veure a la Taula VIII.1.

TAULA VIII.1

Resultat dels càlculs a diferents energies de col·lisió:  $T=300$  K,  $E_v = (0,0,0)$

$E_T / \text{kcal mol}^{-1}$	22.0	24.0	25.0	28.0	33.0
$N_t$	11024	8310	11360	7185	6195
$N_r$	160	193	493	653	490
$b_{\text{max}} / \text{Å}$	0.76	0.90	0.95	1.16	1.30
$S_R / \text{Å}^2$	$0.027 \pm 0.002$	$0.059 \pm 0.004$	$0.12 \pm 0.01$	$0.38 \pm 0.01$	$0.42 \pm 0.02$
$N_r(\text{HOB}+\text{H})$	117	141	341	427	310
$N_r(\text{HBO}+\text{H})$	39	44	129	191	150
$N_r(\text{BO}+\text{H}_2)$	9	6	17	23	19
$N_r(\text{BO}+2\text{H})$	1	2	6	12	11
$N_r(\text{HOB}+\text{H}) / N_t$	0.011	0.017	0.030	0.059	0.050
$N_r(\text{HBO}+\text{H}) / N_t$	0.003	0.005	0.011	0.027	0.024
$N_r(\text{BO}) / N_t$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$
$\langle \tau \rangle / \text{ps}$	0.24	0.24	0.24	0.23	0.22

La variació de la secció eficaç de reacció amb l'energia relativa es pot veure a la figura VIII.18. L'augment de la reactivitat amb l'energia de col·lisió presenta un comportament típic de les reaccions amb barrera de potencial. L'existència d'una barrera de potencial en el canal de reactius fa preveure que l'increment de l'energia relativa faci créixer la secció eficaç de reacció tal i com s'observa a partir del càlcul de trajectòries. L'augment de l'energia de col·lisió fa que la barrera pugui ser remuntada fins i tot en configuracions diferents de la de simetria  $C_{2v}$ , amb la qual cosa es facilita l'anada vers les zones corresponents als intermedis i des d'ells cap als diferents canals de productes.

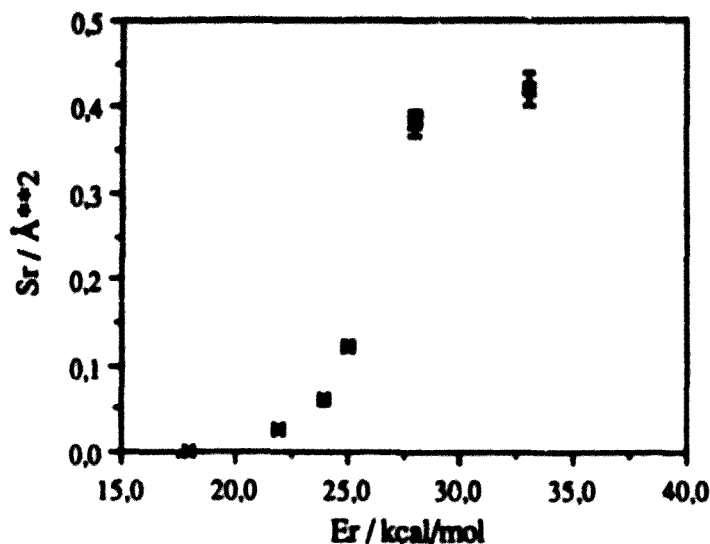


Figura VIII.18.- Secció eficaç de reacció en en funció de l'energia relativa:  $T=300\text{ K}$ ,  $E_v=(0,0,0)$ .

A una energia de col·lisió fixa i seguint el camí de mínima energia, el canal que condueix a la formació de  $BO+H_2$  és el menys favorable des del punt de vista energètic ja que per arribar a productes cal remuntar una elevada barrera de potencial i encara que l'energia accessible és suficient per a superar-la, la seva presència possiblement tendeix a dificultar la reacció per a aquest camí. En canvi per al canal  $HOB+H$  no passa pas el mateix ja que només cal superar l'endotermicitat des de la zona corresponent als intermedis. D'altra banda, els camins que condueixen a la formació d' $HBO+H$  també impliquen l'haver de remuntar barreres de potencial, encara que molt més baixes que en el cas de la formació de  $BO$ . Aquest fet permet explicar el perquè de la reactivitat relativa dels diferents canals ja que la presència de barreres en els camins de mínima energia impliquen la necessitat d'una redistribució energètica adequada per a superar-les, amb la qual cosa es pot desafavorir la reactivitat.

Pel que fa al canal  $HOB+H$ , encara hi ha una altra consideració a fer sobretot quan més elevada és l'energia del sistema i que consisteix en l'eventual formació directe de l' $HOB$ , una vegada superada la barrera de potencial d'entrada, per interacció de l'àtom de bor amb l'oxigen de la molècula d' $H_2O$  de manera que a mesura que augmenti la interacció entre



aquests dos àtoms és debilita la d'un dels enllaços O-H, fins que s'arribi a trenc. Encara que aquest camí no s'ha trobat ni en la SEP analítica seguint camins de mínima energia ni en els càlculs semiempírics, aquesta possibilitat sembla confirmar-se pel fet que per algunes de les trajectòries reactives s'observa que la zona de potencial més baixa explorada correspon a una estructura que indica una interacció com l'esmentada. Donat que aquest camí no és el de mínima energia sembla que hauria d'estar més afavorit per als valors més alts emprats.

Donat que les trajectòries reactives que sondegen el mínim generalment condueixen a productes diferents d'HOB+H, les altres col·lisions reactives o bé seran del tipus d'atac directe o bé provindran d'una parcial inserció de l'àtom de bor a un enllaç O-H en regions de la SEP allunyades de la zona més estable dels mínims. Es podria esperar que aquest tipus de comportament augmentés en créixer l'energia però, en canvi, el percentatge de trajectòries que exploren el mínim és pràcticament constant (~10%) per a les diferents energies de col·lisió. Ara bé, ja que la caiguda d'energia potencial, un cop sobrepassada la barrera i fins a la zona de l'intermedi cis, és molt gran, tota aquesta energia es transformarà en energia de tipus cinètic que, en el cas que l'acoblament translació-moviment intern sigui feble, pot esdevenir energia cinètica del moviment relatiu. Si és així, el camí que seguirà la trajectòria es possible que s'aparti molt del que condueix a l'intermedi cis, i pot ocórrer que, malgrat passar per zones allunyades dels pous, condueixi a la formació d'HOB+H de manera directa. Llavors l'efecte energètic degut a l' $E_T$ , en l'interval de valors estudiat, serà molt petit la qual cosa permet explicar perquè el percentatge de trajectòries reactives que sondegen el mínim es manté en variar l'energia de col·lisió.

Per tal d'estudiar l'efecte que té l'energia vibracional sobre la reactivitat del sistema, hem dut a terme un càlcul de trajectòries, a una temperatura de 300 K i una energia relativa de  $25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , considerant els nivells vibracionals (1,0,0), (0,1,0) i (0,0,1) de la molècula d' $H_2O$ . Els resultats obtinguts es donen a la Taula VIII.2. A partir de les dades d'aquesta taula, es pot observar que l'excitació del primer mode vibracional no afecta gens la reactivitat absoluta del sistema ni tampoc, dintre del marge de confiança dels càlculs, la dels canals HOB+H i HBO+H, mentre que sembla observar-se una tendència a augmentar la formació de BO. Contràriament al que passa en excitar el primer mode vibracional, l'excitació dels altres dos fa augmentar considerablement la secció eficaç de reacció. Pel que fa a l'efecte sobre la reactivitat relativa, en els dos casos s'observa un augment del percentatge de trajectòries reactives per tots els canals, encara que com abans sembla que l'augment de les corresponents a la formació de BO és el més gran. En quant a la formació de BO+2H val a dir que presenta el mateix comportament que quan estudiàvem la reactivitat

del sistema en funció de l'energia relativa, és a dir que algunes de les trajectòries en realitat corresponen al canal  $BO+H_2$  i de les altres no es pot assegurar res.

TAULA VIII.2

Resultats dels càlculs a diferents energies vibracionals:  $T=300$  K,  $E_T=25.0$  kcal mol<sup>-1</sup>

Nivell vibrac.	(0,0,0)	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,1)
$N_i$	11360	5019	1612	1891
$N_r$	493	217	147	178
$b_{max} / \text{Å}$	0.95	0.95	1.20	1.14
$S_R / \text{Å}^2$	$0.12 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.01$	$0.41 \pm 0.03$	$0.38 \pm 0.03$
$N_r(\text{HOB}+\text{H})$	341	148	88	108
$N_r(\text{HBO}+\text{H})$	129	52	40	48
$N_r(\text{BO}+\text{H}_2)$	17	8	7	8
$N_r(\text{BO}+2\text{H})$	6	9	12	14
$N_r(\text{HOB}+\text{H}) / N_i$	0.030	0.029	0.055	0.057
$N_r(\text{HBO}+\text{H}) / N_i$	0.011	0.010	0.025	0.025
$N_r(\text{BO}) / N_i$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	0.012	0.012
$\langle \tau \rangle / \text{ps}$	0.24	0.23	0.21	0.20

A la taula anterior també es pot veure que el temps mig de col·lisió no es veu gaire afectat per l'excitació vibracional de reactius.

Resulta difícil interpretar l'efecte de l'excitació vibracional sobre la reactivitat del sistema, principalment a l'hora de considerar cadascun dels canals reactius per separat. Pel que fa referència a l'augment en el valor de la secció eficaç en funció de l'excitació vibracional dels diferents modes, el comportament observat amb l'excitació vibracional dels modes 2 i 3, pot interpretar-se en base a consideracions de tipus energètic ja que els estats (0,1,0) i (0,0,1) són quasi-degenerats (26.41 kcal mol<sup>-1</sup> i 26.74 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivament) de manera que l'augment del número de possibles estats accessibles de productes és pràcticament el mateix, la qual cosa sembla confirmar-se pels valors de la

secció eficaç, molt similars per als dos casos encara que sembla que l'excitació del mode d'stretching antisimètric no és tan efectiva com la de bending.

Pel que fa a l'excitació del mode 1, del tipus stretching simètric, sembla que és globalment ineficaç, encara que podria afavorir la producció de BO, la qual cosa és força intuïtiva en base al tipus de vibració d'aquest mode.

Tenint present l'ineficàcia de l'excitació del mode 1 així com l'efectivitat del mode bending,  $(\Delta S_T / \Delta E_v) = 0.024 \text{ \AA}^2/\text{kcal mol}^{-1}$ , i del mode antisimètric,  $(\Delta S_T / \Delta E_v) = 0.021 \text{ \AA}^2/\text{kcal mol}^{-1}$ , conjuntament amb la de l'energia translacional sobre la reactivitat del procés,  $(\Delta S_T / \Delta E_T) = 0.04 \text{ \AA}^2/\text{kcal mol}^{-1}$ , es dedueix que per a la reacció global B(<sup>2</sup>P)+H<sub>2</sub>O, l'energia translacional és més efectiva a l'hora de promoure la reacció, fet que està d'acord amb que la SEP utilitzada tingui una barrera de potencial avançada.

Pel que fa referència a l'efecte de l'energia rotacional sobre la reactivitat, s'han dut a terme càlculs de trajectòries a una energia relativa de 25.0 kcal mol<sup>-1</sup> i amb la molècula d'aigua en el seu nivell vibracional fonamental, a les temperatures de 600, 1000 i 2000 K. Cal remarcar que degut al mètode de selecció emprat, les energies rotacionals introduïdes vénen promitjades només sobre les trajectòries reactives i per tant, encara que la selecció del moment angular s'hagi fet en base a una distribució tèrmica, els valors obtinguts per a les energies rotacionals de les trajectòries reactives no tenen perquè correspondre a una distribució d'aquest tipus. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula VIII.3.

TAULA VIII.3

Resultats dels càlculs a diferents temperatures:  $E_v = (0,0,0)$ ,  $E_T = 25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

T / K	300	600	1000	2000
$N_t$	11360	5356	5544	6712
$N_r$	493	177	142	144
$b_{\text{max}} / \text{\AA}$	0.95	0.86	0.81	0.75
$S_R / \text{\AA}^2$	0.12±0.01	0.076±0.005	0.053±0.004	0.038±0.003
$N_r$ (HOB+H)	341	119	95	103
$N_r$ (HBO+H)	129	51	40	34
$N_r$ (BO+H <sub>2</sub> )	17	6	6	6
$N_r$ (BO+2H)	6	1	1	1
$\langle \tau \rangle / \text{ps}$	0.24	0.23	0.23	0.22

L'efecte de l'energia rotacional de reactius, tal i com es pot veure a la taula anterior, és disminuir la reactivitat del sistema, però no influeix en la reactivitat relativa dels diferents canals de productes ja que el percentatge de trajectòries que corresponen a un o altre canal, no varia massa. L'efecte observat es pot explicar utilitzant el mateix raonament que en el cas del sistema  $B+OH$ , és a dir, que en absència de rotació el sistema té temps de col·locar-se d'acord amb l'orientació més favorable, en aquest cas la de simetria  $C_{2v}$ . Igualment que amb la variació dels altres tipus d'energia, el temps mig de col·lisió no canvia gairebé gens.

Tal i com s'ha vist a les Taules VIII.1 - VIII.3, els errors calculats per als valors de les seccions eficaces per al procés reactiu global no són massa grans. Ara bé, degut a la més gran reactivitat del canal  $HOB+H$  enfront de la formació tant d' $HBO+H$  com de la diatòmica  $BO$ , és previsible pensar que les seccions eficaces per als canals individuals donaran errors força més grans. Malgrat això, és interessant poder comparar les magnituds d'aquestes seccions eficaces per als diferents canals, si més no per als dos canals més reactius  $HOB+H$  i  $HBO+H$ . Els resultats corresponents es poden veure a la Taula VIII.4 i a la Taula VIII.5 es dóna la reactivitat corresponent a la formació de la diatòmica  $BO$ , és a dir, considerant conjuntament els dos canals inicialment classificats com  $BO+H_2$  i  $BO+2H$ .

TAULA VIII.4

Seccions eficaces de reacció per als canals  $HOB+H$  i  $HBO+H$ .

$E_r$ / kcal mol <sup>-1</sup>	Nivell vibrac	T / K	$S_r$ (HOB+H) / Å <sup>2</sup>	$S_r$ (HBO+H) / Å <sup>2</sup>
33.0	(0,0,0)	300	0.266±0.014	0.128±0.013
28.0	(0,0,0)	300	0.226±0.011	0.101±0.007
25.0	(0,0,0)	300	0.076±0.004	0.029±0.002
24.0	(0,0,0)	300	0.043±0.004	0.013±0.002
22.0	(0,0,0)	300	0.019±0.002	0.006±0.001
25.0	(1,0,0)	300	0.084±0.007	0.029±0.004
25.0	(0,1,0)	300	0.247±0.025	0.112±0.017
25.0	(0,0,1)	300	0.233±0.022	0.104±0.015
25.0	(0,0,0)	600	0.051±0.005	0.022±0.003
25.0	(0,0,0)	1000	0.035±0.004	0.015±0.002
25.0	(0,0,0)	2000	0.027±0.003	0.009±0.001

## TAULA VIII.5

Percentatge de trajectòries reactives per a la formació de la diatòmica BO.

$E_T / \text{kcal mol}^{-1}$	Nivell vibrac	T / K	% formació BO	$S_T(\text{BO}) / \text{Å}^2$
33.0	(0,0,0)	300	6.1	$0.026 \pm 0.005$
28.0	(0,0,0)	300	5.4	$0.021 \pm 0.003$
25.0	(0,0,0)	300	4.7	$0.006 \pm 0.001$
24.0	(0,0,0)	300	4.1	$0.0024 \pm 0.0007$
22.0	(0,0,0)	300	6.1	$0.0016 \pm 0.0005$
25.0	(1,0,0)	300	7.8	$0.0096 \pm 0.0023$
25.0	(0,1,0)	300	12.9	$0.053 \pm 0.012$
25.0	(0,0,1)	300	12.4	$0.05 \pm 0.01$
25.0	(0,0,0)	600	4.0	$0.003 \pm 0.001$
25.0	(0,0,0)	1000	4.9	$0.003 \pm 0.001$
25.0	(0,0,0)	2000	4.9	$0.0018 \pm 0.0007$

En l'interval de condicions energètiques de treball no s'observa en cap cas l'aparició de productes en els canals  $BH_2+O$  i  $BH+OH$ , que si bé són endoèrgics des de reactius, són canals energèticament accessibles, almenys per els valors més alts de l'energia estudiats. És a dir que per a ambdós canals, malgrat ser oberts no hi ha trajectòries reactives que hi vagin a parar. Així mateix cal assenyalar que per a qualsevol dels canals reactius,  $HOB+H$ ,  $HBO+H$  i formació de BO, hi ha trajectòries reactives a tot l'interval de paràmetres d'impacte.

Donat que el número de trajectòries reactives per sota d'un valor de l'energia de col·lisió igual a  $22.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  és molt reduït, la qual cosa fa molt difícil fixar el valor de l'energia lliandant, amenys que es calculi un número de trajectòries tant elevat que cau fora de les nostres disponibilitats de temps de càlcul, i vist que l'eficàcia de l'energia relativa, malgrat ser més gran que la corresponent a la vibració, és molt petita, pensem que no té sentit trobar un valor de la constant de velocitat tècnica. Amb tot el que hem dit, els resultats que donem a continuació a la Taula VIII.6 són els valors de les constants de

velocitat mono-energètiques per al procés reactiu global.

TAULA VIII.6

Constants de velocitat monoenergètiques,  $k(E_r) / \text{cm}^3 \text{molècula}^{-1} \text{s}^{-1}$ :  $T=300 \text{ K}$ ,  
 $E_v = (0,0,0)$

$E_r / \text{kcal mol}^{-1}$	22.0	24.0	25.0	28.0	33.0
	$1.41 \cdot 10^{-12}$	$3.22 \cdot 10^{-12}$	$6.68 \cdot 10^{-12}$	$2.34 \cdot 10^{-11}$	$2.68 \cdot 10^{-11}$

Di Giuseppe i altres<sup>[11]</sup> troben, en el seu estudi en un aparell de flux de la reacció del bor amb la molècula d' $H_2O$ , una secció eficaç igual a  $0.49 \text{ \AA}^2$  amb una estimació de l'error màxim del voltant del 40%, i un valor per a la constant de velocitat a 300 K de  $4.7 \pm 1.9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Aquests autors justifiquen la menor reactivitat d'aquest sistema en comparació amb la de les reaccions del bor amb diferents éters i alcohols en base a l'existència de camins energèticament més inaccessibles en el cas de la reacció del bor amb la molècula d' $H_2O$ . Tal i com es pot observar a partir dels valors de la taula anterior (Taula VIII.6), les constants mono-energètiques obtingudes a partir del càlcul de trajectòries, estan compreses entre  $1.41 \cdot 10^{-12}$  i  $2.68 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  que, per als valors més baixos de l'energia relativa estudiats, coincideixen en l'ordre de magnitud de la constant de velocitat experimental. Això no obstant, cal assenyalar que aquesta última està basada en una distribució tèrmica mentre que les constants mono-energètiques que nosaltres hem calculat correspondrien a velocitats que es troben a la cua de l'esmentada distribució.

#### VIII.4.2.- Distribució angular de productes.

L'anàlisi de la distribució angular, en el sistema c.d.m, dels productes de reacció ha estat realitzat a partir de la secció polar de reacció:

$$q_r(E_r, v, J, \theta) = \pi b_{\max}^2 \frac{N_r(E_r, v, J, \theta)}{N(E_r, v, J) \Delta\theta} \quad (\text{VIII.19})$$

on  $N_r(E_r, v, J, \theta)$  representa el número de trajectòries reactives amb un angle d' scattering comprès entre  $\theta$  i  $\theta + \Delta\theta$ , considerant en aquest treball  $\Delta\theta = 10^\circ$ . L'angle d' scattering s'ha definit com l'angle que formen els vectors velocitat relativa de reactius i productes.

A les Taules VIII.7 - VIII.9 es donen les relacions "forward" / "backward" totals obtingudes amb els diferents conjunts de condicions inicials estudiades.

TAULA VIII.7

Relacions f/b a diferents valors de l'energia relativa:  $T = 300 \text{ K}$ ,  $E_v = (0,0,0)$

$E_r / \text{kcal mol}^{-1}$	22.0	24.0	25.0	28.0	33.0
f/b	0.28	0.47	0.51	0.62	0.91

TAULA VIII.8

Relacions f/b a diferents energies vibracionals:  $T=300 \text{ K}$ ,  $E_r=25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$

$E_v$	(0,0,0)	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,1)
f/b	0.51	0.57	0.43	0.84

TAULA VIII.9

Relacions f/b a diferents temperatures:  $E_v = (0,0,0)$ ,  $E_r=25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$

T / K	300	600	1000	2000
f/b	0.51	0.35	0.33	0.60

Tal i com es pot veure a partir dels resultats de les taules anteriors, l'increment de l'energia de col·lisió fa augmentar el caràcter "forward". El comportament trobat de la variació de la relació  $f/b$  amb l'energia de col·lisió està d'acord en tot l'interval d'energies estudiades, amb el comportament observat en l'estudi de processos elementals tant des del punt de vista teòric com experimental. Pel que fa a la influència de l'excitació vibracional sobre la relació  $f/b$ , la semblança trobada per als estats (0,0,0) i (1,0,0) de la molècula d'aigua està d'acord amb el fet d'haver trobat un paràmetre d'impacte màxim idèntic per als dos estats. Tanmateix, no s'observa la correlació esperada al considerar els estats (0,1,0) i (0,0,1) ja que podia esperar-se que el primer d'ells presentés el valor més gran per a la relació  $f/b$  i, tal i com es pot veure, és el més petit de tots mentre que per a l'estat (0,0,1) s'obté el valor més gran i en canvi el valor de  $b_{\max}$  té un valor intermig respecte dels altres estats.

Pel que fa referència a l'efecte de la rotació, els valors de  $f/b$  poden interpretar-se, si més no per als tres valors inferiors de les temperatures, en base a que en augmentar l'energia rotacional el paràmetre d'impacte màxim es fa més petit, amb la qual cosa a una energia relativa fixada el sistema pot sondejar zones del potencial cada vegada més repulsives augmentant en conseqüència el caràcter "backward" de la reacció, si bé el resultat obtingut a la temperatura rotacional de 2000 K no s'ajusta a aquesta interpretació.

Encara que no té massa sentit parlar de les relacions  $f/b$  corresponents als diferents canals de manera individual, degut al fet que només per el canal reactiu HOB+H hi ha prou trajectòries reactives per a dur a terme un estudi estadístic fiable, val a dir que fent una anàlisi d'aquestes relacions s'observa una major tendència cap a la dispersió "backward" per part de la molècula HOB que la corresponent al procés reactiu global.

Pel que fa al canal HBO+H el valor obtingut per a la relació  $f/b$  és sempre superior al corresponent al procés global exceptuant els valors trobats per a energies relatives de 22.0 i 24.0 kcal mol<sup>-1</sup>, a 300 K de temperatura i la molècula d'aigua en el seu nivell vibracional fonamental.

En quant a la formació de BO s'observa una clara tendència cap a la dispersió "forward", principalment a baixes energies relatives en què el quocient  $f/b$  es fa molt gran.

Els resultats obtinguts per el canal reactiu HOB+H es donen a la Taula VIII.10 i a la Taula VIII.11 es poden veure els resultats del mateix tipus corresponents a la formació



d'HBO+H on les trajectòries amb un angle d' scattering igual a zero són aquelles en què les molècules HOB i HBO respectivament, surten dispersades en la direcció de l'àtom incident.

TAULA VIII.10

Relacions  $f/b$  per al procés global i per al canal HOB+H.

$E_T / \text{kcal mol}^{-1}$	$E_v$	T / K	$f/b$	$f/b$ (HOB+H)
25.0	(0,0,0)	300.0	0.51	0.43
25.0	(0,0,0)	600.0	0.35	0.26
25.0	(0,0,0)	1000.0	0.33	0.29
25.0	(0,0,0)	2000.0	0.60	0.51
25.0	(1,0,0)	300.0	0.57	0.54
25.0	(0,1,0)	300.0	0.43	0.29
25.0	(0,0,1)	300.0	0.84	0.67
33.0	(0,0,0)	300.0	0.91	0.61
28.0	(0,0,0)	300.0	0.62	0.49
24.0	(0,0,0)	300.0	0.47	0.38
22.0	(0,0,0)	300.0	0.28	0.22

TAULA VIII.11

Relacions  $f/b$  per al procés global i per al canal HBO+H.

$E_r / \text{kcal mol}^{-1}$	$E_v$	$T / \text{K}$	$f/b$	$f/b (\text{HBO}+\text{H})$
25.0	(0,0,0)	300.0	0.51	0.65
25.0	(0,0,0)	600.0	0.35	0.50
25.0	(0,0,0)	1000.0	0.33	0.74
25.0	(0,0,0)	2000.0	0.58	0.50
25.0	(1,0,0)	300.0	0.57	0.63
25.0	(0,1,0)	300.0	0.43	0.74
25.0	(0,0,1)	300.0	0.84	1.00
33.0	(0,0,0)	300.0	0.91	0.99
28.0	(0,0,0)	300.0	0.62	0.93
24.0	(0,0,0)	300.0	0.47	0.47
22.0	(0,0,0)	300.0	0.28	0.21

A les figures VIII.19 - VIII.23 es poden veure les seccions polars corresponents al procés reactiu global per a la majoria de condicions estudiades.

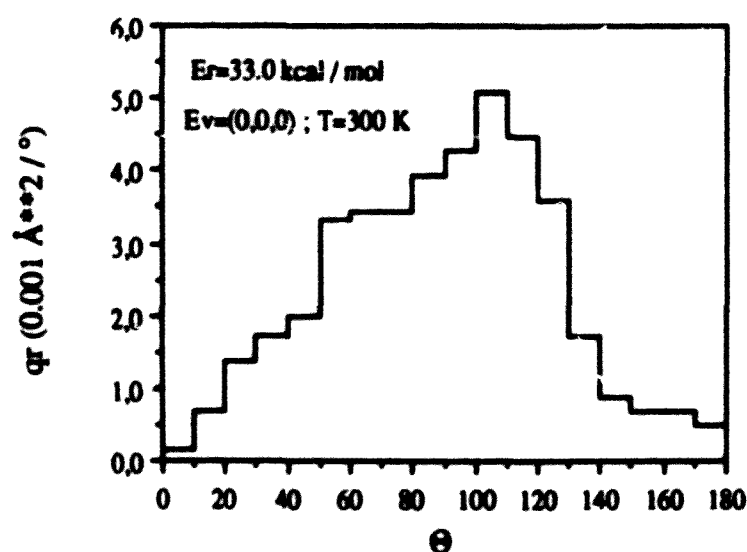


Figura VIII.19.- Secció eficaç polar de reacció per a les condicions indicades.

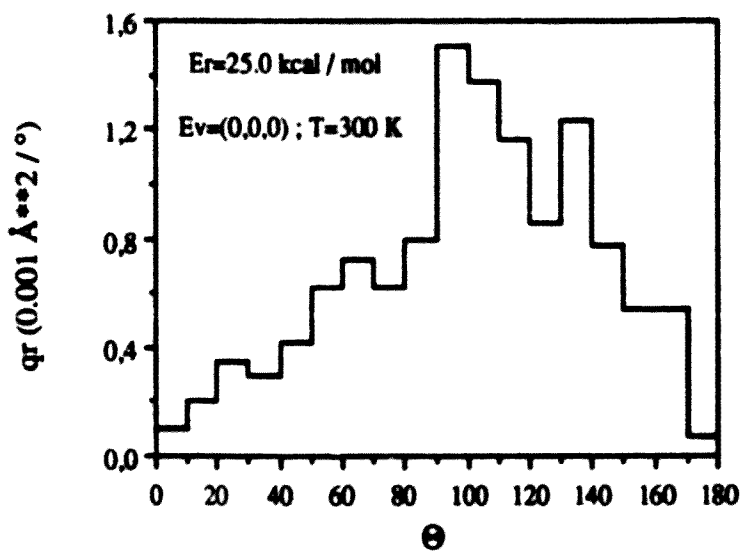
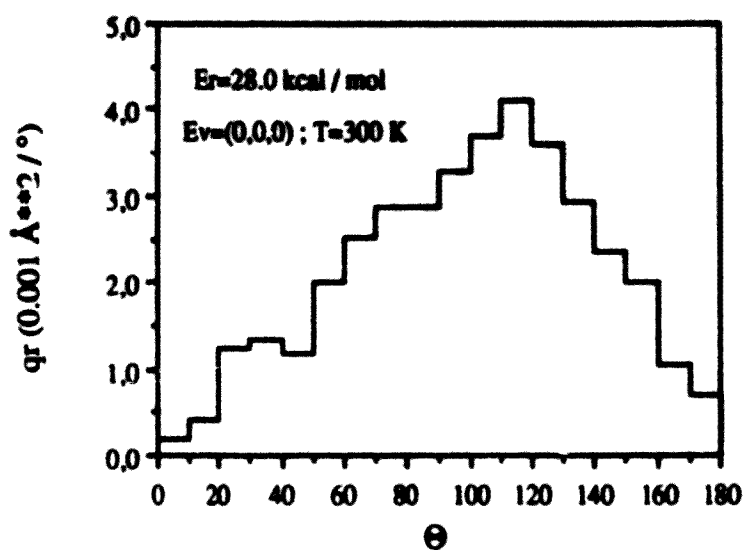


Figura VIII.20.- Seccions eficaces polars de reacció per a les condicions indicades en el gràfic.

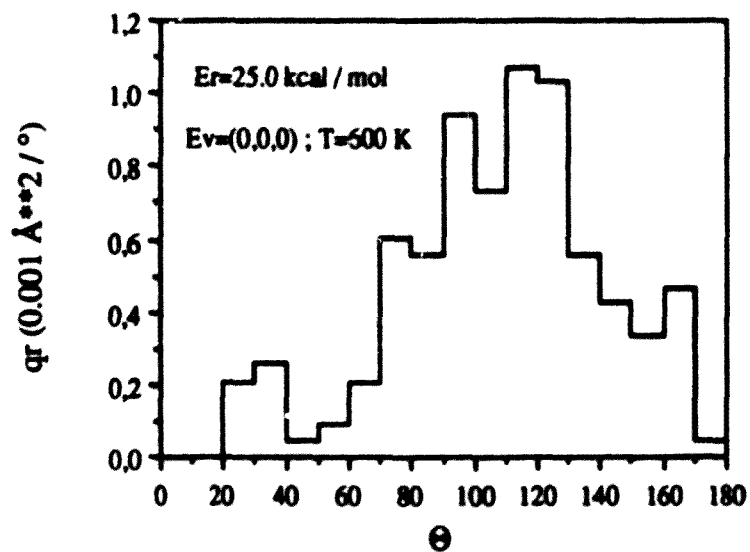
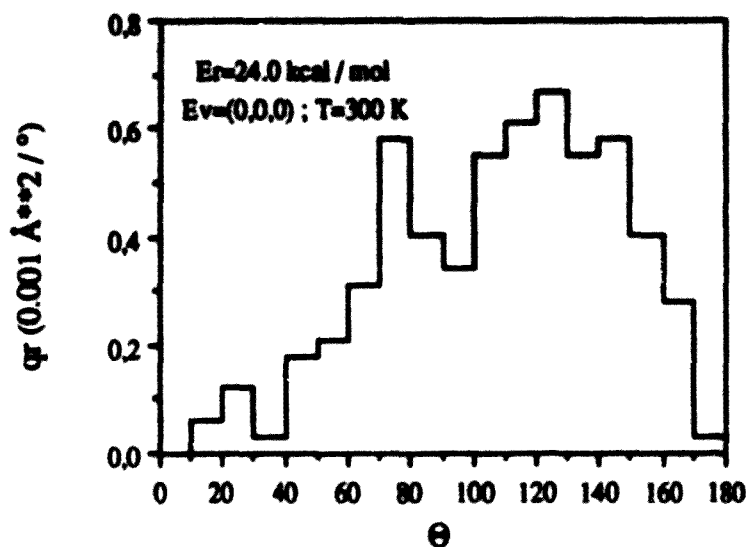


Figura VIII.21.- Seccions eficaces polars de reacció per a les condicions indicades en el gràfic.

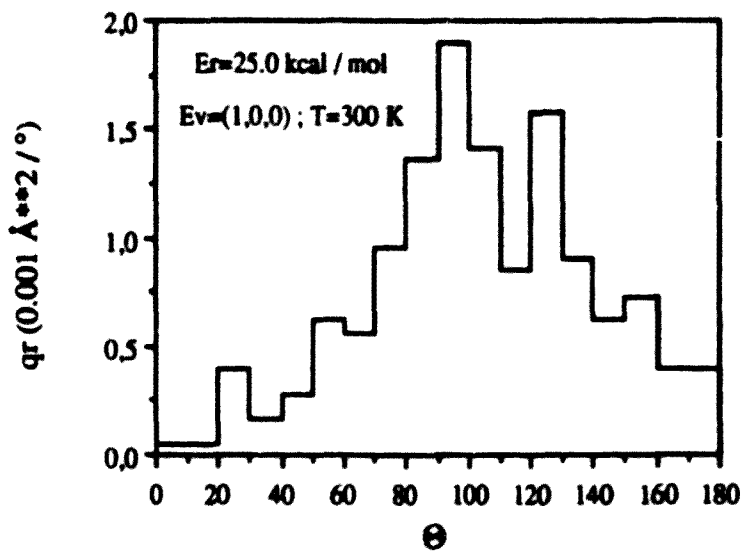
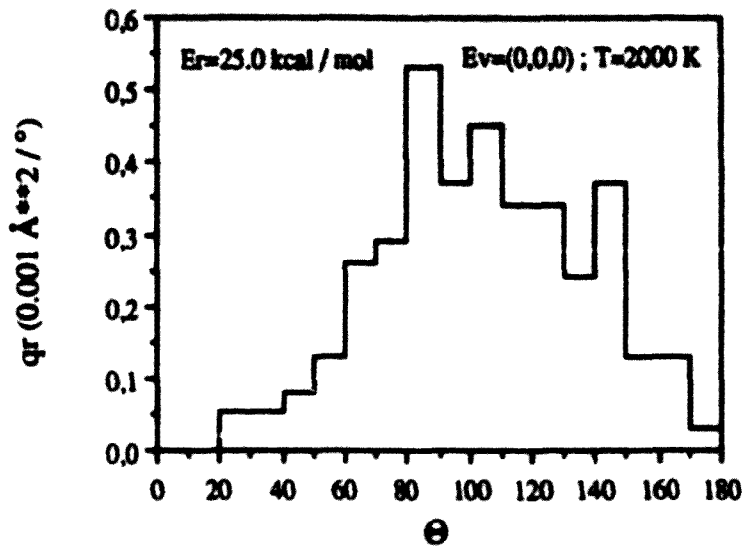


Figura VIII.22.- Seccions eficaces polars de reacció per a les condicions indicades en el gràfic.

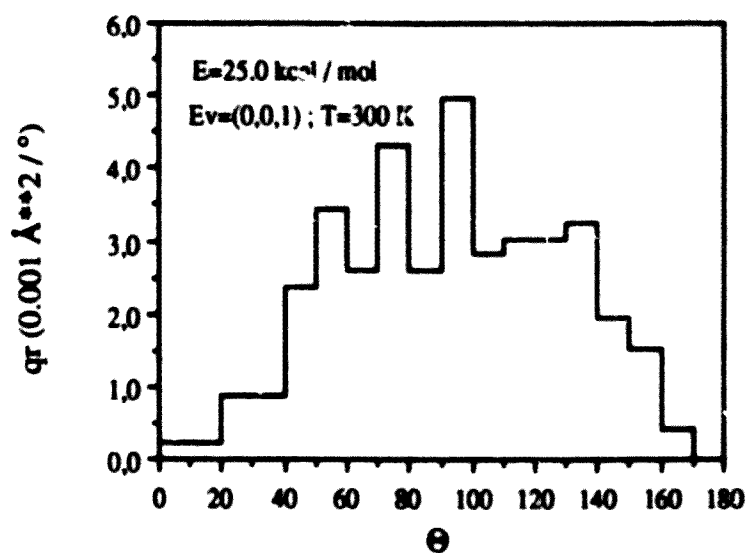
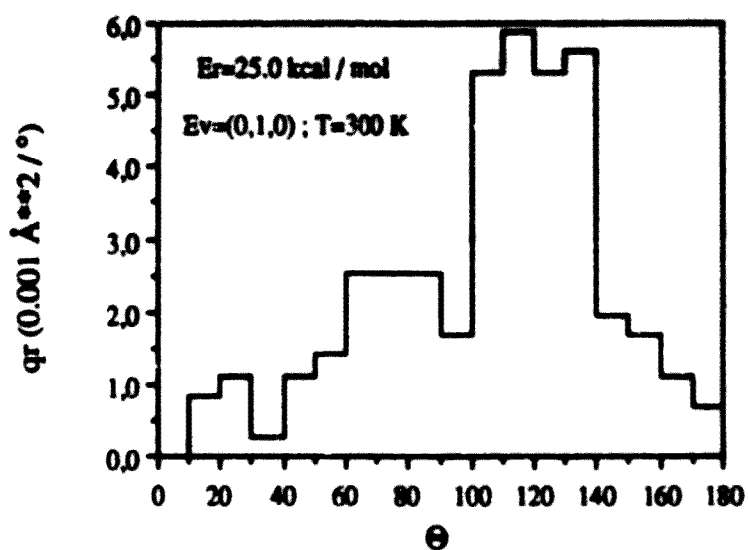


Figura VIII.23.- Seccions eficaces polars de reacció per a les condicions indicades en el gràfic.

A la Figura VII es poden veure les seccions diferencials polars per als canals reactius  $HOB+H$  i  $HBO+H$ , a una energia relativa de  $28.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , amb l'aigua en el seu nivell vibracional fonamental i a una temperatura de  $300 \text{ K}$ , ja que és un dels conjunts de condicions inicials per als que s'observa una diferència més acusada en les relacions  $f/b$  per als dos canals i posa de manifest el caràcter més "backward" del canal que porta a  $HOB+H$ .

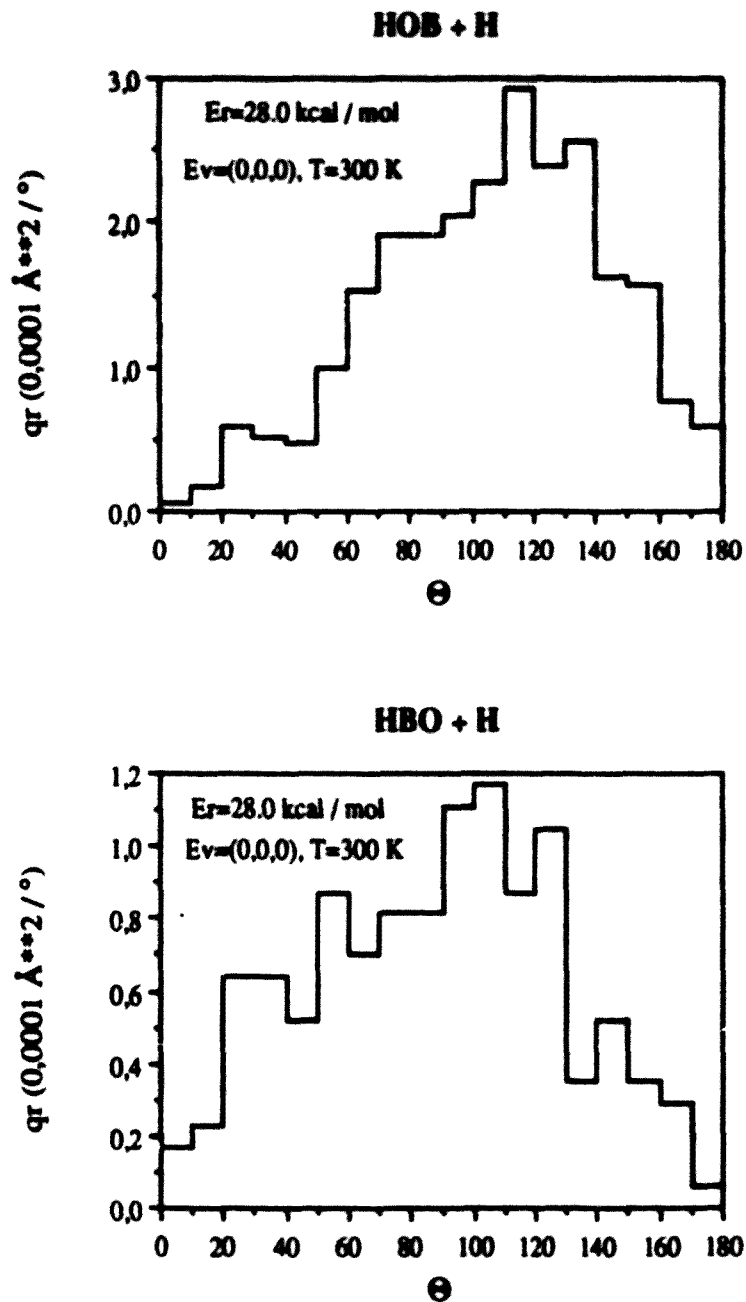


Figura VIII.24.- Seccions eficaces polars de reacció per a les condicions indicades en el gràfic.

VIII.4.3.- Distribució energètica de productes.

Per tal de conèixer com es reparteix l'energia en els diferents productes formats en el procés reactiu B(2P) + H<sub>2</sub>O, s'ha dut a terme un estudi de la distribució clàssica de l'energia en funció de l'energia accessible mitja,  $\langle E_{acc} \rangle$ , per a cadascun dels canals reactius.

Ja hem parlat que el mètode de selecció de l'energia rotacional de reactius assegura que aquesta tendeixi cap a  $(3/2)kT$  promitjant sobre tot el conjunt de trajectòries integrades (reactives o no). Això no obstant, l'energia rotacional promitjada només sobre el conjunt de trajectòries reactives pot diferir d'aquest valor. De fet, tal i com es pot veure a les taules que es donen a continuació, això és el que passa, obtenint-se sempre valors per a l'energia rotacional mitja,  $\langle E_{rot} \rangle$ , força més petits que  $(3/2)kT$  per a qualsevol de les condicions estudiades. També es pot observar que a mesura que augmenta el número de trajectòries reactives, el valor d' $\langle E_{rot} \rangle$  s'apropa més a aquell valor límit. Pel que fa a l'energia vibracional de reactius, pot comprovar-se que el valor seleccionat és gairebé coincident amb el valor corresponent al nivell vibracional que s'estigui considerant. A continuació, a la Taula VIII.12 - VIII.14 es donen els resultats corresponents a la repartició de l'energia en el canal HOB+H.

TAULA VIII.12

Distribució energètica en els productes HOB+H:  $E_v=(0,0,0)$ ,  $T=300$  K(a,b)

$E_T$	$\langle E_{rot} \rangle$	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{acc} \rangle$	$\langle E'_{rot} \rangle$	$\langle E'_{vib} \rangle$	$\langle E'_T \rangle$
22.0	0.590	14.548	71.189	3.862(5.4%)	51.405(72.2%)	15.922(22.4%)
24.0	0.530	14.552	73.133	4.752(6.5%)	50.929(69.6%)	17.452(23.9%)
25.0	0.629	14.544	74.225	5.390(7.3%)	50.939(68.6%)	17.896(24.1%)
28.0	0.708	14.544	77.304	7.243(9.4%)	51.293(66.3%)	18.768(24.3%)
33.0	0.739	14.543	82.334	8.398(10.2%)	53.830(65.4%)	20.106(24.4%)

a) Les energies vénen donades en kcal mol<sup>-1</sup>

b) Entre parèntesi es donen les energies com a percentatge d'energia accessible mitja.



TAULA VIII.13

Distribució energètica en els productes HOB+H:  $E_T=25.0$  kcal mol<sup>-1</sup>, T=300 K(a,b)

Nivell vibr.	$\langle E_{rot} \rangle$	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{acc} \rangle$	$\langle E'_{rot} \rangle$	$\langle E'_{vib} \rangle$	$\langle E'_r \rangle$
(0,0,0)	0.629	14.544	74.225	6.390(7.5%)	50.939(68.6%)	17.896(24.1%)
(1,0,0)	0.600	19.593	79.244	5.683(7.2%)	54.583(68.9%)	18.978(23.9%)
(0,1,0)	0.692	26.391	86.135	7.822(9.1%)	59.676(69.3%)	18.637(21.6%)
(0,0,1)	0.710	26.753	86.515	7.200(8.3%)	59.793(69.1%)	19.522(22.6%)

a) Les energies vénen donades en kcal mol<sup>-1</sup>

b) Entre parèntesi es donen les energies com a percentatge d'energia accessible mitja.

TAULA VIII.14

Distribució energètica en els productes HOB+H:  $E_T=25.0$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $E_v=(0,0,0)$ (a,b)

T / K.	$\langle E_{rot} \rangle$	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{acc} \rangle$	$\langle E'_{rot} \rangle$	$\langle E'_{vib} \rangle$	$\langle E'_r \rangle$
300	0.629	14.544	74.225	6.390(7.1%)	50.939(68.6%)	17.896(24.1%)
600	1.028	14.536	74.616	5.134(6.9%)	49.896(66.9%)	19.586(26.2%)
1000	1.229	14.549	74.830	4.873(6.5%)	51.831(69.3%)	18.126(24.2%)
2000	2.349	14.551	75.952	5.051(6.7%)	52.487(69.1%)	18.413(24.2%)

a) Les energies vénen donades en kcal mol<sup>-1</sup>

b) Entre parèntesi es donen les energies com a percentatge d'energia accessible mitja.

Tal i com es pot veure a partir dels resultats de les taules anteriors, per al canal reactiu HOB+H i per a les condicions estudiades,  $\text{H}^+$  ha una major canalització de l'energia accessible mitja de reactius cap a excitació interna de productes, amb uns percentatges que varien entre un 70 i un 80% de l' $\langle E_{\text{acc}} \rangle$ .

Pel que fa referència a l'efecte que té l'energia de col·lisió en el repartiment de l'energia en els productes de reacció, s'observa que un augment de la mateixa fa disminuir l'excitació vibracional de la triatòmica formada, produint un efecte contrari en la rotació ja que l'energia rotacional augmenta amb l'energia relativa, amb la qual cosa l'energia interna de productes es manté pràcticament constant en variar l'energia de col·lisió. Tant l'excitació vibracional dels diferents modes de la molècula d' $\text{H}_2\text{O}$  com la variació de la temperatura, modifiquen molt poc la disposició de l'energia en els productes HOB+H.

Els resultats corresponents als productes HBO+H es donen a les Taules VIII.15 - VIII.17.

TAULA VIII.15

Distribució energètica en els productes HBO+H:  $E_v=(0,0,0)$ ,  $T=300\text{ K(a,b)}$

$E_r$	$\langle E_{\text{rot}} \rangle$	$\langle E_{\text{vib}} \rangle$	$\langle E_{\text{acc}} \rangle$	$\langle E'_{\text{rot}} \rangle$	$\langle E'_{\text{vib}} \rangle$	$\langle E'_r \rangle$
22.0	0.590	14.548	118.575	8.027(6.8%)	90.662(76.5%)	19.886(16.7%)
24.0	0.530	14.552	120.519	13.458(11.2%)	79.229(65.7%)	27.832(23.1%)
25.0	0.629	14.544	121.610	12.332(10.1%)	80.635(66.3%)	28.643(23.6%)
28.0	0.708	14.544	124.689	12.712(10.2%)	89.607(71.9%)	22.370(17.9%)
33.0	0.739	14.543	129.719	15.315(11.8%)	93.519(72.1%)	20.885(16.1%)

a) Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$

b) Entre parèntesi es donen les energies com a percentatge d'energia accessible mitja.

TAULA VIII.16

Distribució energètica en els productes  $\sim BO+H$ :  $E_r=25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $T=300 \text{ K}$ (a,b)

Nivell vibr.	$\langle E_{rot} \rangle$	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{acc} \rangle$	$\langle E'_{rot} \rangle$	$\langle E'_{vib} \rangle$	$\langle E'_r \rangle$
(0,0,0)	0.629	14.544	121.610	12.332(10.1%)	80.635(66.3%)	28.643(23.6%)
(1,0,0)	0.600	19.593	126.630	12.605(10.0%)	88.559(69.9%)	25.466(20.1%)
(0,1,0)	0.692	26.391	133.520	13.773(10.3%)	95.413(71.5%)	24.334(18.2%)
(0,0,1)	0.710	26.753	133.900	14.969(11.2%)	92.311(68.9%)	26.620(19.9%)

a) Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$ 

b) Entre parèntesi es donen les energies com a percentatge d'energia accessible mitja.

TAULA VIII.17

Distribució energètica en els productes  $HBO+H$ :  $E_r=25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $E_v=(0,0,0)$ (a,b)

T / K.	$\langle E_{rot} \rangle$	$\langle E_{vib} \rangle$	$\langle E_{acc} \rangle$	$\langle E'_{rot} \rangle$	$\langle E'_{vib} \rangle$	$\langle E'_r \rangle$
300	0.629	14.544	121.610	12.332(10.1%)	80.635(65.3%)	28.643(23.6%)
600	1.028	14.536	122.002	13.141(10.8%)	79.283(65.0%)	29.577(24.2%)
1000	1.229	14.549	122.215	15.116(12.4%)	81.501(66.7%)	25.598(20.9%)
2000	2.349	14.551	123.338	11.891(9.6%)	86.082(69.8%)	25.365(20.6%)

a) Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$ 

b) Entre parèntesi es donen les energies com a percentatge d'energia accessible mitja.

Per al canal  $HBO+H$ , igualment que en el cas dels productes  $HOB+H$ , la molècula triatòmica surt amb una energia interna força elevada, amb uns percentatges d'energia accessible que oscil·len entre el 76 i el 84%, a 300 K i amb la molècula d' $H_2O$  trobant-se en el seu nivell vibracional fonamental. A una energia relativa de  $25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  i a 300 K,

arr: l'excitació vibracional de la molècula reactiva, aquests percentatges es situen al voltant del 80%. En els estudis efectuats a temperatures més elevades de 300 K, en les condicions estudiades, el tant per cent d'energia accessible està comprès entre el 75 i el 80%.

La variació en el repartiment de l'energia en funció de l'energia de col·lisió no és tant lineal com la que hem observat en el cas del canal reactiu  $HOB+H$ , probablement degut al fet de la menor reactivitat per al canal  $HBO+H$  que fa que l'estudi estadístic no sigui tan fiable. Tanmateix, ja que tal i com hem vist, el número de trajectòries reactives per a aquest canal creix en augmentar l'energia de col·lisió, sembla que el comportament observat per als valors més alts estudiats d'aquesta energia, que són els que donen menys error en el càlcul de les seccions eficaces, pugui ser el que presentaria el sistema en cas d'haver dur a terme un estudi calculant un número de trajectòries superior. No oblidem que per a energies relatives superiors a  $24 \text{ kcal mol}^{-1}$ , l'error calculat en el valor de la secció eficaç per al canal  $HBO+H$  és aproximadament igual o inferior al 10% i, en canvi, per a aquest valor de l'energia de col·lisió l'esmentat error passa a estar al voltant del 15%. Amb això, i fixant-nos només en els tres valors més alts de l'energia de col·lisió estudiada, s'observa que tant l'energia vibracional com la rotacional mitges de productes augmenta al créixer l'energia relativa, a costa d'una disminució en l'energia translacional de productes.

Pel que fa referència al canal  $BO+H_2$ , la distribució energètica es dona a les Taules VIII.18-VIII.20.

TAULA VIII.18

Distribució de l'energia en  $BO+H_2$ :  $E_v=(0,0,0)$ ,  $T=300 \text{ K}$  (a,b)

$E_T$	$\langle E_{acc} \rangle$	$\langle E_{tot} \rangle_{BO}$	$\langle E_{vib} \rangle_{BO}$	$\langle E_{tot} \rangle_{H_2}$	$\langle E_{vib} \rangle_{H_2}$	$\langle E'_T \rangle$
22.0	109.658	1.875	17.929	17.616	33.429	38.809
24.0	111.601	3.419	27.426	20.687	45.628	14.441
25.0	112.693	2.137	20.044	18.752	39.008	32.752
28.0	115.772	4.247	15.308	19.409	27.102	49.706
33.0	120.802	4.507	30.785	18.759	29.283	37.468

a) Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$

b) Les energies  $\langle E_{tot} \rangle$  i  $\langle E_{vib} \rangle$  es poden veure a les Taules VIII.12 i VIII.15

Les dades de la taula anterior (Taula VIII.18) no mostren una tendència marcada en la variació de l'energia de productes al canviar l'energia de col·lisió, probablement, tal i com hem apuntat abans, degut a la manca d'estadística, però el que sí que s'observa és la major excitació interna per part de la molècula d' $H_2$  que per part de la diatòmica BO.

TAULA VIII.19

Distribució de l'energia en  $BO+H_2$ :  $E_r=25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $T=300 \text{ K(a,b)}$

Nivell vib. $\langle E_{\text{exc}} \rangle$	$\langle E_{\text{rot}} \rangle_{\text{BO}}$	$\langle E_{\text{vib}} \rangle_{\text{BO}}$	$\langle E_{\text{rot}} \rangle_{\text{H}_2}$	$\langle E_{\text{vib}} \rangle_{\text{H}_2}$	$\langle E'_{\text{r}} \rangle$	
(0,0,0)	112.693	2.137	20.044	18.752	39.008	32.752
(1,0,0)	117.713	2.339	30.022	24.477	29.262	31.613
(0,1,0)	124.603	2.979	33.007	20.057	51.617	16.943
(0,0,1)	124.983	3.984	33.666	13.939	49.741	23.653

a) Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$

b) Les energies  $\langle E_{\text{rot}} \rangle$  i  $\langle E_{\text{vib}} \rangle$  es poden veure a les Taules VIII.13 i VIII.16.

TAULA VIII.20

Distribució de l'energia en  $BO+H_2$ :  $E_r=25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $E_v=(0,0,0)^{(c,d)}$

T / K.	$\langle E_{\text{exc}} \rangle$	$\langle E_{\text{rot}} \rangle_{\text{BO}}$	$\langle E_{\text{vib}} \rangle_{\text{BO}}$	$\langle E_{\text{rot}} \rangle_{\text{H}_2}$	$\langle E_{\text{vib}} \rangle_{\text{H}_2}$	$\langle E'_{\text{r}} \rangle$
300	112.693	2.137	20.044	18.752	39.008	32.752
600	113.084	1.893	44.176	23.766	26.008	17.239
1000	113.298	1.270	26.314	25.969	34.597	25.148
2000	114.420	1.102	18.174	23.954	37.238	33.952

a) Les energies vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$

b) Les energies  $\langle E_{\text{rot}} \rangle$  i  $\langle E_{\text{vib}} \rangle$  es poden veure a les Taules VIII.14 i VIII.17.

Tal i com es pot veure a la Taula VIII.19, a excepció dels resultats obtinguts mitjançant l'excitació vibracional (1,0,0), igual al que hem observat abans en variar l'energia de col·lisió, la molècula d'H<sub>2</sub> surt més excitada vibracionalment que l'òxid de bor.

Segons els resultats de la Taula VIII.20, sembla que l'augment de l'energia rotacional es tradueix en una major canalització de l'energia accessible cap a excitació interna de l'H<sub>2</sub> ja que mentre que l'energia interna del BO disminueix al elevar la temperatura, la corresponent a la molècula d'H<sub>2</sub> creix. Aquest fet s'observa tant en termes energètics absoluts com en percentatges d'energia accessible.

És a dir, en general i de manera més o menys acusada segons les condicions estudiades, podem dir que bona part de l'energia accessible va a parar a energia interna de la diatòmica H<sub>2</sub>. A més, observant les distribucions energètiques en la molècula BO formada per el canal inicialment classificat com a BO+2H, es pot veure que el percentatge d'energia accessible que es canalitza en energia interna del BO és encara menor que el que s'observa a les tres darreres taules (Taulas VIII.18-VIII-20). Considerant conjuntament aquests fets sembla possible que, en la majoria de les trajectòries que condueixen a la formació de BO, inicialment es formés BO+H, dissociant-se la molècula d'hidrogen degut al seu elevat contingut d'energia interna. Gole i Pace<sup>[12]</sup> justifiquen la poca emissió quimiluminiscent observada en base a l'ineficàcia del sistema B-H<sub>2</sub>O per a convertir energia translacional de reactius en energia interna de productes o en base a una significativa conversió de l'energia accessible en energia interna de la diatòmica H<sub>2</sub>, que és el que nosaltres observem. Això no obstant, l'anàlisi de l'evolució de les distàncies i angles al llarg del temps d'aquestes trajectòries no ens han pas permès classificar-les totes i sense ambigüitat com a corresponents a la formació de BO+H<sub>2</sub>, encara que un bon número d'elles mostren als dos àtoms d'hidrogen força a la vora un de l'altre durant una bona part del temps de durada de la trajectòria.

Pel que fa als nivells vibracionals de les molècules diatòmiques formades, s'observa que per a la diatòmica BO el nivell vibracional més alt observat és el 17, valor que només es troba per a les condicions inicials corresponents a l'excitació del tercer mode vibracional de la molècula d'H<sub>2</sub>O. En la majoria de les condicions inicials estudiades, el nivell més alt que es troba és igual a 10, a excepció del valor més baix d'energia relativa estudiat en què el nivell més alt observat és el 5. En quant a l'excitació vibracional de la diatòmica H<sub>2</sub> formada, encara hi han menys trajectòries que per a la formació de BO, la qual cosa implica que no es poden treure conclusions de cap tipus. Ara bé, d'acord amb l'elevada energia vibracional que es troba, s'han observat nivells vibracionals molt alts per a aquesta

diatòmica.

### VIII.5.- Mode de reacció.

De totes les trajectòries reactives obtingudes, tal i com hem assenyalat abans, només n'hi ha un número força reduït ( $\approx 10\%$ ) que sondegen la zona corresponent a l'intermedi cis. La gran majoria de les trajectòries són directes o quasi-directes ja que aquestes últimes estan durant poc temps en la zona del mínim. Analitzant les trajectòries reactives d'acord amb el canal reactiu al que pertanyen es pot observar que la majoria de les trajectòries quasi-directes corresponen a la formació de l'HBO+H i a la formació de BO essent molt poques les classificades com a HOB+H.

El resultat anterior sembla lògic si pensem que l'orientació més afavorida és la de l'atac de l'àtom de bor a l'oxigen de la molècula d' $H_2O$  amb la qual cosa, quan l'àtom atacant està prou a la vora de l'oxigen, per trencament d'un enllaç O-H es poden formar de manera força directe els productes HOB+H. En canvi, la formació de l'HBO implica una reordenació dels àtoms i, en conseqüència és més probable que les trajectòries no siguin tan directes, passant el mateix per a la formació de BO+ $H_2$ .

En els gràfics de les trajectòries que es donen a continuació les distàncies 1, 2, 3, 4, 5 i 6 fan referència, respectivament, a les que formen els àtoms 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4 i 3-4, els angles es an representats per tres números que corresponen als tres àtoms que el defineixen i pel que fa als diedres, 1 és el que formen els plans definits per 213 i 431 i 2 el que formen els 231 i 432. La numeració dels àtoms es pot veure a la Figura VIII.25.

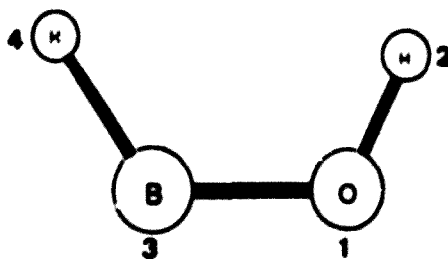


Figura VIII.25.- Numeració dels àtoms per a indicar distàncies, angles i diedres en els dibuixos de trajectòries.

A les Figures VIII.26 - VIII.39 es mostra un conjunt de trajectòries reactives típiques per a diferents conjunts de condicions estudiades i per als diferents canals de reacció. Concretament a la Figura VIII.26 es pot veure una trajectòria de la formació d'HBO+H. Poc després d'iniciada la trajectòria, l'atac de l'àtom de bor a la molècula d' $H_2O$  correspon a una simetria  $C_{2v}$  que es distorsiona lleugerament entre 0.11 i 0.12 ps començant a augmentar l'angle 431 (H-B-O) apropant-se el bor a uns dels hidrogens, per a passar a desprendre's l'altre hidrogen en augmentar la interacció BH. Aquesta trajectòria és un exemple de la formació directa d'HBO+H.

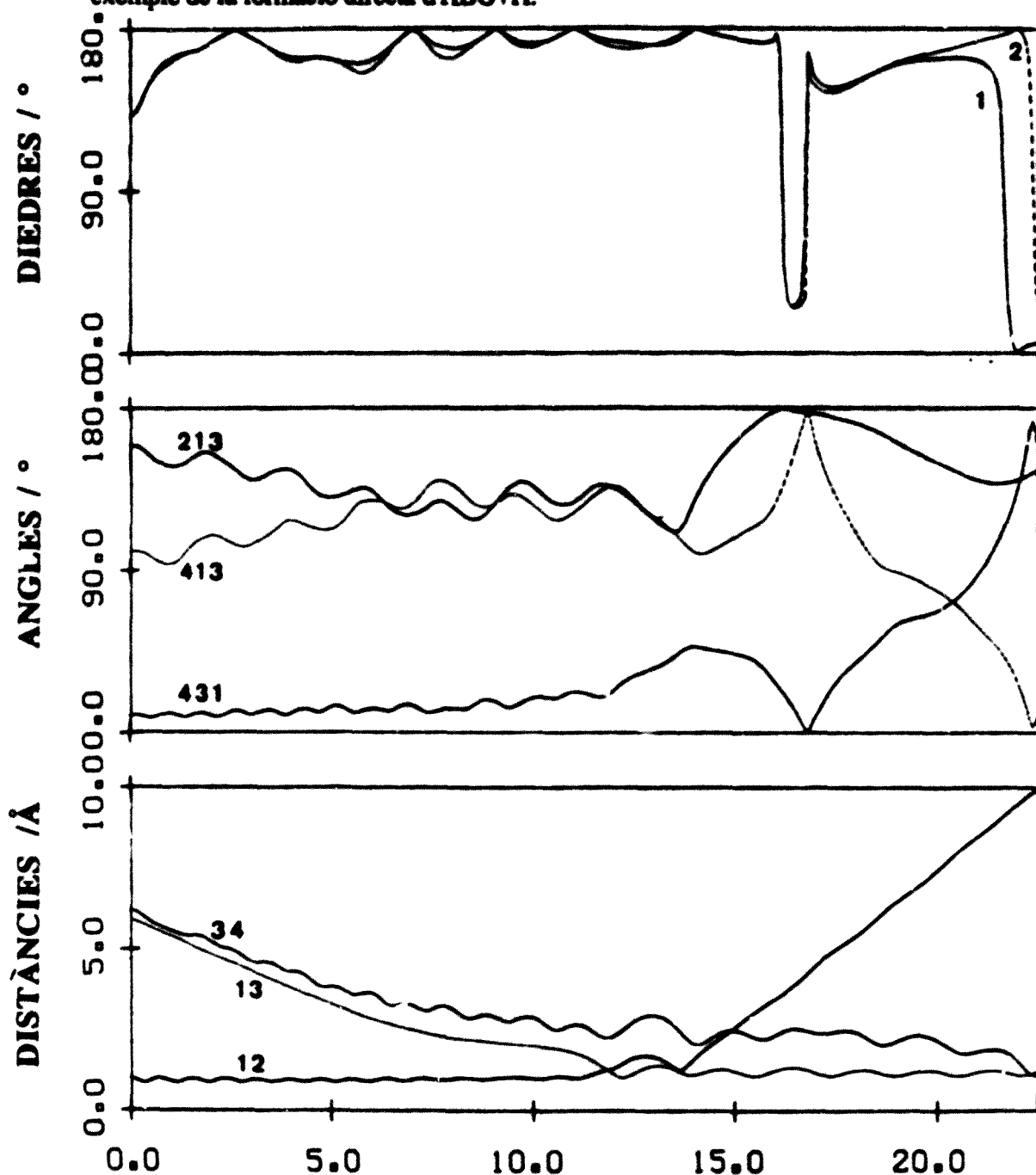


Figura VIII.26 .-Trajectòria reactiva HBO+H:  $E_T=22.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  $E_V=(0,0,0)$ .



A les Figures VIII.27 i VIII.28 es pot observar la formació directa d'HOB+H.

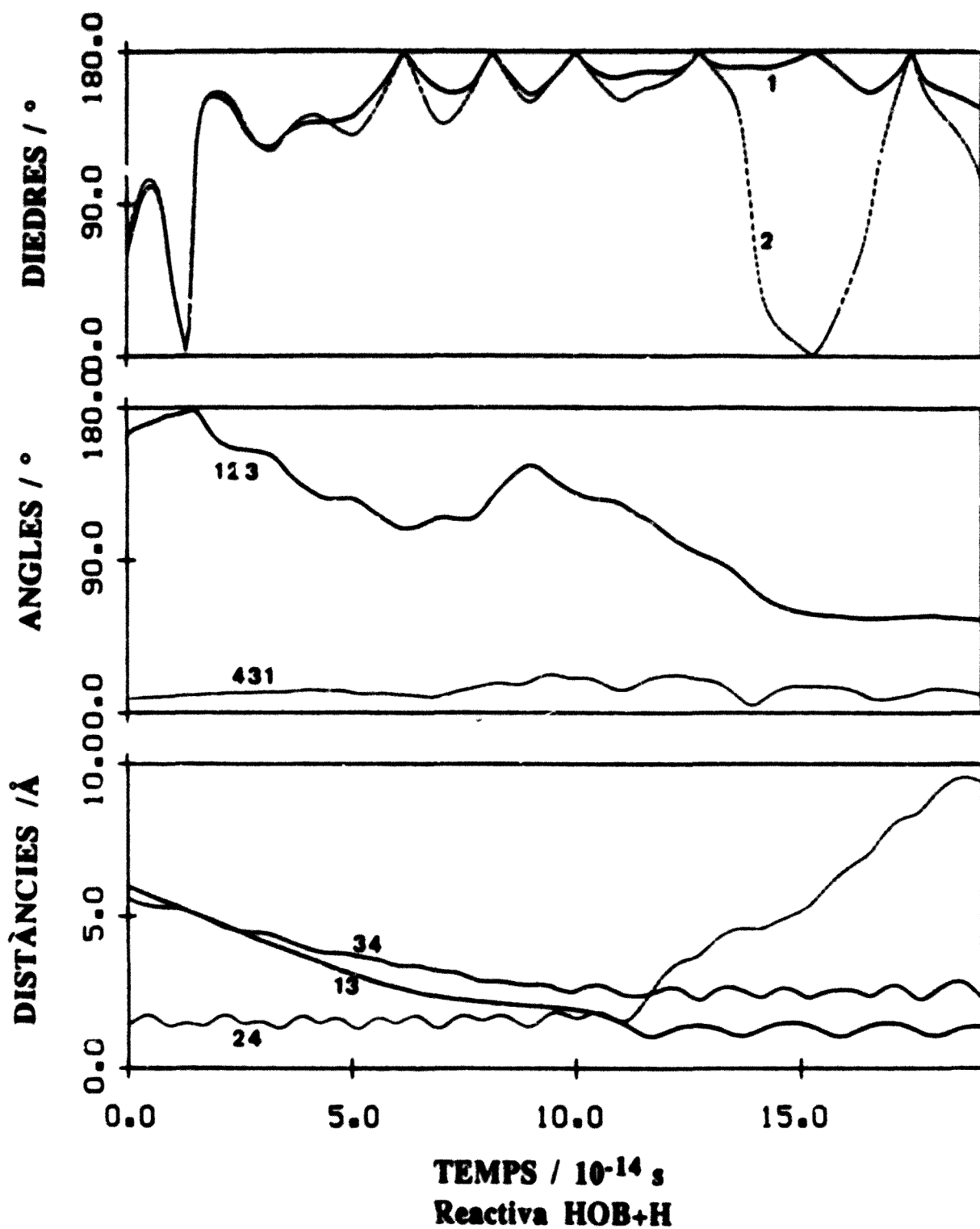


Figura VIII.27 .-Trajectòria reactiva HOB+H:  $E_r=28.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  $E_v=(0,0,0)$ .

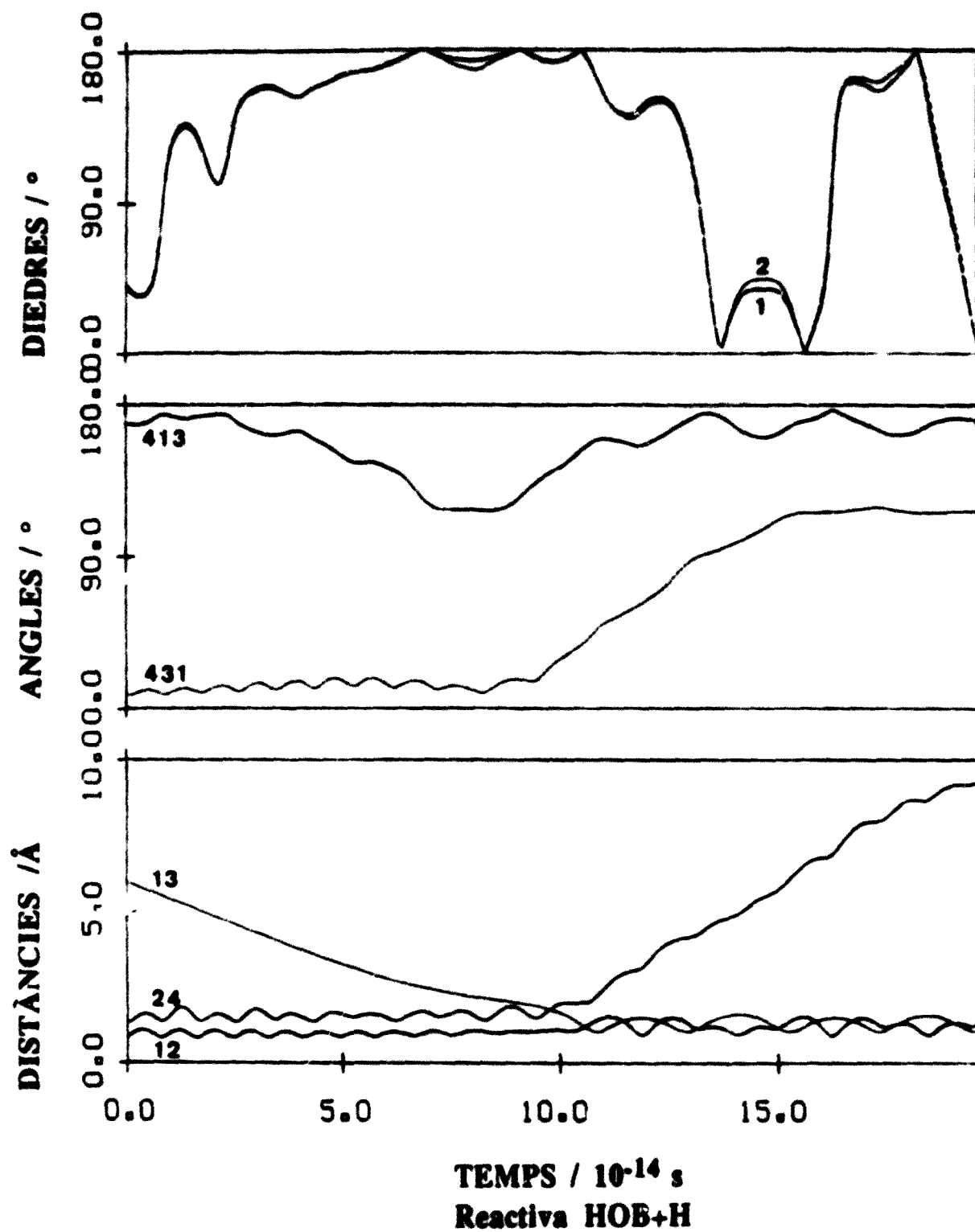


Figura VIII.28 .-Trajectòria reactiva HOB+H:  $E_r=25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $T=300 \text{ K}$ ,  $E_v=(0,1,0)$ .

Dos exemples del pocs que corresponen a la formació no totalment directa dels productes  $HOB+H$ , es donen a les Figures VIII.29 i VIII.30. En tots dos gràfics es pot observar que, prèviament a la formació de productes, les trajectòries sondegen la zona corresponent a l'intermedi cis.

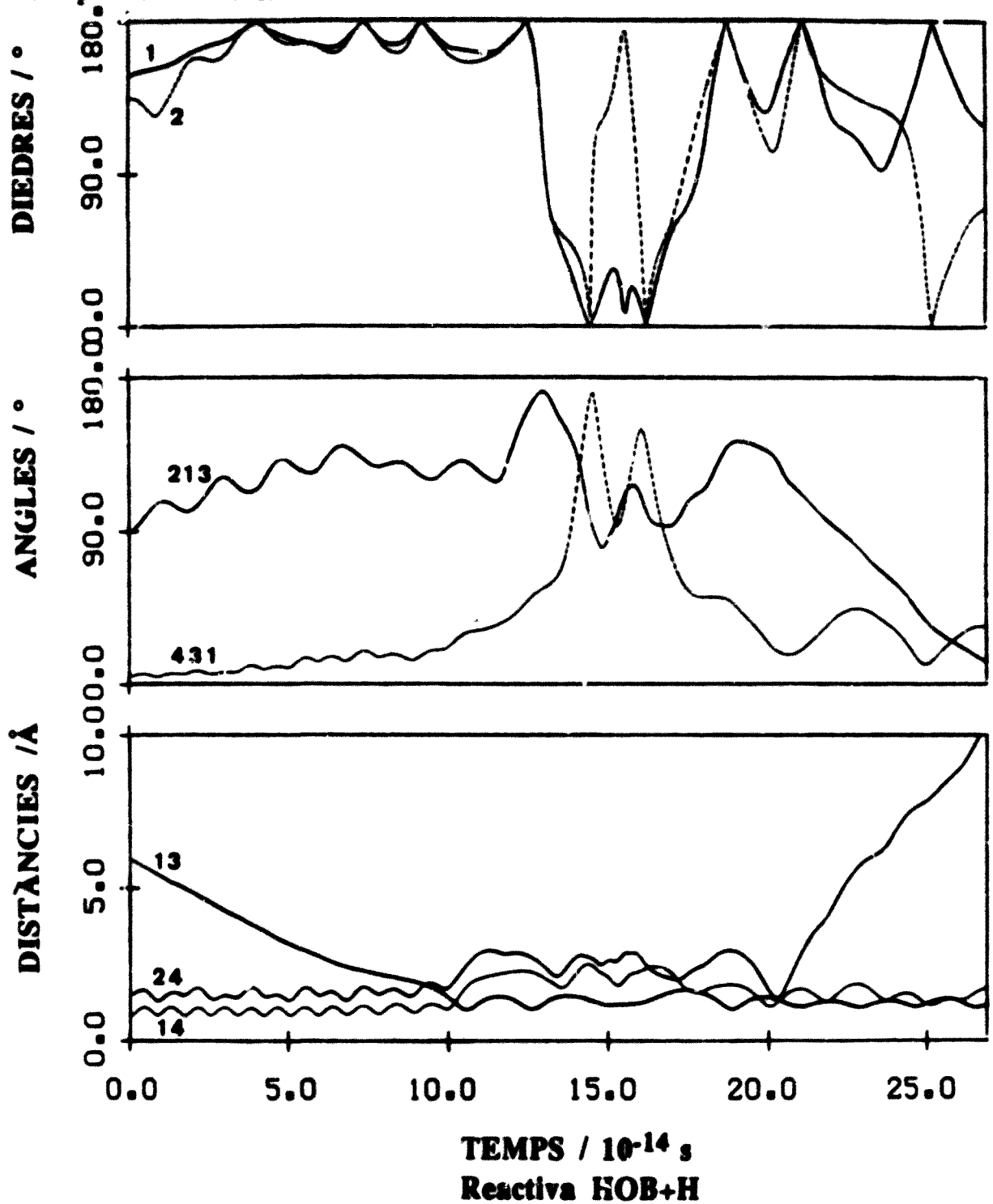


Figura VIII.29.- Trajectòria reactiva HOB+H:  $E_r=25.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  $E_v=(0,0,0)$ .

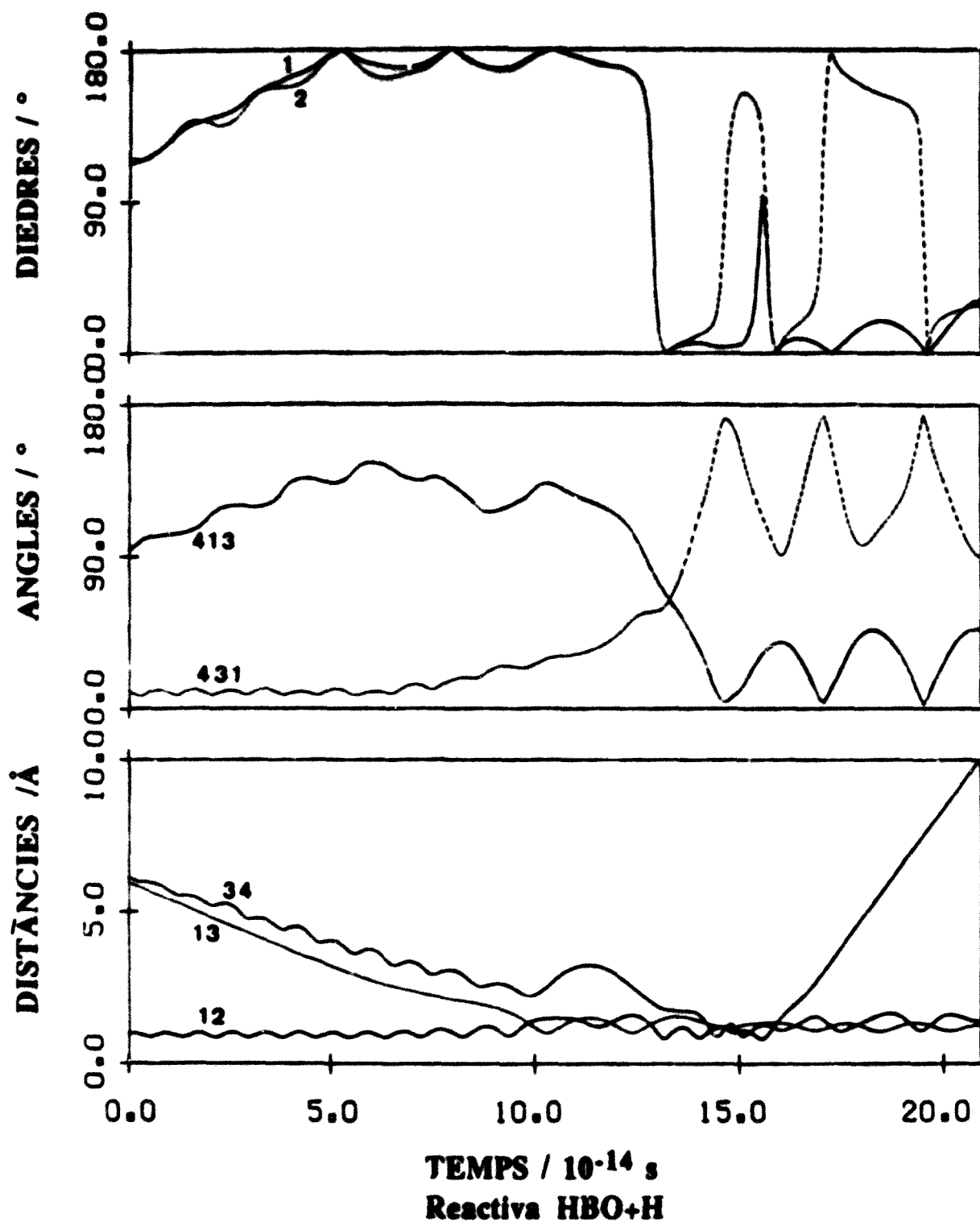


Figura VIII.30 .-Trajectòria reactiva HBO+H:  $E_r=25.0$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $T=1000$  K,  $E_v=(0,0,0)$ .

A les Figures VIII.31 - VIII.33, es mostren tres trajectòries que condueixen a la formació d'HBO+H, la primera d'elles és directa i mostra que l'excitació vibracional de la triàtomica formada correspon fonamentalment a l'enllaç B-H. Les altres dues trajectòries no són directes i sondegen la zona de l'intermedi cis.

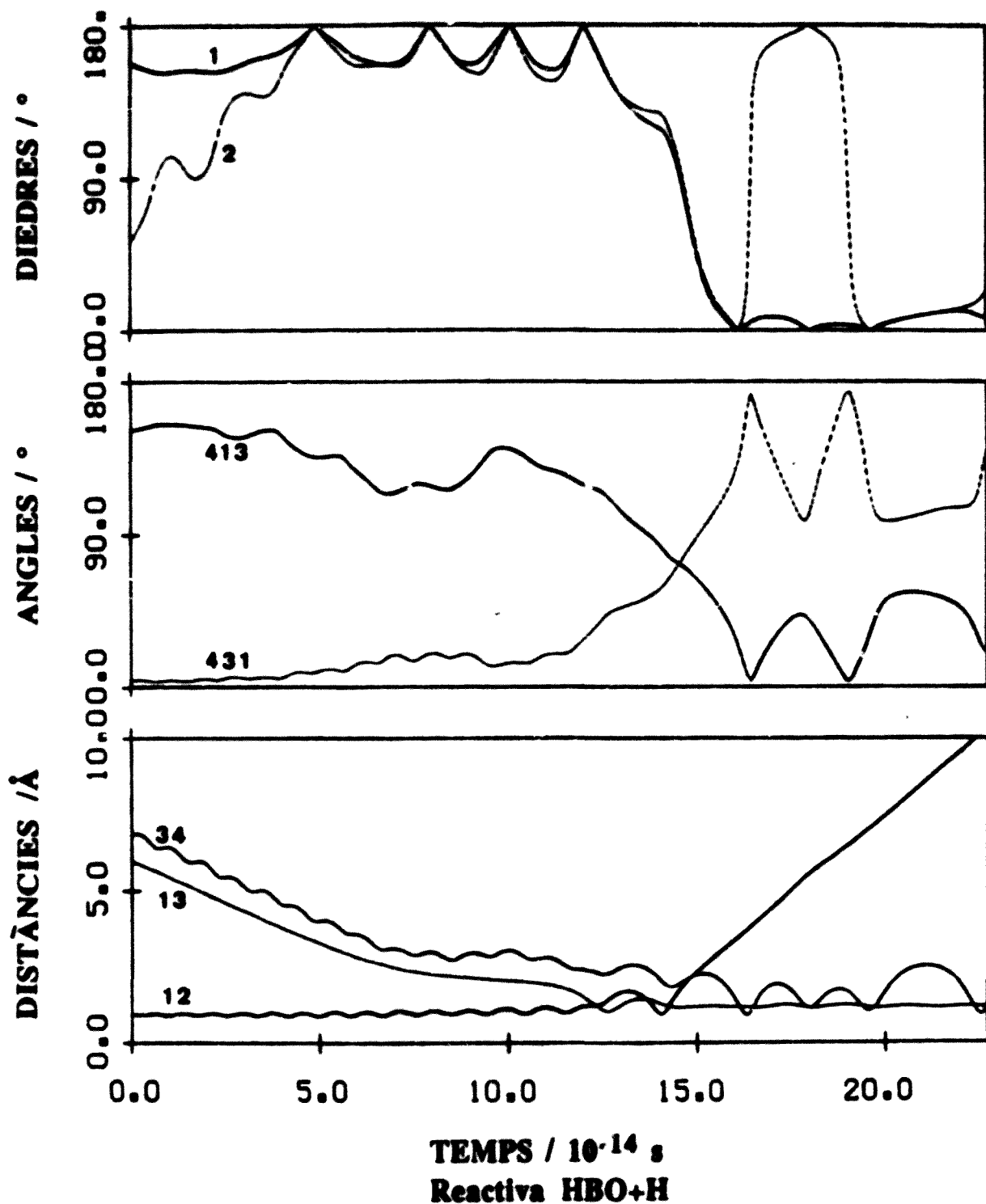


Figura VIII.31.-Trajectòria reactiva HBO+H:  $E_T=24.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  $E_V=(0,0,0)$ .

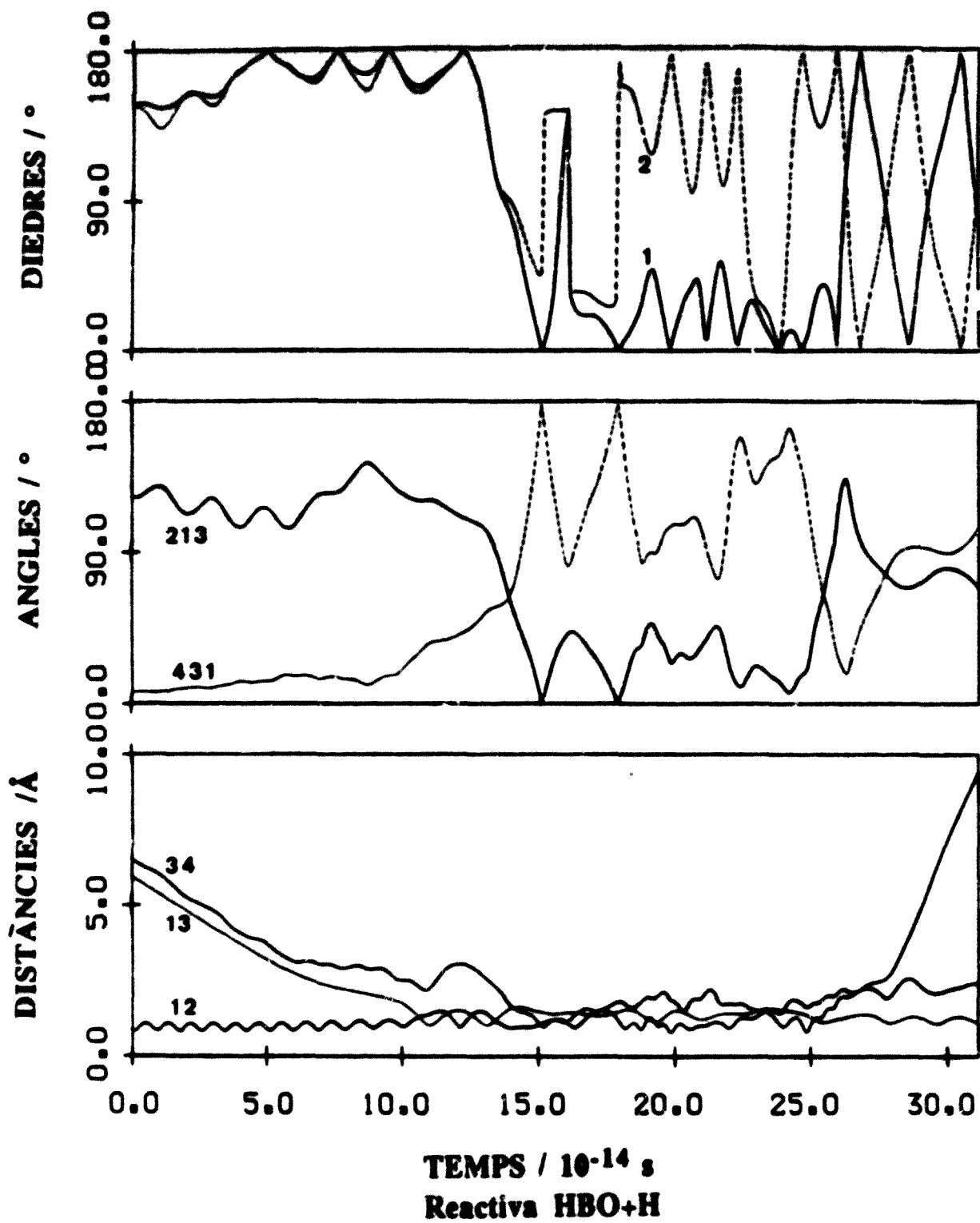


Figura VIII.32 .-Trajectòria reactiva HBO+H:  $E_T=25.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  $E_V=(0,1,0)$ .

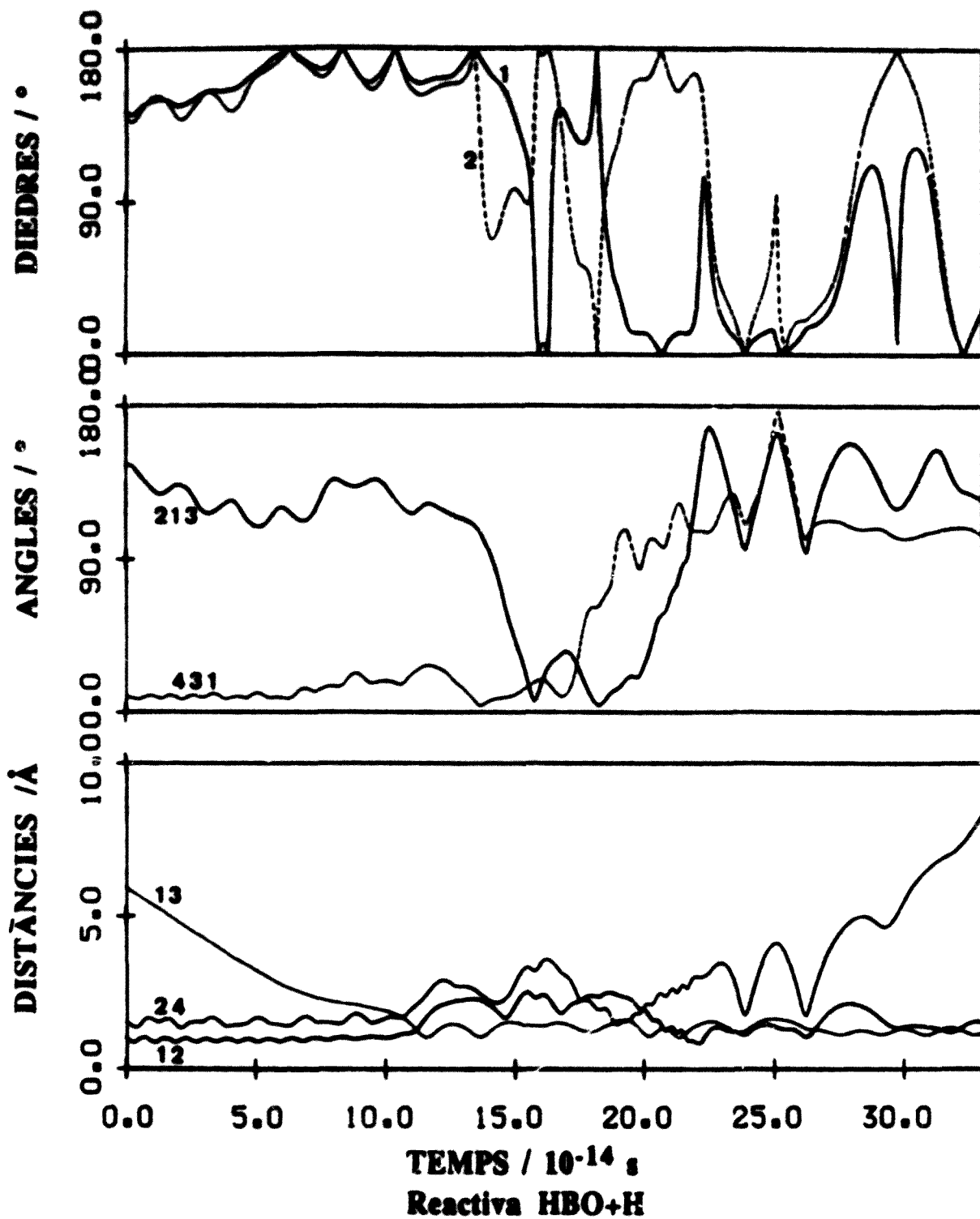


Figura VIII.33 .-Trajectòria reactiva  $HBC+H$ :  $E_p=25.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=1000$  K,  $E_v=(0,0,0)$ .

A les Figures VIII.34 - VIII.37 es poden veure trajectòries corresponents a la formació de  $BO+H_2$ . En totes elles es posa en evidència l'excitació vibracional de la molècula  $H_2$ .

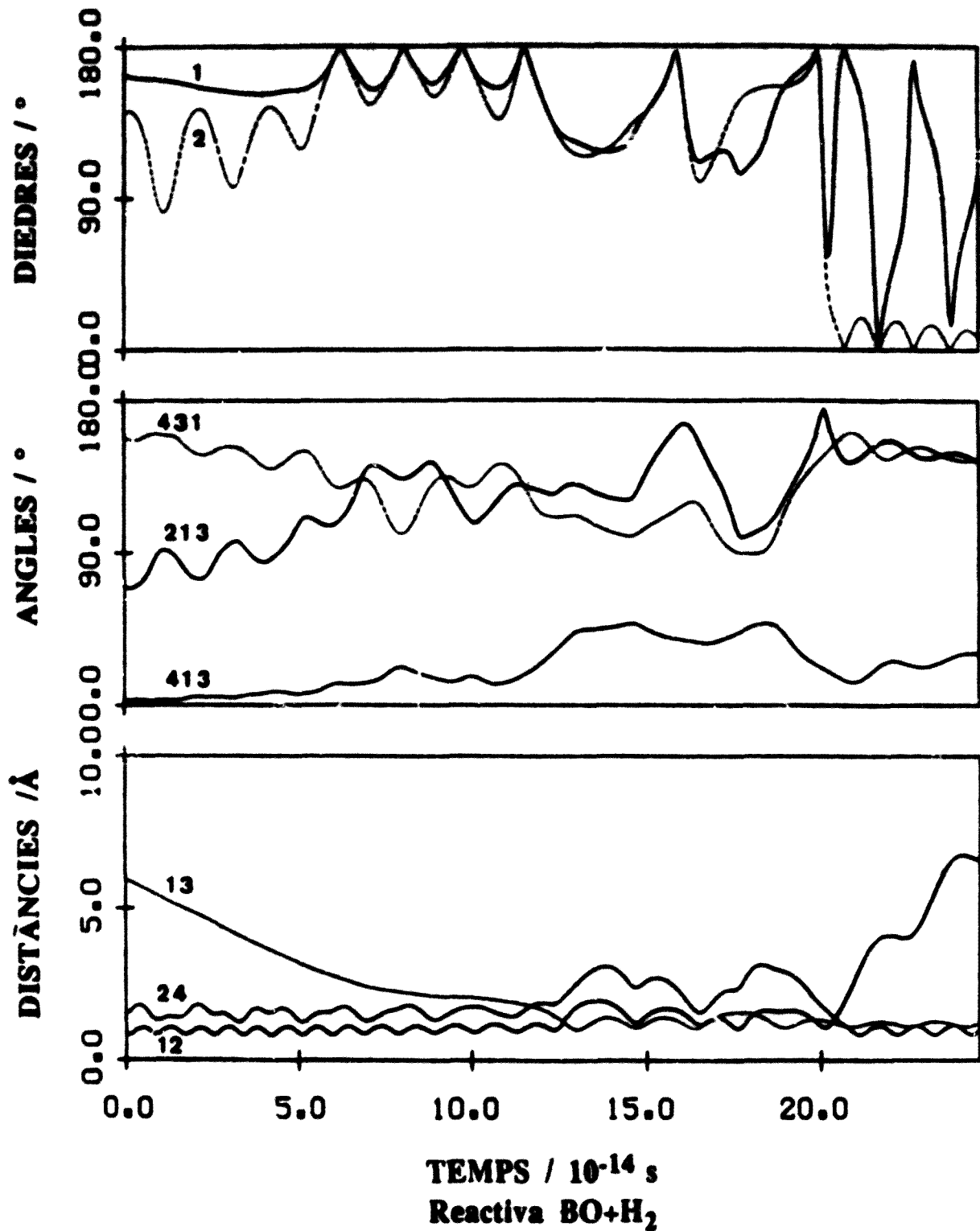


Figura VIII.34.-Trajectòria reactiva  $BO+H_2$ :  $E_r=24.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  $E_v=(1,0,0)$ .



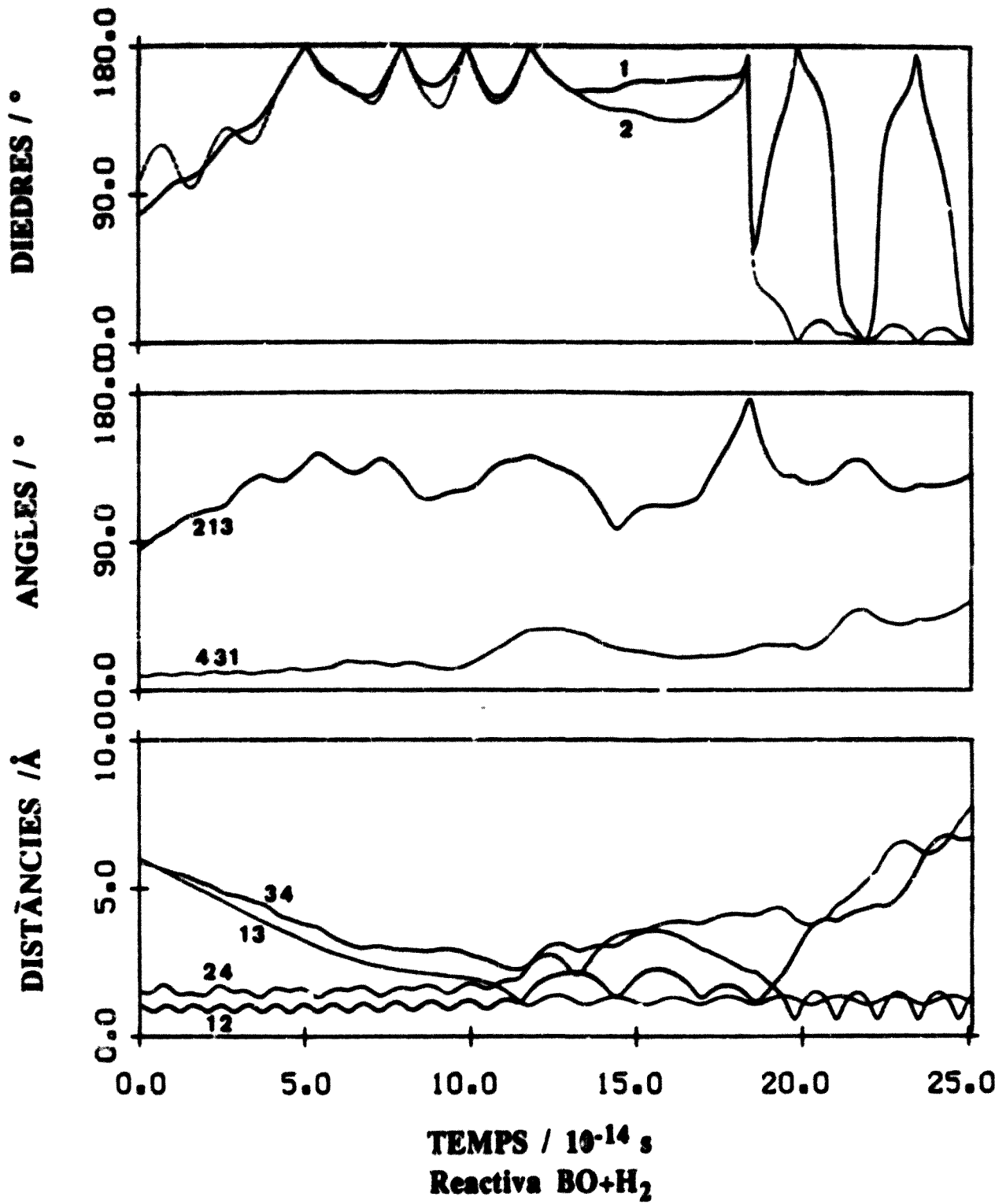


Figura VIII.35.- Trajectòria reactiva  $BO+H_2$ :  $E_T=25.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  $E_V=(0,0,0)$ .

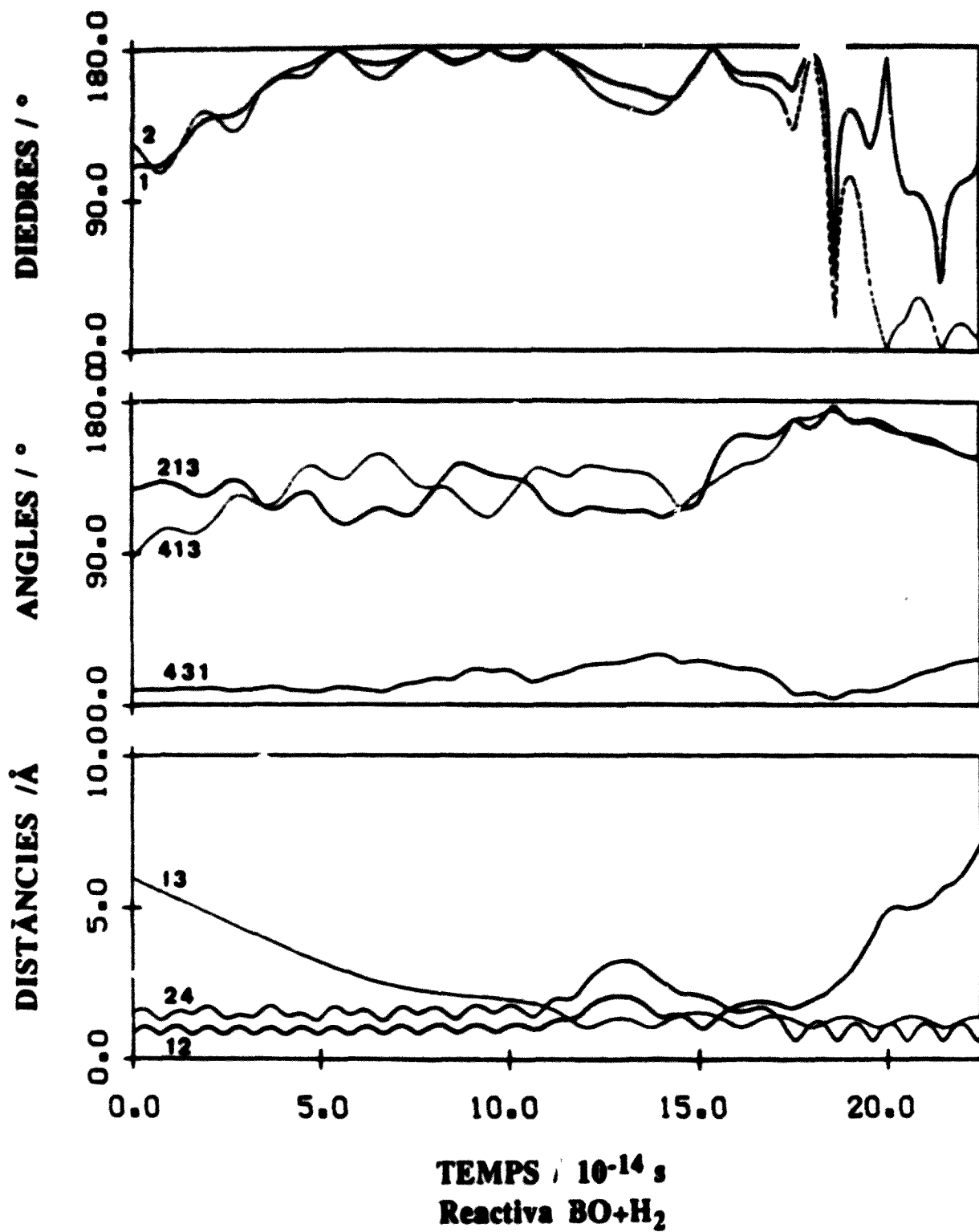


Figura VII.36 .-Trajectòria reactiva  $BO+H_2$ :  $E_T=25.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=1000$  K,  $E_v=(0,0,0)$ .

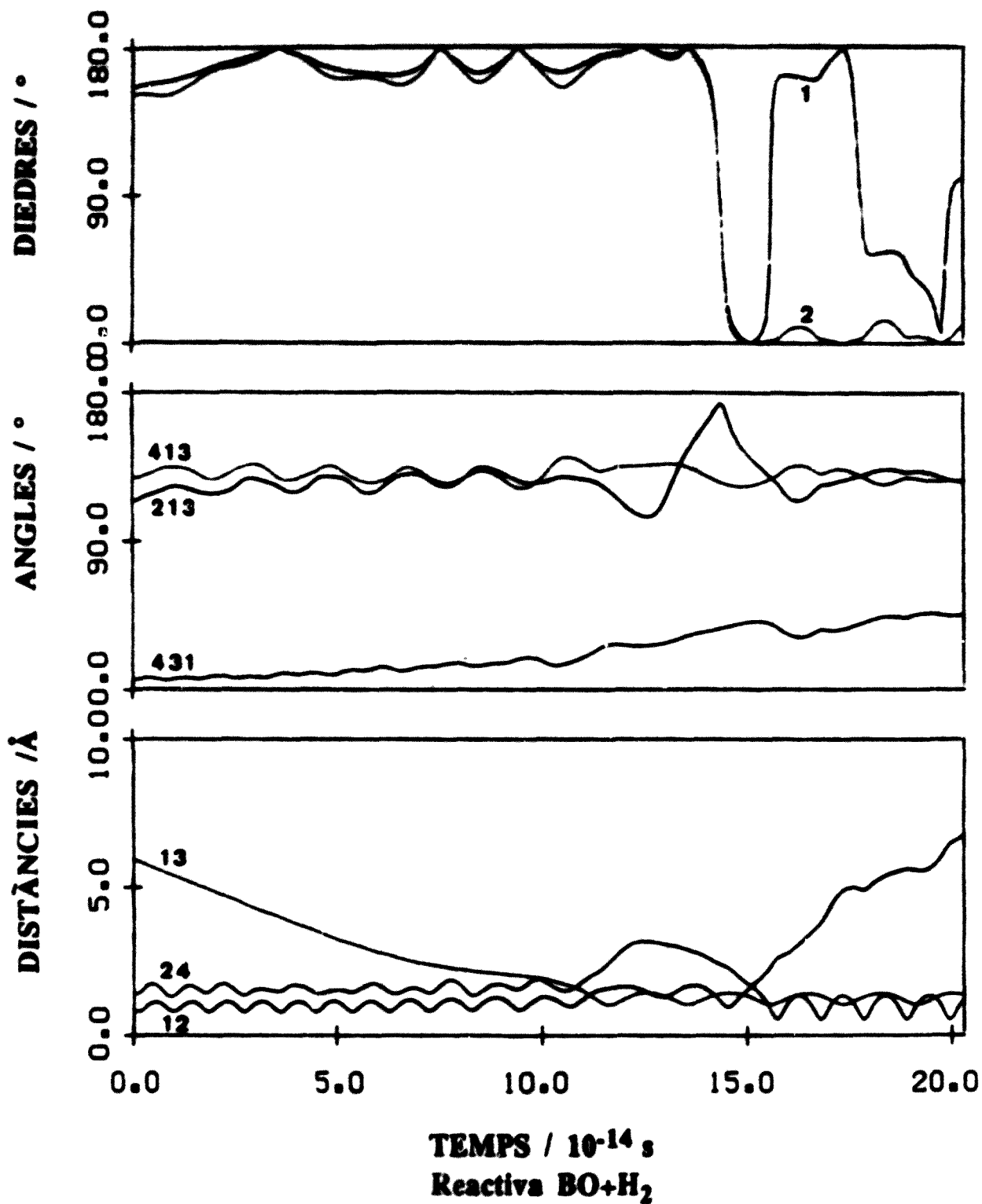


Figura VIII.37 .-Trajectòria reactiva  $BO+H_2$ :  $E_T=25.0$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $T=300$  K,  $E_V=(0,1,0)$ .

A les Figures VIII.38 i VIII.39 es mostren trajectòries que condueixen a  $BO+2H$ . A la primera d'elles es pot observar com inicialment es forma  $BO+H_2$  que posteriorment, degut a l'elevada excitació vibracional dissocia en  $BO+2H$ .

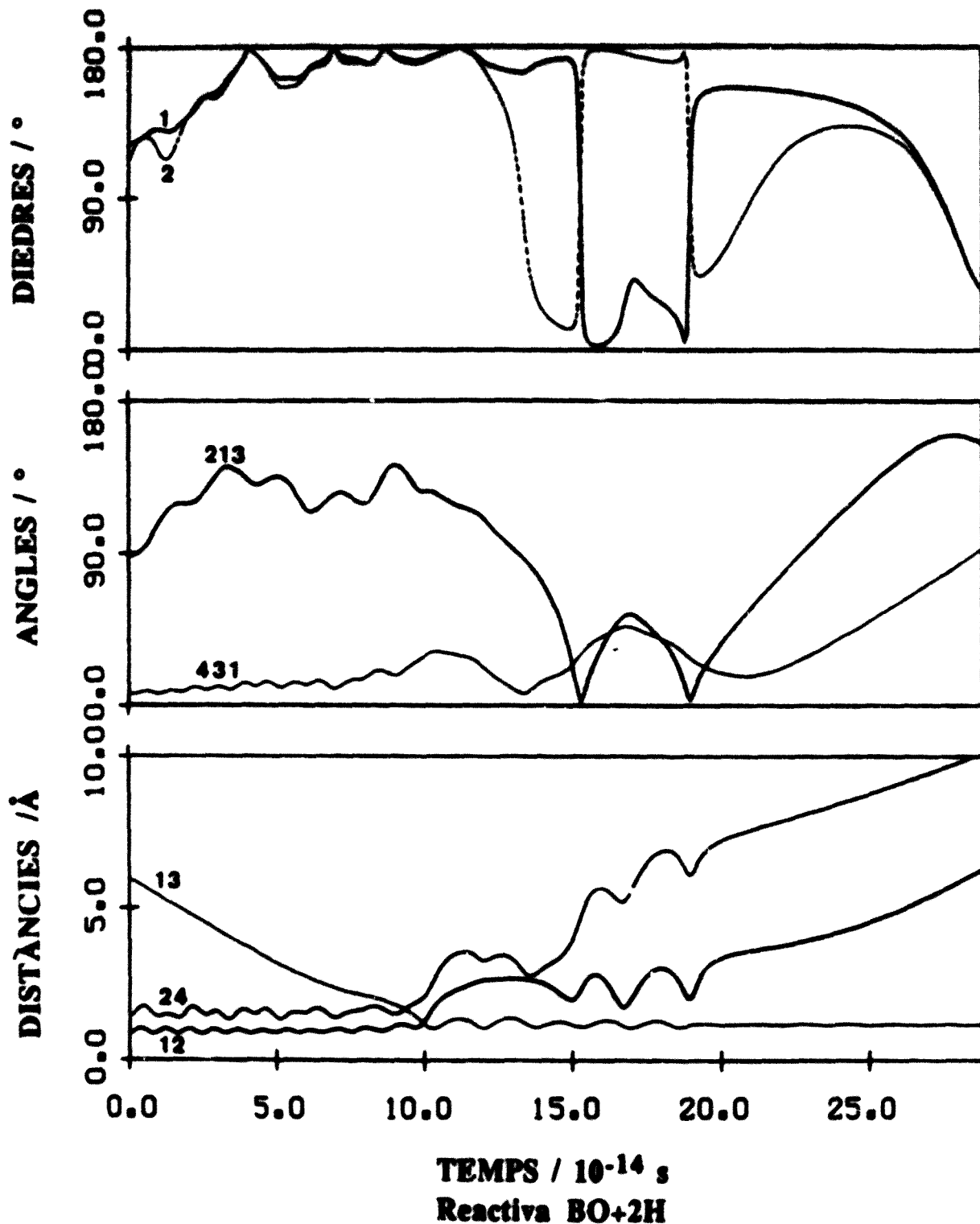


Figura VIII.38 .-Trajectòria reactiva  $BO+2H$ :  $E_T=25.0$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $T=300$  K,  $E_V=(0,0,0)$ .

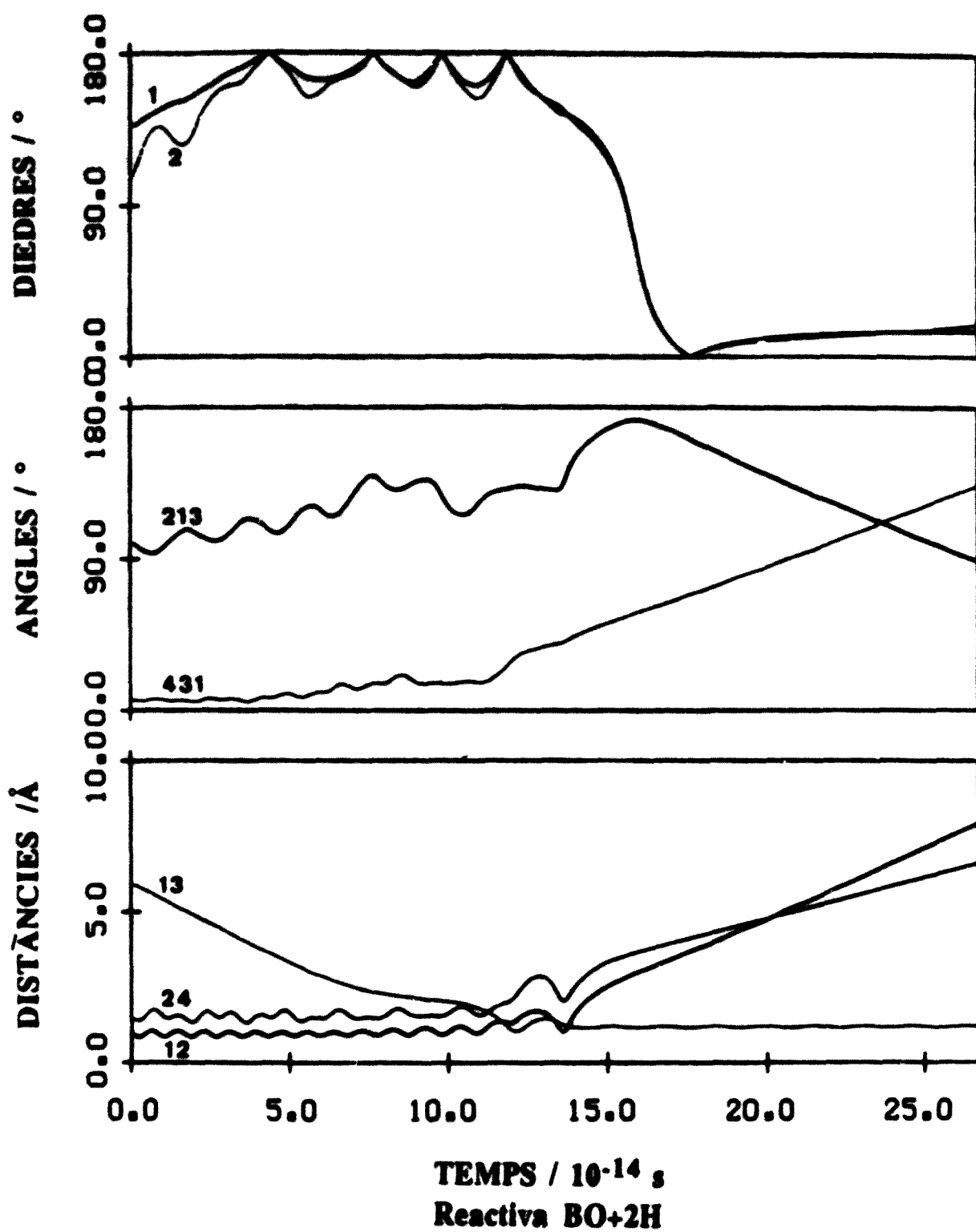


Figura VIII.39.- Trajectòria reactiva  $BO+2H$ :  $E_r=22.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $T=300$  K,  
 $E_v=(0,0,0)$ .

## VIII.6.- Bibliografia

- [1] .- M. Trenary, H.F. Shafer III, P.A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1977, 3885.
- [2] .- P.F. Meier, R.H. Hauge, J.L. Margrave. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1978, 2108.
- [3] .- K. Liu, J.M. Parson. *J. Chem. Phys.*, **68**, 1978, 1974.
- [4] .- S.B. Oblath, J.L. Gole. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1979, 581.
- [5] .- H.A. Kurtz, K.D. Jordan. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1980, 1177.
- [6] .- M. Trenary, H.F. Shafer III. *J. Chem. Phys.*, **68**, 1978, 4047.
- [7] .- R.H. Hauge, J.W. Kauffman, J.L. Margrave. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1980, 6005.
- [8] .- S. Rosenwarks, R.E. Steele, H.P. Broida. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1975, 1963.
- [9] .- A.W. Hanner, J.L. Gole. *J. Chem. Phys.*, **73**, 1980, 5025.
- [10] .- R.C. Estler, R.N. Zare. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1978, 1323.
- [11] .- T.G. DiGiuseppe, R. Estes, P. Davidovits. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1982, 260.
- [12] .- J.L. Gole, S.A. Pace. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1981, 2651.
- [13] .- S. Sakai, K.D. Jordan. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1983, 2293.
- [14] .- S. Sakai, K.D. Jordan. *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 1986, 103.
- [15] .- M. Albertí, R. Sayós, M. González, J. M<sup>o</sup> Bofill, A. Aguilar. *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)*, **166**, 1988, 301.
- [16] .- U.C. Sridharan, T.G. DiGiuseppe, D.L. McFadden, P. Davidovits. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1979, 5422.
- [17] .- J. DeHaven, M.T. O'Connor, P. Davidovits. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1981, 1746.
- [18] .- G.J. Green, J.L. Gole. *Chem. Phys. Lett.*, **69**, 1980, 45.
- [19] .- G. Herzberg. *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand. Princeton. 1950.
- [20] .- L.M. Raff. *J. Chem. Phys.*, **44**, 1966, 1202.
- [21] .- L.M. Raff, D.L. Thompson, L.B. Sims, R.N. Porter. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1972, 5998.
- [22] .- N.J. Brown, D.M. Silver. *J. Chem. Phys.*, **65**, 1976, 311.
- [23] .- R. Sayós. Tesis Doctoral. Dept. Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona.
- [24] .- W.L. Hase. Mercury Program 453 QCPE, University of Indiana, Bloomington, IN47401. USA.
- [25] .- S. Chapman, D.L. Bunker. *J. Chem.; Phys.*, **62**, 1975, 2890.

- [26] .- K.N. Swamy, W. Hase. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1983, 4715.
- [27] .- R.J. Duchovic, W. Hase. *J. Chem. Phys.*, **82**, 1985, 3599.
- [28] .- S. Chapman. *J. Chem. Phys.*, **74**, 1981, 1001.

**IX.- CONCLUSIONS.**



- 1.- El mètode semiempíric MNDO descriu acceptablement bé les principals característiques de les SEP's de sistemes del tipus HMOH.
- 2.- Els estudis realitzats a nivell ab initio indiquen que s'hauria de dur a terme un càlcul MCSCF per tal d'aconseguir una més acurada descripció de la SEP del sistema  $H_2BO$ .
- 3.- El mètode Sorbie-Murrell, basat en l'ajust de dades espectroscòpiques o teòriques, en el cas de sistemes triatòmics condueix a SEP's analítiques que descriuen força bé les característiques dels sistemes, sense massa dificultats.
- 4.- En el cas de sistemes poliatòmics, el mateix tipus d'ajust es complica notablement posant-se de manifest la importància que té tant l'elecció de l'estructura de referència com la de la funció de llarg abast. En qualsevol cas, l'aparició de falsos mínims dificulta l'ajust de la SEP que, en conseqüència, resulta llarg i laboriós.
- 5.- La SEP corresponent al sistema HBO posa de manifest l'existència dels dos intermedis així com la barrera d'isomerització entre ells, malgrat només haver utilitzat en l'ajust dades corresponents al mínim HBO. Es tracta d'una SEP sense barrera a l'entrada i l'estudi de trajectòries evidencia que la majoria d'elles sondegen durant força temps la zona del mínim HBO, presentant un mode de reacció complex.
- 6.- En la reacció  $\cdot + OH$ , de la comparació del temps mig de durada de les trajectòries es conclou que, en l'interval d'energies estudiades, a mesura que augmenta l'energia de col·lisió esdevenen més complexes.

- 7.- La reacció  $B(^2P) + OH(^2\Pi) \longrightarrow BO(^2\Sigma^+) + H$  procedeix via dos possibles mecanismes que hem anomenat inserció i abstracció, el primer d'ells és molt més reactiu que l'altre. Per a ambdós mecanismes les funcions d'excitació decreixen amb l'augment de l'energia relativa. Pel que fa a la distribució de l'energia vibracional en productes el procés d'inserció presenta una distribució gairebé estadística, comportament que no s'observa en les abstraccions. La distribució de l'energia rotacional és molt semblant en els dos processos i s'observa que les molècules surten rotacionalment molt calentes.
  
- 8.- D'acord amb la SEP emprada, en el sistema triatòmic s'observa que inicialment l'augment de l'energia rotacional fa disminuir la secció eficaç mentre que a energies rotacionals prou altes la secció eficaç creix, presentant un comportament semblant al trobat en altres sistemes.
  
- 9.- La SEP analítica per al sistema tetratòmic  $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$  posa de manifest les principals característiques del sistema en qüestió conegudes a partir dels càlculs realitzats.
  
- 10.- El mostreig de les distribucions tèrmiques de les components del moment angular mitjançant el mètode de rebuig és correcte fins i tot per a un número no massa elevat de trajectòries.
  
- 11.- El mode vibracional 1 de la molècula d' $H_2O$  presenta un caràcter més individualista que els altres dos que evidencien una tendència a transferir-se energia de l'un a l'altre.
  
- 12.- La reactivitat dels diferents canals està d'acord amb les previsions fetes abans del càlcul de trajectòries. El canal  $HOB+H$  es pot formar a partir de camins més fàcilment accessibles que els altres.

- 13.- Contràriament al que passa en el cas del sistema triatòmic, el sistema  $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$  canalitza bona part de l'energia accessible en excitació interna de productes. Concretament pel que fa referència a la formació de  $BO + H_2$ , l'energia vibracional de l' $H_2$  sol ser força més elevada que la del  $BO$  possibilitat que ja s'havia comentat en un treball experimental sobre aquest sistema.
  
- 14.- Malgrat que la barrera que mostra la SEP en el canal de reactius és de l'ordre de la que preveuen els pocs treballs teòrics sobre aquest sistema i vista la poca reactivitat que presenta a baixes energies relatives, concluïm que aquesta barrera està sobre-valorada.

**APENDIX.1**

TAULA A1.1

Potencials diatòmics implicats a la SEP de l'H<sub>2</sub>O (amb l'intermedi HOB lineal) i terme d'interacció(a).

---

$V_{OH} / \text{eV} = -4.1470 (1.0+3.7197\rho_i) \exp (-3.7197\rho_i)$	(i = 1, 3)
$V_{BH} / \text{eV} = -2.3939 (1.0+3.3508\rho_j) \exp (-3.3508\rho_j)$	(j = 4, 6)
$V_{BO} / \text{eV} = -7.7486 (1.0+3.6800\rho_2) \exp (-3.6800\rho_2)$	

$V_{HBO}^{(3)}$ :

$V_0 = -2.3888 \text{ eV}$	$C_{22} = 0.4440 \text{ \AA}^{-2}$
$C_1 = 3.2157 \text{ \AA}^{-1}$	$C_{24} = -2.6342 \text{ \AA}^{-2}$
$C_2 = -0.0640 \text{ \AA}^{-1}$	$C_{44} = 0.2661 \text{ \AA}^{-2}$
$C_4 = -1.7893 \text{ \AA}^{-1}$	$C_{111} = 2.0899 \text{ \AA}^{-3}$
$C_{11} = 3.4489 \text{ \AA}^{-2}$	$C_{124} = -16.1359 \text{ \AA}^{-3}$
$C_{12} = 3.5274 \text{ \AA}^{-2}$	$C_{444} = -4.3204 \text{ \AA}^{-3}$
$C_{14} = -2.2514 \text{ \AA}^{-2}$	$\gamma_1 = 2.40, \gamma_2 = 3.925, \gamma_4 = 0.425$

---

$\rho_1 / \text{\AA} = R_{OH} - 2.35027, \rho_2 / \text{\AA} = R_{BO} - 1.18542, \rho_4 / \text{\AA} = R_{BH} - 1.16485.$

---

a) Per  $V_{HBO}$  ( $R_2, R_3, R_6$ ) val la mateixa expressió, canviant  $\rho_1$  per  $\rho_3$  i  $\rho_4$  per  $\rho_6$ .

**APÈNDIX 2.**

A partir de la funció de distribució gaussiana del vector moment angular:

$$P(L_x, L_y, L_z) = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (I_x, I_y, I_z)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{L_x^2}{2I_x kT}} e^{-\frac{L_y^2}{2I_y kT}} e^{-\frac{L_z^2}{2I_z kT}} \quad (\text{A.2.1})$$

i tenint en compte les relacions següents per a les components del moment angular:

$$\begin{aligned} L_x &= (L^2 - L_z^2)^{\frac{1}{2}} \cos\varphi \\ L_y &= (L^2 - L_z^2)^{\frac{1}{2}} \sin\varphi \\ L_z &= L_z \end{aligned} \quad (\text{A.2.2})$$

així com la jacobiana de la transformació:

$$\frac{\partial(L_x, L_y, L_z)}{\partial(L, L_z, \varphi)} \quad (\text{A.2.3})$$

es pot obtenir la funció  $P(L, L_z)$  que dona la probabilitat d'obtenir conjuntament un determinat valor del moment angular i de la seva component z:

$$P(L, L_z) = (2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (I_x, I_y, I_z)^{-\frac{1}{2}} L e^{-\frac{L_z^2}{2I_z kT}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{(L^2 - L_z^2)}{2kT} \left( \frac{\cos^2\varphi}{I_x} + \frac{\sin^2\varphi}{I_y} \right)} d\varphi \quad (\text{A.2.4})$$

i si fem:

$$-(2\pi kT)^{-\frac{3}{2}} (I_x, I_y, I_z)^{-\frac{1}{2}} = C \quad (\text{A.2.5})$$

llavors:

$$\begin{aligned} P(L, L_z) &= C L e^{-\frac{L_z^2}{2I_z kT}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{(L^2 - L_z^2)}{2kT I_x I_y} [I_y \cos^2\varphi + I_x (1 - \cos^2\varphi)]} d\varphi = \\ &= C L e^{-\frac{L_z^2}{2I_z kT}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{(L^2 - L_z^2)}{2kT I_x I_y} (I_y - I_x) \cos^2\varphi + I_x} d\varphi = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= C L e^{-\frac{L_0^2}{2I_x kT}} e^{-\frac{(L^2 - L_0^2)}{2kT I_x}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{(L^2 - L_0^2)(I_y - I_x)}{2kT I_x I_y} \cos^2 \varphi} d\varphi = \\
 &= C L e^{-\frac{L_0^2}{2I_x kT}} e^{-\frac{(L^2 - L_0^2)}{2kT I_x}} \int_0^{2\pi} e^{-B \cos^2 \varphi} d\varphi \quad (\text{A.2.6})
 \end{aligned}$$

amb:

$$B = \frac{(L^2 - L_0^2)(I_y - I_x)}{2kT I_x I_y} \quad (\text{A.2.7})$$

Si anomenem  $I_1$  a la integral que s'ha de resoldre en l'equació (A.2.6), i canviem els límits d'integració, llavors:

$$I_1 = 4 \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-B \cos^2 \varphi} d\varphi \quad (\text{A.2.8})$$

i efectuant un desenvolupament de Taylor en sèries de potències, resulta:

$$I_1 = 4 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left( 1 - B \cos^2 \varphi + \frac{B^2 \cos^4 \varphi}{2!} - \frac{B^3 \cos^6 \varphi}{3!} + \dots \right) d\varphi \quad (\text{A.2.9})$$

equació en què es pot veure que totes les integrals a resoldre són del tipus:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{2m} \varphi d\varphi = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots 2m-1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2m} \frac{\pi}{2} \quad (\text{A.2.10})$$

i per tant:

$$\begin{aligned}
 I_1 &= 4 \left( \frac{\pi}{2} - \frac{B}{2} \frac{\pi}{2} + \frac{B^2}{2!} \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \frac{\pi}{2} - \frac{B^3}{3!} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} \frac{\pi}{2} + \dots \right) = \\
 &= 2\pi \left( 1 - \frac{B}{1!} \frac{1}{2} + \frac{B^2}{2!} \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} - \frac{B^3}{3!} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} + \dots \right) =
 \end{aligned}$$



$$= 2\pi \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{B^n 1.3.5...2n-1}{n! 2.4...2n} \right] \quad (\text{A.2.11})$$

Amb el resultat anterior, l'equació A.2.6, es transforma en:

$$P(L, L_2) = C L e^{-\frac{L^2}{2I_x kT}} e^{-\frac{(L^2 - L_2^2)}{2kT I_y}} \left\{ 2\pi \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{B^n 1.3.5...2n-1}{n! 2.4...2n} \right] \right\} \quad (\text{A.2.12})$$

Per tal de determinar la probabilitat d'obtenir un  $L_2$  donat per qualsevol valor d' $L$  cal integrar l'equació anterior:

$$\begin{aligned} P_1(L_2) &= \int_{L_1}^{\infty} P(L, L_2) dL = \int_{L_1}^{\infty} \left[ C L e^{-\frac{L^2}{2I_x kT}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{(L^2 - L_2^2)}{2kT} \left( \frac{\cos^2 \varphi}{I_x} + \frac{\sin^2 \varphi}{I_y} \right)} d\varphi \right] dL = \\ &= C e^{-\frac{L_2^2}{2I_x kT}} \int_{L_1}^{\infty} \int_0^{2\pi} L e^{-\frac{(L^2 - L_2^2)}{2kT} \left( \frac{\cos^2 \varphi}{I_x} + \frac{\sin^2 \varphi}{I_y} \right)} d\varphi dL = \\ &= C e^{-\frac{L_2^2}{2I_x kT}} \int_0^{2\pi} \left[ \int_{L_1}^{\infty} L e^{-\frac{(L^2 - L_2^2)}{2kT} \left( \frac{\cos^2 \varphi}{I_x} + \frac{\sin^2 \varphi}{I_y} \right)} dL \right] d\varphi = \\ &= C e^{-\frac{L_2^2}{2I_x kT}} \int_0^{2\pi} I_2 d\varphi \end{aligned} \quad (\text{A.2.13})$$

amb:

$$I_2 = \int_{L_1}^{\infty} L e^{-\frac{(L^2 - L_2^2)}{2kT} \left( \frac{\cos^2 \varphi}{I_x} + \frac{\sin^2 \varphi}{I_y} \right)} dL \quad (\text{A.2.14})$$

Amb la resolució d'aquesta darrera integral, s'arriba a:

$$\begin{aligned}
 P_1(L_z) &= C e^{-\frac{L_z^2}{2I_x kT}} \int_0^{2\pi} \frac{kT I_y I_x}{I_y \cos^2 \varphi + I_x \sin^2 \varphi} d\varphi = \\
 &= C kT I_y I_x e^{-\frac{L_z^2}{2I_x kT}} 4 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{I_y \cos^2 \varphi + I_x \sin^2 \varphi} = \\
 &= C kT I_y I_x e^{-\frac{L_z^2}{2I_x kT}} 4 \left[ \frac{1}{(I_x I_y)^{\frac{1}{2}}} \arctan \left[ \left( \frac{I_x}{I_y} \right)^{\frac{1}{2}} \tan \varphi \right] \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \\
 &= C kT (I_x I_y)^{\frac{1}{2}} 2\pi e^{-\frac{L_z^2}{2I_x kT}} \quad (\text{A.2.15})
 \end{aligned}$$

La probabilitat d'obtenir un cert valor del moment angular total condicionat a un valor determinat d' $L_z$ ,  $P(L/L_z)$  ve donada per:

$$P(L/L_z) = \frac{P(L, L_z)}{P_1(L_z)} = (kT)^{-1} (I_x I_y)^{-\frac{1}{2}} L e^{-\frac{(L^2 - L_z^2)}{2I_x kT}} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{B^n}{n!} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots 2n-1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2n} \right] \quad (\text{A.2.16})$$

Per tal de conèixer la funció de distribució acumulativa,  $P(L)$ , s'ha d'integrar l'equació anterior, ja que:

$$P(L) = \int_{L_z}^L P(L/L_z) dL \quad (\text{A.2.17})$$

Si per tal de simplificar i facilitar les operacions posteriors, fem el següent canvi de notació en els termes que apareixen a l'equació A.2.16:

$$C = (kT)^{-1} (I_x I_y)^{-1/2}$$

$$B = \frac{(L^2 - L_z^2)(I_x - I_y)}{2kT I_x I_y} = C_1 \frac{L^2 - L_z^2}{2kT I_y}$$

la funció de distribució acumulativa s'expressa mitjançant:

$$P(L) = C \int_{L_0}^L L e^{-\frac{(L^2 - L_0^2)}{2I_y kT}} \left[ 1 - \frac{C_1}{1!} \frac{1}{2} \left( \frac{L^2 - L_0^2}{2I_y kT} \right) + \frac{C_1^2}{2!} \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \left( \frac{L^2 - L_0^2}{2I_y kT} \right)^2 - \dots \right] dL \quad (\text{A.2.18})$$

i amb el canvi de variable següent:

$$\frac{L^2 - L_0^2}{2I_y kT} = t$$

i posterior integració, s'arriba a l'expressió definitiva per a la funció de distribució acumulativa:

$$P(L) = \left( \frac{I_y}{I_x} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ I_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{C_1^n}{n!} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots 2n-1}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots 2n} I_n \right] \quad (\text{A.2.19})$$

amb:

$$I_0 = \int_0^1 e^{-t} dt = 1 - e^{-1}$$