

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I**



TESIS DOCTORAL

**Estudio teórico de la dinámica de las colisiones
 $H_2 + H_2$**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ismael Montero Vázquez

DIRECTORES

**Javier Aoiz Molerés
Pablo García Jambrina**

Madrid, 2017

Estudio teórico de la dinámica de las colisiones $\text{H}_2 + \text{H}_2$

Memoria presentada, para optar al Doctorado, por

Ismael Montero Vázquez

*Departamento de Química Física I
Universidad Complutense de Madrid*



Bajo la dirección de

Dr F. Javier Aoiz Molerés

*Departamento de Química Física I
Universidad Complutense de Madrid*

Dr Pablo García Jambrina

*Departamento de Química Física I
Universidad Complutense de Madrid*

Este trabajo ha sido llevado a cabo en el Departamento Química Física I de la Universidad Complutense de Madrid bajo la dirección de los Doctores D. Francisco Javier Aoiz Molerres (UCM) y D. Pablo Gracia Jambrina (UCM).

Se agradece la inestimable ayuda prestada por el Grupo de Investigación de *Dinámica de reacciones químicas y femtoquímica* de la Universidad Complutense de Madrid que ha puesto a mi disposición las herramientas necesarias para la realización de este trabajo.

*Dedicado a mi padre y a mi madre, que nunca me faltaron,
y a mi compañera, que siempre estará.*

Índice general

1. Introducción	3
1.1. El hidrógeno molecular	4
1.2. Estructura del presente trabajo	5
2. Consideraciones previas y Antecedentes	7
2.1. Consideraciones previas	7
2.2. Antecedentes	11
3. Superficies de potencial	21
3.1. Superficies de potencial para el sistema H_2+H_2	25
3.2. Superficie de potencial H_4 -BKMP	28
3.3. PES para geometrías de tres cuerpos	30
3.4. PES para geometrías tipo H	32
3.5. PES para geometrías tipo X	34
3.6. PES para geometrías tipo T	38
3.7. PES para geometrías lineales	41
4. Metodología	43
4.1. Visión general	43
4.2. De la ecuación de Schrödinger a la superficies de energía potencial	44
4.3. Metodología de Trayectorias Cuasi-clásicas	47
4.3.1. Formulación	47
4.3.2. Condiciones iniciales	49
4.3.3. Integración	52
4.3.4. Propiedades finales de las trayectorias	53
4.3.5. Análisis general	54
4.3.6. Métodos de ajuste	55
4.4. Estudio de geometrías de colisión	56
5. Resultados	61
5.1. Cálculos basados en condiciones iniciales específicas	61
5.1.1. Geometría H	61
5.1.2. Geometría X	65
5.1.3. Geometría T	67
5.1.4. Geometría L	68
5.1.5. Geometría lineal	70

5.1.6.	Reactividad del canal intercambio	71
5.1.7.	Reactividad del canal disociación	72
5.1.8.	Reactividad del canal intercambio-disociación	75
5.2.	Reactividad en sistemas con geometría inicial aleatoria	76
5.2.1.	La reactividad en función de la excitación traslacional e interna de los reactivos	78
5.2.2.	Comparación de resultados restringidos/específicos con resultados sin restricciones aleatorios	88
5.2.3.	Propiedades de los productos	90
5.2.4.	Estudio de colisiones H_2+D_2	95
5.3.	Punto de colisión - Análisis geométrico	99
5.3.1.	Sistemas con parámetro de impacto nulo	100
5.3.2.	Sistemas con parámetro de impacto máximo variable	108
5.3.3.	Sistemas térmicamente excitados	112
5.3.4.	Sistemas con Energía de colisión fija	113
5.3.5.	Conclusiones	118
5.3.5.1.	Canal de intercambio	118
5.3.5.2.	Canal de disociación	119
5.3.5.3.	Canal de intercambio-disociación	120
6.	Conclusiones	123
7.	Resumen	127
7.1.	Sistemas con geometría inicial específica	128
7.1.1.	Sistemas con geometría H	128
7.1.2.	Sistemas con geometrías X y T	128
7.1.3.	Sistemas con geometría L	129
7.1.4.	Sistemas con geometría lineal	129
7.2.	Sistemas sin restricciones ni geometría inicial	129
7.2.1.	Propiedades de los productos	130
7.2.2.	Sustituciones isotópicas	130
7.3.	Estudio de las geometrías de colisión	131
7.3.1.	Canal intercambio	131
7.3.2.	Canal de disociación	131
7.3.3.	Canal intercambio-disociación	132
7.3.4.	Factores que afectan a la geometría de colisión	132
7.3.4.1.	La energía de colisión	132
7.3.4.2.	Energía interna	132
7.3.4.3.	Parámetro de impacto	132
8.	Summary	133
8.1.	Specific initial geometry results	134
8.1.1.	H Geometry	134
8.1.2.	X and T geometries	134
8.1.3.	L geometry	134
8.1.4.	Linear geometry	135
8.1.5.	General Ideas about the reactivity	135
8.2.	Full dimensions systems	135

8.2.1. Products properties	136
8.2.2. $\text{H}_2 + \text{D}_2$ reaction	136
8.3. Collision Geometries	137
8.3.1. Exchange channel	137
8.3.2. CID channel	137
8.3.3. ReD channel	137
8.3.4. Effect of the energy and impact parameter on the reactivity	138
8.3.4.1. Collision Energy	138
8.3.4.2. Internal Energy	138
8.3.4.3. Impact parameter	138
9. Agradecimientos	139
I Anexos	141
A. Figuras	143
A.1. Resultados-Estados finales	143
A.2. Resultados-Geometrías de colisión	145
Índice de cuadros	159
Índice de figuras	161
Bibliography	175
Acrónimos	183

- Capítulo 1 -

Introducción

El hidrógeno, es el elemento más abundante del universo y el estudio de sus reacciones nos ayuda a comprender una gran cantidad de sucesos en todos ámbitos, por ello son de gran interés, tanto teórico como experimental. Existen sin embargo situaciones donde la su investigación experimental es muy complicada o costosa, o simplemente inviable. Una de las herramientas a usar en la investigación de estos sistemas y la comprobación de las distintas teorías que tratan de explicarlos es su recreación o simulación computacional. En estos casos cobran especial relevancia las modelizaciones por ordenador de condiciones experimentales difícilmente reproducibles en laboratorio, por ejemplo, las interacciones H_2-H_2 [1, 2] y H_2-H_2 [3, 4, 5] en procesos astrofísicos, tales como la reactividad de moléculas de hidrógeno internamente muy excitadas en condiciones de muy baja presión. Usando estas simulaciones es posible comprender mejor las características de nebulosas [6], zonas de choque, regiones de fotodisociación [7, 4, 8, 9] y sistemas astronómicos en general, así como la modelización de atmósferas de planetas como Saturno, Júpiter y Marte [10, 11, 12, 13, 14].

Las simulaciones computacionales también se pueden aplicar a las reacciones catalíticas del H dentro de distintos sistemas químicos [15, 16, 17, 18]. A través de ella es posible el estudio pormenorizado de sistemas difícilmente reproducibles en laboratorio o cuyo coste de realización sea muy alto. Su uso permite comprobar los efectos de los cambios en las distintas condiciones de contorno de forma rápida y fiable. Un ejemplo claro de este tipo de sistemas catalíticos son las pilas de combustible y el desarrollo de fármacos, en las que la computación puede ayudar a alcanzar mayores rendimientos al menor coste posible. Otros casos donde el uso de sistemas virtuales puede ayudar son en el diseño de láseres y de elementos de sistemas termonucleares [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25].

Desde las últimas décadas del siglo XX se han realizado numerosos estudios mecanocuánticos (QM) y de trayectorias cuasiclásicas (QCT) para reacciones cada vez más complejas. En particular, existe una extensa bibliografía sobre la reactividad del sistema H_2+H_2 , tanto en base a estudios experimentales como a cálculos teóricos (véase por ejemplo [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32] y las referencias que allí aparecen). Si tenemos en cuenta, además, el gran avance de las herramientas computacionales que se produce día a día, nos encontramos en una situación en el cual la simulación de sistemas químicos juega un importante papel a la hora de entender las reacciones químicas así como de predecir resultados experimentales en las más variadas condiciones. Baste como prueba de ello el premio Nobel con el que fueron galardonados Karplus, Levitt y Warshell por el desarrollo de simulaciones capaces de predecir el comportamiento de sistemas de diverso tamaño, desde moléculas diatómicas hasta enzimas.

En particular, la simulación computacional de sistemas químicos de cuatro cuerpos [33, 34, 35] constituye la base para el desarrollo de métodos y técnicas que permitan la futura recreación fidedigna de sistemas mucho más complejos. A su vez, los sistemas de cuatro cuerpos compuestos por hidrógeno son los más simples por lo que su estudio y evolución es un paso obligatorio en el desarrollo de las técnicas computacionales del futuro.

§ 1.1 EL HIDRÓGENO MOLECULAR

El sistema químico objeto de esta tesis es la reacción entre dos moléculas de hidrógeno, incluyendo algunas variantes isotópicas y partiendo de distintos estados vibrorrotacionales y distintas condiciones iniciales.

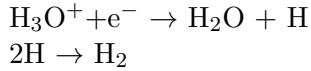
El hidrógeno es el átomo más ligero. En su forma más abundante (protio) tan solo tiene un electrón y un protón lo que simplifica cualquier tipo de cálculo de estructura electrónica lo que se refleja en resultados más exactos. En condiciones normales, el hidrógeno puro H_2 es un gas incoloro, inodoro e insípido. Relativamente inerte a baja temperatura, reacciona violentamente con muchos elementos a temperaturas moderadamente altas. El hidrógeno es un gas muy fácil difusión y peligroso de manejar pues forma fácilmente mezclas explosivas con el oxígeno (mezcla detonante).

Algunas de sus propiedades físicas son ([36]):

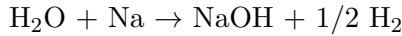
- Punto de fusión: 14 K.
- Punto de ebullición: 20 K.
- Temperatura crítica: 33 K.
- Presión crítica: 13.3 atm.
- Abundancia de isótopos: deuterio (2H): 0.02 , tritio(3H): 0.001 ppm.
El resto es hidrógeno ordinario o protio (1H) de masa atómica 1.016 u.

La química del hidrógeno difiere en muchos aspectos de los otros elementos con un solo electrón en su última capa. Es similar en sus propiedades a los metales alcalinos pero también su similitud con los halógenos es grande. Estas semejanzas incluyen valores cercanos de energías de ionización, naturaleza diatómica, carácter fundamentalmente covalente de los enlaces en las moléculas de H_2 y HX_2 ($X=F,Cl,Br$), ausencia de conductividad eléctrica, polaridad del enlace en muchos compuestos, similitud entre haluros e hidruros de metales activos y la progresión regular de las propiedades atómicas desde el H hasta el At. El hidrógeno es un elemento no metálico que forma compuestos covalentes (con estado de oxidación positivo) y compuestos iónicos conteniendo al anión H^- . Se conocen además compuestos de H con enlace metálico. En condiciones ordinarias el hidrógeno tiene una reactividad relativamente baja y reacciona solamente con los no metales más activos. Sin embargo, cuando se calienta, reacciona con metales, muchos no metales y muchos compuestos. El hidrógeno muestra propiedades reductoras cuando está caliente y es reducido por reductores fuertes.

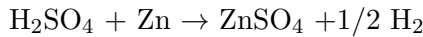
El hidrógeno atómico se produce en una descarga eléctrica en hidrógeno molecular a baja presión. El hidrógeno molecular se suele obtener del agua por electrólisis donde en el cátodo ocurre las siguientes reacciones:



También se puede extraer del agua por desplazamiento con metales muy activos:



de los ácidos por desplazamiento con otros metales, por ejemplo,



Industrialmente es frecuente obtener hidrógeno mediante reacción entre carbón y agua a temperaturas elevadas.

Las relaciones de hidrógeno con sustancias simples están resumida en la figura 1.1.

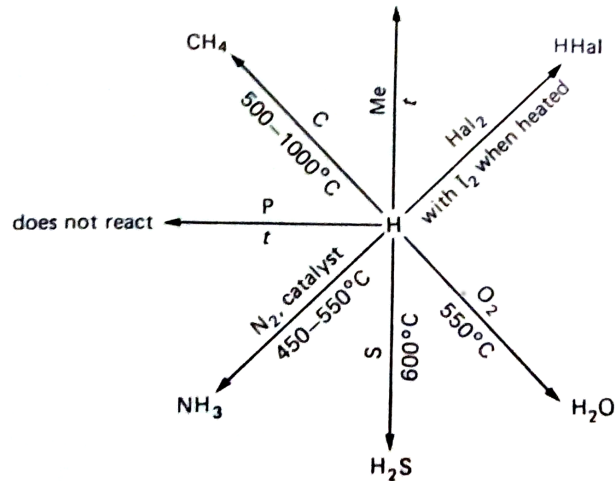


Figura 1.1: Principales reacciones del hidrógeno con sustancias simples. [36]

El hidrógeno se usa industrialmente para producir amoníaco, ácido clorhídrico, alcoholes, aldehidos y cetonas entre otros. Además, se usa para el corte de metales con una llama de oxígeno e hidrógeno. Los isótopos de protio, deuterio y tritio son usados en ingeniería nuclear.

§ 1.2 ESTRUCTURA DEL PRESENTE TRABAJO

En esta tesis he llevado a cabo un estudio detallado del mecanismo dinámico de colisiones entre dos moléculas de H_2 , y una de sus variantes isotópicas, en las superficie de energía potencial, superficie de Energía potencial (Potential Energy Surface) (PES) BKMP PES (BKMP)[37]. Basándose en simulaciones trayectorias cuasiclásicas (Quasi-classical Trajectories) (QCT) dimensionalidad completa (full dimension) (FD) y con geometrías iniciales específicas full dimension-Specific initial geometry (FD-SIG), se pretende arrojar luz sobre ciertos aspectos de la dinámica de reacción de este sistema que permanecen sin tratar, al tiempo que se contrastan con otros supuestos en la bibliografía como ciertos. Para ello, he realizado una serie de cálculos variando las condiciones iniciales así como un análisis pormenorizado de la geometría

del complejo en el momento de la colisión. Para ello, durante esta tesis adapté el programa Venus [38] para el estudio del sistema H4 y desarrollé varios programas para analizar los resultados así obtenidos.

En el capítulo segundo se discutirán las publicaciones más relevantes, destacando sus principales aportaciones y mostramos la evolución del conocimiento sobre este sistema. En el capítulo tercero se analizarán diversos aspectos de las PES, desde su definición a las peculiaridades de las PES de dos, tres y cuatro cuerpos, especialmente de la BKMP [37], una de las PES más importantes para este sistema y que es la que se usó a lo largo de este trabajo. En el capítulo cuarto se detallará la metodología QCT y su aplicación al sistema H₄, incluyendo su formulación, aplicación y obtención de resultados. Comentaré los detalles del proceso de ajuste de valores usando expansiones en polinomios de Legendre, que se ha llevado a cabo de forma sistemática y automatizada. A continuación, se expondrá un nuevo método de detección y análisis del punto de colisión, desarrollado durante este trabajo. En el capítulo quinto, se discutirán de forma crítica los resultados obtenidos y se compararán con la bibliografía. Para ello comenzaré comparando resultados de estudios previos basados en sistema de dimensionalidad restringida (Restricted-dimensional system) (RDS) (sistemas a los que se reducen los grados de libertad) con mis cálculos FD-SIG. Tras ello realizaré un estudio general del sistema sin restricción alguna de sus grados de libertad, partiendo de varios estados iniciales, a distintas energías de colisión y con sustituciones isotópicas. Finalmente, se abordará el estudio de las geometrías de colisión. Para ello he realizado un análisis estadístico previo de las propiedades de cada trayectoria de cada sistema en el momento de la colisión. El objeto que se persigue es el de encontrar la relación entre los canales de reacción, las condiciones iniciales y la geometría en el momento de la colisión.

El objeto de los cálculos realizados y de sus análisis es el de valorar los distintos factores que afectan a la dinámica y mecanismo de reacción del sistema H₄ y alcanzar los siguientes objetivos:

- Determinar las geometrías de colisión asociadas a cada canal en un sistema FD.
- Ver el efecto que la variación de las distintas condiciones iniciales tiene sobre dichas geometrías de colisión y sobre la reactividad, valorando la relación geometría-reactividad, si es que existe.
- Valorar las conclusiones obtenidas a partir a cálculos con geometrías restringidas.
- Profundizar en el estudio de los distintos mecanismos de reacción asociados a cada canal.

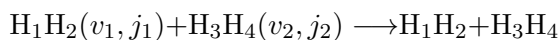
- Capítulo 2 -

Consideraciones previas y Antecedentes

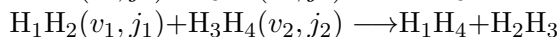
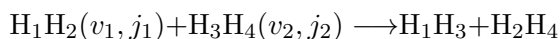
§ 2.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

Partiendo de un sistema con dos moléculas de hidrógeno molecular se han estudiado los distintos procesos (canales de reacción) que pueden tener lugar. Estos son:

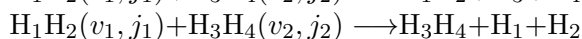
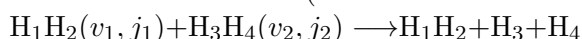
1. Canal no reactivo:



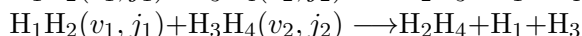
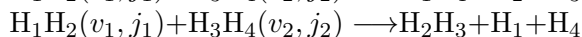
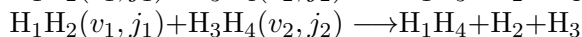
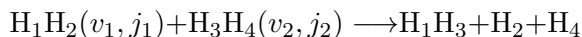
2. Canales de intercambio:



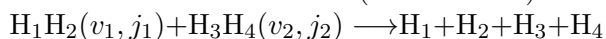
3. Canales de disociación (ó disociación inducida por colisión): ($\Delta E = 4.6 \text{ eV}$)



4. Canales de intercambio-disociación ó disociación reactiva: ($\Delta E = 4.6 \text{ eV}$)



5. Canal de disociación total: ($\Delta E = 9.2 \text{ eV}$)



donde v y j son los números cuánticos vibracionales y rotacionales respectivamente, y las energías indicadas son las mínimas asociadas al canal correspondientes al sistema con los reactivos en estado fundamental.

Aunque esté incluido en la lista de posibles procesos, en la mayoría de las condiciones iniciales (energía de colisión y estados internos de las moléculas) el canal de doble disociación en cuatro átomos no es accesible energéticamente a las energías estudiadas en este trabajo.

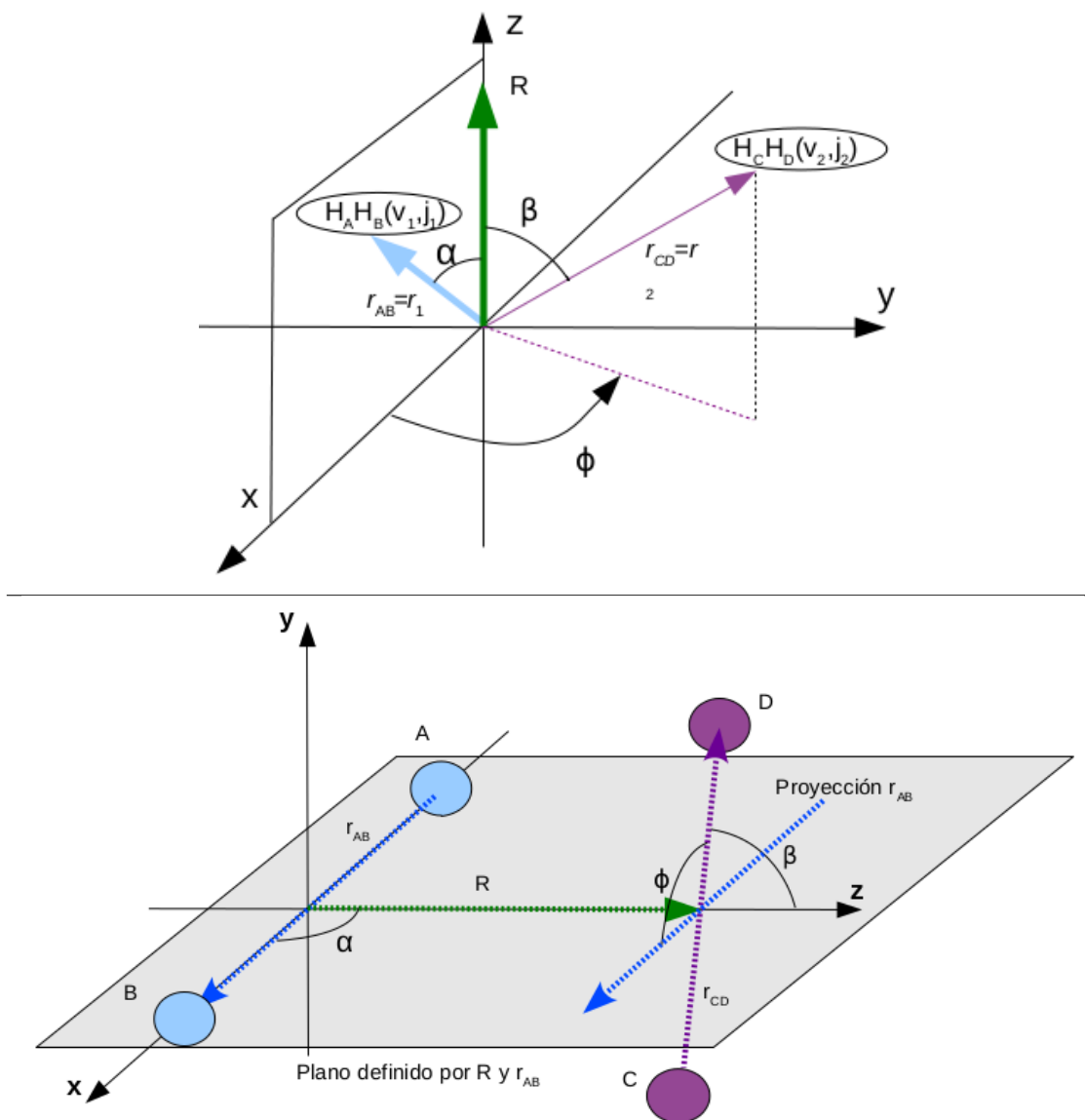


Figura 2.1: Sistema de referencia usado en el análisis y muestreo de las condiciones iniciales (ver texto).

En caso de sistemas con sustituciones isotópicas habría que sustituir el H implicado en la sustitución por D pero la formulación de los distintos canales permanecería igual. De las posibles combinaciones isotópicas que pudieran tener lugar, sólo se ha estudiado el sistema $\text{H}_2 + \text{D}_2$. En principio, cabe esperar que la sustitución isotópica afecte a la reactividad del sistema pues sus niveles vibracionales y masa reducida son diferentes a las del hidrógeno (protón). En todos los casos se han realizado análisis teóricos de las reacciones y sus productos en función de las condiciones iniciales los sistemas.

El sistema de referencia escogido para el análisis de los resultados es el de un sistema fijado en el cuerpo (body-fixed frame) mostrado en la figura 2.1. Tenemos dos vectores que unen los átomos de cada molécula diatómica, r_{AB} y r_{BC} y el vector R que une los centros de masa de cada una de ellas. El módulo de éste es la distancia intermolecular. Los ángulos entre estos tres

vectores determinan la orientación de las dos moléculas: el ángulo de \mathbf{r}_{AB} respecto a \mathbf{R} , α , el ángulo de \mathbf{r}_{CD} respecto a \mathbf{R} , β y el ángulo diedro entre los ejes internucleares, ϕ .

Los cálculos FD-SIG se han realizado estableciendo geometrías iniciales características, ampliamente usadas en la bibliografía (figura 2.2) [39, 40, 41], aunque manteniendo la dimensionalidad total (6 dimensiones) al integrar las trayectorias; es decir, sin reducir los grados de libertad. En estos cálculos, los reactivos se han preparado en su estado rotacional más bajo (sin rotación clásica), por lo que se espera (dadas las energías de colisión relativamente elevadas) que la geometría inicial se mantenga casi invariante hasta el momento de la colisión. Como se verá más adelante, esta premisa ha resultado ser esencialmente cierta. Además, estas trayectorias se han integrado con un mismo parámetro de impacto.

A lo largo de este trabajo, se van a estudiar cinco tipos de geometrías iniciales, correspondientes a otras tantas geometrías de dimensionalidad reducida, ampliamente tratadas en la bibliografía. Estas son:

- La geometría H (2.2 panel superior izquierdo) está caracterizada por tener sus átomos ocupando los cuatro vértices de un trapecio isósceles, de forma que los dos reactivos se encuentran paralelos y enfrentados entre sí, estando todo el sistema contenido en un plano. La correspondiente geometría restringida es de tres dimensiones (las distancias internucleares y la distancia intermolecular).
- La geometría X (2.2 panel superior derecho) es la única donde los cuatro átomos del sistema no están contenidos en un mismo plano. Estos ocuparán los cuatro vértices de un tetraedro de forma que los ejes internucleares de los reactivos son perpendiculares entre sí y perpendiculares a \mathbf{R} (ver figura 2.1).
- La geometría T (2.2 izquierda en el panel central) contiene a todos los átomos del sistema dentro de un mismo plano de forma que los ejes de las dos moléculas son perpendiculares entre sí. En algunos trabajos previos esta configuración se desglosa en dos, la $T1$, donde el diátomo diana recibe en su centro a la molécula proyectil que entraría a modo de ariete y la $T2$, donde será el diátomo diana el que entra como un ariete en el centro del diátomo proyectil, en los que los diátomos diana y proyectil vienen definidos por una distinta excitación vibrorrotacional.
- La geometría L (2.2 derecha en el panel central) está caracterizada de nuevo por tener todos sus átomos contenidos en un mismo plano. Es muy similar a la geometría $T1$ con la diferencia de que ahora el ataque se produce cerca de uno de los átomos que forman el otro diátomo. Esta geometría no se ha estudiado previamente por lo que no podremos realizar comparaciones más que con otras geometrías de colisión. En este caso, el parámetro de impacto será distinto de 0 e igual al valor medio entre los puntos de retorno del reactivo diana. En el resto de sistemas el parámetro de impacto es cero.
- En la geometría *lineal* (2.2 panel inferior) los cuatro átomos están alineados a lo largo de una recta.

Todos los cálculos se han llevado a cabo en la PES desarrollada por Keogh y colaboradores [42], BKMP, basada en los puntos *ab initio* calculados por Boothroyd *et al.* [43]. Keogh corrigió y amplió los cálculos de Boothroyd *et al.* para obtener una superficie de energía potencial analítica basada en el ajuste de 48180 configuraciones nucleares obtenidas a partir de cálculos *ab-initio*, además de 13367 conformaciones generadas para mejorar el ajuste en regiones donde no fue posible obtener las energías directamente desde cálculos *ab initio*. El ajuste analítico de la superficie

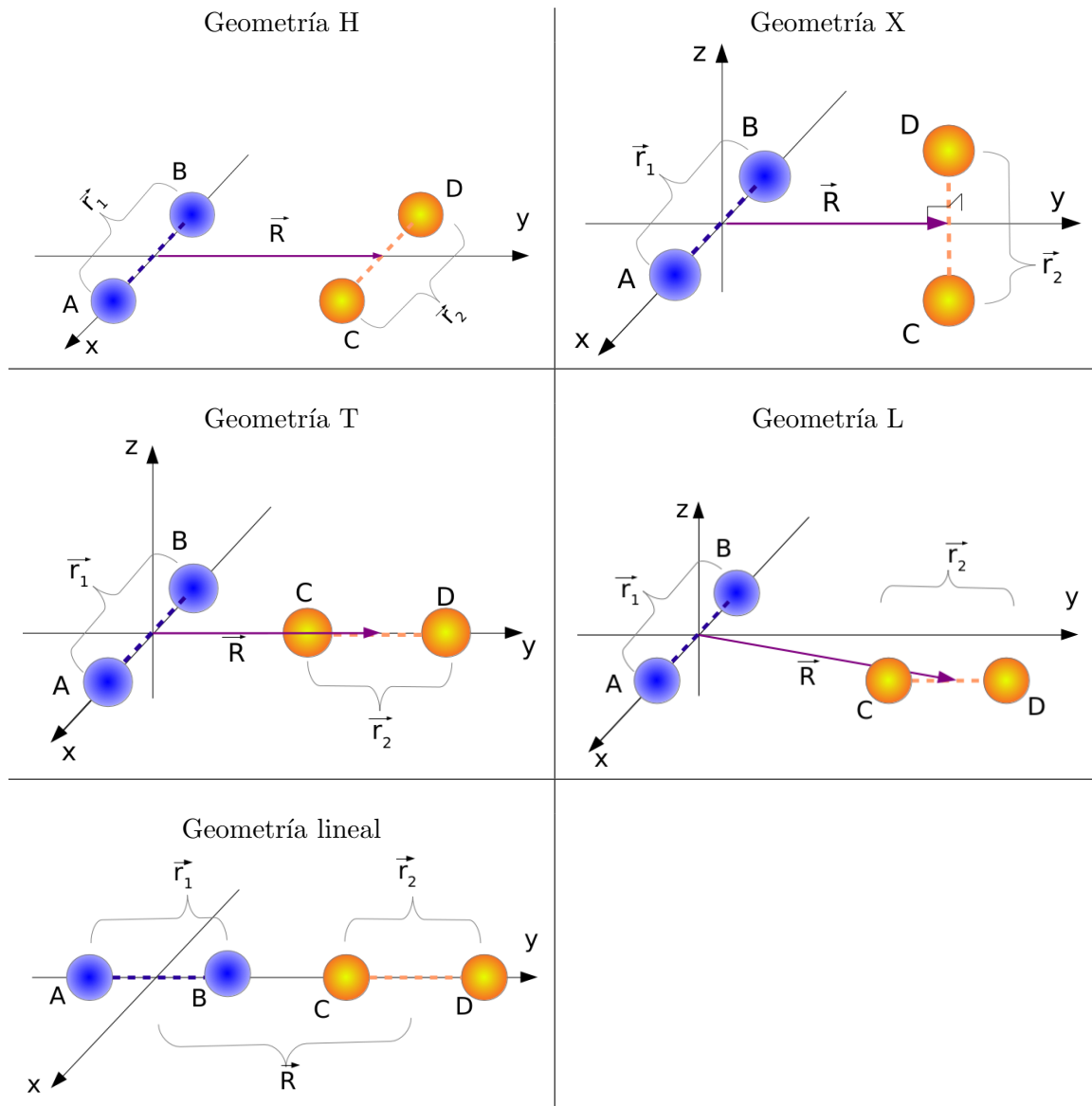


Figura 2.2: Geometrías de colisión H, X, T, L y lineal del sistema H_2+H_2 usadas en este trabajo.

tiene un error comparable al de los cálculos *ab initio* (1.43 mE_h frente a 1.15 mE_h) y es menor aún para las configuraciones cuya energía es inferior a la disociación del H₂ (0.45 mE_h). Esta superficie es significativamente mejor que la calculada por Aguado et al. [44], calculada en base a 6101 puntos *ab initio*. En el apartado dedicado a las PESs se muestran los resultados de un estudio pormenorizado de las propiedades de esta superficie.

§ 2.2 ANTECEDENTES

Tal como se ha indicado en la introducción, debido a su importancia en distintos campos, el sistema H₄ ha sido ampliamente estudiado por lo que existen múltiples e importantes trabajos y artículos sobre él. Estos estudios abarcan muchas facetas de la reactividad y propiedades del sistema, pero tan solo se reseñarán los más importantes para este trabajo.

Durante la década de 1970 se realizaron los primeros cálculos cuánticos de sistemas de tres cuerpos [45], evolucionando rápidamente hasta finales de los años 80 [46, 47, 48, 49], de forma que en la década de 1990 se desarrollaron los primeros estudios cuánticos de sistemas de cuatro cuerpos [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Dentro de los sistemas de cuatro cuerpos se destacaron los estudios del canal Intercambio de cuatro centros (four centers-interchange channel) (4C) [57, 58, 59], desarrollados inicialmente usando la metodología QM en coordenadas hiperesféricas [60, 61]. En ellos se trató principalmente la competición entre los canales intercambio y disociación [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68], así como sus mecanismos, temas que generaron controversia durante varias décadas[57].

En los años 60 se llegaron a realizar varios experimentos para determinar la cinética de la reacción H₂+D₂ → 2HD usando la técnica del ondas de choque. En base a sus resultados, propusieron un camino de reacción con un estado de transición 4C cuya energía es menor que la energía de disociación del H₂ [69]. Además se indicó la mayor eficiencia de la vibración a la hora de promover la reactividad [70]. Estos experimentos no fueron concluyentes, al encontrarse pequeños grados de impurezas que afectaban significativamente a sus resultados. Lifshitz y colaboradores [71] repitieron los experimentos en tubos utralimpios utilizando la absorción α-Lyman para la detección de H. Así, concluyeron que la formación de un estado de transición 4C es poco probable, al menos a energías inferiores a la disociación del H₂.

Debido al alto coste computacional de los métodos cuánticos exactos (incluso a día de hoy), se desarrollaron métodos alternativos en los que el movimiento nuclear se trataba clásicamente, permitiendo reducir enormemente el coste computacional. Los denominados métodos de trayectorias *cuasi-clásicas* (QCT). En 1980 Dove *et al.* [72] trataron mediante este tipo de cálculos la transferencia energética entre las moléculas del sistema H₂+He y en 1991 Mandy [73] estudió la transferencia energética y la disociación del sistema H₂+H. Sun y Dalgarno [74] estudiaron la excitación rotacional del H₂ al colisionar con H atómico y Martín *et al.* [2] la dependencia térmica de la disociación y la excitación por colisión de hidrógeno molecular.

Los primeros estudios cuánticos de sistemas de cuatro cuerpos se llevaron a cabo utilizando sistemas con dimensionalidad reducida, así como métodos aproximados que permitieran la simplificación y la reducción del coste computacional ya que un cálculo “exacto resultaba inviable. Así, Hernández y Clary [40] realizaron en 1996 un estudio usando mecánica cuántica dependiente del tiempo (Time dependent Quantum Mechanics) (TD-QM) con una geometría restringida de cuatro centros y tres dimensiones, usando la PES ASP PES (ASP)[44]. Estudiaron la evolución del sistema entre 4.9 y 5.5 eV, comparando los canales de disociación e intercambio. En ese intervalo, el canal de disociación dominaba, si bien a las más altas energías el canal de intercambio aumentaba su importancia relativa. Encontraron que la probabilidad de intercambio aumentaba

con la excitación vibracional de uno de los reactivos (manteniendo el otro en su estado fundamental). Esto sugería que en este canal el sistema pasaba por un estado de transición lineal donde el diátomo “frío” se insertaba dentro del diátomo vibracionalmente excitado cuando este último estaba muy elongado, casi disociado. Como consecuencia de ello, se obtenían productos vibracional y rotacionalmente excitados. El canal disociación también mostraba gran dependencia con la excitación vibracional con las mismas características que las del canal de intercambio. La probabilidad de reacción en función de la energía mostraba que las barreras de ambos canales eran de 5.0 y 5.2 eV respectivamente. Sin embargo, mientras que para el canal de disociación la reactividad aumenta rápidamente tras el umbral, para el canal de intercambio este aumento es mucho más moderado (figura 2.3).

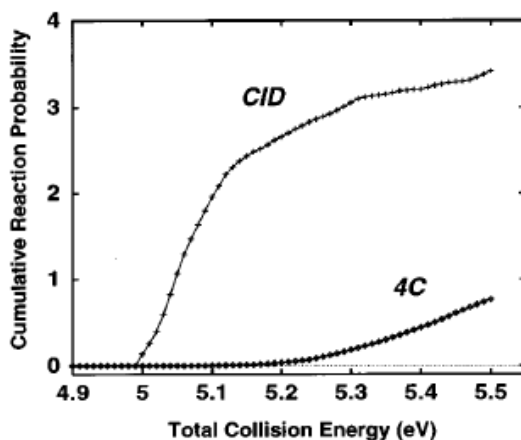


Figura 2.3: Probabilidad total de reacción para los canales 4C y CID frente a la energía de colisión para la reacción $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$. Figura tomada de Ref. [40]

Mandy *et al.* [75] realizaron cálculos QCT FD usando la PES desarrollada por Keogh [42] BKMP que se basaba en los puntos *ab initio* calculados por Boothroyd *et al.* [43]. Las energías vibracionales y rotacionales iniciales de cada H_2 las asignaron para corresponder con estados vibrorrotacionales bien definidos. El resto de las variables iniciales se eligieron utilizando un método de Montecarlo, incluyendo las fases vibracional y rotacional y la orientación de las moléculas. Usaron un muestreo estratificado [76] para el parámetro de impacto, lanzando al menos 1000 trayectorias en cada estrato, para cada energía de interés y cada combinación vibrorrotacional del sistema. Las ecuaciones de movimiento fueron integradas usando el método Runge-Kutta de paso variable [77]. En sistemas con energía $0.1 E_h$, el diátomo diana (H_AH_B) estaba en el estado fundamental mientras que a la otra molécula (proyectil) (H_CH_D) se le asignó los estados $(v,j) = (0,20), (2,14)$ y $(5,0)$. Para la energía $0.25 E_h$ se llevaron a cabo cálculos donde el proyectil estaba en un estado inicial con una energía próxima a la disociación: $(0,32), (5,24)$ y $(12,0)$. Estudiaron la transferencia de energía interna y traslacional y compararon sus resultados con los obtenidos para sistemas de tres cuerpos (H_2+He y H_2+H), así como con resultados experimentales. Concluyeron que cuando la energía interna del proyectil es baja, la parte repulsiva del potencial dominaba la transferencia de energía, un comportamiento que se asemeja al observado para el sistema $\text{He}+\text{H}_2$, en el cual la interconversión entre energía vibracional y rotacional está fuertemente correlacionada. Por el contrario, cuando el proyectil está internamente excitado las distribuciones vibrorrotacionales son similares a las observadas cuando el H es el proyectil.

Posteriormente, Ceballos *et al.* [39] llevaron a cabo cálculos QCT en la PES ASP a fin de

comprobar los resultados de cálculos de mecánica cuántica independiente del tiempo (Time independent Quantum Mechanics) (TI-QM) de Hernández y Clary [40] para geometrías restringidas. En primer lugar, realizaron una serie de cálculos de dimensionalidad reducida para comparar directamente con los resultados de cálculos de mecánica cuántica (Quantum Mechanics) (QM). Para el canal de disociación, no observaron grandes diferencias entre los cálculos QCT y QM, ni en la posición del umbral, ni en la evolución de la reactividad tras éste. Sin embargo, para el canal de intercambio las diferencias son mayores y las probabilidades QCT comienzan siendo menores que las QM, tendencia que se invierte al aumentar la energía, de forma que para energías de colisiones de 5.5 eV, la probabilidad QCT para el sistema ($v_1=14$, $v_2=0$) es hasta tres veces superior a la QM. Al igual que en los cálculos cuánticos, las mayores probabilidades de reacción se daban en sistemas en los que el diátomo diana se encontraba vibracionalmente excitado en tanto que el diátomo proyectil estaba en su estado vibracional fundamental, pudiendo concluir que la energía vibracional era más efectiva que la traslacional. Estos autores llevaron a cabo una segunda serie de cálculos QCT FD que mostraban diferencias significativas respecto de los QM RDS. El canal disociación mostraba una barrera similar a la de los cálculos QCT RDS aunque con un aumento menos brusco y posteriormente un descenso mucho más suave de la probabilidad. Este canal muestra una probabilidad total muy superior en los sistemas sin restricciones. El canal intercambio mostraba una barrera algo inferior y más gradual que la de los procesos asociados al canal intercambio-disociación, aunque la probabilidad total en todos los casos es similar. Además, aparecía reactividad en el canal intercambio-disociación con un comportamiento muy similar al del canal intercambio aunque con una probabilidad algo mayor. De nuevo, las mayores probabilidades de reacción se daban en procesos con el diátomo diana vibracionalmente excitado y el proyectil en estado fundamental.

Ceballos *et al.* concluyeron que los cálculos clásicos muestran barreras a mayores energías que los cuánticos debido fundamentalmente a dos características de los cálculos QCT: (i) la no existencia de efectos cuánticos (efecto túnel); (ii) el que número de grados de libertad de los cálculos QCT fuera mayor que en los cálculos QM RDS con los que se comparaban, lo que hace que cierta cantidad de energía se distribuya en movimientos de enlace no efectivos para la reacción. Por otro lado, el aumento de la energía interna vibracional de los reactivos es siempre muy efectivo para favorecer la disociación y moderadamente efectivo en la del canal intercambio. Esto se debe a que la transferencia de energía vibracional entre los dos diátomos dando lugar a la excitación a estados internos altos es un proceso raramente eficiente, por lo que las moléculas que ya partan de un estado internamente excitado tendrán más probabilidades de sufrir disociación. Finalmente señalan que la similitud de los resultados para el canal intercambio en los sistemas con y sin restricciones indican que este canal ha de basarse principalmente un mecanismo donde las moléculas estén paralelas y enfrentadas entre sí.

Ya en el año 2001, y de nuevo con la intención de revisar los cálculos y resultados llevados a cabo por Hernández y Clary [40], Di Domenico *et al.* [78], realizaron una serie de cálculos TD-QM también en la PES ASP usando la misma geometría restringida. Buscaban mejorar la convergencia de los cálculos y la identificación de los efectos cuánticos, así como revisar las diferencias obtenidas respecto a los cálculos QCT existentes. Usando la misma geometría restringida propagaron los paquetes de onda en el tiempo usando el método de aplicación de operadores divididos (split operator) (SOM). Las probabilidades de reacción para los estados iniciales seleccionados se obtuvieron evaluando el flujo independiente del tiempo a través de las superficies que separaban los reactivos de los distintos productos. De nuevo encontraron que los cálculos cuánticos y clásicos mostraban el mismo comportamiento cualitativo, siendo que los nuevos resultados TD-QM eran más parecidos a los QCT que a los previos independientes del tiempo, lo que aporta fiabilidad a los cálculos clásicos (fig. 2.4). Pese a ello, el estudio de las

probabilidades cercanas a las barreras dinámicas indica la existencia de efecto túnel. Vieron, además, que en el canal intercambio la relación entre las separaciones interatómicas en los reactivos (r_1 y r_2) varía en función de R , de forma que para distancias intermoleculares grandes (valores de R elevados), las distancias interatómicas tienden a ser pequeñas, y viceversa. En el caso del canal de disociación, para todos los valores de R , el camino de reacción se asocia a valores grandes de r_1 y pequeños de r_2 .

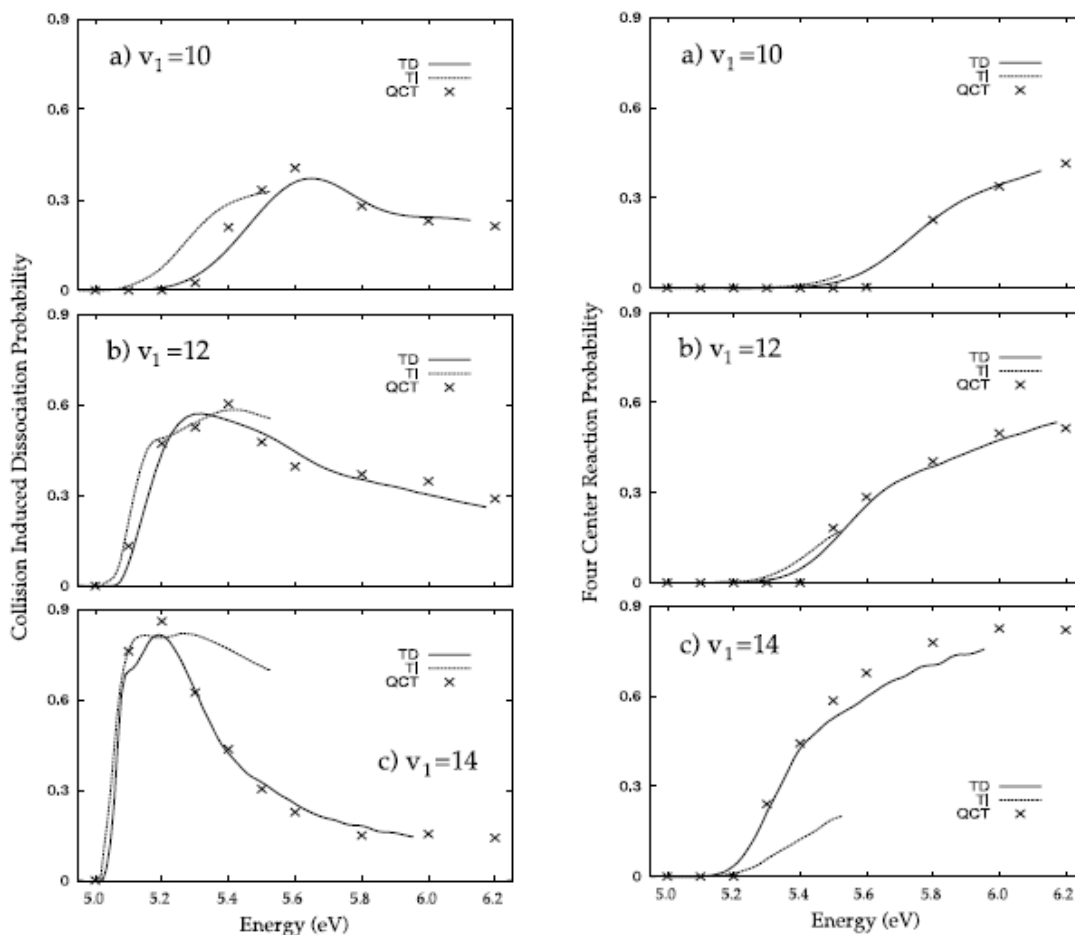


Figura 2.4: Resultados de la colisión $\text{H}_2(v_1)+\text{H}_2(0)$. Probabilidades de reacción estado a estado de canales CID (izquierda) y 4C (derecha) frente a energía total, comparando resultados QM-TI de Hernández y Clary [40] frente a los resultados QCT de Ceballos *et al.* [39] y QM-TD de Di Domenico *et al.* [78]. Resultados QM-TD con línea sólida. Resultados QM-TI con línea punteada. Resultados QCT con cruces. En todos los casos la dimensionalidad es restringida (GR). Figura tomada de ref.[78] (Di Domenico *et al.*)

Di Domenico *et al.* [78] encontraron además una estructura de doble pico en la probabilidad del canal disociación para sistemas con $v_1 = 14$, asociado a la competición entre dos mecanismos de reacción: uno donde los pares de diátomos rebotan tras alcanzar un máximo acercamiento y otro donde el diátomo más relajado se introduce dentro del diátomo diana que se encuentra elongado y cercano a la disociación.

Usando distintas geometrías restringidas, Mandy y Rothwell [41], realizaron cálculos QCT con la PES BKMP [37] con el fin de elucidar los efectos de las distintas características de la PES

en la reactividad de los distintos canales de reacción. Las geometrías estudiadas fueron las H, X y T (ver figura 2.2). Consideraron, además, trayectorias individuales representativas de cada geometría, mediante las cuales estudiaron las propiedades de las moléculas del sistema en el momento de la colisión en relación con el canal alcanzado. Calcularon las superficies de energía potencial para las distintas geometrías estudiadas en función de la separación intermolecular y el radio molecular de la molécula diana, $H_A H_A$, manteniendo el otro reactivo a distancia internuclear de equilibrio. Para las tres geometrías vieron que para valores de r_{AB} aproximadamente menores de 3.5 Å, a medida que R disminuye se alcanza una barrera energética que es preciso superar para continuar el acercamiento. En las figuras 3.11, 3.14 y 3.18 del apartado de esta tesis dedicado al análisis de la superficie de energía potencial pueden verse estas características. Estos autores encontraron que cuando el diátomo diana se encuentra elongado, el sistema ya está recorriendo un camino energético excitado, por lo que hasta ciertos valores de R no necesita superar barrera alguna, aunque en función de la geometría en estudio puede llegar a nuevas barreras energéticas o ir directo hacia un pozo de potencial. Así, observaron que en sistemas donde la colisión se produce en una configuración asociada a una zona repulsiva del potencial no suelen dar lugar a reacción o si dan lugar a la disociación, ello está asociado a un mecanismo de rebote. Por otra parte, en colisiones donde la densidad electrónica en la zona de cruce es baja, las moléculas se atraviesan literalmente sin llegar a reacción alguna. En casos intermedios se dará el mecanismo de inserción, que puede desembocar en cualquier canal reactivo. En los casos en que la geometría del sistema coincide con una zona cercana a un pozo y además las moléculas tienen la energía suficiente para superar la barrera de potencial, éste puede evolucionar hacia distintos canales, en función de otros factores, como la posición relativa de unos átomos respecto de otros o la fase vibracional de los reactivos. En la geometría T describen la formación de un complejo de cuatro cuerpos que no se da en las otras geometrías y cuya formación implica la concurrencia de múltiples factores dinámicos.

En el caso de las probabilidades de reacción de sistemas con geometría H y geometría X, comprobaron que sus cálculos concordaban con los realizados previamente salvando efectos cuánticos y diferencias menores asociadas al uso de distintas PES. Para los sistemas con geometría T observaron comportamientos muy similares a los descritos para la geometría X con la excepción de la formación de un complejo de tres cuerpos y por un comportamiento diferente de los sistemas con ambos reactivos muy excitados internamente. La formación del complejo de tres cuerpos es pequeña en todos los casos y su umbral similar a la del canal disociación. Respecto de los sistemas con ambos reactivos excitados, al contrario que en la geometría X, es el canal disociación en vez el canal no reactivo inelástico el más poblado.

Posteriormente, un estudio QCT FD muy completo fue llevado a cabo por Ceballos *et al.* [79] en sistemas internamente excitados, donde calcularon los coeficientes de velocidad de reacción para estados vibracionales determinados y su dependencia de la temperatura. Estudiaron además la correlación entre las propiedades internas (vibración y rotación) de los reactivos y del parámetro de impacto con los distintos mecanismos de reacción de cada canal. Concluyeron que en sistemas con baja energía interna es dominante el canal no reactivo, mientras que la disociación va ganando peso cuando al menos una de las moléculas reactivas se excita vibracionalmente de forma progresiva. Encontraron que el canal intercambio está siempre presente a pesar de la alta barrera de reacción, incluso cuando el proceso tiende a ser disociativo, para los que la pequeña masa del hidrógeno y la simetría del sistema aparecen como elementos clave en la existencia de este canal. Encontraron, además, que cuando se incrementa la energía vibracional de los dos reactivos, la función de opacidad muestra su máximo a valores grandes de parámetro de impacto, mientras que para canales reactivos, el máximo de la función de opacidad se da para valores pequeños de parámetro de impacto, disminuyendo la probabilidad de reacción

rápidamente con su aumento. Esto apoyaría la asunción de que el mecanismo de reacción para estos canales se basa en la geometría restringida de tipo H. Estos autores completaron estos estudios con nuevos cálculos QCT FD y QCT RDS donde estudiaron en detalle el mecanismo del canal disociación, los efectos de la sustitución isotópica y los coeficientes de reacción de este sistema [80]. Encontraron que la dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad de reacción, independientemente de la variante isotópica que se considere, está directamente relacionada con la energía vibracional de los reactivos.

Bartolomei *et al.* [81] llevaron a cabo un estudio TD-QM con geometrías restringidas H, X, T, lineal y T2 (igual que T pero intercambiando las posiciones de las moléculas proyectil y diana) (fig. 2.2), usando las PES ASP[44] y BKMP [37]. Estudiaron las características y dinámica de los canales disociación, intercambio-disociación e intercambio, formación de complejos de tres cuerpos y canal no reactivo en relación con cada geometría. Compararon las características de las dos PES y contrastaron sus resultados con los obtenidos previamente mediante cálculos QCT canal Disociación Reactiva (reactive dissociation) (RD). Estudiaron sistemas con el diátomo de diana muy excitado vibracionalmente mientras el proyectil estaba en estado fundamental o poco excitado. Estos autores encontraron que las dos PES son cualitativamente muy similares, aunque presentan ciertas diferencias cuantitativas sobre todo cerca de las barreras de potencial. Para el canal disociación la barrera dinámica es menor para la PES BKMP que para la ASP. La PES más reciente (BKMP) es bastante menos anisotrópica por lo que las probabilidades del canal disociación para las tres geometrías en estudio son bastante similares. En este canal encontraron además que los procesos de tipo inserción eran igualmente importantes para las geometrías X y T, aunque para la H eran ligeramente más probables. En su estudio de los canales intercambio-disociación y tres cuerpos, en las geometrías H, L y T, vieron que el punto de inflexión de paso de barrera estaba a menor energía en la PES BKMP que en la ASP, lo que concuerda con la posición relativa de las barreras dinámicas. En el caso de la disociación directa consideraron que, además del mecanismo directo, podría existir uno indirecto con la formación de un intermedio de corta vida H_3 , lo que debería ser estudiado en el futuro.

Con la intención de comparar en detalle con el trabajo de Bartolomei *et al.* [81], Carmona-Novillo *et al.* [82], llevaron a cabo una serie de cálculos QCT usando los mismos estados iniciales, geometrías restringidas y demás condiciones generales. Buscaban, sobre todo, detectar los efectos cuánticos presentes en los distintos sistemas y canales, así como el comportamiento de las probabilidades cerca de la barrera de reacción. Para los canales disociación e intercambio, los resultados QM y QCT eran muy similares, aunque encontraron efectos cuánticos para estados vibracionales bajos, sobre todo en los sistemas que daban lugar a intercambio. Los autores estimaban que algunas de estas diferencias se pudieran deber a las distintas distribuciones de estados vibracionales usadas en los distintos cálculos. En el caso de los canales intercambio-disociación y tres cuerpos, la concordancia entre resultados QM y QCT es pobre, encontrándose que no se conservaba el punto cero de energía. Respecto a la extrapolación de los resultados obtenidos para sistemas RDS a los de sistemas FD, encontraron que su fiabilidad dependía en gran medida de los distintos canales. Así, pese a las diferencias entre los resultados para sistemas con tres grados de libertad y sistemas con 6 grados, los efectos cuánticos hallados en los canales disociación e intercambio en sistemas restringidos podrían extrapolarse a sistemas sin restricciones en sus grados de libertad. En el caso del canal intercambio-disociación, difícilmente se podrán extrapolar los efectos cuánticos hallados en los sistemas RDS a los FD.

Lu *et al.*[83] llevaron a cabo en 2006 cálculos TD-QM FD. Realizaron un estudio de las probabilidades de reacción estado-a-estado de los canales intercambio, disociación e intercambio-disociación sin restricciones en los grados de libertad (cálculos de dimensionalidad 6D), en sistemas con el diátomo diana internamente excitado y con el momento angular total igual a cero.

Usaron el método de paquetes de ondas TD-QM en las coordenadas R , r_1 , r_2 , θ_1 , θ_2 y ϕ . Estos cálculos se llevaron a cabo en la PES ASP[44] con los dos diátomos en sus estados rotacionales $j=0$. Comparando los resultados obtenidos con los cálculos cuánticos previos con geometrías restringidas, los autores demostraron que el canal intercambio no es un proceso despreciable dentro de la dinámica de colisión del sistema H_2+H_2 , y que compite con los otros dos canales (disociación e intercambio-disociación), al igual que ocurre en los sistemas RDS. Los tres procesos muestran características similares tales como la selectividad de los estados iniciales, la del aumento de la reactividad con la excitación vibracional, los distintos requerimientos estéricos, etc. El canal disociación es el proceso dominante dentro del intervalo de energías que estudiaron. A las energías más altas, los procesos intercambio son más probables que los intercambio-disociación aunque los dos implican la ruptura de dos enlaces.

Panda y Otto [84] llevaron a cabo una serie de estudios QM FD sobre transferencia energética vibrorrotacional entre moléculas *orto* y *para*- H_2 con energías de colisión entre 0.1 y 1.0 eV. Usaron la aproximación método multiconfiguracional-Hartree Fock dependiente del tiempo (Multi Configuration Time Dependent Hartree method) (MCTDH) para la propagación de paquetes de onda. El análisis de los estados finales se realizó con el método Tannor y Weeks [85]. En estos cálculos usaron la PES BKMP [37] y una variante de ésta llamada BKMPE PES (BKMPE) [86] que se obtiene expandiendo la primera en armónicos esféricos y manteniendo solamente términos por encima del segundo orden, reduciendo de esta forma la anisotropía de corto alcance. Sorprendentemente, se encontraron que las secciones eficaces de procesos inelásticos de transferencia de energía vibracional eran muy bajas, pero que se veían favorecidos con la rotación inicial en *para*- H_2 . Determinaron además las transiciones energéticas más favorables en los procesos inelásticos que estudiaron.

Posteriormente, en 2009, García *et al.* [87], llevaron a cabo cálculos QCT en las mismas condiciones y PES, para distintos valores del momento angular total. Comprobaron la validez de los cálculos QCT realizados y los efectos de la variación del momento angular total para los distintos canales de reacción, así como la distribución energética final de los productos. Estudiaron en detalle las diferencias entre los resultados de los cálculos QCT y QM con $J = 0$ (donde J es el momento angular total) encontrando que la correlación entre ambos dependía mucho del canal y las condiciones de cada sistema. Respecto de los efectos de la variación de J , comprobaron que el canal intercambio se veía favorecido con los valores bajos de J , al contrario que en los procesos disociativos. Encontraron, además, que la distribución vibracional de los productos dependía significativamente de los valores de J .

Quéméner y Balakrishnan [88], realizaron en 2009 cálculos TI-QM, sin aproximación de aproximación centrífuga repentina (centrifugal sudden) (CS), FD y con una energía máxima de 1 eV para estudiar la dinámica de transferencia de energía vibrorrotacional en *para*- H_2+para - H_2 . Usaron la PES BKMP [37] para estudiar las colisiones elásticas, inelásticas y secciones eficaces de estado a estado y compararon los resultados con datos experimentales y cálculos previos. Emplearon el concepto estado molecular combinado para describir un único estado cuántico del conjunto diátomo-diátomo antes y después de la colisión.

Al comparar sus resultados con los previos de Pogrebnya y Clary [89], calculados con la aproximación CS, vieron que esos resultados no eran lo suficientemente exactos en este sistema para predecir secciones eficaces de relajación vibracional a bajas energías. En parte, esto era debido al alto orden del término de anisotropía de la PES BKMP [37]. Sin embargo los resultados que Pogrebnya y Clary obtuvieron con la PES BKMP [90] concordaban mejor con los cálculos sin aproximación CS y con los experimentales. Del estudio de las colisiones ultrafrías con transiciones rotacionales vieron que los procesos inelásticos eran sensibles a la PES usada mientras que los procesos elásticos no presentaban diferencias significativas.

Santos *et al.* [91] estudiaron la conservación de la energía interna y de momento angular rotacional en las transiciones vibrorrotacionales en colisiones $\text{H}_2\text{-H}_2$ usando cálculos QM FD. Calcularon la sección eficaz inelástica estado a estado para los sistemas *orto*- H_2 +*orto*- H_2 y *orto*- H_2 +*para*- H_2 para distintos niveles vibrorrotacionales, y comprobaron que, para moléculas excitadas, las transiciones estado a estado están muy restringidas. El número de estados incluidos en la expansión de las funciones de onda fue de 32 estados moleculares combinados para el caso *orto-orto* y 70 para el *orto-para*. Usaron el método de Johnson [92] y Manolopoulos [93] de la propagación de la matriz derivada logarítmica, para integrar las ecuaciones acopladas. Emplearon la aproximación de acoplamiento CC sin la aproximación de desacoplamiento del momento angular y la PES de alta precisión de Hinde [94], que se había desarrollado en 2007 para el dímero $(\text{H}_2)_2$ basada en cálculos de CCSD empleando gran número de bases gaussianas centradas en los átomos y un pequeño número de funciones de enlace en el centro de masas del dímero. Con ella pretendía describir con exactitud los estados ligados y cuasi-ligados de los dímeros $(\text{H}_2)_2$, $(\text{D}_2)_2$ y $\text{H}_2\text{-D}_2$ y sus relaciones con los monómeros en niveles vibrorrotacionales bajos. Encontraron que tanto la energía como el momento angular son esenciales en las transiciones vibro-rotacionales durante las colisiones $\text{H}_2\text{-H}_2$, en particular para colisiones inelásticas. La selectividad de estas transiciones cuasi-resonantes rotación-rotación aumenta a medida que decrece la energía de colisión. En estos casos dominaban las transferencias de energía rotacional frente a las transiciones vibracionales. Para colisiones no reactivas entre *orto* y *para*- H_2 , donde las transferencias de energía rotacional están prohibidas, el mecanismo cuasi-resonante implicaba una transferencia de energía vibracional pura aunque menos eficiente. Confirmaron que tanto la energía vibracional y rotacional como el momento angular, juegan un importante papel en las transiciones vibro-rotacionales resultantes de las colisiones $\text{H}_2\text{-H}_2$.

Song *et al.* [95][96] llevaron a cabo en 2011 un trabajo muy completo sobre la dinámica del sistema H_2+D_2 y sus tres principales canales de reacción (intercambio, disociación e intercambio-disociación) usando cálculos TD-QM, con y sin restricciones en los grados de libertad, usando las PES ASP[44] y BKMP [37], para un momento angular total $J = 0$. Además, incluyendo todos los valores de J necesarios para convergencia pero bajo la aproximación CS, calcularon las distintas secciones eficaces y estudiaron los efectos de la vibración, la rotación y el momento angular en la dinámica del sistema. Comprobaron, además, que la excitación vibracional del diátomo caliente favorecía el canal disociación, mientras que el aumento de la vibración de la molécula fría tiene un efecto inhibitorio. La excitación rotacional de ambos reactivos tendría un efecto significativo en todo el proceso. Estudiaron los efectos de la sustitución isotópica sustituyendo el D_2 por HD y H_2 en cálculos sobre la superficie BKMP[37], viendo que el canal CID es más probable usando D_2 que H_2 , ocurriendo lo contrario con los canales intercambio y disociación.

Un año más tarde, presentaron otro trabajo que se centraba en cálculos TD-QM, incluyendo todos los bloques K (proyecciones del momento angular total en el eje intermolecular) dentro de un esquema FD. Calcularon las secciones eficaces integrales totales para los canales disociación e intercambio, en el sistema H_2+H_2 con y sin el uso de la CS. Usando la PES BKMP [37], fueron capaces de obtener la primera sección eficaz canales acoplados (Closed-Coupling) (CC) totalmente convergida y esencialmente exacta (es decir, sin aproximaciones dinámicas) para los distintos canales de reacción con los reactivos en su estado rotacional fundamental. Los canales disociación e intercambio-disociación ocurren dentro de un amplio rango de valores de J (hasta $J = 30$), mientras que el canal intercambio tan solo sucede dentro de una pequeña ventana de valores de $J \in [0, 15]$. La comparación entre los cálculos CS y CC demostró que la aproximación CS funciona bien tan solo para el canal disociación y que las diferencias entre los resultados de ambos métodos aumentan con al aumentar la energía traslacional y vibracional. Este resultado es interesante porque pone en tela de juicio aquellos resultados obtenidos con la aproximación

CS en la se desprecian la interacción de Coriolis entre los distintos valores de la proyección del momento angular.

- Capítulo 3 -

Superficies de potencial

La superficie de energía potencial (PES) es la función que nos permite obtener la energía de un sistema químico dada su geometría (generalmente las posiciones de sus átomos) y nos proporciona el “paisaje” en el que se mueven los núcleos en el curso de una reacción química, o más generalmente en el curso de una colisión. Para sistemas diatómicos, la PES solo depende de una coordenada (la distancia internuclear) y hablaremos entonces de curva de potencial.

Para el cálculo de la PES se parte de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Phi(r, R) = E\Phi(r, R) \quad (3.1)$$

donde $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la función de onda del sistema, que depende de las coordenadas nucleares (\mathbf{R}) y electrónicas (\mathbf{r}) y E denota la energía del sistema cuyo Hamiltoniano, \hat{H} , es:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{U}_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{nn}(\mathbf{R}) \quad (3.2)$$

En esta ecuación el operador de energía cinética nuclear es

$$\hat{T}_N = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla^2(R_i), \quad (3.3)$$

el operador de energía cinética electrónica viene dado por

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2(r_i)$$

la energía potencial entre núcleos y electrones:

$$\hat{U}_{en} = - \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|}$$

mientras que el potencial repulsiva entre electrones:

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

Por fin la energía potencial repulsiva entre núcleos viene dada por:

$$\hat{U}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|}$$

Teniendo en cuenta la gran diferencia de masas (y, por tanto, velocidades) entre núcleos y electrones, puede considerarse que estos últimos se adaptan “instantáneamente” a cada configuración nuclear. Así, se pueden separar los movimientos electrónico y nuclear. Así, las soluciones al problema electrónico dependerán paramétricamente de las coordenadas nucleares, \mathbf{R} , y vendrán dadas por la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon_i(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.4)$$

donde el Hamiltoniano electrónico es:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{U}_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{U}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

el conjunto de funciones propias del Hamiltoniano de la Ec. 3.4, $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ son las funciones de onda electrónica para una geometría nuclear determinada, por tanto, dependen de las coordenadas electrónicas y paramétricamente de las coordenadas nucleares. Al resolver la ecuación (3.4), se obtiene la energía para una configuración nuclear dada. Las energías electrónicas, $\varepsilon_i(\mathbf{R})$, junto con los términos de repulsión núcleo-núcleo, $U_{nn}(\mathbf{R})$, constituye el potencial que gobierna el movimiento de los núcleos. Al valor de esta energía para todas las configuraciones nucleares posibles es a lo que se conoce por *superficie de energía potencial* (PES). El conocimiento y análisis de esta hipersuperficie es imprescindible para poder estudiar el movimiento de los núcleos. Es, además, necesaria para aplicar la teoría de dispersión (scattering) al estudio de la dinámicas de reacciones químicas. Nótese, que existen métodos llamados “al vuelo” (*on the fly*) que no calculan la PES previamente, sino que en cada instante de la trayectoria calculan la energía electrónica para la configuración nuclear correspondiente. Estos métodos son muy exigentes computacionalmente, aún cuando el nivel de cálculos *ab initio* es muy inferior al que se emplea para construir PESs de sistemas con pocos átomos.

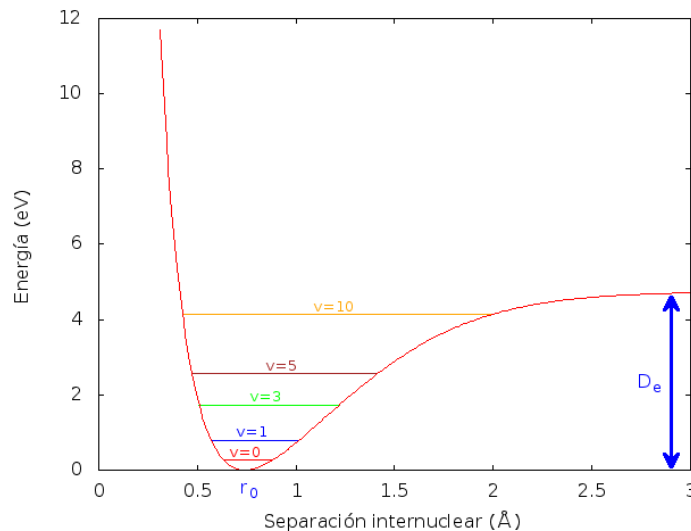


Figura 3.1: Curva de energía potencial (eV) sistema H-H en función de la distancia internuclear (Å). Potenciales calculados en base a la PES BKMP [37], manteniendo dos átomos del sistema lejos del diátomo en estudio y suficientemente separados entre sí. En la figura se muestran distintos estados vibracionales ($v=0, 1, 3, 5$ y 10). Nótese que aunque la curva de energía potencial no depende del isótopo considerado, la energía de los estados energéticos sí lo es.

El principal problema para obtener una PES para un sistema poliatómico radica, entre otras cosas, en la elevada dimensionalidad de la misma. Un sistema de N partículas tendrá $3N$ dimensiones. El uso de coordenadas internas permite eliminar las traslaciones y las rotaciones globales del sistema reduciendo la dimensionalidad del sistema hasta $3N - 6$ dimensiones ($3N - 5$) si es lineal. En este sentido, la PES más simple es aquella asociada a un sistema de dos átomos (A y B), que requiere una sola dimensión (R_{AB}) y la superficie se reduce a una curva (fig.3.1). Para sistemas ligados hay un mínimo de energía a la distancia de equilibrio r_e . A distancias inferiores, la energía aumenta exponencialmente debido a la repulsión entre los dos núcleos y las correspondientes nubes electrónicas de cada átomo. A distancias superiores a r_e , la energía aumenta de manera mucho más moderada hasta que se produce la disociación, momento en el que la energía se mantendrá constante. La diferencia de energía entre el mínimo de la curva y la disociación es energía de disociación, D_e , que en el caso del H_2 , vale 4.52 eV.

Para sistemas de tres cuerpos, el potencial tiene tres grados de libertad y generalmente se expresa en función de tres distancias internucleares o dos distancias y un ángulo. Esto hace inviable una representación completa de la PES. Por ello, a la hora de representarla, se fijará una de sus dimensiones y se estudiará como varía el potencial con las otras dos. Como ejemplo, en la figura 3.2 se muestra un corte del potencial para el sistema $O(^1D) + HF$ para una distancia OF fija.

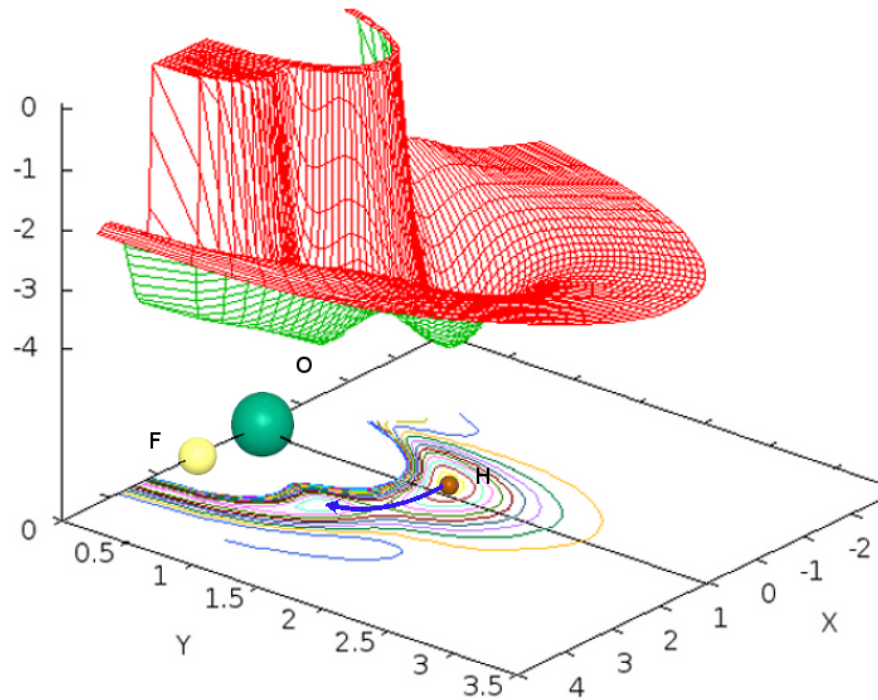


Figura 3.2: *Energía potencial (eV) del sistema OHF. La distancia OF está fijada a 1.44Å y el O ocupa el origen de coordenadas. Los ejes X e Y representan la posición del átomo H. Se observan dos pozos de potencial con una barrera que los separa. Se representa el camino de reacción que va de un pozo a otro pasando por la barrera de potencial (flecha azul). Para más detalles, véanse las referencias [97] y [98]). Las distancias se muestran en Åy las energías en eV.*

En este punto vamos a definir una serie de conceptos muy importantes:

- **Gradiente de energía potencial:** Vector que tiene por elementos las derivadas de la energía potencial respecto de cada coordenada. Importante en los cálculos QCT.
- **Hessiano o matriz de derivadas segundas:** Matriz formada por las derivadas segundas de la energía respecto a dos coordenadas.
- **Punto estacionario:** Punto en el que todas las derivadas primeras de la energía respecto a las coordenadas son nulas. Es decir, su gradiente respecto a todas las coordenadas es cero.
- **Mínimos:** Puntos estacionarios tales que al diagonalizar la matriz de derivadas segundas de las energías se obtienen todos los valores propios positivos.
- **Punto de silla:** Análogos a los mínimos pero al diagonalizar la matriz de derivadas segundas se obtiene un único valor propio negativo. Corresponde a mínimos en todas las direcciones menos en una, que es un máximo.
- **Pozos de energía potencial:** Zonas de la PES en las que la energía es inferior a la de las correspondientes asíntotas.
- **Camino de reacción:** Camino que conecta el valle de los reactivos y el de los productos. Siendo el valle de los reactivos y productos aquellas zonas de la PES asociadas a las asíntota de reactivos y productos, respectivamente. Generalmente entre ambos valles se encontrará al menos un máximo en el potencial.
- **Estado de transición:** Punto del camino de mínima energía para el que se encuentra un máximo de potencial. Suele ser un punto de silla. En PES complejas pueden aparecer diversos estados de transición, conectados o no entre sí.

En las PES se pueden encontrar distintas zonas de interacción, como son: pozos de potencial, barreras, etc. Cabe destacar que algunas PESs se circunscriben a zonas determinadas del potencial no siendo adecuadas para realizar cálculos dinámicos que requieren una PES global, incluyendo una buena descripción de las asíntotas resultantes de la disociación del sistema total. La gran mayoría de la PES están basadas en la aproximación de *Born-Oppenheimer* por lo que la energía del sistema será independiente del isótopo a considerar. Este es el caso de la BKMP PES que se ha usado en este trabajo y que, por tanto, es adecuada para el estudio de reacciones con reactivos deuterados.

Para sistemas de cuatro cuerpos, el número de grados de libertad asciende a seis. Por tanto, el muestreo detallado de toda la PES se hace mucho más caro computacionalmente. Para reducir el coste computacional es necesario restringir el cálculo a aquellas zonas de la superficie que sean de interés químico. El problema será, por tanto, determinar aquellas configuraciones en las que la PES debe ser evaluada. Las configuraciones más importantes para el cálculo de PES de un sistema de cuatro cuerpos como el de H_4 son en principio:

- **Sistema de tres cuerpos:** Aquella región de la PES en la que uno de los cuatro átomos está suficientemente alejado como para que no interaccione con los otros tres. Esta es una configuración extrema que es preciso tener en cuenta.
- **Configuración en H:** Las dos moléculas del sistema están contenidas en el mismo plano y sus ejes internucleares son paralelos entre sí.

- **Configuración lineal:** Las dos moléculas del sistema son colineales, pudiendo estar superpuestas o no.
- **Configuración en X o en cruz:** Los ejes internucleares de las dos moléculas son perpendiculares entre sí, y están en distintos planos. Los cuatro átomos se colocan en los vértices de un tetraedro.
- **Configuración en T:** Las dos moléculas son coplanares, y sus ejes internucleares son perpendiculares entre sí. Una variedad de esta configuración es la llamada **L**, en la que el ataque no se produce por el centro sino próximo a uno de los átomos de la molécula diana.

En la figura 2.2 del capítulo anterior se han mostrado todas estas configuraciones, a excepción de la asociada al sistema de tres cuerpos. Estas configuraciones coinciden con las configuraciones de dimensionalidad restringida ampliamente estudiadas en la bibliografía.

§ 3.1 SUPERFICIES DE POTENCIAL PARA EL SISTEMA H_2+H_2

Ha habido numerosos estudios orientados a la determinación de una PES lo suficientemente precisa como para permitir el estudio pormenorizado de las colisiones $H_2 + H_2$. Las primeras PESs se construyeron partiendo de modelos simplificados, y sobre estas se apoyan una gran cantidad de trabajos. Este es el sistema más simple de cuatro cuerpos e históricamente ha sido el punto de partida para el desarrollo de superficies para sistemas más complejos.

Las primeras PES para el sistema H_4 fueron publicadas entre 1976 y 1989 [99, 100, 101, 102, 103, 5, 104]. Brown et al. [102] realizaron un estudio sobre dispersión inelástica y reactiva (canal intercambio) mediante cálculos QCT para la reacción H_2+D_2 , en los que se determinaba el “campo internuclear” usando una PES *London-type* desarrollada a tal efecto. Esta PES se calculó a partir de la energía de repulsión entre núcleos más un término semiempírico que daba cuenta de las interacciones electrónicas sobre los cuatro átomos de hidrógeno. La PES usaba la aproximación de London que hace cero las integrales de solapamiento. La desviación más importante de esta superficie respecto a resultados *ab initio*, era la magnitud de la barrera de energía del canal intercambio para una configuración plana de cuatro centros. Usando esta PES se concluyó que el mecanismo de reacción más probable implicaba una geometría coplanar de cuatro cuerpos y que, por tanto, cualquier factor que dificulte que la colisión se produzca con esta configuración haría disminuir la reactividad.

En 1979 Ree and Bender [103] calcularon una PES *ab initio* usando una base pequeña y un número limitado de configuraciones nucleares (fig.3.3) en la zona repulsiva y compararon sus resultados con cálculos previos basados en estudios experimentales [105, 106, 107] y teóricos [108]. La energía del estado fundamental se calculó mediante los métodos SCF-CI. Los orbitales moleculares usados en estos métodos se obtuvieron, como una combinación lineal simetrizada de los orbitales atómicos de los 4 átomos. En su cálculo usaron bases Gaussianas contraídas con dos funciones *s* y dos funciones *p* por cada H. Se obtuvo una expresión analítica en función de la distancia intermolecular y de tres ángulos. Los resultados obtenidos no dependían del tamaño de la base, del número de configuraciones incluidas en los cálculos interacción de configuraciones (configuration interaction) (CI) o de las variaciones de la longitud de enlace H-H en el intervalo 2.5 – 4.5 bohr. El camino de mínima energía pasaba con configuraciones en las que los cuatro átomos ocupaban los vértices de un paralelogramo. Aunque esta PES sólo era válida para distancias cortas, se podía comparar con otras en las que el largo alcance estaba bien calculado.

Silver and Brown [100], en 1980, calcularon cuatro PES semiempíricas usando el modelo London-Polanyi-Eyring-Sato (LPES). La última de ellas incorporaba la aproximación de London,

donde todas las integrales de solapamiento se anulan, y por ello la barrera energética para el canal intercambio era relativamente pequeña. Las otras tres se modelaron usando el esquema de enlace de valencia, con una evaluación empírica de las integrales centrales cuatro y tres, e incorporando el potencial modificado Porter and Karplus[109] de la PES para el sistema H_3 . Desafortunadamente, ninguna de las cuatro PES era adecuada para la predicción de la existencia de canales reactivos, y sólo podría usarse para reproducir cálculos teóricos previos. Además, se encontraron discrepancias con resultados experimentales, lo que ponía de manifiesto que la altura de la barrera no estaba bien caracterizada.

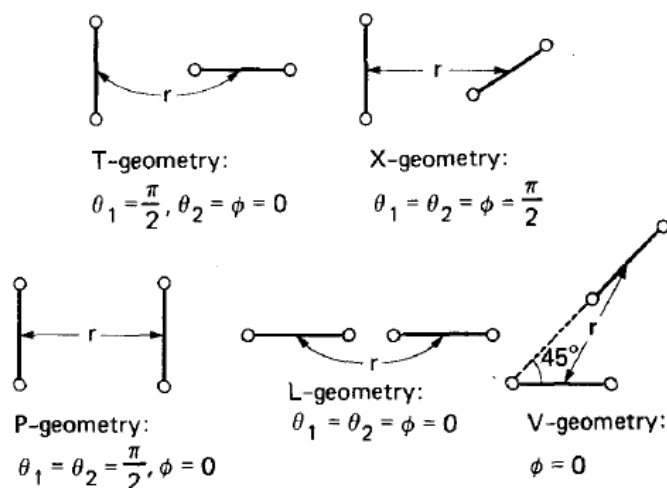


Figura 3.3: Orientaciones usadas para el cálculo de la PES de Ree and Bender [103]

En 1988 Schwenke [5] construye una PES para el sistema $H + H + H_2 \rightarrow 2H_2$ que reproduce los potenciales exactos del H_3 con un átomo H separado. Incluye en el ajuste geometrías en las que el H_2 se encuentra próximo a su disociación. Usando esta superficie, realiza estudios QCT que predicen coeficientes de velocidad dos órdenes de magnitud inferiores a los experimentales, entre 300 y 500 K. Schwenke atribuye estas diferencias a efectos cuánticos (principalmente efecto túnel).

En 1991 Boothroyd *et al.* publicaron una PES ampliamente utilizada para el sistema H_3 [110]. En ese mismo año, publicaron los resultados de cálculos de energías *ab initio* de 6046 configuraciones para el sistema H_4 [43]. Usaron un procedimiento de interacción de configuraciones simple y doblemente excitadas multi-referencial (MRD-CI). Incluyeron energías *ab initio* autoconsistentes calculadas por Schwenke, lo que aumentaba el número de configuraciones a 6101. En base a estos datos y a otras 772 energías *ab initio* para el sistema H_3 calculadas por otros autores, llevaron a cabo pruebas entre las diversas superficies de energía potencial analíticas existentes en ese momento. Así concluyeron que la mejor de ellas era suficientemente precisa para tan solo para geometrías en las que las dos moléculas de H_2 estaban separadas más de 3 bohr. Además, concluyeron que ninguna de ellas era capaz de representar colisiones a altas energías.

En 1992 Keogh [42], en su tesis doctoral, realiza un primer ajuste de los puntos *ab initio* calculados el año anterior. Pero no es hasta el año 1994, cuando se desarrolla una de las superficies de energía potencial más usadas, la ASP, por Aguado *et al.* [44]. Esta es una PES de dimensionalidad completa, FD, en la que el ajuste se llevó a cabo aplicando métodos de ajuste global que se habían aplicado con éxito en varios sistemas triatómicos. Esta PES tiene un error cuadrático medio de 2 mE_h y no tiene ningún carácter empírico, preservando la precisión de los

puntos *ab initio*. El éxito de esta PES reside en que es totalmente simétrica respecto de cualquier permutación de los átomos de H, lo que la hace apropiada para cálculos de *dispersión*.

Estos autores usaron seis distancias internucleares como variables: $R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}, R_{AD}, R_{BD}, R_{CD}$. La función de energía potencial completa vendría descrita como una expansión múltiple expansión doble en muchos cuerpos (Double Many-body expansion) (DMBE) [111]:

$$V_{ABCD} = \underset{A}{V_A^{(1)}} + \underset{AB}{V_{AB}^{(2)}(R_{AB})} + \underset{ABC}{V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC})} + \underset{ABCD}{V_{ABCD}^{(4)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}, R_{AD}, R_{BD}, R_{CD})} \quad (3.6)$$

donde $V_A^{(1)}$ es la energía del átomo H_A en su estado electrónico apropiado; generalmente se toma $\sum V_A^{(1)} = 0$ para todos los átomos en su estado fundamental, de forma que el potencial se hace cero en el límite de disociación total. Los términos $V_{AB}^{(2)}, V_{ABC}^{(3)}$ y $V_{ABCD}^{(4)}$ son los términos correspondientes al potencial entre dos, tres y cuatro cuerpos y tienen forma de polinomios cuyos parámetros se ajustan en función de los resultados *ab initio*. Para sistemas de elevada simetría, como el presente, se aplicarán restricciones a los valores que estos términos pueden tomar, de forma que la PES sea simétrica al intercambio de átomos indistinguibles. Se aplicaron, además, restricciones al término de cuatro cuerpos para asegurar un buen comportamiento en distancias cortas, medias y largas. Compararon también los resultados de su función de ajuste con los obtenidos mediante varias PES previas, concluyendo que los errores mostrados por su nuevo ajuste eran siempre menores.

Posteriormente Diep and Johnson [112] calcularon un total de 1480 puntos para representar una superficie de energía potencial tetradimensional muy precisa para la interacción entre dos moléculas rígidas de hidrógeno, con una longitud de enlace vibracionalmente promediada a 0.7668 Å, usando la aproximación del rotor rígido. Basándose en un sistema de referencia definido por la distancia entre centro de masa de las dos moléculas de H₂, R , las distancias internucleares en cada uno de ellos, los ángulos entre los ejes internucleares de las dos moléculas con \mathbf{R} y el ángulo diedro entre los respectivos planos, definieron 37 configuraciones únicas para cada separación radial (incrementos de 0.1 Å y 0.2 Å en función de la magnitud de R). Para ajustar los puntos usaron una expansión de armónicos esféricos de cuatro términos. El segundo coeficiente virial calculado con este potencial coincide correctamente con los cálculos experimentales publicados entre 15 y 500 K. Calcularon la sección eficaz elástica integral para el para-H₂ para este nuevo potencial encontrando un buen acuerdo con los resultados experimentales. Sin embargo, esta PES sólo puede usarse para el estudio de colisiones inelásticas (aproximación del rotor rígido).

Boothroyd et al. [37] realizaron en el 2002 el ajuste de 48180 puntos *ab initio*, 42079 nuevos y 6101 calculados por Boothroyd et al.[43]. Con este gran aumento de puntos *ab initio* se cubrirían las deficiencias de las que adolecía la PES ASP debidas, en gran medida a la falta de puntos *ab initio*. Expresaron la posición relativa de los cuatro átomos en cualquier configuración en términos de seis coordenadas independientes, tres distancias y tres ángulos. Usaron múltiples grupos de configuraciones como base, comenzando por los puntos *ab initio* de Boothroyd et al.[43] ampliados, conformaciones muy compactas y de largo alcance, configuraciones donde el sistema se reduce a H₃, configuraciones experimentales y *ab initio*. Las energías fueron calculadas usando la versión Cray del método Buenker de interacción de configuraciones simple y doblemente excitadas de múltiples referencias [113]. Para la mayoría de las conformaciones, obtuvieron los orbitales moleculares desde capa cerrada SCF, menos en aquellas zonas de la PES donde la convergencia era demasiado lenta, donde usaron capa abierta o mixta. Consumieron unos 5 años de uso de CPU para calcular los 74134 puntos *ab initio*.

La superficie de energía potencial total se expresaba analíticamente como

$$V_{H_4} = V_{London}^{H_4} + V_{nsb}^{H_3} + \sum_{N=1}^{N_{\text{máx}}} V_N \quad (3.7)$$

Donde $V_{London}^{H_4}$ es la ecuación de London para el H_4 , $V_{nsb}^{H_3}$ es un término basado en los términos de flexión no simétricos desde la PES H_3 BKMP, y la V_N son términos generales del H_4 usados para corregir las deficiencias en los términos de London. El ajuste final muestra errores que son comparables con los de los propios cálculos de estructura electrónica.

Pogrebnya and Clary [89] desarrollaron una mejora de la PES [37] que llamaron BKMPE. Ésta se obtenía a partir de la expansión de la BKMP[37] sobre las funciones angulares $\Phi_{q1,q2,\mu}$ restringidas a $q1, q2 \leq 2$. Aunque la diferencia entre ambas superficies es relativamente pequeña, los cálculos dinámicos son considerablemente diferentes ya que la nueva PES es más isotrópica que la original.

En los últimos años, Hinde[94] desarrolló una superficie FD para estudiar los estados de enlace espectroscópicos de los dímeros $(H_2)_2$, $(D_2)_2$ y H_2-D_2 en los estados vibrorrotacionales $(0,0)$, $(0,2)$, $(1,0)$ y $(1,2)$. Ésta PES se basa en un conjunto de energía *ab initio* de la interacción H_2-H_2 que cubren ampliamente una región del espacio de configuración asociada con pozos de Van-der-Waals en el valle de reactivos. Partiendo de la PES *ab initio* inicial calculó una serie de energías que comparó con las energías correspondientes de las transiciones Raman e IR, tras lo que realizó dos nuevos ajustes sobre datos experimentales para llegar a la PES final. La comparación entre las energías calculadas en esta PES y 56 transiciones experimentales dio muy buenos resultados, estando algunos de ellos dentro del error experimental. Por supuesto, al centrarse esta PES en el valle de reactivos, no es adecuada para el cálculo de colisiones reactivas.

Diniz and Mohallema[114] evaluaron el uso de la corrección adiabática en PESs para el H_4 y sus variables isotópicas. Vieron que en general, la aproximación BO no aparecía como el posible origen de falta de exactitud: los autores generalmente asociaban las discrepancias entre datos experimentales y *ab initio* a efectos anisotrópicos o a la presencia de orto- y para-hidrógeno en las mezclas. Concluyeron que las correcciones BO eran fundamentales, al menos a distancias menores al mínimo de potencial, donde las nubes electrónicas solapan de forma mucho más intensa y, teniendo en cuenta los mínimos energéticos involucrados, concluyeron que el uso de la corrección adiabática debería corregir sustancialmente los cálculos. En el caso de usar la aproximación adiabática para el cálculo de energías, estaríamos obligados a tener distintas superficies de energía potencial para las distintas combinaciones isotópicas. Encontraron, sin embargo, algunos problemas en la aplicación de esta aproximación como son el desacuerdo en el cálculo del segundo coeficiente virial para el H_2 a temperaturas superiores a 250 K, principalmente debido a un ajuste total en el D_2 . También, y debido a la asimetría en los monómeros de HD, algunas expresiones incluían más términos de los habituales, haciendo más complejos los cálculos.

A continuación estudiaremos de manera detallada la topografía de la PES BKMP, que ha sido la usada a lo largo de esta tesis doctoral.

§ 3.2 SUPERFICIE DE POTENCIAL H_4 -BKMP

La PES BKMP[37] del H_4 se basa en las técnicas de ajustes desarrollados previamente para el cálculo de la PES para el sistema H_3 , así como en energías *ab initio* y datos experimentales. Para su obtención se ajustan las energías asociadas a un gran número de configuraciones. Por ejemplo, en el cálculo de energías para geometrías en las que uno de los cuatro átomos se encuentra muy

alejado, se considera despreciable la interacción entre este y los otros tres y se toma la energía correspondiente al sistema de tres cuerpos.

Las configuraciones más importantes para este sistema son:

- Configuración de tres cuerpos.
- Configuración H.
- Configuración T.
- Configuración X.
- Configuración lineal.

Se verán a continuación las características de estas configuraciones y como evoluciona el potencial (calculado con la PES BKMP[37]) para sistemas en los que la geometría está restringida a alguna de ellas. Para ello se van a mostrar cortes de la PES correspondientes para cada una de estas configuraciones, donde se representa los valores de los mínimos del potencial en función de las distancias $r_1 = r_{AB}$ y $r_2 = r_{CD}$. Así se podrá ver la evolución general de los pozos de potencial en los distintos sistemas asociados a la configuración en estudio. A continuación, se mostrará un corte de la PES en función de R_x y R_y . En cada una de las figuras de la tabla las distancias r_1 y r_2 son las del punto de retorno exterior asociado a un estado cuántico vibracional determinado.

Finalmente, mostraré simulaciones de caminos de reacción para las geometrías restringidas antes mostradas, para así apreciar mejor sus características. Estos caminos son una especie de “caminos de mínima energía” asociados a una configuración restringida, en los que, partiendo de una posición y un vector de avance inicial dados (que actuará como “velocidad inercial inicial”), se hace evolucionar el sistema, de forma que la energía del sistema se mantenga lo menor posible durante su evolución desde la asíntota de reactivos a la de productos. Es decir, se comparará su energía potencial con las energías de una serie de puntos, ubicados en un arco de amplitud parametrizada en el sentido de la marcha. Para favorecer que el sistema mantenga la inercia inicial, se añadirá un factor a la energía en función del seno del ángulo que forman el vector de avance con dicho punto(3.4). El sistema entonces se ubicará en el punto donde se minimice la energía, actualizándose en cada paso el vector de avance.

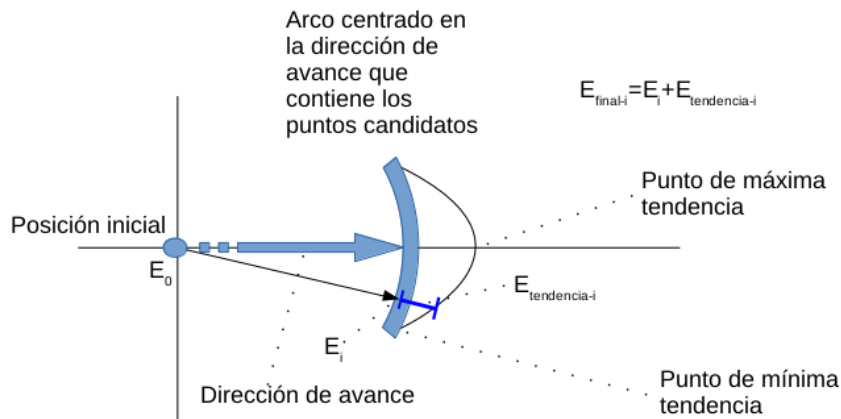


Figura 3.4: Descripción de método de cálculo de camino sobre una PES.

§ 3.3 PES PARA GEOMETRÍAS DE TRES CUERPOS

En sistemas con configuración de tres cuerpos (panel izquierdo de la fig.3.5) uno de los átomos está alejado de los demás (en este ejemplo el átomo H_C) de forma que no exista interacción entre este y los otros tres átomos, H_A , H_B y H_D . Esta configuración es equivalente al sistema de tres cuerpos H_3 . En este caso, el átomo libre (átomo H_D) puede ocupar una serie de posiciones alrededor del diátomo (H_A-H_B), e incluso intercambiarse con alguno de ellos, siempre que la energía sea lo suficientemente elevada.

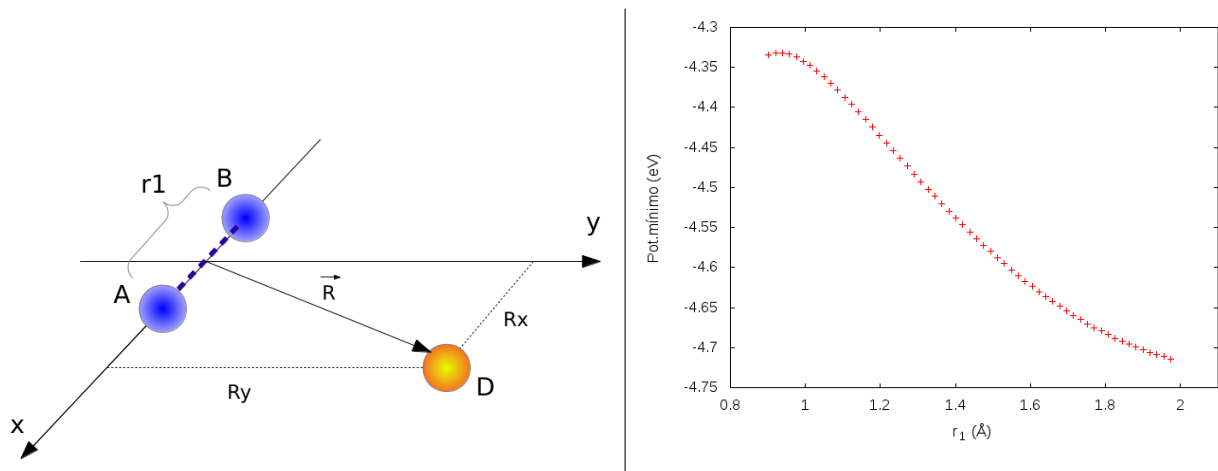


Figura 3.5: PES BKMP [37] Sistema 3 cuerpos H_2+H . Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en estudio de sistemas de tres cuerpos. Panel derecho: Energía potencial para distintos valores de r_1 minimizando respecto a R (Ver panel izquierdo). El cero de energía corresponde a la configuración en la que los tres átomos están separados a una distancia infinita, de forma que cuando $r_1 \rightarrow \infty$, el valor del potencial corresponde a la formación de H_A-H_D a la distancia de equilibrio.

En un sistema de tres cuerpos, donde uno de los H_2 se encuentra disociado con uno de sus átomos suficientemente alejado del resto, se van a observar una serie de pozos de potencial, cuya profundidad dependerá de la separación entre los integrantes del diátomo diana, r_1 , haciéndose más profundos al aumentar ésta fig. 3.6. Una distancia r_1 mayor puede asociarse a mayores valores del punto de retorno externo clásico, lo que correlaciona con estos vibracionales más excitados. Estos pozos se encuentran siempre para geometrías colineales, nunca formando un triángulo equilátero.

En la fig. 3.7 se muestran tres representaciones de la evolución del sistema restringido a tres cuerpos. En ellos, el diátomo se encuentra fijo, y su distancia internuclear corresponde al punto de retorno externo para el estado $v=5$, $j=0$. El átomo diana se acerca perpendicularmente, formando \mathbf{R} y \mathbf{r}_1 un ángulo de 90° . En el panel de la izquierda se observa el recorrido que seguiría el sistema cuando no tiene suficiente energía como para pasar la barrera; simplemente rebota. Al aumentar la energía (panel central) el átomo incidente llega al pozo, formando un complejo lineal. Para energías aún mayores (panel de la derecha) el átomo incidente se inserta entre los dos átomos que forman la diatómica.

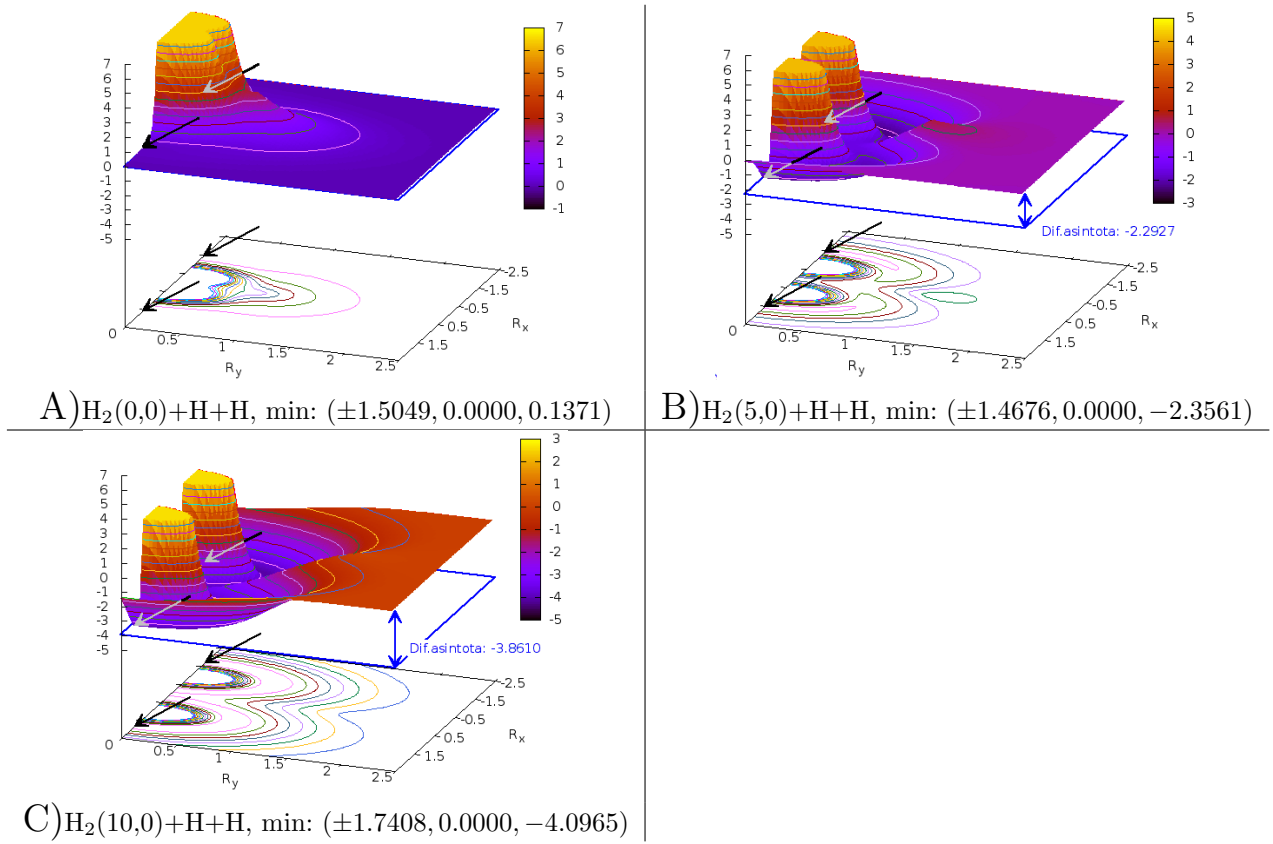


Figura 3.6: PES BKMP [37] Sistema 3 cuerpos $H_2(v_1,0)+H+H$. Energía potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición del átomo H_D (véase fig. 3.5). La separación de los átomos H_A y H_B coincide con el valor del punto de retorno externo del estado vibracional cuántico v_1 . Las flechas marcan los mínimos existentes en la superficie y en las curvas de potencial. Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial. Las coordenadas del mínimo (R_x , R_y y energía) se muestran en cada panel.

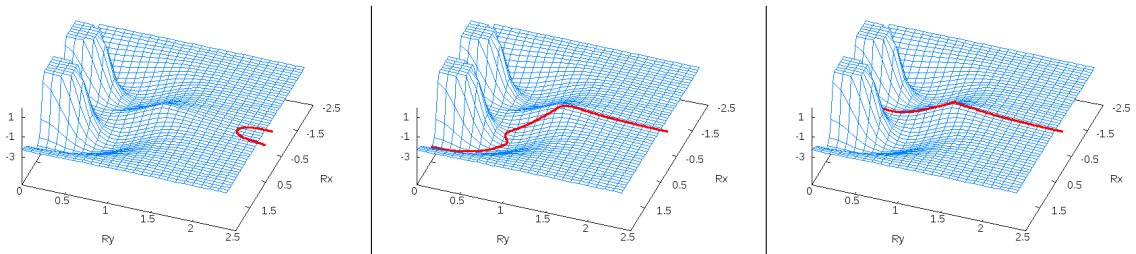


Figura 3.7: Caminos simulados sobre la PES de un sistema de tres átomos sujeto a las restricciones indicadas en el panel izquierdo de la fig. 3.5, que partiendo del punto $R_x=0 \text{ Å}$ y $R_y=2.5 \text{ Å}$ rastrea el camino de mínima energía dentro de arco de 10° y con las siguientes tendencias frontales: 10^{-5} eV , 10^{-4} eV y 10^{-3} eV , respectivamente de izquierda a derecha.

§ 3.4 PES PARA GEOMETRÍAS TIPO H

Los sistemas en una configuración en H son aquellos donde los cuatro átomos del sistema están confinados en un plano, ocupando los cuatro vértices de un paralelogramo (figura 3.8, panel izquierdo). En función de las distancias entre los dos diátomos, R , y de las distancias internucleares de cada molécula (r_1 y r_2) se muestra la representación reducida de la PES que se observa en el panel derecho de la figura 3.8. Ésta es simétrica y muestra como, partiendo de los reactivos (valores pequeños de r_1 y r_2 y grandes de R , siguiendo el camino de mínima energía para esta geometría, el sistema tiene que superar una barrera de 6.40 eV para llegar a los productos. Nótese que, en esta representación, r_1 y r_2 son siempre iguales.

La figura 3.9 muestra tres simulaciones del camino seguido por un sistema restringido a una geometría en H. El panel izquierdo corresponde con sistemas que no tienen la suficiente energía cinética para superar la barrera de reacción. El panel central muestra el camino de los sistemas con la energía justa para superar la barrera y reaccionar. Por último, en el panel derecho se muestra el camino que sigue un sistema con altas energías. Así se observa que, al disminuir R manteniéndose prácticamente constante r_1 , se produce un aumento de la energía potencial. Una vez el sistema sobrepasa la barrera, el camino de energía pasa por geometrías en las que se produce un aumento de r_1 a la vez que R se mantiene constante, lo que hará disminuir rápidamente la energía del sistema.

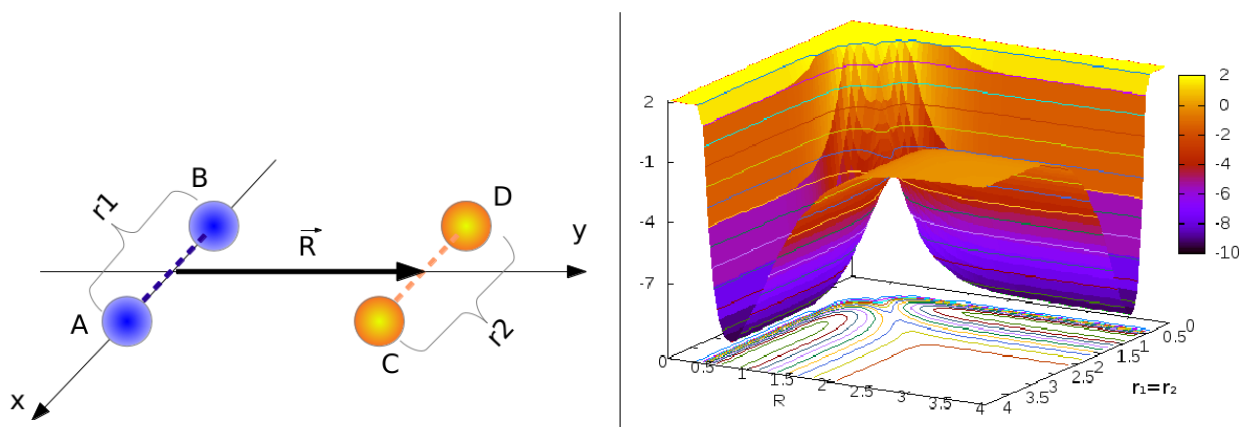


Figura 3.8: PES BKMP [37] Sistema H_2+H_2 con **geometría H**. Figura izquierda: Sistema de referencia. Figura derecha: Energía potencial del sistema de la figura izquierda en función de las variables $r_1=r_2$ y \vec{R} . La asíntota del potencial corresponde a los cuatro átomos separados a distancia infinita ($r_1=r_2 \rightarrow \infty, \vec{R} \rightarrow \infty$) y se toma como el cero de energía. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial.

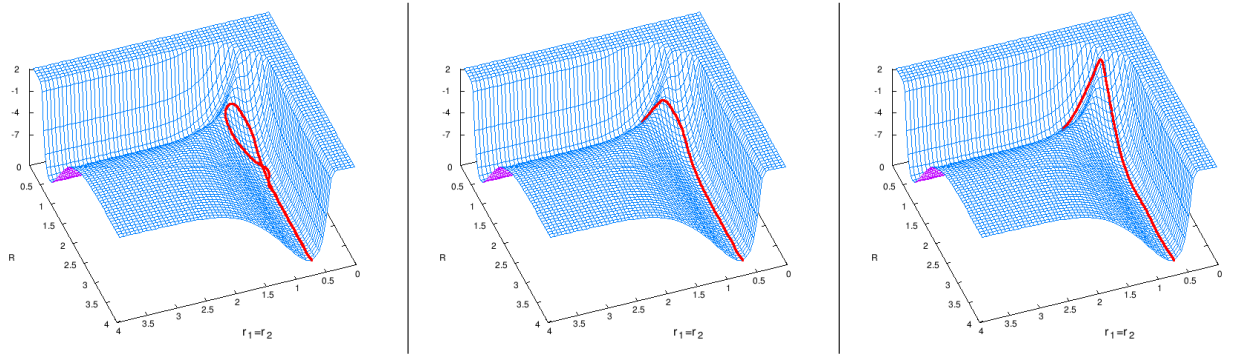


Figura 3.9: Caminos simulados sobre la PES de un sistema sujeto a las restricciones indicadas en el panel izquierdo de la figura 3.8, que parte del punto $R = 4$ y $r_1 = r_2 = 0.73$, que rastrea el camino de mínima energía dentro de arco de 10° con las siguientes tendencias frontales: 0.0010eV , 0.0015eV y 0.0100eV respectivamente de izquierda a derecha.

Estudiando una configuración más compleja que la anterior, se pueden observar más características del potencial asociado a esta geometría. Así, se puede representar el potencial en función de las dos distancias internucleares r_1 y r_2 , variando la posición relativa de las dos moléculas, que se mantendrán siempre coplanares y paralelas entre sí (panel izquierdo en la fig.3.10). Un estudio de los mínimos de potencial alcanzados en función de las distancias interatómicas de cada molécula (panel derecho de la fig.3.10) muestra como, una vez alcanzada una excitación mínima de los reactivos, aparecerán pozos de potencial, que se harán más profundos al aumentar las distancias internucleares algo que, como se indicó anteriormente, se puede asociar con la excitación vibracional (fig. 3.11).

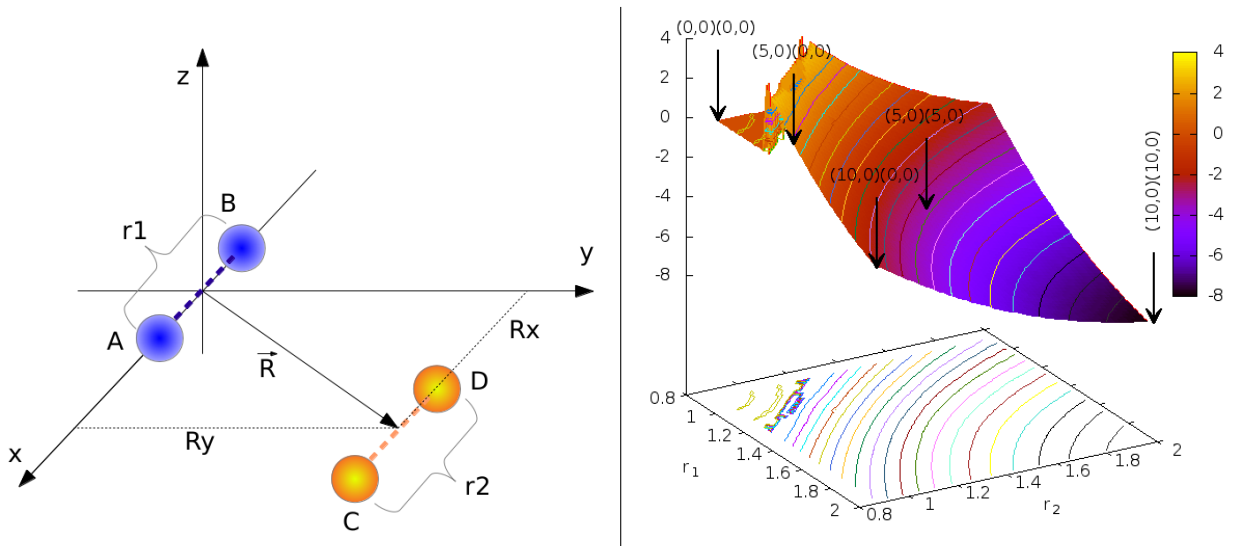


Figura 3.10: PES BKMP [37], sistema $\text{H}_2 + \text{H}_2$ **geometría H**. Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en las figuras 3.11 y 3.12. Panel derecho: Cortes de la PES que muestran el valor del mínimo de potencial en función de r_1 y r_2 . Las flechas señalan los mínimos de potencial para los sistemas $\text{H}_2(0,0) + \text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0) + \text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0) + \text{H}_2(5,0)$, $\text{H}_2(10,0) + \text{H}_2(0,0)$ y $\text{H}_2(10,0) + \text{H}_2(10,0)$. La escala superior derecha indica los valores de los contornos de potencial.

Este tipo de sistemas muestra una barrera asociada a la colisión frontal, tras la cual se producirá una disminución del potencial que, en función de las propiedades de los reactivos, puede llevar a un pozo de potencial o a un punto de transición inestable. La altura de esta barrera disminuirá al aumentar la energía vibrorrotacional de los reactivos. Además, si los dos reactivos están excitados, la barrera mostrará dos picos laterales simétricos, mientras que si uno de ellos no está elongado, la barrera tendrá un solo pico. Esto implica que para sistemas donde los dos diátomos están vibracionalmente excitados, se preferirán aproximaciones frontales, y laterales cuando esto no sea así, de forma que se esquivará la zona de máxima energía hacia el pozo de potencial.

Cuando los dos reactivos están vibracionalmente excitados, la PES muestra dos posibles caminos desde el pozo de potencial que llevarían a las moléculas a pasar una a través de la otra, produciéndose o no reacción (figuras 3.11-C-E). En la figura 3.12 se muestran tres posibles caminos sobre la PES de la figura 3.11-C. El primero de ellos se corresponde con un sistema donde ambos diátomos estarán enfrentados y, por restricciones del sistema, paralelos. En este caso, se superará una barrera frontal ($\sim 1.48eV$) para llegar a un pozo semicircular donde se producirán diversas oscilaciones antes de continuar por el valle de la derecha, camino de los productos. La figura central muestra el mismo sistema pero sin energía suficiente para superar la barrera, produciéndose entonces un rebote. La última de las figuras muestra un camino que comienza con ambos reactivos paralelos, pero desplazados y separados por 2.5\AA . En este caso, y aunque la energía sea mayor a la del panel de la izquierda, el sistema no puede superar la barrera, más elevada que para valores pequeños de R_x .

De estar suficientemente excitado uno de los diátomo y el otro en su estado fundamental, desde el pozo de potencial, habrá tan solo un camino que conducirá a que el diátomo sin vibración atraviese por su centro al elongado (panel D de la fig. 3.11). Este tipo de geometría de colisión muestra pozos más profundos que para el resto de geometrías de colisión aquí estudiadas, siendo este uno de los motivos por el que gran parte de la bibliografía se considera que esta geometría está asociada al mecanismo de reacción que rige los canales disociación directa e intercambio.

§ 3.5 PES PARA GEOMETRÍAS TIPO X

Para los sistemas con configuración X, los dos diátomos reactivos se encuentran perpendiculares entre sí, formando una cruz (panel izquierdo de la fig.3.13). La distribución de los mínimos de potencial en función de las distancias interatómicas de cada molécula r_1 y r_2 (panel derecho de la fig.3.13) muestra como los pozos de potencial más profundos corresponden a sistemas donde uno, o ambos reactivos, está vibracionalmente excitados. Igualmente, a medida que las distancias internucleares son menores, el pozo de potencial se hará mas pequeño hasta desaparecer (puntos de retorno aproximadamente menores de 1).

En el caso de que las dos moléculas tengan una separación interatómica menor de 1.4\AA aproximadamente, no existirá pozo de potencial, como sucede en los sistemas $H_2(0,0)+H_2(0,0)$ (panel A de la fig. 3.14), $H_2(1,0)+H_2(1,0)$ y $H_2(3,0)+H_2(3,0)$.

Cuando el diátomo proyectil está en estado fundamental y el diana se encuentra elongada (paneles B y C de la fig.3.14), el pozo de potencial se corresponderá con una conformación en forma de cruz, formada por las moléculas superpuestas, que se acercará a la coplanaridad y tendrá un pozo mas profundo y una barrera menor, a medida que aumente la distancia internuclear de la molécula diana. Al aumentar la distancia de enlace de diana y proyectil a la vez (paneles C y D de la fig.3.14), el pozo de potencial central irá desapareciendo al tiempo que se formarán y crecerán otros dos asociados a una estructura donde el diátomo proyectil se cruza con el diana

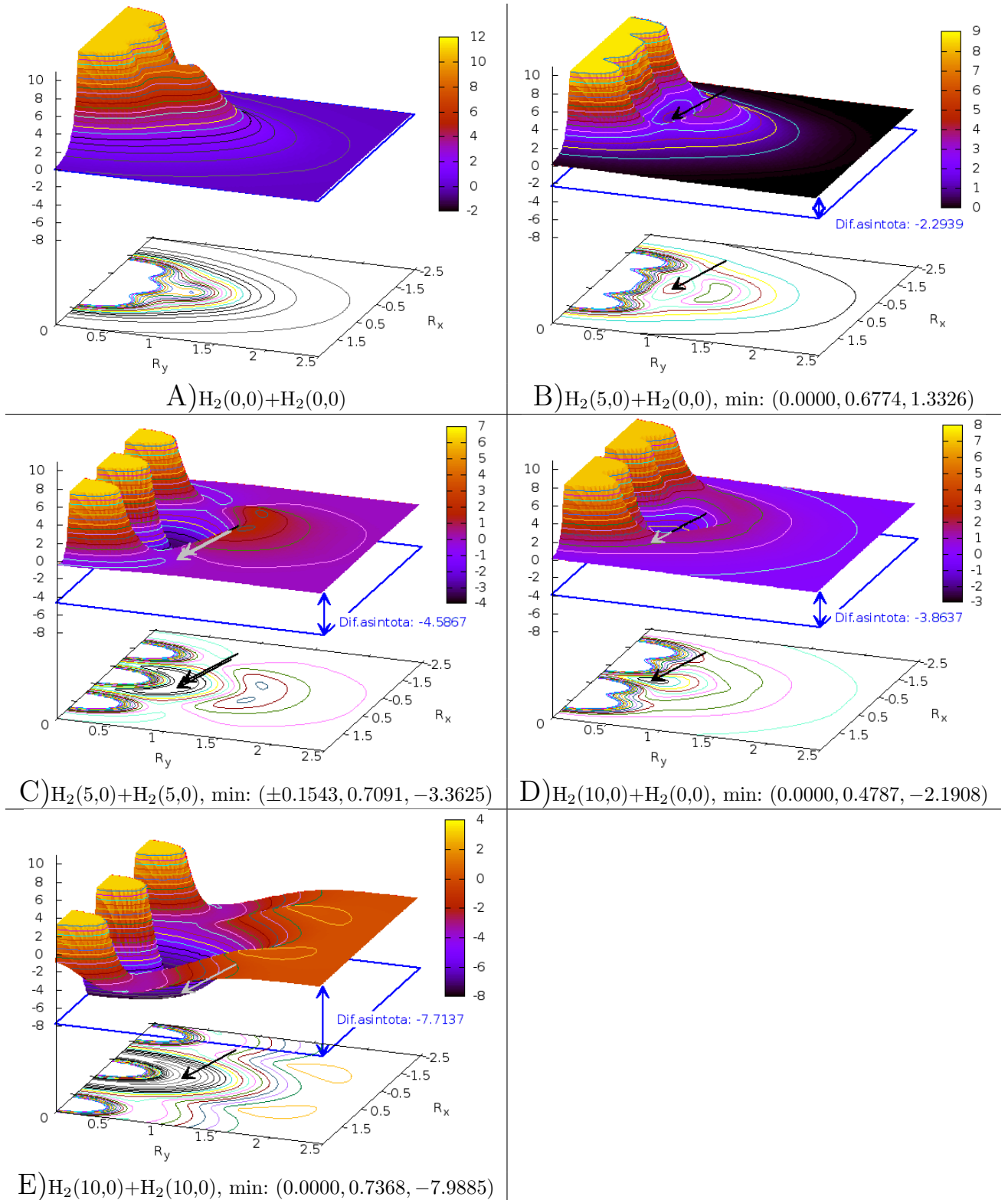


Figura 3.11: PES BKMP [37], sistema $H_2(v_1,0)+H_2(v_2,0)$ geometría H. Energía de potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición de la molécula $H_C H_D$ (ver figura 3.10). La separación internuclear de las moléculas $H_A H_B$ y $H_C H_D$ se corresponde con los puntos de retorno externo de su estado vibracional. Las flechas marcan la posición del mínimo existente en la superficie y en las curvas de potencial. Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial.

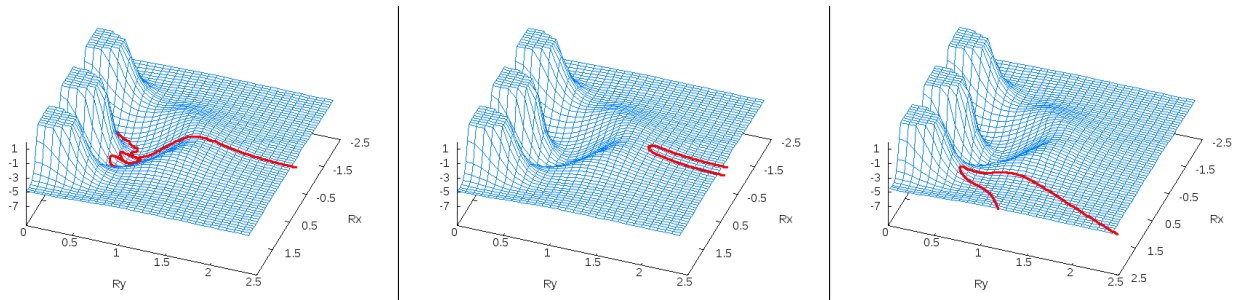


Figura 3.12: Caminos simulados sobre la PES de un sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ con geometría H sujeto a las restricciones indicadas en el panel izquierdo de la figura 3.10, y con r_{AB} y r_{AB} constantes, que parte del punto $R_x = 0$ y $R_y = 2.5$ (paneles izquierdo y central) y $R_x = 2.5$ y $R_y = 2.5$ (panel de la derecha), rastreando el camino de mínima energía dentro de arco de 20° y con las siguientes tendencias frontales: $0.001eV$, $0.0008eV$ y $0.01eV$ respectivamente de izquierda a derecha.

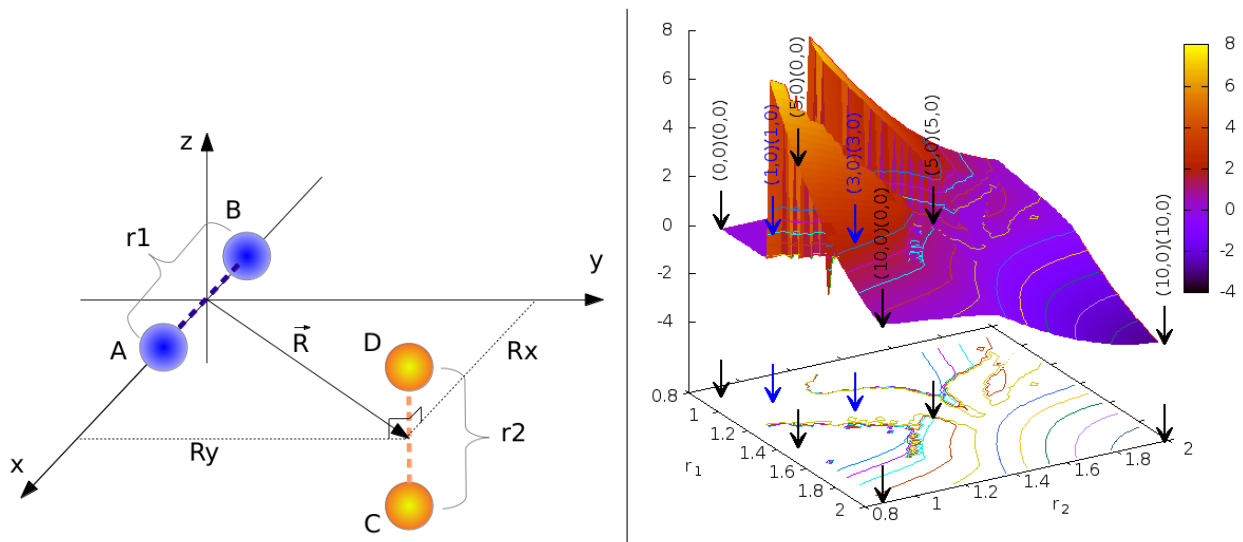


Figura 3.13: PES BKMP [37], sistema H_2+H_2 geometría X . Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en las figuras 3.14 y 3.15. Panel derecho: Fijados r_1 y r_2 se calcula el valor del mínimo del potencial con respecto a la distancia \vec{R} para r_1 y r_2 dados. Las flechas señalan los mínimos de potencial para los sistemas $H_2(0,0)+H_2(0,0)$, $H_2(5,0)+H_2(0,0)$, $H_2(5,0)+H_2(5,0)$, $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ y $H_2(10,0)+H_2(10,0)$, cuyos detalles se mostrarán en figuras antes indicadas. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial.

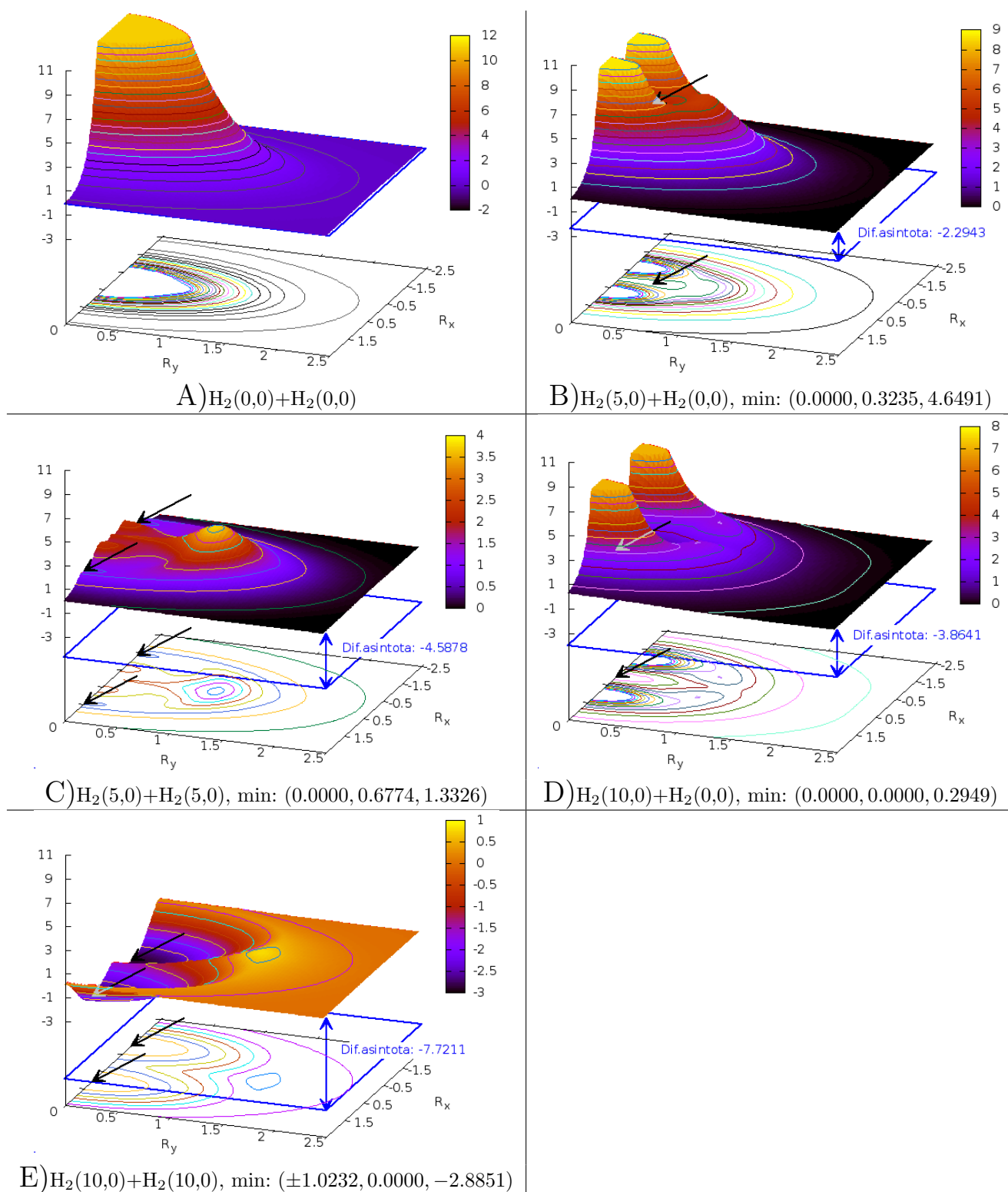


Figura 3.14: PES BKMP [37], sistema $\text{H}_2(v_1,0)+\text{H}_2(v_2,0)$ **geometría X**. Energía de potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición de la molécula H_CH_D (ver figura 3.13). La distancia interatómica dentro de las moléculas H_AH_B y H_CH_D se corresponde con el valor del punto de retorno externo para $v=0$. Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial.

cerca de uno de los átomos que la forman. En la figura 3.15 se muestran tres caminos sobre la PES asociada al sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ con geometría X y en el que ambos reactivos se encuentran elongados. El panel de la izquierda se corresponde con sistemas donde el reactivo proyectil tiene suficiente energía para superar una barrera de potencial de ~ 2.2 eV y pasar a través del reactivo diana. El panel central muestra el camino seguido cuando el proyectil no tiene la suficiente energía para superar la barrera. En el panel de la derecha el reactivo proyectil parte de una posición desplazada respecto del centro del reactivo diana. En este caso, el proyectil supera la primera barrera que encuentra, aunque rebotará lateralmente ante una segunda barrera de potencial. Nótese como en ninguno de los casos estudiados, el mínimo de los distintos pozos de potencial ha sido menor que la energía asintótica del sistema en estado fundamental.

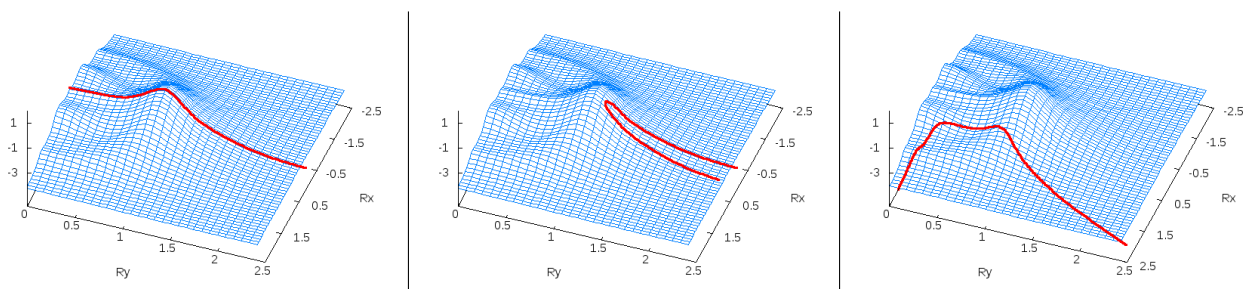


Figura 3.15: Caminos simulados sobre la PES de un sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ con geometría X sujeto a las restricciones indicadas en panel izquierdo de la figura 3.13, y con r_{AB} y r_{AB} constantes, que parte del punto $R_x = 0$ y $R_y = 2.5$ (dos primeras figuras) y $R_x = 2.5$ y $R_y = 2.5$ (tercera figura), rastreando el camino de mínima energía dentro de un arco de 20° y con las siguientes tendencias frontales: 0.0025eV, 0.0020eV y 0.01eV respectivamente de izquierda a derecha.

§ 3.6 PES PARA GEOMETRÍAS TIPO T

En los sistemas con configuración T los reactivos están contenidos dentro de un plano, de tal forma que el diátomo diana colisiona perpendicularmente con el diátomo proyectil (panel izquierdo de la fig.3.16).

No se observa pozo cuando las dos moléculas están en estados vibracionales pequeños (panel A, fig.3.18), cuyos puntos de retorno son inferiores a 1 Å aproximadamente. Cuando un átomo está elongado y el otro no (paneles B y D de la fig.3.18-B), el pozo se corresponde con una estructura en forma de cruz con los dos diátomos superpuestos, donde la profundidad del pozo depende de la distancia internuclear para el diátomo excitado, al igual que lo hace la anchura del camino de reacción y la altura de la barrera de potencial. Cuando las dos moléculas están elongadas (paneles C y E de la fig.3.18), el pozo de potencial se corresponde con una geometría donde los dos reactivos son coplanares, perpendiculares y con sus centros de masa alejados, al tiempo que dos átomos de cada una de ellas se encuentran próximos. El panel C de la figura 3.18- corresponde a una situación de transición, donde el pozo de potencial asociado a las moléculas superpuestas desaparece a la vez que se hace más profundo el pozo correspondiente a una geometría en L. Los sistemas de transición son los que se ubican en una zona “de salto”, mostrada en el panel derecho de la figura 3.16 como un suave escalón que divide la superficie en dos; la de la izquierda, asociada a sistemas con un pozo que se corresponde con estructuras de cruz superpuesta, y la derecha asociada a sistemas con un pozos asociados a geometrías en

forma de L.

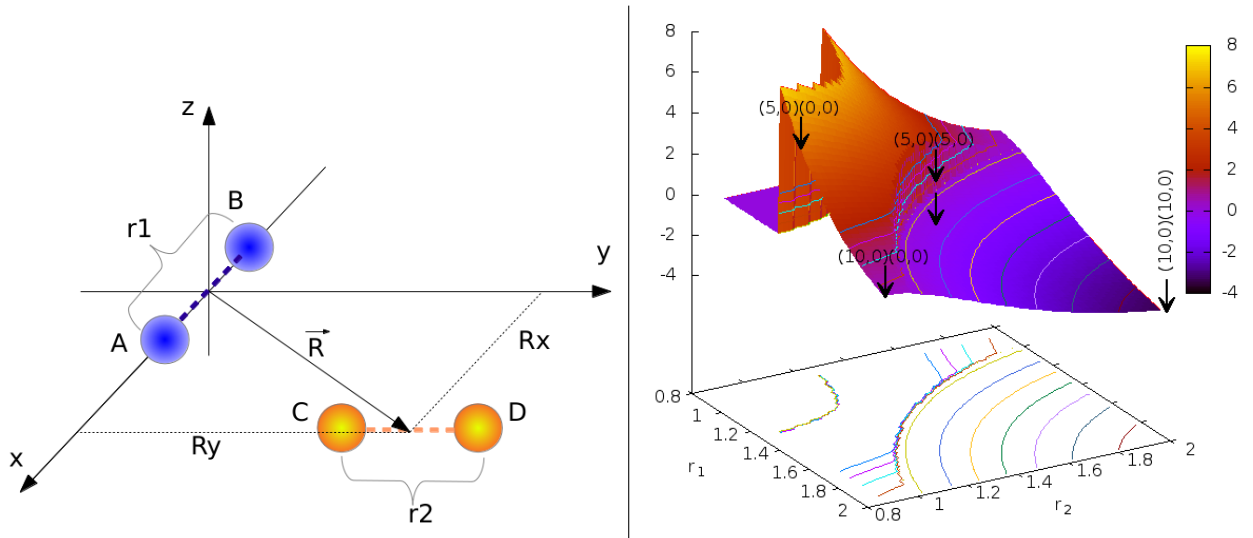


Figura 3.16: PES *BKMP* [37], sistema H_2+H_2 *geometría T*. Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en la figura 3.18. Panel derecho: Mínimo de potencial respecto a \vec{R} para valores de r_1 y r_2 dados. Las flechas señalan los mínimos de potencial para los sistemas $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$, $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ y $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(10,0)$, cuyos detalles se mostrarán en las figuras antes indicadas. En la escala superior derecha se indica la escala de los contornos de potencial.

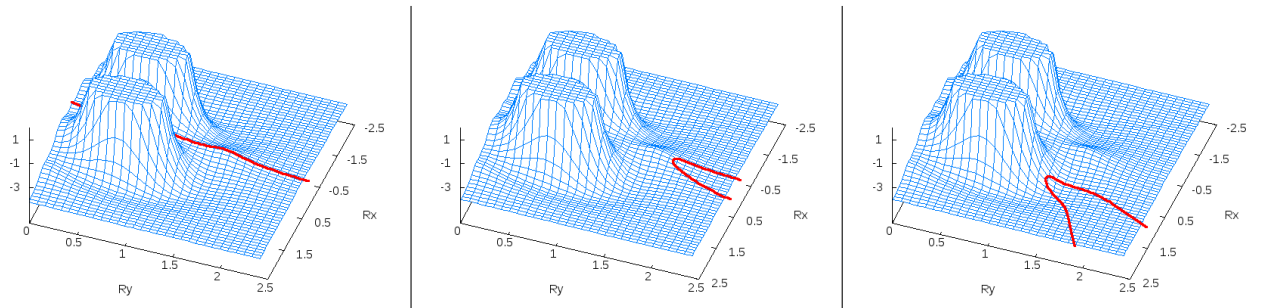


Figura 3.17: Caminos simulados sobre la PES de un sistema $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ con geometría *T* y con r_{AB} y r_{AB} constantes, que parte del punto $R_x = 0$ y $R_y = 2.5$ (paneles izquierdo y central) y $R_x = 1.5$ y $R_y = 2.5 \text{ \AA}$ (panel derecho), rastreando el camino de mínima energía dentro de un ángulo frontal de 20 grados y con las siguientes tendencias frontales: 0.0025eV, 0.00052eV y 0.007eV respectivamente de izquierda a derecha.

En la figura 3.17 se muestran tres caminos calculados sobre la PES y asociadas a geometrías tipo T. El primero de ellos es el asociado a un sistema donde el reactivo proyectil pasa a través del diana por su centro superando una barrera de $\sim 2.11\text{eV}$. El camino mostrado en la segunda figura corresponde a un sistema donde el proyectil no tiene energía suficiente para superar la barrera, por lo que directamente rebota. El tercer camino mostrado (panel de la derecha) se corresponde con un sistema donde el diatómo proyectil se acerca diagonalmente al centro del

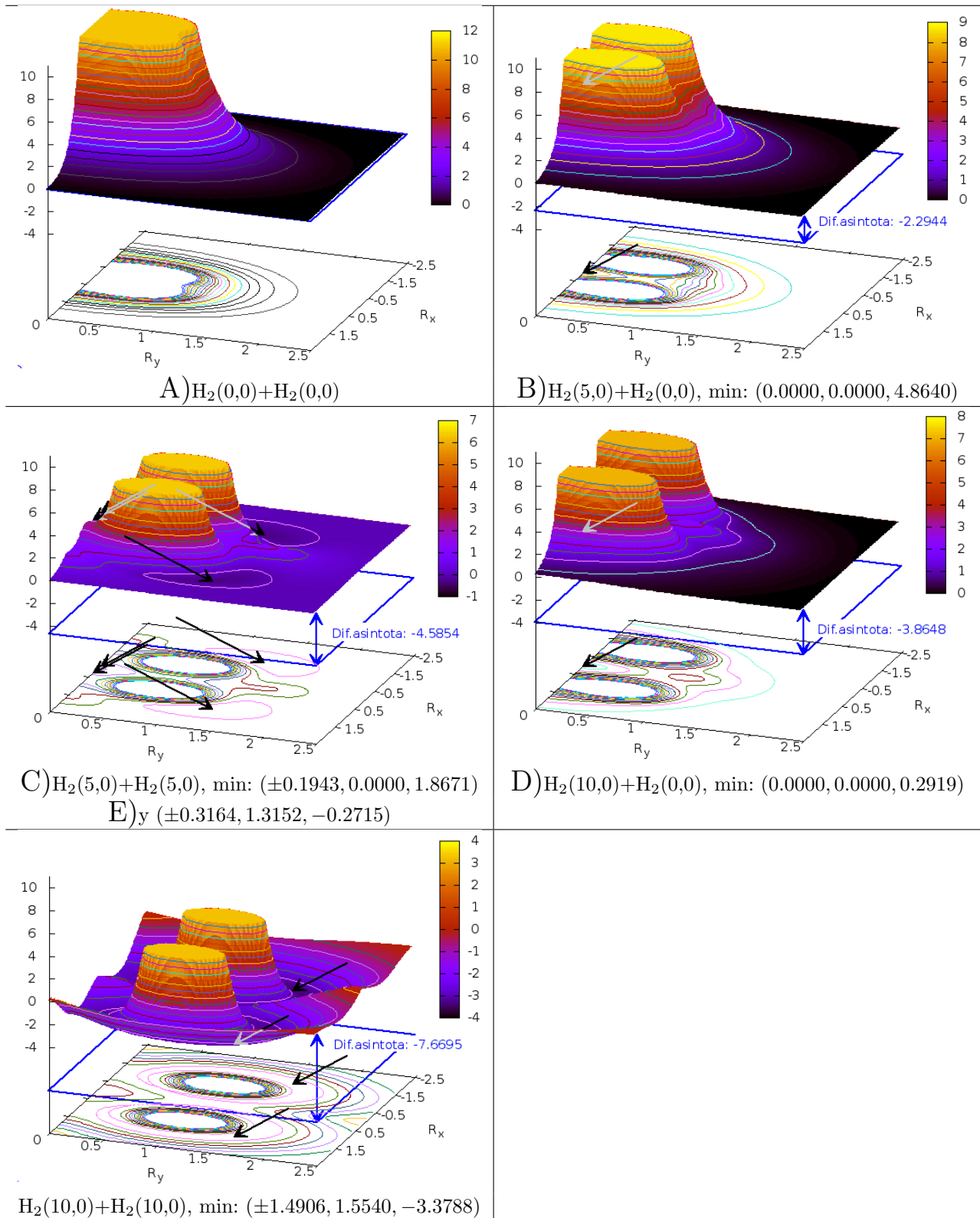


Figura 3.18: PES BKMP [37], sistema $\text{H}_2(v_1,0)+\text{H}_2(v_2,0)$ geometría T. Energía de potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición de la molécula H_CH_D (ver figura 3.16). La separación internuclear H_AH_B y H_CH_D se corresponde con el valor del punto de retorno externo para los estados vibracionales v_1 y v_2 . Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indica la escala de los contornos de potencial.

diátomo diana, poblando el pozo de potencial, para después alejarse lateralmente.

Al igual que ocurre en los sistemas con geometría X, ninguno de los pozos de los sistemas en T tiene un mínimo menor que la energía de la asíntota del sistema en su estado fundamental. Sin embargo, al contrario de lo que ocurría para esos sistemas, para geometrías en T sí se observan colisiones directas entre los reactivos, lo que se traduce en máximos de potencial mucho más marcados y barreras más elevadas de las que se observaban para colisiones con geometrías X.

§ 3.7 PES PARA GEOMETRÍAS LINEALES

En el caso de sistemas con configuración lineal los cuatro átomos reactivos estarán enfrentados entre sí y contenidos en una línea recta (panel izquierdo de la fig.3.19). En este caso, la asíntota de productos es más energética que la de reactivos, al corresponder el estado de productos a un sistema $H_2 + 2 H$, configuración con mayor energía que la de los reactivos ($H_2 + H_2$).

Así, observando el panel derecho de la figura 3.19 se aprecia como el potencial aumentará a medida que disminuye la distancia intermolecular hasta que se alcanza la barrera. Si el sistema pasa la barrera, se producirá la disociación de las dos moléculas, formándose una molécula entre los átomos H_B y H_C , con una energía final superior a la del sistema inicial. A medida que los átomos libres se separan del producto final el sistema sigue evolucionando a lo largo de camino de mínima energía con R' constante y unas mayores r_1 y r_2 .

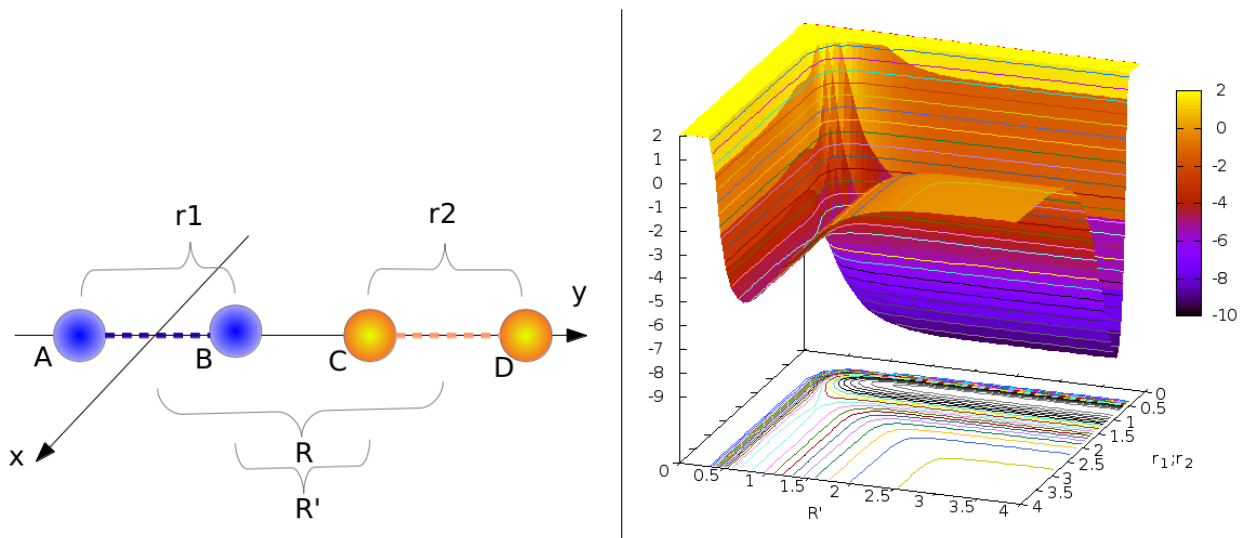


Figura 3.19: PES BKMP [37] Sistema $H_2 + H_2$ con geometría *lineal*. Panel izquierdo: Sistema de referencia. Panel derecho: Energía potencial del sistema en función de las variables $r_1=r_2$ y de R' . La asíntota del potencial se corresponde con valores muy grandes de ambas variables, lo que equivale a un sistema con cuatro átomos de H aislados. R' es igual a la distancia entre los dos átomos más cercanos de cada una de las moléculas. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial.

- Capítulo 4 -

Metodología

§ 4.1 VISIÓN GENERAL

El núcleo de este trabajo es una serie de cálculos QCT en el sistema H_4 y sus variantes isotópicas H_3D y H_2D_2 , realizados sobre la PES BKMP[37]. A este fin se ha usado un programa de cálculo de trayectorias basado en el programa Venus de Hase y colaboradores. Los distintos canales a los que dan lugar las colisiones H_2-H_2 así como las geometrías estudiadas han sido descritos en los capítulos anteriores.

En función de las características del sistema y, sobre todo, de las magnitudes que se pretenden obtener, se elegirá un número mayor o menor de trayectorias. Este número variará desde una decena de trayectorias, si lo que se pretende es ver en detalle la evolución del sistema, dadas unas condiciones iniciales y finales particulares, hasta un millón de trayectorias, para el estudio completo de un FD dimensión con energía y parámetro de impacto máximo variable en función de la energía. En este caso, para determinar a cada energía ese parámetro de impacto máximo se corrieron unas 5000 trayectorias.

Los cálculos realizados durante este trabajo se pueden catalogar en dos grandes grupos:

- **FD-SIG:** Cálculos realizados restringiendo la geometría inicial, de forma que puedan compararse con los cálculos de geometrías estrictamente restringidas (dimensionalidad reducida) muy frecuentes en la bibliografía (2.2). Al contrario que lo que ocurría en esos cálculos, en los nuestros no se restringen los grados de libertad del sistema. Es decir, el sistema partirá de unas condiciones iniciales seleccionadas correspondientes a una geometría bien definida, pero evolucionará libremente durante la trayectoria sin restricción en sus grados de libertad.
- **FD-Aleatoria:** Cálculos en los que las condiciones iniciales de la trayectoria se seleccionan aleatoriamente, entre aquellas compatibles con los estados cuánticos iniciales.

Tras la ejecución de los distintas tandas de trayectorias, se realizó un análisis detallado de los resultados, para lo que se usaron varios programas de elaborados durante la realización de esta tesis. Así, se calcularon la reactividad (sección eficaz y probabilidades de reacción), distribución de estados internos de productos y, de manera general, los efectos que las condiciones iniciales de cada conjunto de trayectorias tenían sobre la reactividad.

Los cálculos realizados para sistemas FD fueron los siguientes, donde b_{\max} es el parámetro de impacto máximo:

- $H_2(v_1, j_1) + H_2(v_2, j_2)$; $b_{\max} = 0$ y $v_1 = 0, 5, 10$; $j_1 = 0, 5, 10$; $v_2 = 0, 5$ y $j_2 = 0, 5, 10, 15, 20$.
- $H_2(v_1, j_1) + H_2(v_2, j_2)$, donde los números cuánticos variaban de acuerdo con una distribución de estados internos termalizada (distribución de Boltzmann) a 4000 K y 10000 K. Se realizaron cálculos para $b_{\max} = 0$ y donde b_{\max} se calculaba mediante convergencia.
- $H_2(v_1, j_1) + D_2(v_2, j_2)$; $v_1 = 0, 10, 11$; $j_1 = 0, 4, 8$; $v_2 = 0, 1, 2$ y $j_2 = 0, 4, 8$.
- $H_2(v_1, j_1) + HD(v_2, j_2)$; $v_1 = 0, 10, 11$; $j_1 = 0, 4, 8$; $v_2 = 0, 1, 2$ y $j_2 = 0, 4, 8$.

Tras el análisis y estudio de estos sistemas con muestreo aleatorio de geometrías iniciales, se realizó un análisis estadístico de las geometrías de colisión en función del canal de reacción y de las condiciones iniciales. La metodología para aplicar dicho análisis se realizó como parte de esta tesis y, no tengo conocimiento de estudios similares en la bibliografía. Esta metodología parte del cálculo del **punto de colisión** definido como *el punto espacio-temporal, en cada trayectoria, en el que se produce la colisión entre los reactivos; es decir, en el punto en que la reacción se está produciendo o va a comenzar de forma inmediata*. De alguna forma, esta *geometría de colisión* define la configuración del estado de transición nuclear promediada al colectivo trayectorias bajo unas condiciones iniciales bien definidas.

§ 4.2 DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER A LA SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL

El hamiltoniano para un sistema molecular puede escribirse:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V} \quad (4.1)$$

Donde \hat{T}_n es el operador energía cinética de los núcleos:

$$\hat{T}_N = \hat{T}_N(R) = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (4.2)$$

\hat{T}_e el operador energía cinética de los electrones:

$$\hat{T}_e = \hat{T}_e(r) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (4.3)$$

\hat{V} el operador de la energía potencial electrostática del sistema despreciando los acoplamientos de momentos angulares que dan lugar a la estructura fina:

$$\begin{aligned} \hat{V} &= +\hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \\ \hat{V} &= - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Los subíndices i y j hacen referencia a los electrones y α y β a los núcleos, mientras que R representa al conjunto de coordenadas nucleares y r a las electrónicas.

La ecuación de Schrödinger completa para cualquier sistema se escribe como:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Phi(r, R) &= E\Phi(r, R) \\ \hat{H}(r, R) &= \hat{T}_N(R) + \hat{H}_e(r; R) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Donde $\hat{H}_e(r; R)$ representa el hamiltoniano electrónico dado por:

$$\hat{H}_e(r; R) = \hat{T}_e(r) + \hat{U}_{en}(r; R) + \hat{U}_{ee}(r) + \hat{U}_{nn}(R) \quad (4.6)$$

Donde la descripción de los distintos términos se detalla en la Eq. 3.1.

Tal como se indicó en el capítulo anterior, si se considera la diferencia de masas y velocidades entre electrones y núcleos puede tratarse a estos últimos como estacionarios (aproximación de Born-Oppenheimer (BO)), pudiendo separar el hamiltoniano en sus partes electrónica y nuclear de forma exacta. Ello permitirá definir las ecuaciones de Schrödinger electrónicas para unas coordenadas nucleares fijas. Si se considera que el movimiento nuclear funciona como una pequeña perturbación del movimiento electrónico, las soluciones al problema puramente electrónico vendrán dadas por la ecuación 3.4. Así se obtendrán las funciones $\psi_i(r; R)$ que describen la estructura electrónica para una geometría nuclear determinada y que dependen de las coordenadas electrónicas y paramétricamente de las nucleares. Los valores propios obtenidos al resolver la ecuación de autovalores corresponden a las energías de los diferentes estados electrónicos, incluyendo el término de repulsión internuclear, para una configuración nuclear determinada.

Sin pérdida de generalidad, la función de onda total se puede expandir en una base formada por el producto de funciones puramente nucleares y puramente electrónicas que sean autofunciones del hamiltoniano en lo que se conoce como *expansión adiabática*.

$$\Phi(r, R) = \sum_i \chi_i(R) \psi_i(r; R) \quad (4.7)$$

Si queremos calcular las funciones de onda nucleares, condición básica para el estudio teórico de las reacciones químicas, debemos sustituir (4.7) en la ecuación de Schrödinger completa:

$$(\hat{T}_N(R) + \hat{H}_e(r; R)) \sum_i \chi_i(R) \psi_i(r; R) = E \sum_i \chi_i(R) \psi_i(r; R) \quad (4.8)$$

donde, para simplificar, se omitirá la dependencia de funciones y operadores con las coordenadas electrónicas y nucleares.

El operador energía cinética nuclear (\hat{T}_N) es separable en las coordenadas nucleares (α):

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha} \hat{T}_{N,\alpha} = \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \quad (4.9)$$

Pudiéndose escribir:

$$\sum_i \sum_{\alpha} \left[\hat{T}_{N,\alpha} \chi_i \psi_i + \chi_i \hat{H}_e \psi_i \right] = E \sum_i \chi_i \psi_i \quad (4.10)$$

Si sustituimos la ecuación (4.7) en la anterior expresión:

$$\sum_i \sum_{\alpha} \left[\hat{T}_{N,\alpha} \chi_i \psi_i + \varepsilon_i \chi_i \psi_i \right] = E \sum_i \chi_i \psi_i \quad (4.11)$$

Desarrollando el término que depende el operador \hat{T}_N obtenemos:

$$\sum_i - \left[\sum_{\alpha} \left(\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[\chi_i \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial \alpha^2} + \psi_i \frac{\partial^2 \chi_i}{\partial \alpha^2} \right] + \varepsilon_i \chi_i \psi_i \right) \right] = E \sum_i \chi_i \psi_i \quad (4.12)$$

$$-\frac{2}{2M_\alpha} \left[\alpha \chi_i \quad \alpha \psi_i + \chi_i \quad \frac{2}{\alpha} \psi_i + \quad \alpha \psi_i \quad \alpha \chi_i + \psi_i \quad \frac{2}{\alpha} \chi_i \right] + \chi_i \varepsilon_i \psi_i = E \chi_i \psi_i \quad (4.13)$$

Proyectando sobre la función propia electrónica $\langle \psi_j |$ y puesto que las funciones electrónicas forman una base ortonormal, el problema se reduce a resolver el siguiente sistema de ecuaciones acopladas:

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_j) \chi_j + \hat{\Lambda}_{ji} \chi_i = E \chi_j \quad (4.14)$$

en el que el movimiento nuclear en el estado electrónico j está acoplado con el movimiento nuclear en el estado electrónico i a través del operador $\hat{\Lambda}_{ji}$, el cual da cuenta de los acoplamientos no adiabáticos entre estados nucleares, y que puede escribirse como:

$$\hat{\Lambda}_{ji} = - \frac{1}{2M_\alpha} (\mathbf{C}_{ji}^\alpha \cdot \boldsymbol{\alpha} + G_{ji}^\alpha) \quad (4.15)$$

donde el vector:

$$\mathbf{C}_{ji}^\alpha = \psi_j \cdot \boldsymbol{\alpha} \psi_i \quad (4.16)$$

es el llamado *acoplamiento no adiabático*. El segundo término:

$$G_{ji}^\alpha = \psi_j \cdot \frac{2}{\alpha} \psi_i \quad (4.17)$$

incluye la derivada segunda de las funciones electrónicas respecto a las coordenadas nucleares. Este término de acoplamiento es normalmente muy pequeño en comparación con el anterior, por lo que puede despreciarse.

La aproximación de *Born-Oppenheimer*, B-O, implica que se desprecia $\hat{\Lambda}_{ji}$, lo que equivale a transformar el sistema de ecuaciones diferenciales en una serie de ecuaciones no acopladas:

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_j) \chi_j = E \chi_j \quad (4.18)$$

en la que, por tanto, sólo se consideran los términos electrónicos de la expansión adiabática (4.7). Físicamente, esto implica que el sistema evoluciona en un único estado electrónico, independiente del resto. La aproximación de B-O será aceptable cuando la energía cinética de los núcleos sea pequeña comparada con la separación entre niveles electrónicos y cuando los distintos niveles energéticos estén suficientemente separados. Esta aproximación implica la invarianza isotópica: el potencial no depende de las masas nucleares.

La siguiente aproximación en orden de menor a mayor rigor es la que se denomina *aproximación adiabática*. Es similar a la aproximación de B-O y consiste en retener únicamente el término diagonal, $\hat{\Lambda}_{jj}$ en la ecuación (4.7), por tanto, despreciando los términos no diagonales ($i \neq j$) del operador $\hat{\Lambda}_{ji}$. Así, la ecuación (4.7) quedaría como a:

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_j + \hat{\Lambda}_{jj}) \chi_j = E \chi_j \quad (4.19)$$

En esta aproximación, las ecuaciones que gobiernan el movimiento nuclear siguen desacopladas del movimiento electrónico y se retiene el concepto de superficie de potencial. La validez de esta aproximación depende de que la energía cinética molecular sea mucho menor que la separación entre estados adiabáticos. Al contrario que lo que ocurre en la aproximación de B-O, el término diagonal que se incluye ahora en el potencial depende de las masas nucleares y por lo tanto, el potencial dependerá del isótopo particular considerado, rompiéndose la invarianza isotópica. En general, el término diagonal en la ecuación (4.19) es pequeño y salvo casos extremos de diferencia de masas en los isótopos, su contribución es prácticamente despreciable.

§ 4.3 METODOLOGÍA DE TRAYECTORIAS CUASICLÁSICAS

4.3.1. Formulación

En el método de las trayectorias cuasiclásicas (QCT), el movimiento nuclear se resuelve de acuerdo con las leyes de la mecánica clásica, dentro del campo de fuerza derivado de la energía electrónica (cuántica) adiabática del sistema (superficie de energía potencial). El término cuasiclásico denota la forma en que los reactivos son preparados inicialmente, con energías internas discretas correspondientes a los estados cuánticos de dichas moléculas. Una vez se inicia la trayectoria, estas restricciones cuánticas desaparecen y la evolución del sistema con el tiempo está tan solo gobernada sólo por las leyes de la mecánica clásica bajo un potencial electrónico. Una cuantización similar se usará posteriormente para, a partir de las energías vibracionales y rotacionales de los productos, asignar estados internos.

Para un sistema de cuatro átomos como el que nos ocupa en esta tesis, la función de energía potencial empleada es una función analítica dependiente de las seis distancias internucleares ($3N - 6 = 6$): R_{AB} , R_{AC} , R_{AD} , R_{BC} , R_{BD} , R_{CD} , que se calculan en cada paso de la trayectoria. La definición de las propiedades iniciales de los reactivos se hace a partir a un sistema de referencia en coordenadas de Jacobi fijas en el cuerpo (BF) como el que se muestra en la fig. 4.1, mientras que la propagación se lleva a cabo en coordenadas cartesianas fijas en el espacio (SF). Para la formulación del Hamiltoniano clásico en este sistema de referencia se usará el sistema de coordenadas cartesiano que se compone de 12 coordenadas, 3 por cada núcleo, y sus 12 momentos conjugados:

$$\begin{aligned} x &\equiv \{x_i; i = 1, \dots, 12\} \\ p_x &\equiv \{p_{x_i}; i = 1, \dots, 12\} \end{aligned} \quad (4.20)$$

La relación entre los dos sistemas de coordenadas, el cartesiano fijo en el espacio y el coordenadas de Jacobi fijo en el cuerpo es la siguiente:

$$\begin{aligned} x_1 &\equiv x_A = \frac{r_{AB}}{2} \cdot \sin(\alpha) \\ x_2 &\equiv y_A = 0 \\ x_3 &\equiv z_A = \frac{r_{AB}}{2} \cdot \cos(\alpha) \\ x_4 &\equiv x_B = -\frac{r_{AB}}{2} \cdot \sin(\alpha) \\ x_5 &\equiv y_B = 0 \\ x_6 &\equiv z_B = -\frac{r_{AB}}{2} \cdot \cos(\alpha) \\ x_7 &\equiv x_C = \frac{r_{CD}}{2} \cdot \sin(\beta) \cos(\phi) \\ x_8 &\equiv y_C = \frac{r_{CD}}{2} \cdot \sin(\beta) \sin(\phi) \\ x_9 &\equiv z_C = R + \frac{r_{CD}}{2} \cdot \cos(\beta) \\ x_{10} &\equiv x_D = -\frac{r_{CD}}{2} \cdot \sin(\beta) \cos(\phi) \\ x_{11} &\equiv y_D = -\frac{r_{CD}}{2} \cdot \sin(\beta) \sin(\phi) \\ x_{12} &\equiv z_D = R - \frac{r_{CD}}{2} \cdot \cos(\beta) \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde los ángulos polares α y β definen las direcciones de los ejes internucleares r_{AB} y r_{CD} de cada diátomo con respecto al vector de Jacobi \mathbf{R} que une los centros de masa de los dos diátomos. El ángulo acimutal ϕ es el ángulo diedro que forman los planos $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}_{AB}\}$ y $\{\mathbf{R}, \mathbf{r}_{CD}\}$ (véase Fig. 4.1)

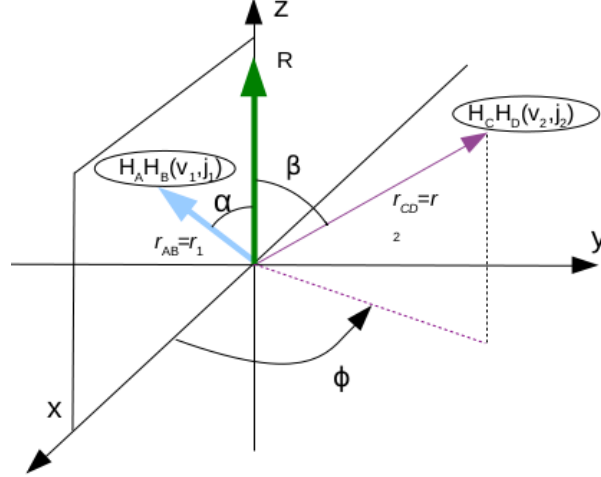


Figura 4.1: Sistema de referencia de ejes fijos en el cuerpo (BF) en coordenadas de Jacobi. \mathbf{R} : vector que une los centros de masa de las moléculas reactivo y que define el eje z . \mathbf{r}_{AB} : vector que define la posición de B respecto de A . \mathbf{r}_{CD} : vector que define la posición de D respecto de C . α : ángulo que forma \mathbf{r}_{AB} sobre \mathbf{R} . β : ángulo que forma \mathbf{r}_{CD} sobre \mathbf{R} . ϕ : ángulo acimutal, formado por los dos planos que contienen a cada diátomo y al centro de masa del reactivo opuesto.

El Hamiltoniano del sistema sería:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{p}_x) = T(\mathbf{p}_x) + V [R_{AB}(\mathbf{x}), R_{AC}(\mathbf{x}), R_{AD}(\mathbf{x}), R_{BC}(\mathbf{x}), R_{BD}(\mathbf{x}), R_{CD}(\mathbf{x})] \quad (4.22)$$

donde V es la energía potencial y $T(\mathbf{p}_x)$ la energía cinética:

$$T(\mathbf{p}_x) = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2m_A} p_{x_i}^2 + \frac{1}{2m_B} p_{x_{i+3}}^2 + \frac{1}{2m_C} p_{x_{i+6}}^2 + \frac{1}{2m_D} p_{x_{i+9}}^2 \quad (4.23)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales a resolver será:

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &\equiv \frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_{x_i}} = \frac{\partial T}{\partial p_{x_i}}, \quad (i = 1, \dots, 12) \\ \dot{p}_{x_i} &\equiv \frac{dp_{x_i}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = -\sum_{k=1}^6 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial x_i}, \quad (i = 1, \dots, 12) \end{aligned} \quad (4.24)$$

donde R_k son las distintas distancias internucleares:

$$\begin{aligned}
 R_1 \equiv R_{AB} &= \sqrt[3]{\sum_{i=1}^3 (x_i - x_{i+3})^2} \\
 R_2 \equiv R_{AC} &= \sqrt[3]{\sum_{i=1}^3 (x_i - x_{i+6})^2} \\
 R_3 \equiv R_{AD} &= \sqrt[3]{\sum_{i=1}^3 (x_i - x_{i+9})^2} \\
 R_4 \equiv R_{BC} &= \sqrt[3]{\sum_{i=1}^3 (x_{i+3} - x_{i+6})^2} \\
 R_5 \equiv R_{BD} &= \sqrt[3]{\sum_{i=1}^3 (x_{i+3} - x_{i+9})^2} \\
 R_6 \equiv R_{CD} &= \sqrt[3]{\sum_{i=1}^3 (x_{i+6} - x_{i+9})^2}
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

Desde las cuales obtendremos $\frac{\partial R_k}{\partial x_i}$. En total habrá 12 pares de ecuaciones diferenciales de primer orden partiendo de las cuales podemos llevar a cabo la integración de la trayectoria previo establecimiento de las condiciones iniciales.

4.3.2. Condiciones iniciales

La selección de los estados vibracional y rotacional dependerá del tipo de sistema a estudiar. Durante este trabajo se ha tratado con tres tipos de sistemas:

- Sistemas cuyo estado vibro-rotacional inicial está bien definido y es único.
- Sistemas donde tan solo se indica el estado vibracional mientras que la rotación de cada reactivo de cada trayectoria se selecciona en función de una distribución térmica.
- Sistemas donde el estado vibro-rotacional de cada trayectoria se selecciona en base a una distribución térmica.

El muestreo en el caso de una distribución Boltzmann de estados internos vibrorrotacionales, se realiza de la siguiente forma:

1. Cálculo de las probabilidades y pesos de los estados internos de interés a una temperatura dada. Para ello, se calculan las funciones de partición para los estados internos cuyos pesos corresponden a una distribución de Boltzmann:

$$Z = \sum_i g_i e^{\frac{-E_i}{kT}} \tag{4.26}$$

$$P_i = \frac{g_i e^{\frac{-E_i}{kT}}}{Z} \tag{4.27}$$

Donde:

- i = Estado i , asociado a un par de números cuánticos v_i y j_i .
- g_i = Degeneración del estado sistema i .
- E_i = Energía interna del estado i .
- k = Constante del Boltzmann.
- T = Temperatura del sistema.
- P_i = Probabilidad del sistema i a la temperatura T .
- Z = Función de partición vibrorrotacional del sistema a la temperatura T .

Debe hacerse notar que la selección del estado interno de un reactivo es independiente de la selección del otro, de forma que el estado interno de uno de los reactivos puede calcularse respecto a una distribución termalizada, mientras que el otro puede definirse a otra temperatura diferente o determinarse de cualquier otra manera (o dejarse fijo).

En el programa de cálculo de trayectorias, las moléculas diatómicas son tratadas como osciladores, para los cuales el Hamiltoniano es:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + V(r) + \frac{j^2}{2\mu r^2} \quad (4.28)$$

La energía interna del oscilador E_{nj} es calculada semiclásicamente como función del los números cuánticos vibracional y rotacional, n y j . El momento lineal para el oscilador se selecciona de acuerdo a:

$$p = \pm(2\mu)^{1/2} \left[E_{nj} - j(j+1)/2\mu r^2 - V(r) \right]^{1/2} \quad (4.29)$$

donde se utiliza un método de aceptación-rechazo para seleccionar la separación interatómica r_i , basado en que la probabilidad de una separación r_i es inversamente proporcional al inverso del valor absoluto del momento lineal que le corresponde:

$$P(r_i) \propto \frac{1}{|p|} \quad (4.30)$$

Para cada molécula se siguen los siguientes pasos:

1. Determinación de los puntos de retorno clásico internos y externos (r^- y r^+) usando parámetros de Morse.
2. Selección de un valor r comprendido entre los puntos de retorno, de acuerdo a la expresión $r = (r^+ - r^-)\xi_1 + r^-$, donde ξ_1 es un número aleatorio comprendido entre 0 y 1.
3. Cálculo de $|p|$, $P(r)$ y $P^o(r)$. Donde este último es el valor de la probabilidad para el valor de r más probable en el estado caracterizado por los números cuánticos vibracional y rotacional de la molécula.
4. Aceptación del valor de r obtenido si $P(r)/P^o(r)$ es menor que un segundo número aleatorio ξ_2 . De no ser así, se vuelve al segundo paso.

Este proceso es equivalente a seleccionar r de acuerdo a una distribución gaussiana.

La molécula diatómica se alinea a lo largo del eje x y los componentes del momento angular J_y y J_z se determinan de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} J_y &= J^2 - J_x^2 \sin(2\pi\xi_3) \\ J_z &= J^2 - J_x^2 \cos(2\pi\xi_3) \end{aligned} \quad (4.31)$$

Donde ξ_3 es un número aleatorio.

Estos momentos se añaden a la molécula a la velocidad angular $(\mathbf{J} \times \mathbf{r}_i)/\mu r^2$ a cada uno de los átomos.

Para aquellos sistemas en los que se restringe la geometría inicial, el parámetro de impacto de cada trayectoria es predefinido y constante para todo el sistema. Esto también ocurre para aquellos sistemas de dimensionalidad completa en los que se han calculado trayectorias sólo para $b=0$. Para el resto de sistemas, el parámetro de impacto de cada trayectoria ha sido seleccionado aleatoriamente entre 0 y un b_{\max} , el cual se ha ajustado de forma que para no haya trayectorias reactivas para $b > b_{\max}$. La selección del parámetro de impacto para cada trayectoria, se realiza de acuerdo a la siguiente expresión:

$$b = b_{\max} \xi_4^{1/2} \quad (4.32)$$

Donde ξ_4 es un número aleatorio. En los sistemas con energía traslacional constante, b_{\max} será siempre el mismo. Para sistemas con energía traslacional variable, b_{\max} variará con la energía de colisión y se calculará de acuerdo a la fórmula: [115]

$$b_{\max}^2 = D^2 \left(1 - \frac{E_d}{E_c} \right) = D^2 - \frac{D^2 E_d}{E_c} \quad (4.33)$$

donde los valores E_d y D son parámetros que se obtienen ajustando previamente $b_{\max}(E_c)$ para diferentes energías de colisión.

Los diátomos reactivos se orientan de forma que sus coordenadas \mathbf{x} y velocidades $\dot{\mathbf{x}}$ tienen una distribución aleatoria en el sistema de referencia centrado en el cuerpo, de acuerdo a las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= R(\varphi, \theta, \chi) X_{\text{cm}} \\ \dot{\mathbf{x}} &= R(\varphi, \theta, \chi) \dot{X}_{\text{cm}} \end{aligned} \quad (4.34)$$

donde θ , φ y χ se eligen aleatoriamente como sigue:

$$\begin{aligned} \cos \theta &= 2\xi_5 - 1 \\ \varphi &= 2\pi\xi_6 \\ \chi &= 2\pi\xi_7 \end{aligned} \quad (4.35)$$

y donde ξ_4 , ξ_5 y ξ_6 son distintos números aleatorios. Este proceso ha de repetirse para cada una de las moléculas diatómicas.

Cada trayectoria se propaga hasta la detección del punto final de la misma o hasta alcanzar un máximo de pasos de integración. La detección del punto de fin de trayectoria se hace comparando la suma de las distancias de todos los átomos al centro de masas de sistema (D) con un parámetro de control (D_0). Este parámetro de control se calcula antes de la ejecución de las trayectorias, a partir del valor inicial de la suma de las distancias de todos los átomos al centro de masas.

$$D_0 = \sum_{i=1}^4 (x_{0i} - x_{\text{cm}})^2 + (y_{0i} - y_{\text{cm}})^2 + (z_{0i} - z_{\text{cm}})^2 \quad (4.36)$$

$$D = \sum_{i=1}^4 (x_i - x_{\text{cm}})^2 + (y_i - y_{\text{cm}})^2 + (z_i - z_{\text{cm}})^2 \quad (4.37)$$

Igualmente, antes de ejecutar las trayectorias, se calculan distintos parámetros de control de cada canal, que al final de cada trayectoria se usarán para identificar el canal alcanzado. Estos parámetros se suelen definir como la suma de las distancias de los átomos de cada producto a su centro de masas, de acuerdo a la definición de los distintos canales.

4.3.3. Integración

La integración de las ecuaciones clásicas de movimiento se realiza combinando algoritmos de cuarto orden de Runge-Kutta [116] y de séptimo orden del Adams-Moulton [117].

Los métodos de Runge-Kutta son un conjunto de métodos iterativos para la aproximación de soluciones de ecuaciones diferenciales ordinarias de problema del valor inicial. Sea:

$$y'(t) = f(t(y(t))) \quad (4.38)$$

el método de Runge-Kutta de orden s tiene la siguiente expresión:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^s b_i k_i, \quad (4.39)$$

donde h es el paso de integración y k_i son los términos de aproximación intermedios, los cuales se evalúan en f de manera local de la siguiente forma:

$$k_i = f \left(t_n + hc_i, y_n + h \sum_{j=1}^s a_{ij} k_j \right); i = 1, \dots, s \quad (4.40)$$

donde a_{ij}, b_i, c_i son los coeficientes propios del esquema numérico elegido.

El método de Runge-Kutta de cuarto orden, es un miembro de la familia de los métodos Runge-Kutta comúnmente usados que, a menudo, es llamado como RK4 o, simplemente, Runge-Kutta. Definiendo un problema de valor inicial como:

$$y' = f(x, y), y(x_0) = y_0 \quad (4.41)$$

El método RK4 predice el valor de y_{i+1} , de acuerdo con la siguiente expresión:

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h, \quad (4.42)$$

donde:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 = f(x_i, y_i) \\ k_2 = f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_1h) \\ k_3 = f(x_i + \frac{1}{2}h, y_i + \frac{1}{2}k_2h) \\ k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3h) \end{array} \right. \quad (4.43)$$

Así, el valor de y para el siguiente paso de integración, (y_{n+1}) , se determina a partir del valor actual de y , (y_n) , más el producto del tamaño del intervalo (h) por una pendiente estimada. La pendiente es un promedio ponderado de pendientes, donde k_1 es la pendiente al principio del intervalo, k_2 es la pendiente en el punto medio del intervalo, usando k_1 para determinar el valor de y en el punto $x_n + \frac{h}{2}$ usando el método de Euler. k_3 es otra vez la pendiente del punto medio, pero ahora usando k_2 para determinar el valor de y ; k_4 es la pendiente al final del intervalo, con

el valor de y determinado por k_3 . Promediando las cuatro pendientes, asignando un mayor peso al valor de las pendientes en el punto medio, se llega a la expresión:

$$pendiente = \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6} \quad (4.44)$$

En esta formulación, el método de Runge-Kutta es un método de cuarto orden, lo cual significa que el error por paso es del orden de $O(h^5)$, mientras que el error total acumulado tiene el orden $O(h^4)$. Por lo tanto, la convergencia del método es del orden de $O(h^4)$.

Los métodos de Adams-Moulton son similares a los métodos de Adams-Bashforth [118] ya que para ambos $a_{s-1} = -1$ y $a_{s-1} = \dots = a_0 = 0$. Los coeficientes b se obtienen de forma que maximizan el orden. Sin embargo, los métodos Adams-Moulton son métodos implícitos. Al eliminar la restricción, un método de Adams-Moulton en el paso s puede aumentar su orden, mientras que un método de Adams-Bashforth de nivel s tan solo tendrá orden s .

4.3.4. Propiedades finales de las trayectorias

Una vez se ha identificado el canal de salida se pueden calcular las propiedades finales de las trayectorias.

En primer lugar se calculará para cada trayectoria las energías totales, cinética e interna y se comprobará la conservación de la energía total. En caso de que el error supere cierto límite prefijado, la trayectoria se desechará y no se tendrá en cuenta para el análisis. En el caso de que un número relativamente elevado de trayectorias superen dicho error, el cálculo debería repetirse usando un menor paso de integración.

El programa de trayectorias nos proporciona una serie de ficheros en función de la configuración que hayamos realizado. Tras una ejecución, con el fin de calcular un grupo de trayectorias ya perfectamente definido y parametrizado, se obtendrá un fichero con la definición final que cada trayectoria ha alcanzado, junto con otro en el que se detalla el punto de colisión calculado para cada una de ellas.

Además, el programa de trayectorias se puede usar para estudiar en detalle una trayectoria en particular, obteniendo datos de la totalidad del movimiento de las moléculas a detalles sobre los momentos y distancias internucleares. Además, se podrá lanzar un grupo de trayectorias y pedir al programa que calcule de forma dinámica el parámetro máximo de impacto alcanzado. Este cálculo será necesario a la hora de configurar cálculos de sistemas con energía y parámetro de impacto variable.

La energía rotacional de las moléculas productos se calcula como promedio sobre el mayor periodo de vibración de la molécula, de acuerdo a:

$$\overline{E_r} = \frac{\int_0^{\tau_{vib}} E_r(\tau) d\tau}{\int_0^{\tau_{vib}} d\tau} \quad (4.45)$$

donde $\overline{E_r}$ es obtenido mediante el sumatorio:

$$\overline{E_r} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_r(i) \quad (4.46)$$

para $n = \tau_{vib}/\delta t$ siendo δt el paso de integración de la trayectoria.

El número cuántico rotacional para cada molécula diatómica se calcula ajustando la energía rotacional de acuerdo a la expresión:

$$j = \sqrt{J(J+1)} \quad (4.47)$$

Una vez obtenida la energía y números cuánticos rotacionales, los números cuánticos vibracionales se calculan mediante la cuantización semiclassical Einstein-Brillouin-Keller (EBK)[119] de la integral de acción:

$$(n + \frac{1}{2})h = \oint \sqrt{2\mu \left[E - V(r) - \frac{J(J+1)}{2\mu r^2} \right]} dr \quad (4.48)$$

4.3.5. Análisis general

El análisis global de las trayectorias se realiza usando un programa de análisis escrito durante este trabajo y que es una evolución del programa ANAR para el estudio de trayectorias para sistemas de tres cuerpos. Utilizando este programa se calcularán las propiedades principales del sistema, ya sea totales, por canal y en función de las propiedades de los productos. De entre las múltiples utilidades de este programa cabe destacar las siguientes:

- Reidentificación del canal de productos (opcional).
- Cálculo de probabilidades o secciones eficaces totales y por canal.
- Parametrización completa de métodos de detección de productos y sus propiedades finales.
- Determinación de estados vibro-rotacionales de productos y su distribución por canal.
- Posibilidad de llevar a cabo diversos test para comprobar la integridad de los resultados.
- Ajuste automático de propiedades usando polinomios de Legendre para la obtención de gráficas de evolución.

Todo ello se calcula a partir de información acerca de las posiciones y momentos de los cuatro átomos en el punto final de cada trayectoria. En función de las propiedades del sistema a estudiar, se calculará la sección eficaz o la probabilidad de reacción, total y de cada canal, así como su evolución en función de la energía y/o el parámetro de impacto.

En el caso de sistemas con energías de colisión constante y parámetro de impacto variable entre cero y b_{\max} , se define la función de opacidad, en función de las condiciones iniciales establecidas para el sistema, como:

$$\wp_r(b; E_{ret}, n, l) = \frac{1}{2(2\pi^3)} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{2\pi} \int_{\xi=0}^{2\pi} \wp_r(b, \theta, \phi, \chi, \xi; E_{ret}, n, j) \sin \theta d\theta d\phi d\psi d\xi \quad (4.49)$$

que, simplificando la notación, lleva a:

$$\langle \wp_r \rangle = \frac{2}{b_{\max}^2} \int_0^{b_{\max}} \wp_r(b) b db \quad (4.50)$$

Se podrá entonces definir la sección eficaz clásica como el producto de la sección eficaz geométrica y la probabilidad media de reacción de todas las colisiones con $b < b_{\max}$:

$$\sigma_r(E_{rel}, n, j) = \pi b_{\max}^2 \langle \wp_r \rangle = 2\pi \int_0^{b_{\max}} \wp_r(b) b db \quad (4.51)$$

Así se puede calcular la sección eficaz como:

$$\sigma_r(E_{rel}, n, j) \simeq \pi b_{\max}^2 \frac{N_r}{N} \quad (4.52)$$

donde el error estadístico viene dado por:

$$\Delta\sigma_r \approx \pi b_{\max}^2 \frac{N_r}{N} \frac{N - N_r}{N_r N}^{1/2} \quad (4.53)$$

Partiendo de estas expresiones se puede calcular el coeficiente específico de velocidad $k_r^{n,j}$:

$$k_r^{n,j} = \frac{8kT}{\pi} \mu_{AB,CD}^{1/2} \pi b_{\max}^2 \frac{N_r}{N} \quad (4.54)$$

Usando el programa de análisis, también se puede determinar la distribución de trayectorias por canal y estados internos finales (vibracional y vibro-rotacional). Ello permitirá obtener la redistribución energética que se produce en cada canal.

4.3.6. Métodos de ajuste

Del análisis general del sistema de trayectorias se obtiene una serie de distribuciones en función de distintas variables continuas (E , b , v_i , j_i y $v_i j_i$) para cuyo análisis conviene agruparlas ya sea en forma de histogramas, o realizando un ajuste para obtener una función de distribución continua. En este último caso empleamos un desarrollo en serie de polinomios de Legendre [115, 120, 121].

Ese análisis parte de la definición de una variable reducida x , definida dentro del intervalo $-1 \leq x \leq 1$ y $g(x)$, que dependerá de la función de reactividad o de la distribución final de estado. Por ejemplo, para la probabilidad de reacción en función de la energía total con un momento angular total fijo, $P_r(E; J)$, la variable reducida se define como:

$$x = \frac{2E - E_2 - E_1}{\Delta E} \quad (4.55)$$

donde E_1 y E_2 definen el intervalo de energías donde las trayectorias son calculadas. Su función de densidad de probabilidad estará normalizada a uno.

La expresión de $g(x)$ en una serie de polinomios de Legendre truncados en el término M será:

$$g(x) \sim \frac{1}{2} + \sum_{n=1}^M a_n P_n(x_i) \quad (4.56)$$

donde $P_n(x)$ es el polinomio de Legendre de grado n y x_i denota el valor de x para la trayectoria i . Los coeficientes a_n son calculados como el promedio de Monte Carlo:

$$a_n = \frac{2n+1}{2} \frac{1}{S_{N_\alpha}} \sum_{i=1}^{N_r} w_i P_n(x) \quad (4.57)$$

donde el factor $\frac{2n+1}{2}$ se asocia a la normalización de $P(x)$ mientras que w_i son los pesos individuales de cada trayectoria:

$$S_{N_r} = \sum_{i=1}^{N_r} w_i \quad (4.58)$$

donde N_r es el número de trayectorias reactivas. Si el peso de las trayectorias es 1 o 0, de acuerdo a su reactividad, tendremos que $S_{N_\alpha} = N_\alpha$. Nótese que w_i puede tomar distintos valores, en función de la propiedad a calcular, o del modo en que las trayectorias han sido calculadas.

La estimación del error de los coeficientes es:

$$\gamma_n^2 \equiv \text{var}[a_n] = S_{N_r}^{-1} \frac{2n+1}{2} \langle P_n^2 \rangle - a_n^2 \quad (4.59)$$

mientras que el error de la serie viene dado por:

$$\text{var}[g(x)] = \sum_{n=1}^M \gamma_n^2 P_n^2(x) \quad (4.60)$$

En la fig. 4.2 se muestran, a modo de ejemplo, la probabilidad de reacción frente a la energía de colisión de los canales intercambio y disociación inducida por colisión, usando histogramas y ajustes de Legendre. Como puede apreciarse, ambas descripciones dan resultados casi idénticos, si bien el ajuste a series de Legendre permite obtener una función continua y es más elegante.

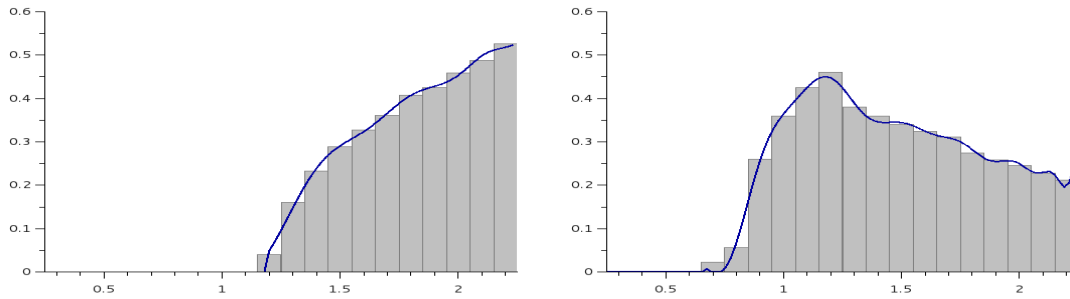


Figura 4.2: Probabilidad de reacción de los canales intercambio (izquierda) y CID (derecha) en función de la energía traslacional (eV) para el sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ con geometría específica H .

§ 4.4 ESTUDIO DE GEOMETRÍAS DE COLISIÓN

Uno de los resultados más relevantes de este trabajo ha sido el desarrollo de un método que permite calcular las *geometrías de colisión*. Como se ha mencionado, la geometría de colisión describe la configuración espacial de los cuatro núcleos *en el momento de colisión*, que viene asociado a la geometría del estado de transición para cada trayectoria. Este método abarca desde la detección del momento de colisión hasta la determinación de las geometrías de colisión más probables en función de las distintas condiciones iniciales y canal seguido. Para cada trayectoria ejecutada, se determina un *punto de colisión* con una serie de criterios que se detallarán a continuación. Posteriormente, se analizan todas las trayectorias ejecutadas para cada sistema, promediando las geometrías en los *puntos de colisión* antes detectados y construyendo unas superficies de probabilidad que permitirán obtener las características geométricas durante la reacción, para cada canal de cada sistema estudiado.

En todos los casos se ha realizado el estudio de las geometrías asociadas a cada canal en dos puntos: al inicio de la trayectoria, y en el *punto de reacción*.

El *punto de colisión* lo hemos definido como el primer punto (paso de integración) de la trayectoria en el que se cumple una de las siguientes condiciones:

1. Se alcanza el **máximo absoluto de energía potencial**.

2. Se produce el **primer acercamiento máximo** entre dos átomos de las dos moléculas de reactivos.

Una serie de pruebas nos han permitido comprobar que, siguiendo estos criterios, es posible identificar en la gran mayoría de los casos el momento en el que los reactivos pasan a formar los productos, y de esta forma identificar *el estado de transición para cada trayectoria*. Pese a ello, la identificación es imposible al cien por cien, de la misma forma que sería imposible determinar un único *punto de colisión* en trayectorias con tiempo de reacción elevados, y donde se forman complejos intermoleculares de larga vida. En estos casos complejos, el segundo criterio fija un punto de máximo acercamiento inicial entre reactivos, de forma que se pueden ignorar sucesivos mínimos en el potencial.

Durante el cálculo de las trayectorias, se comprueba cuando se alcanza el punto de colisión. Para ello, se comprobará de forma regular el cumplimiento de los criterios antes expuestos:

1. Máxima energía potencial del sistema.
2. Mínima distancia de entre todas las distancias internucleares cruzadas del sistema

Tras ello, se almacenan las características del sistema en dos pilas de datos, que se ajustarán de forma que se deje en sus puntos centrales los valores que hacen máximo y mínimo respectivamente cada criterio. De esta forma, al llegar al final de la trayectoria se puede localizar el punto de colisión, en función de cada uno de los criterios usados.

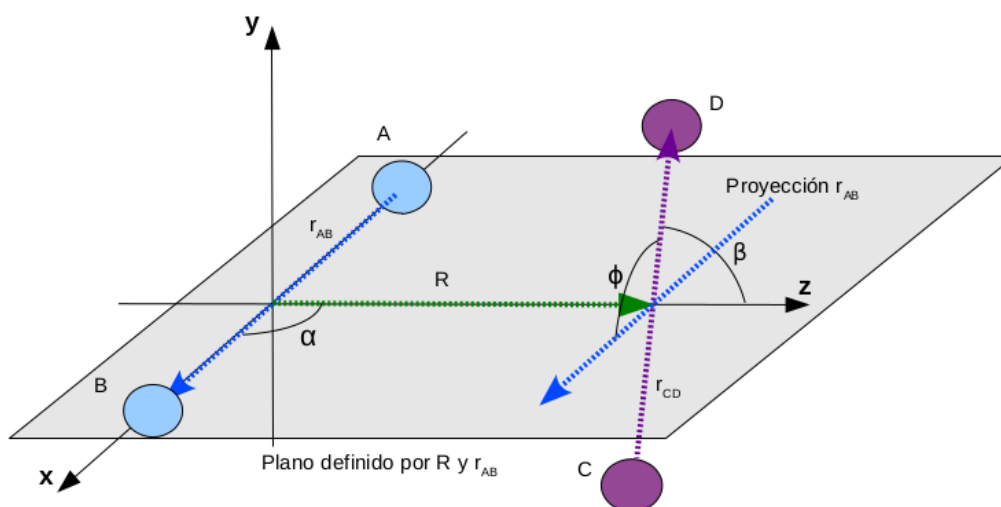


Figura 4.3: Localización de reactivos en el sistema de referencia *BF* utilizado en este trabajo. ***R***: vector que une los centros de masa de las moléculas reactivo, contenido en el eje *z*. ***r_{AB}***: vector que define la posición de *B* respecto de *A*. ***r_{CD}***: vector que define la posición de *D* respecto de *C*. α : ángulo que forma ***r_{AB}*** con ***R***. β : ángulo que forma ***r_{CD}*** sobre ***R***. ϕ : ángulo diedro formado por los planos que contienen a cada uno de los vectores ***r_{AB}*** y ***r_{CD}*** y el vector internuclear ***R***.

A continuación, se calculará el tiempo de colisión mediante los dos criterios, eligiendo el criterio que se cumpla antes en la trayectoria. Generalmente, el tiempo de colisión vendrá determinado por el criterio de acercamiento máximo, excepto cuando tengamos un sistema donde uno de los productos tenga al vibrar un punto de retorno mínimo muy pequeña, ya que, siguiendo este criterio, se obtendría una serie de mínimos periódicos que se van alejando del punto

de colisión. Será, en estos casos, donde resulte especialmente conveniente utilizar el criterio del máximo en la energía potencial. Las pruebas llevadas a cabo, para probar estos criterios y este método de detección del punto de colisión, han dado un alto grado de identificaciones positivas.

Una vez se han calculado las coordenadas y momentos de todas las trayectorias de un sistema en el *punto de colisión*, se procede al cálculo de los ángulos α , β y ϕ (ver fig. 4.1). Posteriormente, se realiza un ajuste doble de los pares de ángulos $\alpha-\phi$ y $\beta-\phi$, usando el método de polinomios de Legendre. Éste se realiza a partir de una doble expansión de Legendre:

$$P_{nm}(x, y) = P_m(x)P_n(y) \quad (4.61)$$

Donde $P_m(x)$ y $P_n(y)$ son polinomios de Legendre de grado m y n para las variables x e y , respectivamente. La distribución conjunta (densidad de probabilidad), $u(x, y)$, definida en los intervalos $-1 \leq x, y \leq 1$. La expansión resultante será:

$$u(x, y) = \sum_{m=0}^{m_{\max}} \sum_{n=0}^{n_{\max}} a_{mn} P_m(x) P_n(y) \quad (4.62)$$

Siendo a_{mn} los coeficientes asociados a los términos m y n de cada serie de polinomios que se calculan como:

$$a_{mn} = \frac{(2m+1)(2n+1)}{4} \frac{1}{S_r} \prod_{i=1}^{N_r} w_i P_m(x^i) P_n(y^i) \quad (4.63)$$

Las variables reducidas x e y estarán definidas como:

$$x = \cos \alpha, \quad \text{ó} \quad x = \cos \beta \quad (4.64)$$

$$y = \frac{\phi}{2\pi} - 1 \quad (4.65)$$

La serie dada por la Ec. 4.62 se trunca en un número de términos n_{\max} y m_{\max} , tales que aseguren la convergencia de la serie.

La densidad de probabilidad conjunta de los ángulos α (o β) y ϕ será

$$P(\alpha, \phi) = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=0}^{m_{\max}} \sum_{n=0}^{n_{\max}} a_{mn} P_m(\cos \alpha) P_n[y(\phi)] \quad (4.66)$$

En la fig. 4.4 una distribución de probabilidad conjunta de los ángulos α y ϕ en forma de mapa polar utilizando el método indicado.

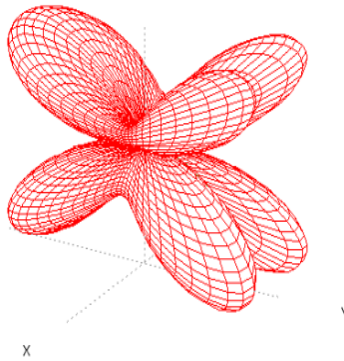


Figura 4.4: Ejemplo de ajuste doble por series de Legendre.

A partir de la representación de estos ajustes, se pueden representar las geometrías de colisión promedio de los reactivos del sistema para los distintos canales de reacción. Realizando estos cálculos, y añadiendo filtros en función de distintas propiedades del sistema, se observarán como éstos afectan a la geometría de colisión y en consecuencia a la reactividad.

- Capítulo 5 -

Resultados

En el presente capítulo se presentarán los resultados de todos los cálculos realizados, así como las conclusiones que de ellos se desprenden. En primer lugar, mostraré los resultados correspondientes a los cálculos sin restricciones en sus grados de libertad con condiciones iniciales que muestrean unas geometrías preestablecidas, bien definidas, de forma que, en buena medida, se fija la geometría de colisión pese a que se utilice la dimensionalidad completa. Estos resultados podrán compararse con los mostrados en la bibliografía para cálculos llevados a cabo con dimensionalidad reducida. Posteriormente, se presentarán los resultados de los cálculos sin restricciones, con un muestreo aleatorio de las condiciones iniciales, que denominaremos de dimensionalidad completa (“full dimension” o FD). Igualmente, se compararán con resultados obtenidos en la bibliografía. Finalmente, mostraré los resultados del estudio de las geometrías de colisión relacionaándolos con los obtenidos en los dos apartados iniciales y en la bibliografía.

§ 5.1 CÁLCULOS BASADOS EN CONDICIONES INICIALES ESPECIFICAS

Los cálculos y análisis realizados en sistemas con geometrías iniciales específicas (FD-SIG), han dado lugar a resultados similares a los descritos en la bibliografía para sistemas con geometrías restringidas (RDS) congelando grados de libertad. Hemos de tener en cuenta que la totalidad de cálculos bibliográficos son o FD o RDS, mientras que los realizados en esta tesis se basan en partir de unas geometrías específicas como condiciones iniciales aunque las trayectorias se integran en todas las dimensiones del sistema. Esto hace que, para ciertos canales y sistemas, nos encontremos con notables diferencias en los resultados.

En el año 2006 Lu *et al* [83] realizaron cálculos cuánticos con 3 y 6 grados de libertad llegando a la conclusión de que en función del canal y de las condiciones iniciales, tanto la reactividad como la posición de la barrera dependen de los grados de libertad del sistema.

En los próximos apartados mostraré los resultados contrastados y discutidos de los cálculos llevados a cabo es sistemas FD-SIG.

5.1.1. Geometría H

Existen numerosos estudios sobre sistemas con geometría restringida H, QM y QCT basados en distintas PES. En todos ellos la dimensionalidad del sistema está limitada y sus condiciones iniciales adaptadas a las restricciones de la geometría H. Los cálculos que he llevado a cabo para este sistema tienen las siguientes características:

- Los diátomos tienen los estados vibrorrotacionales iniciales siguientes: $H_2(v, j)$: $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ y $H_2(5,0)+H_2(5,0)$
- Parámetro de impacto nulo.
- $\phi = 0^\circ$ - Sistema coplanar. Fig. 5.1
- $\alpha = 90^\circ$ y $\beta = 90^\circ$. Los dos ejes internucleares son paralelos. Fig. 5.1
- Cálculos con E_{col} variable entre 0.25 eV y 2.25 eV .

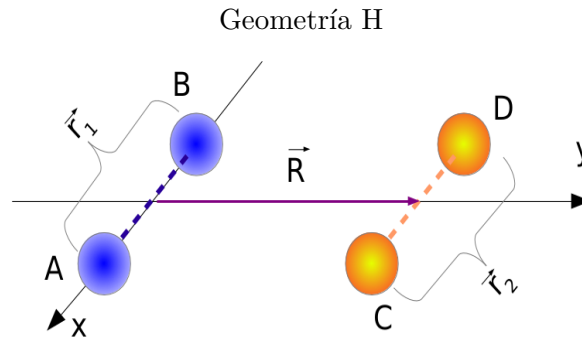


Figura 5.1: Geometría de colisión tipo H para un sistema tetraatómico H_2+H_2

Como podemos ver en el panel A de la fig. 5.2, los sistemas con un solo reactivo excitado vibracionalmente tienen activos los canales de intercambio y disociación, compitiendo entre ellos. Así, cuando se alcanza una energía total de 5.15 eV se alcanza el umbral del canal de disociación y la probabilidad crece de forma progresiva, disminuyendo a partir de 5.55 eV, momento en el que el canal de intercambio comienza a tener una probabilidad de reacción significativa. A partir de 6.1 eV aproximadamente, el intercambio de Hidrógenos empieza a estar más favorecido que la disociación.

En la fig. 5.3 se comparan los resultados obtenidos para geometrías tipo H con los obtenidos por Domenico *et al.* [122], Bartolomei *et al.* [81] y Carmona *et al.* [82]. Nuestros resultados para el canal de intercambio muestran un umbral algo mayor que los recogidos en la bibliografía (ver panel B de la fig. 5.3). Los obtenidos para el canal de disociación, muestran más diferencias, como se puede ver en el panel A de la figura 5.3. Se observa que el umbral del canal de disociación es menor que el obtenido en el resto de estudios, ≈ 5.1 eV, de forma que la probabilidad de reacción alcanza antes un máximo y comienza a decrecer antes que en los estudios de la bibliografía. Esta diferencia se puede achacar a que nuestro trabajo se basa en cálculos FD, sin restricciones. Es decir, que los grados de libertad que no se eliminan juegan un papel importante en la dinámica de reacción del canal disociación, al menos para sistemas con geometrías iniciales tipo H.

Hernández *et al.*[40] llevaron a cabo estudios usando la PES ASP y concluyeron que las condiciones más favorables para el canal intercambio son aquellas en las que un diátomo está vibracionalmente excitado y el otro en su estado fundamental, lo que sugiere que el estado de transición donde el diátomo frío se inserta dentro del casi disociado (estado de transición de cuatro cuerpos). La energía de este estado de transición es ligeramente inferior a la energía de disociación del H_2 . Así, la energía de colisión será la que determine el canal con mayor probabilidad. Los productos de la reacción se obtienen preferentemente en estados vibracionalmente

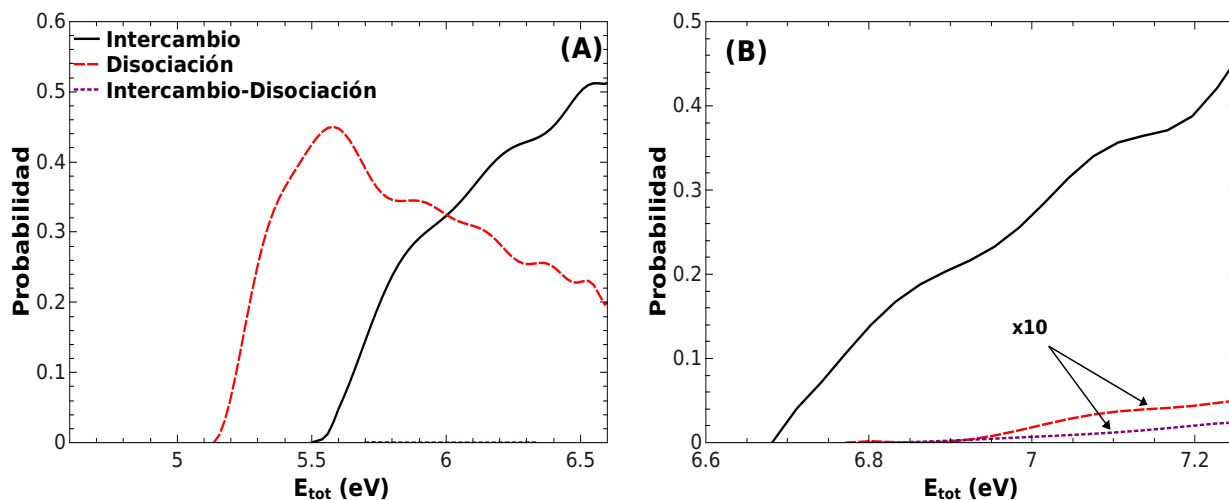


Figura 5.2: Evolución de la probabilidad de reacción frente a la energía de total (eV) para los distintos canales del sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ (A) y $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ (B) con geometría inicial tipo H.

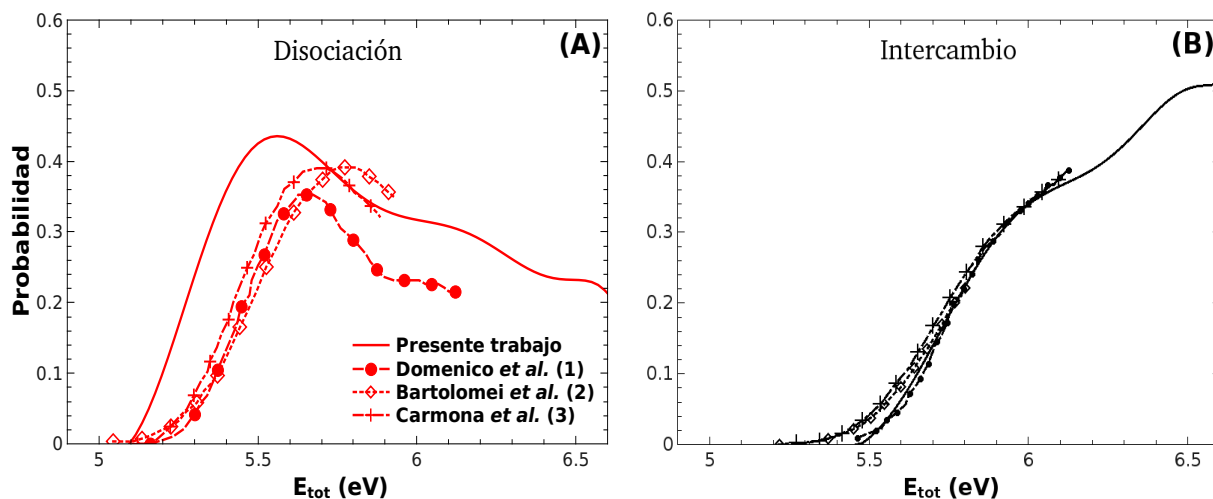


Figura 5.3: Comparación de la probabilidad de reacción en función de la energía total para los canales de disociación (A) e intercambio (B) para el sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ con geometría específica inicial H, con los resultados de estudios previos de (1) Domenico et al. [122] (TD-QM geometría H con PES ASP), (2) Bartolomei et al. [81] (TD-QM geometría H con PES BKMP) y (3) Carmona et al. [82] (QCT geometría H con PES BKMP)

excitados (“calientes”). Nuestros resultados para la geometría específica H, donde uno de los reactivos está vibracionalmente excitado y el otro no, confirman estas hipótesis.

La comparación entre los resultados obtenidos para los sistemas (10-0) y (5-0) permite concluir que, para una misma energía total, el primero de ellos es más reactivo (panel B de la fig. 5.2) aun cuando su energía interna es menor que la del sistema (5-5) (véase la tabla 5.1). La disminución de la reactividad no se produce de igual manera en todos los canales, así el canal de intercambio reduce su probabilidad y el umbral se desplaza a mayores energías. Mientras que para el sistema (10-0) el canal de disociación presenta una probabilidad muy elevada, para el sistema (5-5) la disociación es prácticamente despreciable. En cuanto al canal de intercambio-disociación, su probabilidad es ligeramente mayor para el sistema (5-5), aun siendo su probabilidad muy baja. Estos resultados nos indican que, para la disociación, la energía interna es mucho más efectiva cuando está concentrada en uno de los dos diátomos, de acuerdo con el mecanismo propuesto por Hernández *et al.*[40]. Sin embargo, el canal de intercambio muestra una reactividad comparable (al menos en términos de la energía de colisión) en ambos casos, sugiriendo que puede haber una redistribución de energía entre los dos diátomos excitados vibracionalmente.

v	j	E_{int} (eV)
0	0	0.27018
0	1	0.28487
0	2	0.31410
0	3	0.35761
0	4	0.41502
0	5	0.48584
5	0	2.56280
5	5	2.72579
10	0	4.13238
10	1	4.13957
10	3	4.17527
10	5	4.23732
11	0	4.34737

Cuadro 5.1: Energías internas de la molécula $\text{H}_2(v,j)$

En el panel izquierdo de la fig. 5.4 se muestra la comparación de la distribución de estados vibracionales de los productos para el canal de intercambio para los sistemas (10-0) y (5-5) para una $E_c=2.0$ eV. Para el primero de ellos, se produce una redistribución de energía, de forma que ambos productos se reparten la energía interna del reactivo inicialmente excitado. Para el sistema (5-5) esta redistribución de energía es mucho menos acusada y el estado más poblado es el mismo que en los reactivos. En cualquier caso, se obtienen productos internamente calientes, tal y como se comenta en la bibliografía. También se observa que la probabilidad del canal intercambio en el sistema donde los dos reactivos están igualmente excitados es aproximadamente la mitad que para el otro sistema.

Mandy y Rothwell [41] estudiaron el efecto que tenía la topografía de la PES en el momento de la colisión en la reactividad en los distintos canales. Observaron que, cuando la colisión se produce en una zona obstaculizada por una barrera de potencial, solo se producen procesos inelásticos o, todo lo más, disociación, siempre mediante un mecanismo de rebote. En el caso de que la colisión se vea favorecida por la existencia de un pozo de potencial, serán posibles

otros canales de reacción, además de la disociación. En el panel derecho de la fig. 5.4 se muestra el potencial en función de la distancia intermolecular, R para una geometría H, manteniendo constantes las distancias internucleares (r_1 y r_2) que toman el valor del punto de retorno externo para cada uno de los estados estudiados. Así, se observa que la curva asociada al sistema $v_1=10$ $v_2=0$, (10-0), tiene un pozo de potencial para valores de R cercanos a cero, lo que favorecerá de forma general a la reactividad. Nótese que $R=0$ corresponde a la inserción del diátomo frío dentro del diátomo caliente y que, debido a la gran diferencia entre r_1 y r_2 , no se alcanzan potenciales repulsivos. Esto no es así para los sistemas (5-5) y (10-10), donde $r_1=r_2$, y por ello el potencial es repulsivo para valores pequeños de R . Esto favorece mecanismos basados en colisión que probablemente den lugar a la disociación. Nuestros resultados confirman las hipótesis de Mandy y Rothwell.

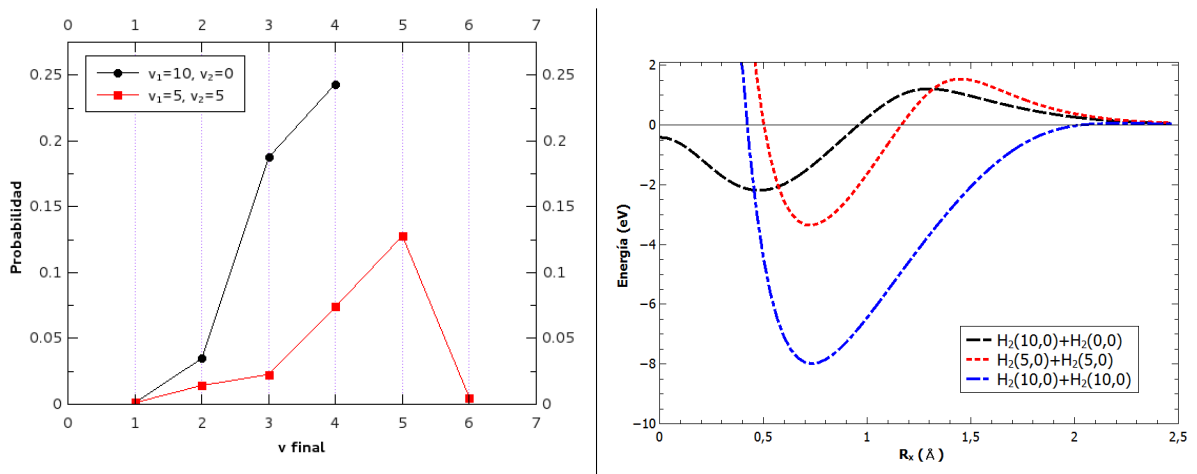


Figura 5.4: *Panel izquierdo:* Comparación de las distribuciones de estados vibracionales finales del canal intercambio en los sistemas $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ (negro) y $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ (rojo) con geometría específica inicial H, con una energía de colisión $E_c=2.0\text{eV}$. La suma de las probabilidades en cada distribución se corresponde con la probabilidad de reacción del canal en cada uno de los sistemas. *Panel derecho:* Comparación de la evolución energética en la PES BKMP de los sistemas $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ y $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(10,0)$ en función de la coordenada R_x , siendo $R_y=0$. R_x y R_y son las componentes x e y del vector que define la separación entre las dos moléculas de reactivos.

5.1.2. Geometría X

Los cálculos que he realizado para estos sistemas tienen las siguientes propiedades:

- Se estudiará el sistema (10-0): $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$.
- Parámetro de impacto nulo.
- $\phi = 90^\circ$: ejes internucleares de los reactivos perpendiculares entre sí (fig. 5.5).
- $\alpha = 90^\circ$ y $\beta = 90^\circ$. Los dos diátomos son perpendiculares a R (fig. 5.5).
- E_c =Variable entre 0.25 eV y 2.25 eV.

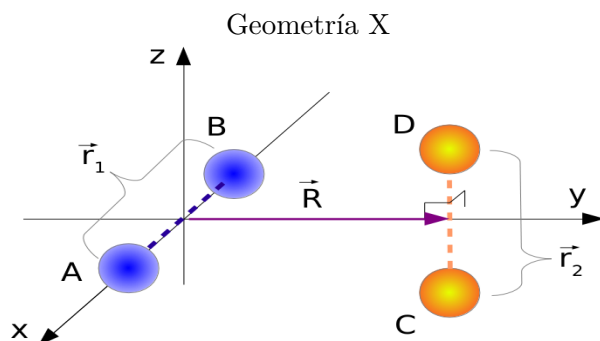


Figura 5.5: Geometría de colisión X para un sistema tetraatómico.

En la fig. 5.6 se muestra la probabilidad de reacción para el canal de disociación (único canal reactivo) en función de la energía total del sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ con geometría específica X, así como de sistemas RDS tipo X calculados previamente por diversos autores.

- M.E.Mandy y T.A.Rothwell[41]: Cálculos QCT RDS-X sobre la PES BKMP.
- Bartolomei et al. [81]: Cálculos QM RDS-x sobre las PES ASP y BKMP.

El umbral que se obtiene es menor que el que aparece en la bibliografía para sistemas FD-SIG. Al igual que para los sistemas con geometrías H, estas diferencias se pueden atribuir al mayor número de grados de libertad empleados en nuestros cálculos, a pesar de partir de una geometría bien definida.

Dejando de lado el valor del umbral, nuestros resultados están en buen acuerdo con los bibliográfico, con un aumento monótono de la reactividad que se suaviza al aumentar la energía, hasta que se estabiliza la probabilidad de reacción. Los sistemas QM muestran un crecimiento algo más pronunciado que los QCT, pero al no tener datos para todo el intervalo energético, no se puede realizar una comparación completa. También son apreciables las diferencias entre los estudios basados en la PES BKMP y el basado en la ASP. Esta última parece tener una barrera de potencial algo menor que la BKMP, por lo que la probabilidad de reacción crece algo más rápido que en el resto de sistemas RDS.

Mandy y Rothwell [41] demostraron que, para la geometría X, cuando el diátomo caliente está muy excitado y elongado próximo a su punto de retorno externo, y los dos diátomos muy próximos entre sí, las densidades electrónicas en torno a los centros de masas de las moléculas serán muy bajas, permitiendo que uno pueda pasar a través del otro, dado que las fuerzas repulsivas no van a ser elevadas. Debe tenerse en cuenta que, en los cálculos de estos autores para esta geometría, el canal de intercambio está prohibido dadas las restricciones geometrías de sus cálculos. Así, llegan a la conclusión de que para sistemas RDS, a todas las energías, los productos formados van a depender principalmente de la diferencia entre las fases vibracionales iniciales de los reactivos. De esta forma, cuando la densidad electrónica entre los átomos del reactivo diana sea baja, lo más probable es que el reactivo proyectil pase a través del diana. Si la densidad electrónica es alta, el diátomo proyectil probablemente rebote, pudiendo llegar a darse una reacción de disociación. En sistemas con densidad electrónica intermedia, y basándose en un mecanismo de inserción, concluyeron que podrá alcanzarse tanto la disociación como el intercambio-disociación.

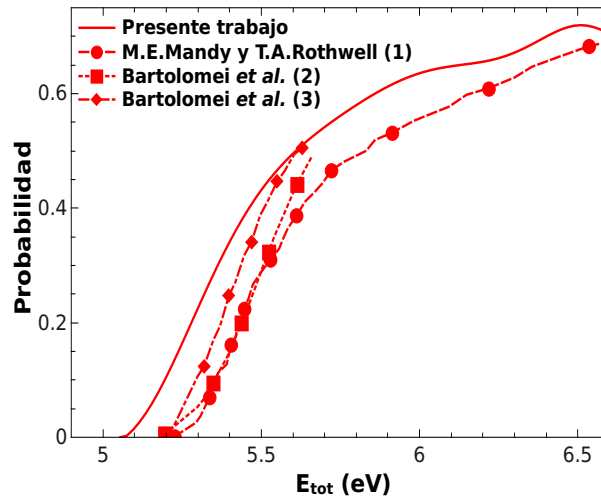


Figura 5.6: Resultados obtenidos (probabilidad frente a energía total en eV) para el canal de disociación en el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con geometría específica inicial X frente a los resultados de estudios previos de (1) M.E.Mandy y T.A.Rothwell[41] (QCT-restringido X en PES BKMP) y (2 y 3) Bartolomei et al. [81] (TD-QM-restringido X en PES BKMP y ASP respectivamente)

5.1.3. Geometría T

Los cálculos realizados para estos sistemas tienen las siguientes características:

- Se estudiará el sistema (10-0): $H_2(10,0)+H_2(0,0)$.
- Parámetro de impacto nulo.
- $\phi = 0^\circ$, sistema coplanar. (Fig. 5.7)
- $\alpha = 90^\circ$ y $\beta = 0^\circ$. Los ejes internucleares de los dos diátomos son perpendiculares entre sí. (Fig. 5.7)
- E_c =Variable entre 0.25 eV y 2.25 eV .

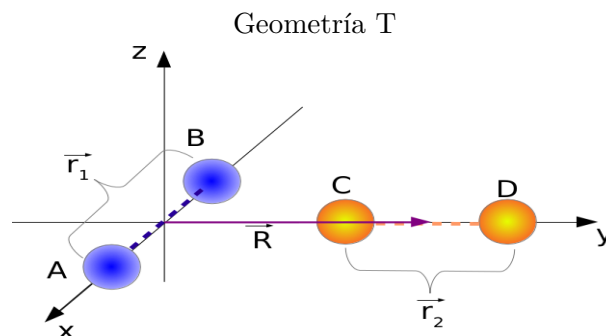


Figura 5.7: Geometría de colisión tipo T para un sistema tetraatómico

En la fig. 5.8 se comparan las probabilidades de reacción obtenidas en este trabajo para el sistema (10-0) y geometrías iniciales tipo T con resultados obtenidos para sistemas con geometría restringida. Al igual que ocurre en los sistemas con geometría tipo X, la energía umbral es significativamente menor (0.2-0.3 eV) para los sistemas con FD-SIG que para los sistemas con menos grados de libertad.

Independientemente del número de grados de libertad, solo está activo el canal de disociación. Además, los resultados para sistemas FD-SIG son cualitativamente similares a los obtenidos mediante cálculos QM y geometrías restringidas. Se observa, además, como los cálculos llevados a cabo sobre la PES ASP presenten un umbral mayor.

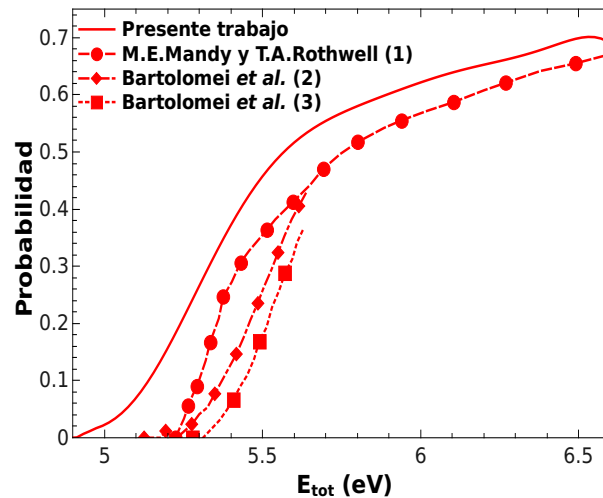


Figura 5.8: Resultados obtenidos (probabilidad frente a energía total en eV) para el canal de disociación en el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con geometría específica inicial T frente a los resultados de estudios previos de (1) M.E.Mandy y T.A.Rothwell[41] (QCT-restringido T en PES BKMP) y (2 y 3) Bartolomei et al. [81] (TD-QM-restringido T en PES BKMP y ASP respectivamente)

5.1.4. Geometría L

Los cálculos que he realizado para estos sistemas tienen las siguientes características:

- Se estudiará el sistema (10-0): $H_2(10,0)+H_2(0,0)$.
- El parámetro de impacto se hace igual a la distancia internuclear de equilibrio para el estado fundamental de la molécula de H_2 (0.741 Å).
- $\phi = 0^\circ$, sistema coplanar. (Fig. 5.9)
- $\alpha = 90^\circ$ y $\beta = 0^\circ$. Los dos ejes internucleares son perpendiculares entre sí. 5.9
- E_c =Variable entre 0.25 eV y 2.25 eV .

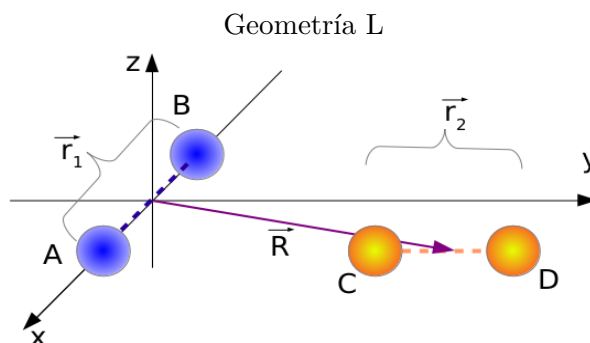


Figura 5.9: Geometría de colisión L para el sistema H_4 .

El sistema L no ha sido estudiado en la bibliografía mediante cálculos de geometría restringida. La razón fundamental es que requiere un parámetro de impacto (momento angular orbital) no nulo. Hemos considerado que esta geometría presenta un gran interés, ya que da lugar a reactividad en casi todos los canales además de interesantes características que se comentarán a continuación. En la fig. 5.10 se observa que el intercambio-disociación y la disociación son los canales más reactivos, mientras que el canal de intercambio tiene una presencia mucho menor.

El umbral para el canal de disociación aparece a una energía total de 5.15 eV, y crece monótonamente con la energía, suavizándose la pendiente a $E_{\text{tot}} > 5.6$ eV, coincidiendo con el predominio del canal de intercambio-disociación. Para este canal el umbral aparece a 5.4 eV, creciendo su probabilidad de reacción rápidamente hasta $E_{\text{tot}} 5.8$ eV, energía a partir de la cual la pendiente también se suaviza. Finalmente, el canal de intercambio es muy poco reactivo y muestra una muy leve y creciente reactividad a partir de 6.2 eV.

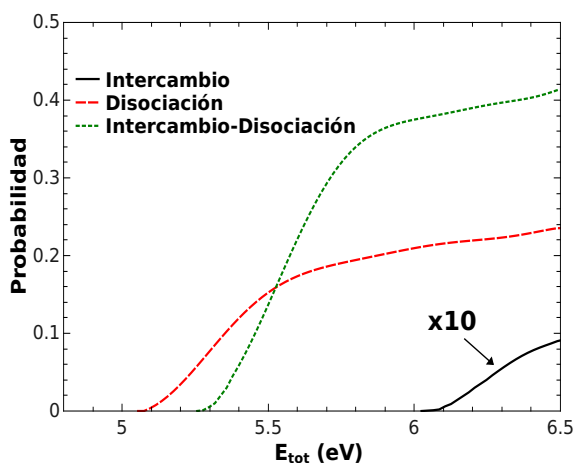


Figura 5.10: Evolución de la probabilidad de reacción frente a la energía de colisión (eV) de los distintos canales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con geometría específica inicial L .

A partir de estos resultados, se hace evidente que esta geometría de colisión favorece el impacto directo entre un átomo de cada reactivo, haciendo que el canal de disociación prevalezca. A energías de colisión relativamente bajas, la disociación sencilla predominará, en tanto que al aumentar la energía, se produce con mayor extensión el intercambio-disociación. Ello parece indicar la existencia de una barrera en este tipo de geometrías que una vez superada hace

posible la recombinación del reactivo no disociado tras la colisión inicial.

5.1.5. Geometría lineal

Los cálculos que he realizado para estos sistemas tienen las siguientes características:

- Se estudiará el sistema (10-0): $H_2(10,0)+H_2(0,0)$.
- Parámetro de impacto igual cero.
- $\phi = 0^\circ$, sistema coplanar. (Fig. 5.11)
- $\alpha = 0^\circ$ y $\beta = 0^\circ$. Los cuatro átomos están alineados. 5.11
- E_c variable entre 0.25 eV y 2.25 eV .

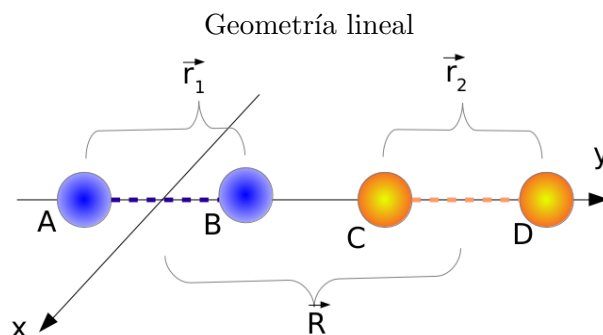


Figura 5.11: Geometría de colisión lineal para el sistema H_2+H_2

Los únicos estudios bibliográficos basados en geometrías restringidas lineales son los realizados por Bartolomei *et al.*[81] y Carmona *et al.*[82]. En dichos trabajos sólo se estudia a reactividad del canal intercambio-disociación, dejando de lado el resto de canales activos.

En la fig. 5.12 se muestra la reactividad de los distintos canales del sistema, así como la probabilidad de reacción del canal intercambio-disociación calculada por Carmona *et al.* En primer lugar, se observa el predominio del canal de disociación en todo el intervalo de energías, con un umbral de 4.8 eV, y una probabilidad de reacción monótonamente creciente hasta $E_{tot}=6.3$ eV, donde se estabiliza. El canal de intercambio-disociación se abre aproximadamente a unos 5.0 eV, tras lo cual aumenta monótonamente. Además, se aprecia que los resultados obtenidos en este trabajo son coincidentes con los obtenidos por Carmona *et al.* para geometrías restringidas.

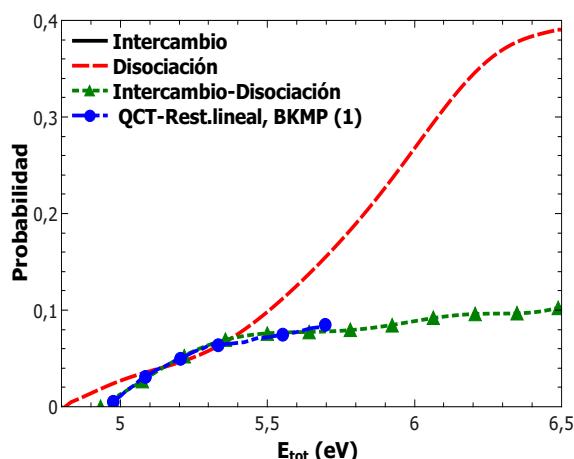


Figura 5.12: Evolución de la probabilidad de reacción de los canales disociación e intercambio-disociación frente a la energía total (eV) del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con geometría específica inicial lineal. Probabilidad del canal disociación-reactiva en cálculos QCT basados en geometría restringida lineal y PES BKMP realizados por Carmona et al. [82]

Cuando se estudia la distribución de energías de los productos, se observa que se obtienen preferentemente en estados con poca energía interna, es decir, que la energía interna de los reactivos se invierte en disociar la molécula.

Para poder apreciar mejor el efecto de las distintas geometrías (bien iniciales o bien restringidas) sobre la reactividad, a continuación se estudiarán cada uno de los canales.

5.1.6. Reactividad del canal intercambio

La mayor parte de la reactividad del canal de intercambio proviene de geometrías tipo H, si bien también existe reactividad proveniente de geometrías en L (véase la fig. 5.13). En todo caso, la probabilidad de reacción para el canal de intercambio siempre aumenta con la energía, al contrario de lo que ocurre para el canal de disociación cuya probabilidad, en geometrías tipo H, alcanza un máximo tras el cual decrece significativamente. Así, se puede concluir, tal y como se discute en la bibliografía, que el mecanismo de reacción para el canal de intercambio está asociado a geometrías de colisión próximas a la de tipo H (véase la fig. 5.10 y los ejemplos de trayectorias que se representan en la fig. 5.14). Además, la probabilidad de reacción máxima se da cuando uno de los diátomos está vibracionalmente excitado y el otro no, lo que sugiere la existencia de un mecanismo de inserción del diátomo frío en el caliente, aunque éste no ha de ser el único, pues sigue existiendo reactividad para este canal cuando no se dan estas condiciones. Estudiaremos nuevas facetas de este canal posteriormente, basándonos en el análisis promedio de las geometrías de colisión por canal en sistemas sin restricciones ni limitaciones.

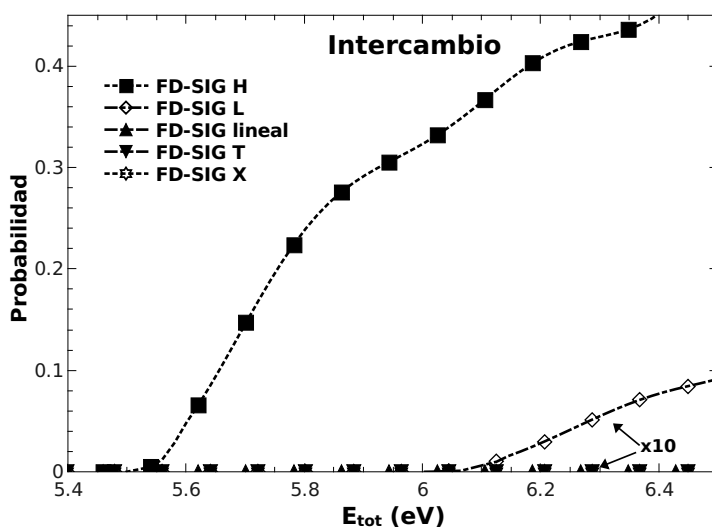


Figura 5.13: Comparación de probabilidades de reacción del canal intercambio del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, FD-SIG asociados a distintas geometrías: H, cuadrado relleno; L, rombo vacío; Lineal triángulo relleno; T, triángulo invertido relleno; y X, estrella vacía.

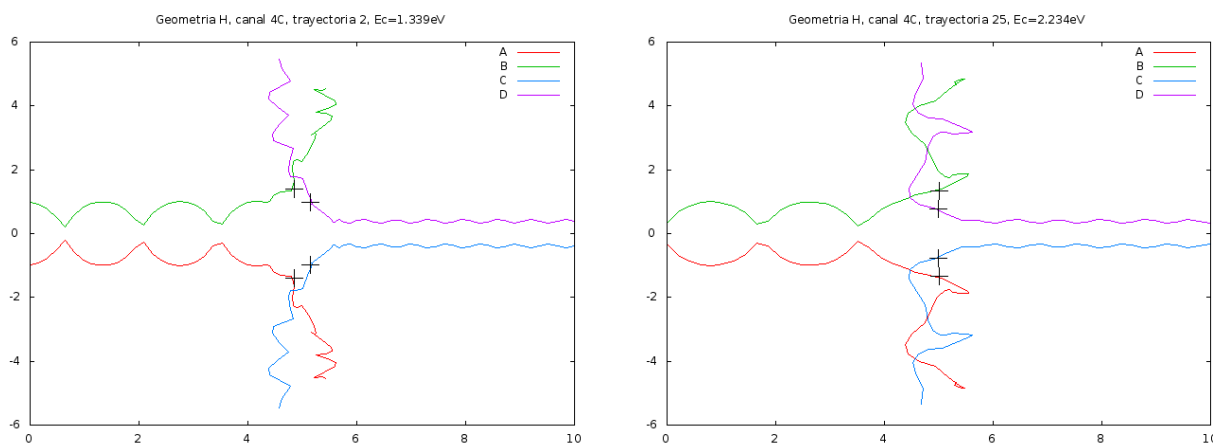


Figura 5.14: Trayectorias de átomos de dos sistemas de ejemplo asociados al canal intercambio. Las distintas líneas representan el movimiento de cada uno de los átomos implicados. Las cruces representan la posición de cada átomo en el momento de la colisión. Los ejes X e Y representan los valores de las coordenadas respectivas de cada uno de los átomos en el plano, cuyo origen se toma en la distancia de equilibrio del diátomo con mayor excitación. Ambos ejemplos corresponden a sistemas FD-SIG con geometría de H.

5.1.7. Reactividad del canal disociación

El canal disociación está presente en todas las geometrías estudiadas con el único requisito de que la energía sea suficientemente alta como para que se pueda producir la disociación de uno de los diátomos. A energías bajas, la dependencia es muy parecida en las geometrías H, X y T. A energías mayores, el comportamiento varía, de forma que en los sistemas con geometrías X y T la probabilidad de este canal aumenta de forma continua y es el único canal reactivo. En los sistemas con geometría H, y debido a la competencia con el canal intercambio, su reactividad disminuye con la energía en la medida que aumenta la del intercambio.

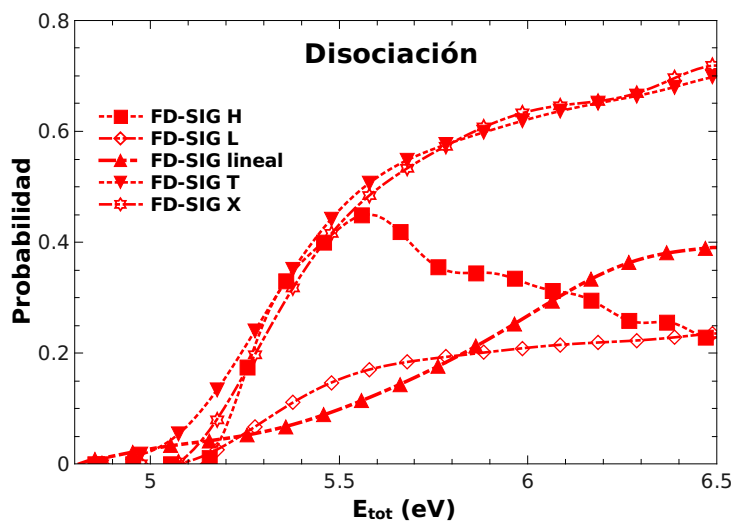


Figura 5.15: Comparación de probabilidades de reacción del canal disociación del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, FD-SIG asociados a distintas geometrías: H \Rightarrow Cuadrado relleno, L \Rightarrow Rombo vacío, Lineal, triángulo relleno; geometría T, triángulo invertido relleno; geometría X; estrella vacía.

Los sistemas con geometría L (no confundir con lineales), partiendo de un umbral similar que el encontrado para otras geometrías, muestran en todo momento una reactividad aproximadamente tres veces menor que los anteriores, manteniéndose casi constante a partir del 5.4 eV, seguramente debido a la competencia con el canal intercambio-disociación.

La reactividad post-umbral crece con la energía para geometrías lineales, con un umbral algo menor a los encontrados para otras geometrías. Para energías mayores a 6.3 eV, la pendiente se hace significativamente menor y alcanza una probabilidad de reacción que es aproximadamente la mitad que la encontrada para sistemas con geometrías X y T.

En términos generales, la reactividad del canal de disociación permanece casi invariante respecto a la geometría del sistema, siempre que estas no impliquen una colisión directa de uno de los átomos de cada reactivo. De esta forma, las diferencias de comportamiento encontradas para las geometrías de colisión tipos H, X y T, se deben sobre todo a la competencia con otros canales existentes, más que a su dependencia con la geometría de colisión. Esto sugiere que el canal de disociación puede producirse a partir de distintos mecanismos de reacción malogrados para otros canales o directamente mediante un mecanismo balístico. Este último mecanismo se dará para aquellas geometrías que implican una colisión directa entre dos átomos pertenecientes a distintos reactivos (es decir, para geometrías lineales y en L).

A partir del estudio individual de trayectorias que llegan a la disociación para geometrías en H, se observa la existencia de dos mecanismos extremos. En el primero de ellos, el diátomo caliente se disocia y sus átomos se alejan del lugar de la colisión mientras el diátomo frío permanece en el lugar de la colisión. En el segundo mecanismo, todos los productos se alejan de punto de la colisión en la misma dirección y sentido opuesto que el que tenían antes de la colisión. En la bibliografía se habla de dos mecanismos, en uno de ellos el diátomo frío atravesaría al caliente y en el otro rebotaría, resultando disociado siempre el diátomo caliente. En este estudio no se encontró ninguna trayectoria donde el reactivo frío pasa a través del caliente.

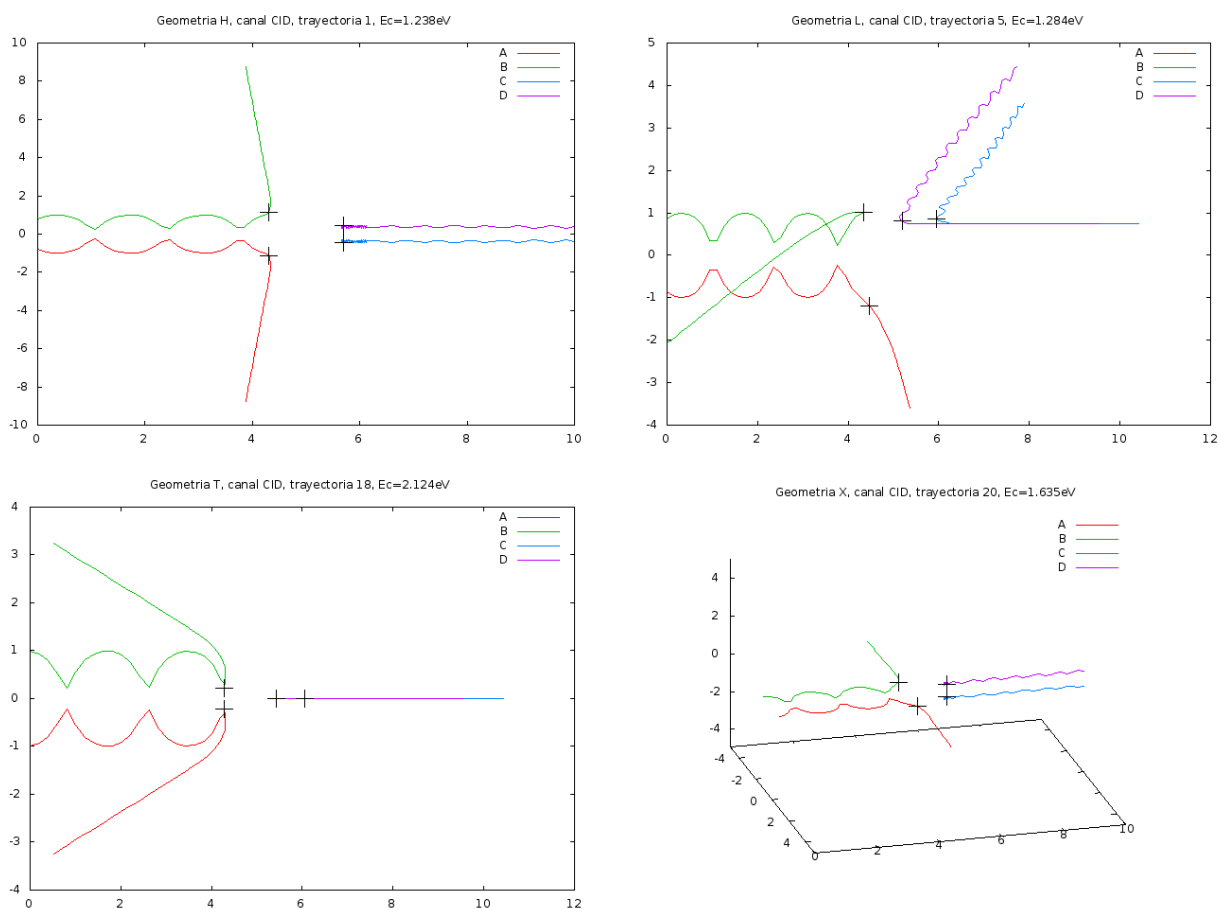


Figura 5.16: Ejemplos de trayectorias típicas de los átomos de cada una de las moléculas que dan lugar a la disociación de uno de los diátomos para cuatro geometrías iniciales específicas. Las cruces representan la posición de cada átomo en el momento de la colisión. La figura superior izquierda corresponde a una geometría H; la superior derecha a una geometría L; la inferior izquierda a una geometría T; y la inferior derecha a una geometría X.

Ambos mecanismos pueden interpretarse como los dos casos extremos de un único mecanismo en el que los productos rebotan, de forma que la velocidad de escape del diátomo frío es inversamente proporcional al ángulo de scattering de los átomos disociados. Este ángulo a su vez parece depender más de la fase vibracional del diátomo caliente en el momento de la colisión que de la energía de traslación de los reactivos. Así los sistemas donde el diátomo caliente está en plena expansión y lejos del punto de retorno llega a productos que se alejan rápidamente del punto de colisión, mientras que cuando el diátomo caliente está cercano a su punto de retorno tendremos un sistema final donde los productos se alejarán lentamente (véanse trayectorias que se representan en la fig. 5.16). La disociación parece tener lugar cuando el diátomo caliente está en plena compresión. En todo caso hemos de tener en cuenta la energía cinética del reactivo proyectil, pues seguramente aumentándola lo suficientemente pasaría a través del reactivo diana, rompiéndolo, independientemente de los estados internos de ambos reactivos.

5.1.8. Reactividad del canal intercambio-disociación

Los canales de intercambio-disociación, en los que tiene lugar una doble disociación, seguida de la formación de un nuevo diátomo diferente a los reactivos, se trata tan sólo en algunos de los trabajos citados, por ejemplo [81] y [82]. Sin embargo, es activo en sistemas basados en geometría lineal. En estas condiciones la probabilidad de reacción de este canal depende del estado vibracional de los reactivos y de la energía de colisión del sistema. Para altas excitaciones vibracionales de uno de los diátomos ($v > 10$) la probabilidad de reacción muestra un máximo a bajas energías para luego descender y volver a crecer suavemente. En sistemas con v menor de 10 en el reactivo excitado la probabilidad crece poco desde su umbral, sin mostrar máximo.

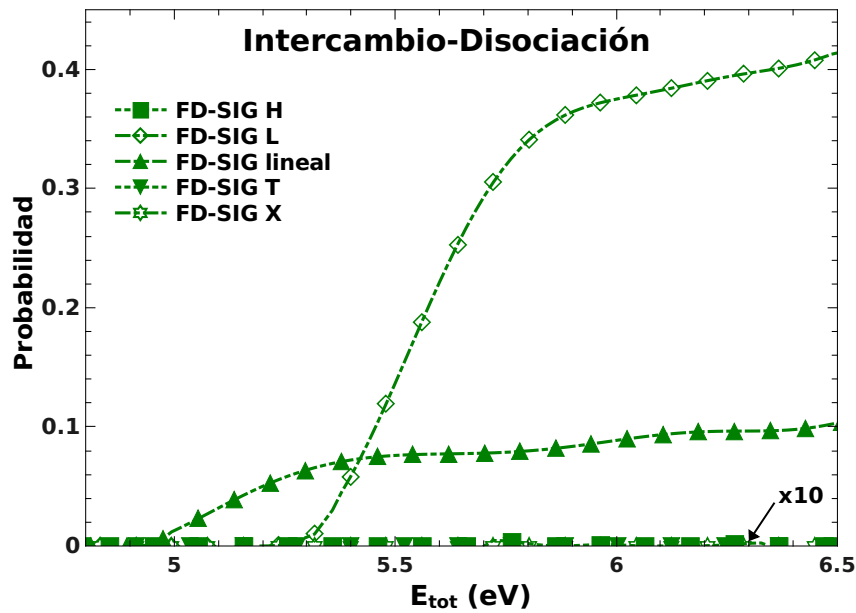


Figura 5.17: Comparación de probabilidades de reacción del canal intercambio-disociación del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, asociados a distintas geometrías: H, cuadrado relleno; L, rombo vacío; Lineal, triángulo relleno; T, triángulo invertido relleno; y X, estrella vacía.

Nuestros cálculos, representados en la fig. 5.17, muestran que el canal intercambio-disociación es activo en sistemas con geometría L además de en aquellos con una geometría lineal. Los cálculos realizados en sistemas iniciados con una geometría L indican que el canal intercambio-disociación compite con la disociación, que es el más probable a bajas energías de colisión. A mayores energías se hace predominante el canal intercambio-disociación al tiempo que se estabiliza la reactividad del canal disociación. En el caso de los sistemas con geometría lineal los canales disociación e intercambio-disociación son complementarios, aunque el peso del intercambio-disociación es mucho menor que el de la disociación.

Los sistemas con geometría lineal y los iniciados con una geometría L tienen en común el hecho de que dan lugar a una colisión directa entre dos átomos de distintos reactivos al tiempo que los otros dos átomos permanecen alejados entre sí (ver los ejemplos de trayectorias en la fig. 5.18). Además todos ellos ocurren cuando un reactivo está vibracionalmente caliente y el otro totalmente frío. Esto nos lleva a pensar que el mecanismo de reacción de este canal pasa por la formación inicial de un sistema de tres cuerpos formado por el reactivo vibracionalmente frío y uno de los átomos de reactivo caliente. Para ello, el enlace de este último ha de encontrarse lo más

elongado posible. Además, el hecho de que los productos obtenidos estén vibracionalmente fríos indican que la energía interna de los reactivos se emplea para superar la barrera de potencial.

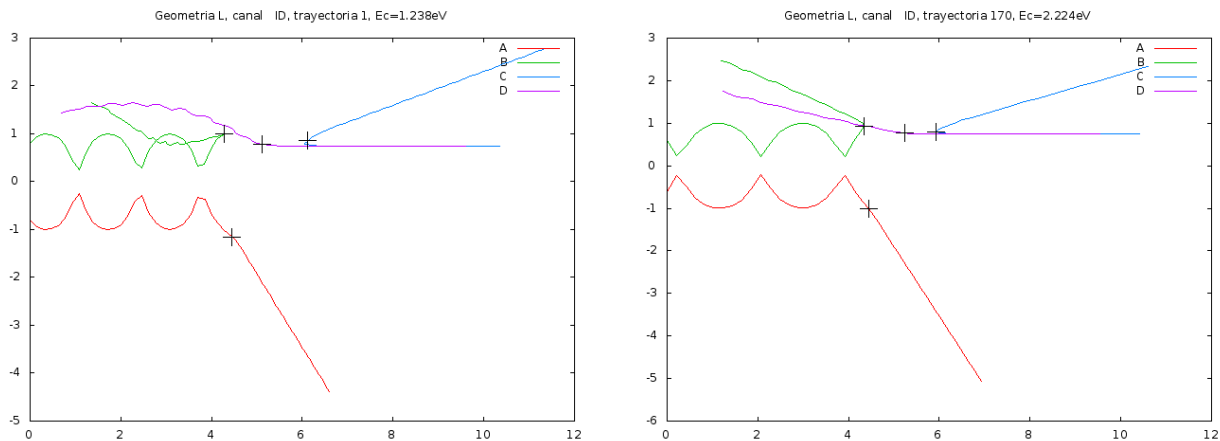


Figura 5.18: Trayectorias de átomos de dos sistemas de ejemplo asociados al canal intercambio-disociación. Las cruces representan la posición de cada átomo en el momento de la colisión. Ambos ejemplos corresponden a sistemas FD-SIG con geometría de L.

Resumiendo, el canal intercambio tienen su máxima reactividad en sistemas de tipo H siendo su presencia casi nula en sistemas con otras configuraciones. Por el contrario el canal disociación se muestra activo en casi todas las geometrías estudiadas. El canal intercambio-disociación es reactivo en sistemas con geometrías L y en sistemas con geometría lineal, mientras que la disociación total no muestra reactividad en ningún caso.

En el intervalo de energías en el que hemos trabajado, el canal disociación total tiene lugar y en la bibliografía tampoco se indica reactividad para él. Tampoco estudiamos en este trabajo la formación de un complejo de tres cuerpos como se hace en varios de los artículos (véanse refs. [81] y [82]) que tienen como base geometrías restringidas.

§ 5.2 REACTIVIDAD EN SISTEMAS CON GEOMETRÍA INICIAL ALEATORIA

Los cálculos que hemos mostrado previamente no tienen ninguna restricción en sus grados de libertad. Sin embargo, las condiciones iniciales de la trayectoria (parámetro de impacto, ángulos entre la distancia intermolecular y los ejes internucleares) no se muestrean todas ellas aleatoriamente, sino que algunos de sus valores se seleccionaron para representar unas geometrías iniciales específicas que se supone a priori que sean las más representativas. Evidentemente, la siguiente cuestión es la representatividad de dichas geometrías restringidas (incluso si la integración es en dimensionalidad completa) a la hora de describir la reactividad de sistemas reales sin ninguna preselección de condiciones iniciales. Por ello, a continuación, se mostrarán resultados para los que no existe ninguna reducción o restricción en sus grados de libertad y en los que, seleccionando de forma aleatoria los distintos parámetros que definen el sistema, la geometría inicial es aleatoria. Se investigará fundamentalmente la evolución de la reactividad con la energía de colisión, la excitación interna de los diátomos para determinar la probabilidad de reacción a con parámetro de impacto nulo o la sección reactiva incluyendo todos los parámetros

de impacto necesarios para la convergencia de los cálculos

En primer lugar, se estudiará el efecto que tiene la energía (interna y de colisión) sobre la reactividad. A continuación, se compararán resultados en los que uno de los reactivos está vibracionalmente excitado, con aquellos obtenidos partiendo de geometrías específicas, así como con resultados bibliográficos. Tras ello, se analizará la distribución de energía de los productos obtenidos en función de las propiedades iniciales del sistema. Finalmente, se estudiará como varía el comportamiento del sistema con la sustitución isotópica.

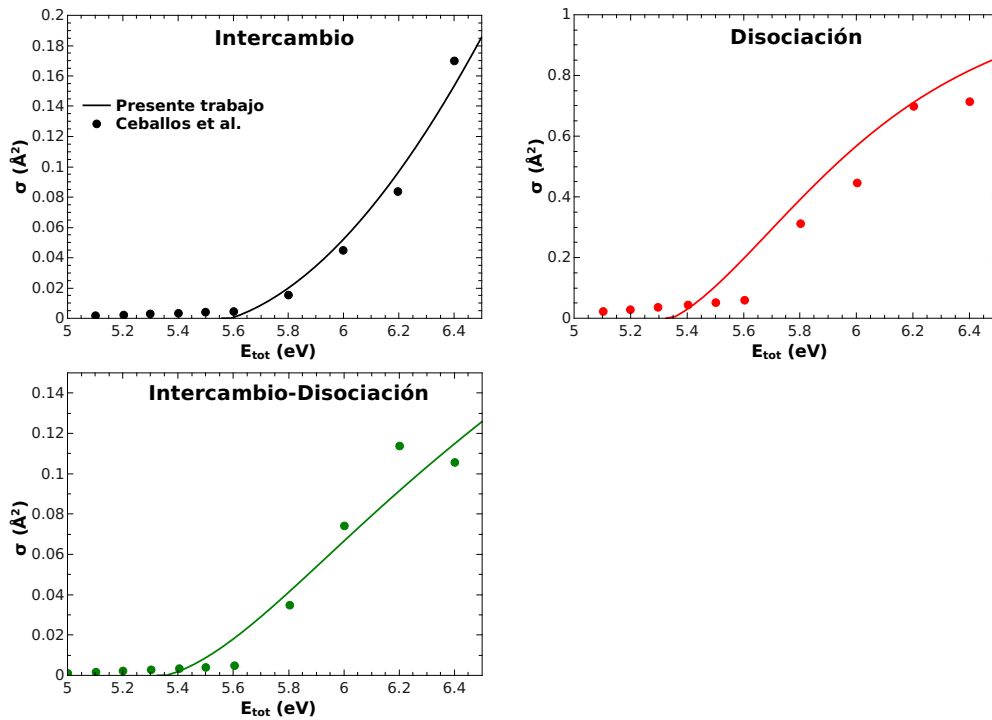


Figura 5.19: Sección eficaz de reacción de los canales del sistema $\text{H}_2(10,0) + \text{H}_2(0,0)$, calculada con geometrías iniciales muestreadas aleatoriamente. Estos resultados se comparan con los correspondientes de Ceballos *et al.* [39] en la ASP). Panel superior izquierdo: canal de intercambio. Panel superior derecho: canal de disociación. Panel inferior: canal de intercambio-disociación.

En la fig. 5.19 se muestran nuestros cálculos FD (calculados en la PES BKMP) junto con los cálculos FD obtenidos por Ceballos *et al.* [39] para la PES ASP. Pese a usar distintas superficies de potencial, existe un buen acuerdo entre ambos cálculos en todos los canales.

En la fig. 5.20 se comparan nuestros resultados QCT de la probabilidad de reacción con momento angular nulo con los cálculos TD-QM FD a $J=0$ realizados por Y.Lu *et al.* [83] en la PES ASP y por H.Song *et al.* [95] también en la PES BKMP. Para una E_{tot} dada, la probabilidad de reacción QCT es mayor que la QM para todos los canales reactivos, sobre todo para los que implican disociación (que son los que tienen una mayor probabilidad). Esta diferencia se mantiene tras añadir una corrección para conservar el punto cero de energía de los productos. Los umbrales QCT y QM coinciden para los canales de disociación e intercambio, pero no así para el canal de intercambio-disociación, en el que el umbral QCT es significativamente menor.

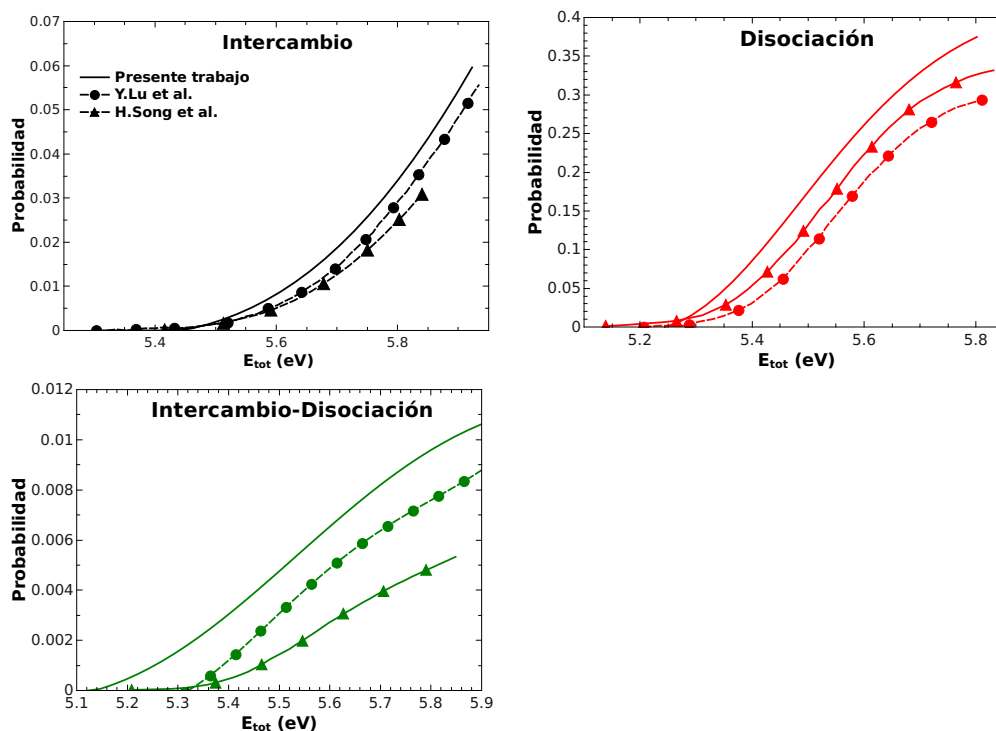


Figura 5.20: Probabilidad de reacción de los distintos canales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ calculada usando sistema FD con muestreo aleatorio de la geometría inicial y con parámetro máximo de impacto nulo. Comparación de estos resultados con equivalentes de Y.Lu et al. [83] (TD-QM $J=0$ ASP) y H.Song et al. (TD-QM $J=0$ BKMP). A-Intercambio, B-Disociación, C-Intercambio-disociación.

5.2.1. La reactividad en función de la excitación traslacional e interna de los reactivos

En todos los cálculos realizados se ha constatado que la energía del sistema, y cómo esta se distribuya en vibración o traslación, juega un papel muy importante en la reactividad. Nuestros estudios muestran que el efecto que la energía juega en la reactividad depende del canal que se esté estudiando y de las características de la PES.

Sistemas en estado fundamental

En primer lugar, se van a mostrar resultados para el sistema (0-0), en el que ambos reactivos están en su estado vibrorrotacional fundamental. En estas condiciones, el canal de intercambio predomina en todo el intervalo de energías estudiado. El resto de canales reactivos son claramente minoritarios, especialmente el canal de intercambio-disociación.

El umbral para el canal de intercambio aparece en torno a $E_{\text{tot}}=5.7$ eV, creciendo la sección eficaz post-umbral suavemente hasta $E_{\text{tot}}=8$ eV, momento en el que la reactividad aumenta rápidamente. Teniendo en cuenta que la energía interna de este sistema es 0.54 eV (ver cuadro 5.2) se deduce que hacen falta como mínimo 5.0 eV de energía de colisión para que pueda producirse el intercambio. Este umbral es ligeramente mayor al predicho para sistemas con geometría H restringida (panel B de la figura 3.10), donde cortes de la PES predecían que sólo

se requieren de 4.7 eV para sobrepasar la barrera. La pequeña diferencia entre el umbral FD encontrado en los cálculos QCT y el predicho por el corte de la PES en geometría H se debe a la redistribución de energía en otros grados de libertad.

v	$r-$	$r+$	E_{int} (eV)
0	0.633371	0.883054	0.269136
1	0.570855	1.013469	0.785192
3	0.508814	1.219315	1.730228
5	0.472910	1.413407	2.562245
10	0.425144	1.992253	4.132329

Cuadro 5.2: Energías internas y puntos de retorno para la molécula de $H_2(v, j)$ para distintos valores de v y $j = 0$.

Como se aprecia en el panel inferior de la fig. 5.21, el canal de intercambio sólo tiene lugar a parámetros de impacto relativamente pequeños, $b_{max} = 0.6 \text{ \AA}$ a 10 eV. Además, la función de opacidad tiene siempre su máximo para $b=0$ y disminuye monótonamente con b .

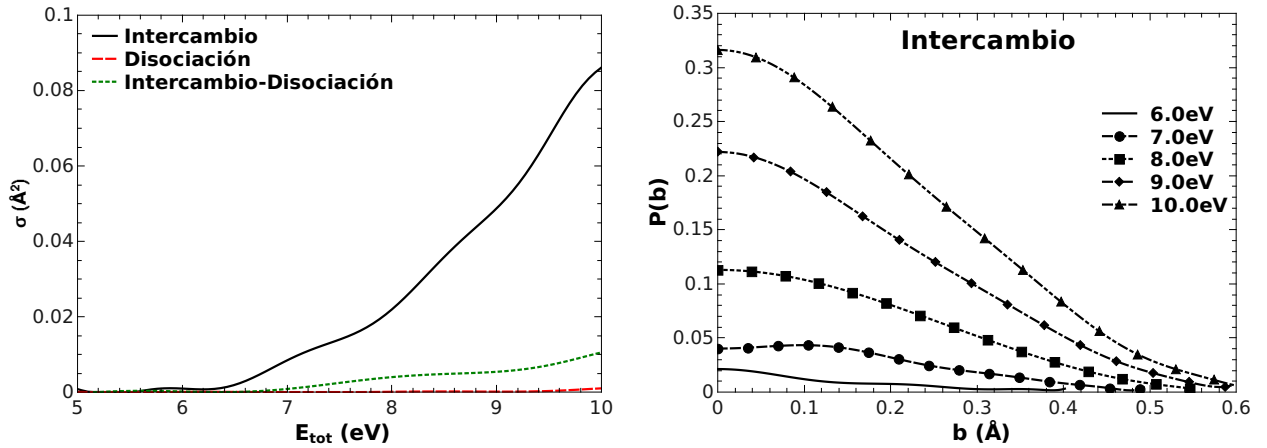


Figura 5.21: Sección eficaz de los distintos canales del sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal Intercambio (panel derecho).

Un ejemplo representativo de una trayectoria que da lugar a intercambio, para el sistema (0-0), se muestra en el panel superior derecho de la fig. 5.22. Para esta trayectoria no se observa ningún complejo y las energías iniciales y finales son equivalente. La barrera es bastante alta, entre 6 y 9 eV (8 eV para esta trayectoria). Un número reducido de trayectorias dan lugar a barreras mas complejas, debido a tiempos de colisión mayores. Del análisis de estas trayectorias se puede concluir que el mecanismo de intercambio implica una única barrera, sin que medie la formación de complejos intermoleculares.

La altura de la barrera superada por cada trayectoria reactiva depende de su geometría de colisión y energía de colisión, mientras que su capacidad de superarla dependerá del resto de propiedades dinámicas del sistema.

La reactividad de los canales de disociación e intercambio-disociación es bastante menor

que la encontrada para el canal de intercambio. En el panel inferior izquierdo de la fig. 5.22 se muestra una trayectoria representativa para el canal de disociación. Cabe destacar que la barrera que tiene que superar el sistema es de 6 eV, y que el valor del potencial en función del tiempo no disminuye a pesar de haberse producido la disociación de uno de los dos diátomos. Esto significa que la energía en la coordenada de reacción que no se invierte en romper el enlace H-H se transforma en energía interna de los productos, no en traslación. Cabe destacar que para este canal no existe preferencia por valores pequeños del parámetro de impacto. Por último, el canal de intercambio-disociación muestra un comportamiento similar al de intercambio, con la diferencia de que en este caso los productos salen preferentemente vibracionalmente fríos (panel inferior derecho de la fig. 5.22). Este canal es también más probable a parámetros de impacto bajos.

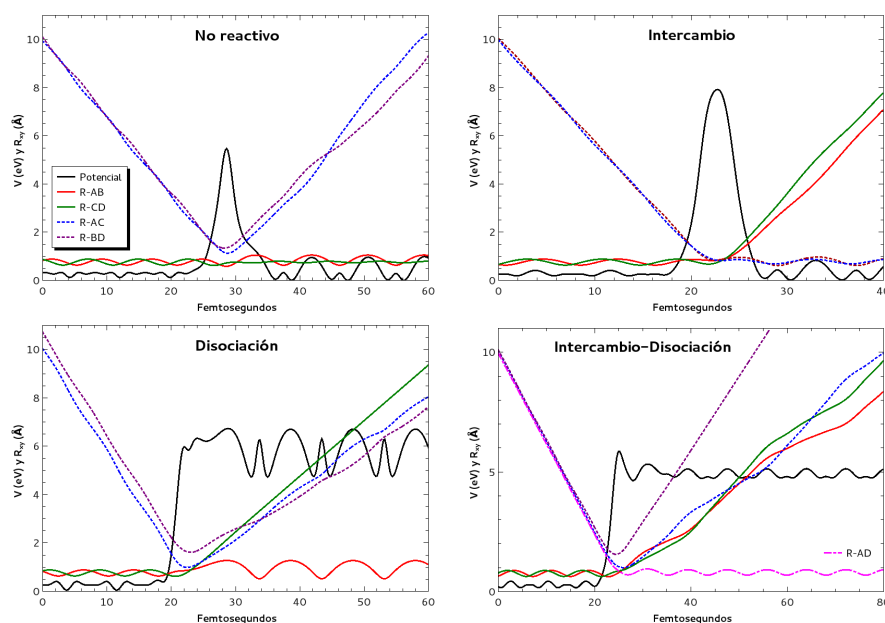


Figura 5.22: Evolución de la energía total y de las distancias internucleares de trayectorias individuales del sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$. Panel superior izquierdo: Trayectoria no reactiva. Panel superior derecho: Canal intercambio. Panel inferior izquierdo: Canal disociación. Panel inferior derecho: Canal intercambio-disociación.

Sistemas con excitación rotacional

El efecto que el aumento de la rotación de los reactivos tiene sobre la reactividad es bastante débil, y depende en gran medida del resto de las características del sistema.

En la fig. 5.23 se observa como varía la reactividad para el sistema ($v=0, j=5 - v=0, j=5$) en el que sólo existe excitación rotacional. Estos resultados son análogos a los obtenidos para el sistema (0-0), aunque el canal de intercambio está ahora ligeramente más favorecido. De ello se deduce que la rotación no juega ningún papel importante sobre la reactividad del sistema.

Del análisis de trayectorias representativas para este canal se infiere que los productos obtenidos para el sistema con rotación tienen una mayor energía interna.

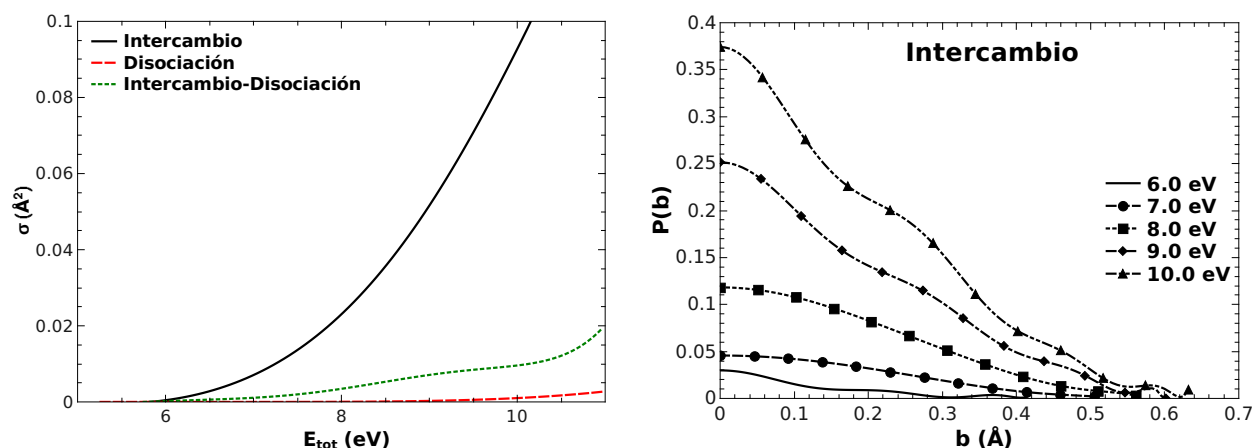


Figura 5.23: Sección eficaz de los distintos canales del sistema $\text{H}_2(0,5)+\text{H}_2(0,5)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto (función de opacidad) a distintas energías de colisión del canal Intercambio (panel derecho).

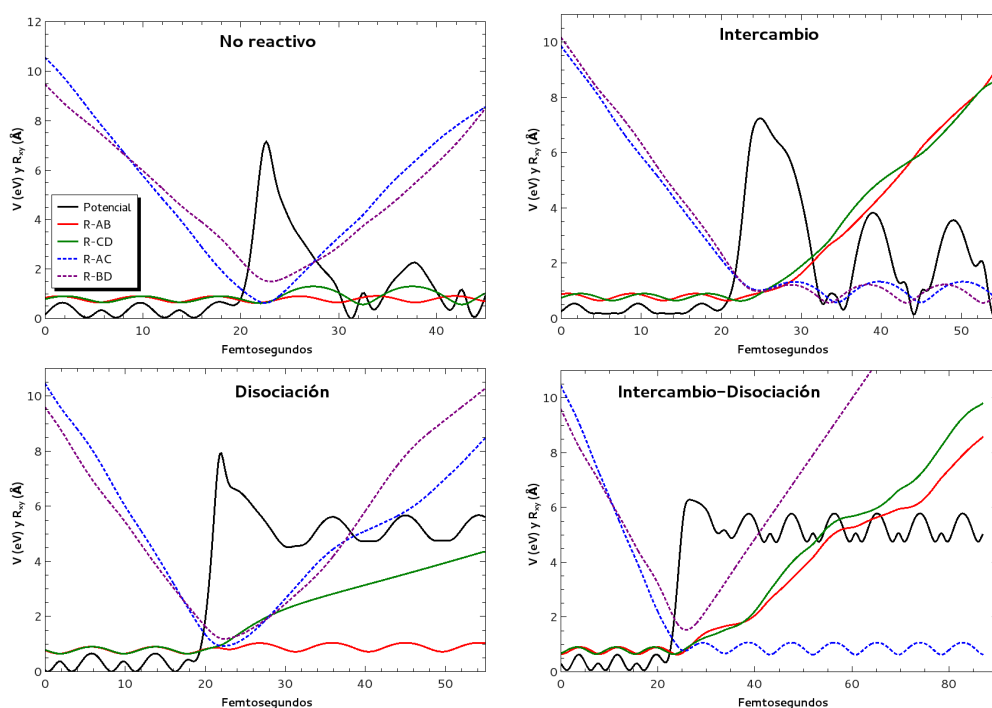


Figura 5.24: Evolución de las energías cinética y potencial y separaciones internucleares de trayectorias individuales del sistema $\text{H}_2(0,5)+\text{H}_2(0,5)$. Panel superior izquierdo: trayectoria no reactiva. Panel superior derecho: canal intercambio. Panel inferior izquierdo: canal disociación. Panel inferior derecho: canal intercambio-disociación.

Sistemas vibracionalmente excitados

A continuación se estudia el efecto que tiene la excitación vibracional de uno de los reactivos, es decir, para sistemas ($v=0$). En concreto nos centraremos en el caso en que uno de los diátomos esté en $v=10$ y el otro en su estado fundamental (véase fig. 5.25). En primer lugar, cabe destacar que la energía vibracional es muy efectiva y las secciones eficaces obtenidas son al menos 10 veces mayores que las obtenidas para sistemas sin excitación vibracional para la misma energía total.

El canal de disociación es ahora el más favorecido. Su umbral aparece a 5.4 eV y su reactividad post-umbral crece rápidamente. A $E_c > 1$ eV y parámetros de impacto bajos, este canal es muy reactivo (probabilidades de reacción entre 0.3 y 0.4 para $b=0$). Con el aumento de la energía de colisión, la disociación se hace posible para parámetros de impacto mayores.

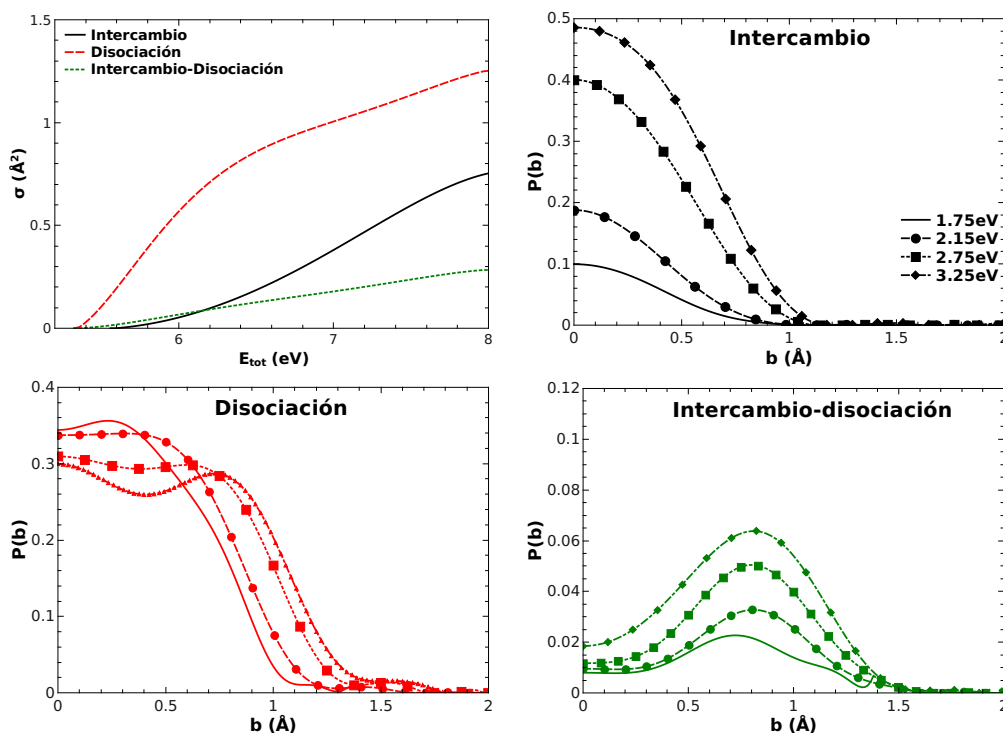


Figura 5.25: Sección eficaz de los canales del sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ en función de la energía total (panel superior izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal de intercambio (panel superior derecho), disociación (panel inferior izquierdo) e intercambio-disociación (inferior derecho).

En el panel inferior izquierdo de la fig. 5.26 se muestra una trayectoria representativa del canal de disociación para el sistema (10-0). En ella se observa como la energía de vibración (en este caso, ~ 4.5 eV) es casi suficiente como para producir por sí misma la reacción, y que el sistema solo requiere de 1 eV adicional para superar la barrera. La molécula vibracionalmente excitada se disocia sin que varíe significativamente la energía interna de la molécula en su estado fundamental, y, por tanto, los productos se forman vibracionalmente fríos.

La reactividad para el canal de intercambio aumenta con la energía tras el umbral (5.6 eV), especialmente para energías superiores a 7.5 eV. Independientemente de la energía, el máximo en la probabilidad de reacción aparece en $b = 0$ Å. En el panel superior derecho de la fig. 5.26

se observa una altura de la barrera de aproximadamente 6 eV. Uno de los productos se obtiene vibracionalmente caliente y el otro frío, tal y como ocurría en los reactivos.

La reactividad para el canal de intercambio-disociación crece suavemente a partir de su umbral (5.4 eV). La función de opacidad presenta un máximo en torno a 0.8 \AA , independientemente de la energía. Todo ello parece indicar que el mecanismo de reacción está concertado en varias etapas. Una trayectoria representativa para este canal se muestra en el panel inferior derecho de la fig. 5.26. La trayectoria es similar a la mostrada para el canal de disociación, con la diferencia de que uno de los átomos de la molécula excitada vibracionalmente se intercambia con uno de los del diátomo vibracionalmente frío tras la disociación. De esto se infiere que ambos mecanismos compiten entre sí, dominando el canal de disociación al ser más simple.

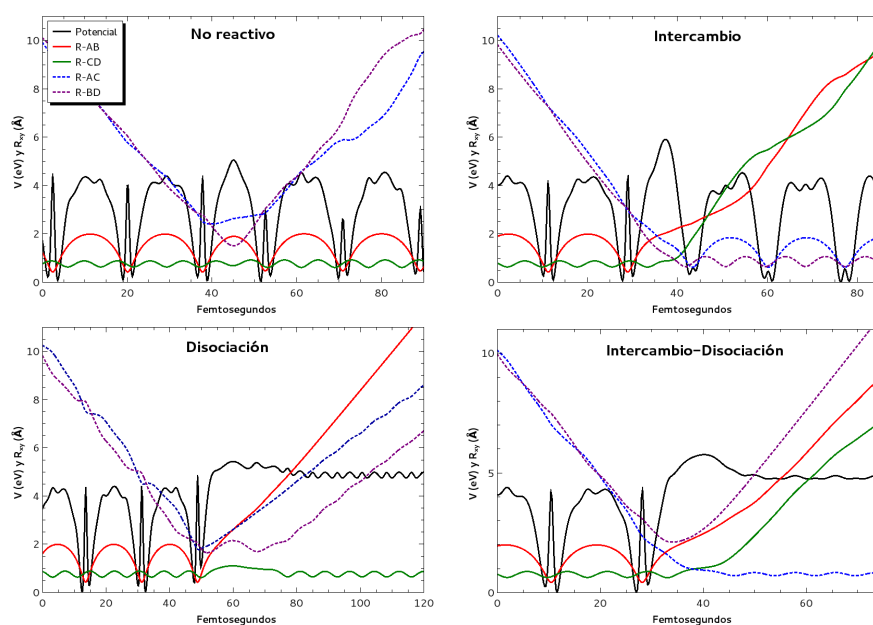


Figura 5.26: Evolución de las energías cinética y potencial y separaciones internucleares de trayectorias individuales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ para trayectorias de los canales: no reactivo (superior izquierdo), de intercambio (panel superior derecho), de disociación (panel inferior izquierdo) e intercambio-disociación (panel inferior derecho).

La fig. 5.27 muestra los resultados obtenidos para el sistema (5–5). Todos los canales tienen su umbral en torno a 6 eV y sus secciones eficaces crecen monótonamente tras el umbral. El hecho de que el umbral aparezca a energías tan elevadas, y que las secciones eficaces sean tan pequeñas, indica que la excitación vibracional es más efectiva cuando se concentra en uno de los reactivos. A energías bajas el canal de intercambio-disociación predomina, siendo más reactivo el canal de intercambio para energías totales superiores a 6.85 eV.

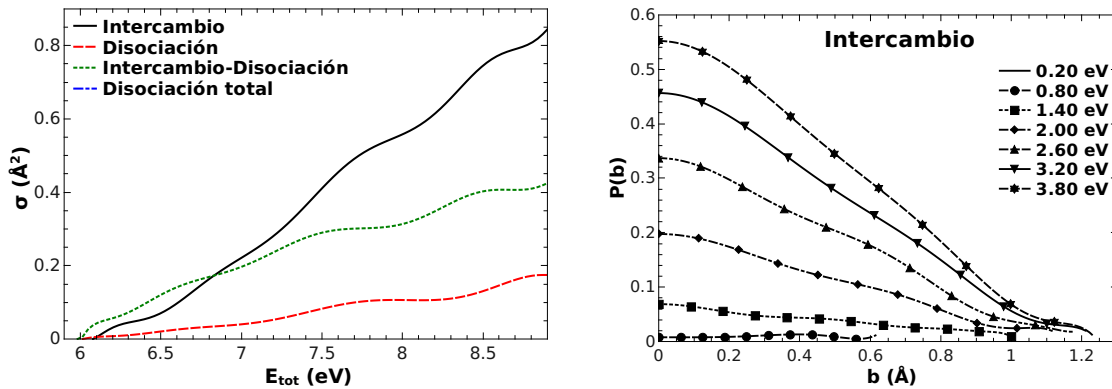


Figura 5.27: Sección eficaz de los distintos canales del sistema $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal de intercambio (panel derecho).

Al igual que lo que se encontró para los sistemas anteriores, la función de opacidad para el canal de intercambio alcanza su máximo para $b = 0$. La probabilidad de reacción disminuye con b . Para $b > 1.3 \text{ \AA}$, no se produce reacción. Las funciones de opacidad de los canales de disociación e intercambio-disociación son similares entre sí y con las encontradas para otros sistemas, por lo que no se muestran.

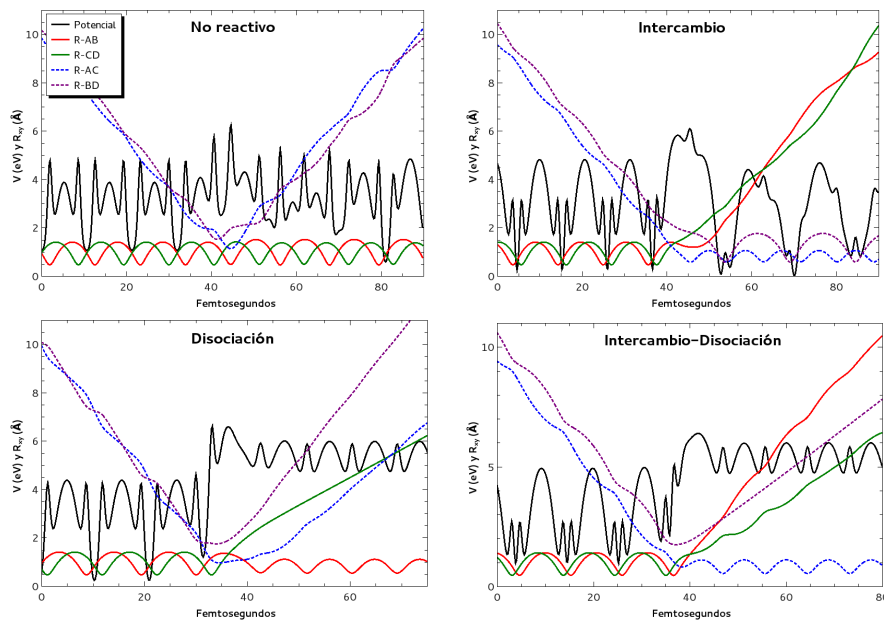


Figura 5.28: Evolución de las energías cinética y potencial y separaciones interatómicas de trayectorias individuales del sistema $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$. Panel superior izquierdo: trayectoria no reactiva. Panel superior derecho: Canal intercambio. Panel inferior izquierdo: canal disociación. Panel inferior derecho: canal de intercambio-disociación.

Si se comparan las figuras 5.28 y 5.26, se observa que, para el canal de disociación, los productos se obtienen con una mayor energía interna cuando esta se distribuye inicialmente

entre los dos reactivos. El intercambio-disociación y el intercambio parecen verse afectados mucho menos por estas diferencias de distribución energética.

Sistemas vibracional y rotacionalmente excitados

Los resultados para el sistema ($v=5, j=5 - v=5, j=5$) se muestran en la figura 5.29. Estos resultados indican que los sistemas cuyos reactivos están vibracional y rotacionalmente excitados en la misma medida tienen un comportamiento general similar al antes descrito en sistemas cuyos reactivos están solamente vibracionalmente excitados con los dos reactivos en los mismos estados internos.

Finalmente, en la fig. 5.30 se muestran los resultados obtenidos para un sistema en el que los estados vibracional y rotacional de los diátomos siguen una distribución de Boltzmann a la temperatura de 10^4 K. En el panel superior izquierdo se observa como la sección eficaz de todos los canales crece con la energía de colisión en todo momento. El canal disociación muestra un crecimiento casi lineal mientras que el canal intercambio-disociación muestra una tasa de crecimiento algo mayor a energías de colisión menores de 2 eV, momento a partir del cual crece constantemente de forma menos acusada. El canal intercambio muestra una tasa de crecimiento que se hace mayor al aumentar la energía, de forma que siendo su umbral más alto y su crecimiento, al principio, mucho menor que el del canal intercambio-disociación, a partir de 4 eV su sección eficaz se hace mayor. El comportamiento post-umbral en los tres canales estudiados son moderadas o muy suaves, sobre todo en los canales disociación e intercambio.

Independientemente del canal estudiado, la probabilidad de reacción disminuye al aumentar el parámetro de impacto. Para todos los canales, b_{\max} aumenta con la energía. Además, cabe destacar que para el canal de intercambio los valores de b_{\max} obtenidos son significativamente menores que los encontrados para los otros dos canales.

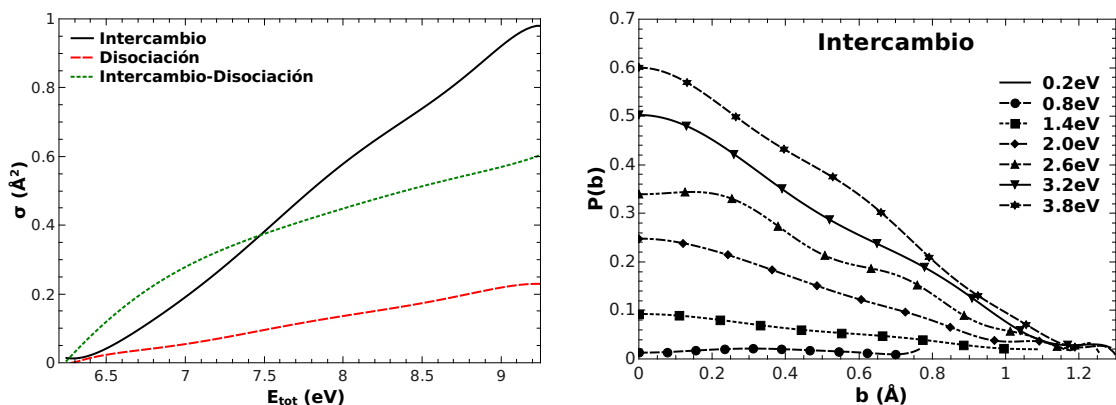


Figura 5.29: Sección eficaz de los distintos canales del sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal Intercambio (panel derecho).

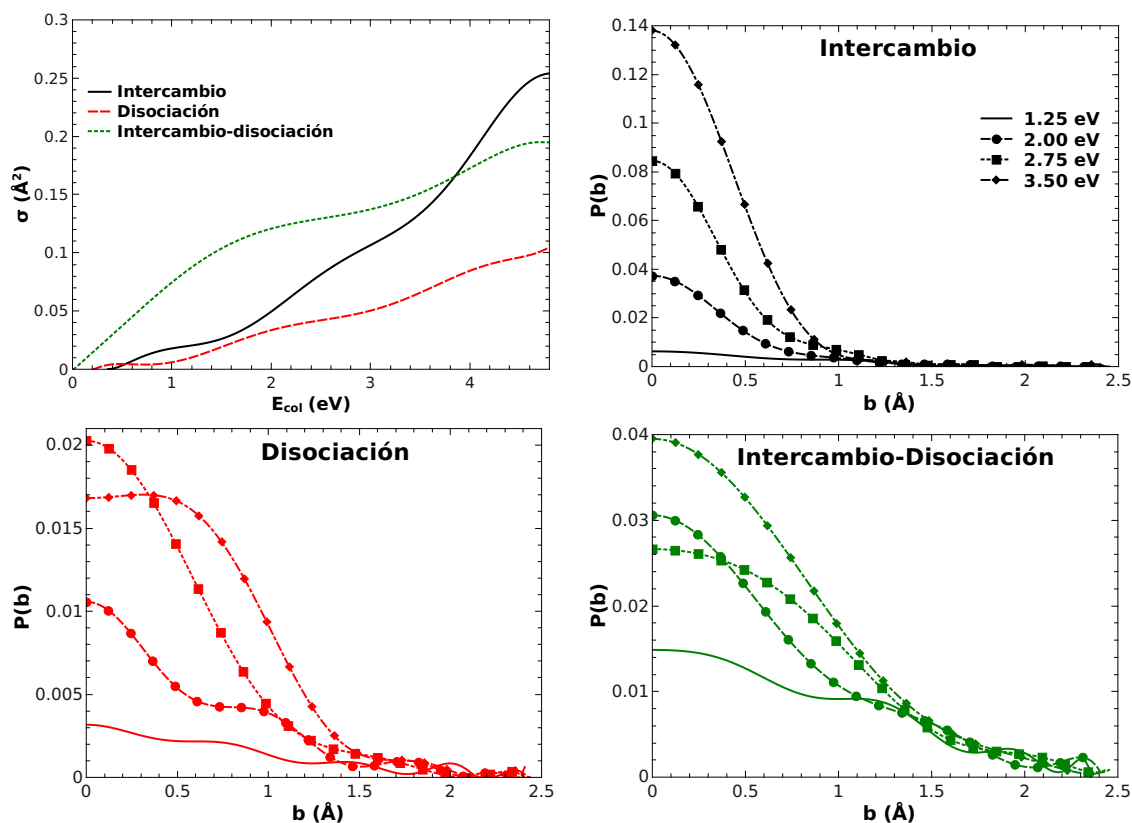


Figura 5.30: Sección eficaz de los distintos canales del sistema $\text{H}_2(v_1, j_1) + \text{H}_2(v_2, j_2)$ en función de la energía de colisión (panel superior izquierdo), donde los estados internos de los reactivos corresponden a una distribución térmica a 10^4 K. Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal de intercambio (panel superior derecho), disociación (panel inferior izquierdo) e intercambio-disociación (panel inferior derecho).

Factores que condicionan la reactividad

De los estudios previos se puede concluir que la energía interna, especialmente la vibracional, es más efectiva que la traslacional a la hora de promover la reactividad del sistema. Se ha observado, además, que el aumento de la energía interna no afecta a todos los canales de la misma manera. Así, mientras que la energía interna va a favorecer notablemente la disociación y en menor medida el intercambio-disociación, el canal de intercambio va a mostrarse más sensible al resto de condiciones del sistema, es decir, que su reactividad va a depender más de la geometría de colisión. Este resultado confirma que el aumento de la energía interna (sobre todo cuando se acumula en la vibración de un único reactivo) favorece la ruptura de enlaces. Por ello, el canal de disociación se asociará principalmente a mecanismos balísticos favorecidos por una excitación previa de los reactivos. El resto de canales en cambio tienen mecanismos basados en geometrías más definidas que promueven la formación de nuevos enlaces.

Existen sin embargo ciertas situaciones donde el aumento de energía interna favorece más al canal intercambio que al resto, principalmente en sistemas con baja energía de traslación, energía interna (vibracional) desigualmente distribuida entre los reactivos y determinadas condiciones de colisión, que veremos más adelante. La disociación parece estar favorecida en sistemas donde

la energía interna es principalmente vibracional y los reactivos se acercan a su distancia de disociación en su ciclo de vibración.

El parámetro de impacto juega un papel importante en la reactividad del sistema, ya que determina las geometrías de colisión posibles. Así, el canal de intercambio está siempre asociado a parámetros de impacto bajos, en tanto que el canal de disociación está abierto para valores mayores del parámetro de impacto e incluso, para algunos sistemas, la función de opacidad alcanza su valor máximo para valores moderadamente elevados de b . El comportamiento del canal de intercambio-disociación es opuesto al del canal de intercambio e, independientemente del sistema, su función de opacidad toma un valor máximo para $b > 0$.

De lo anterior se deduce que el mecanismo del canal de intercambio se caracteriza por:

- Parámetros de impacto muy próximos a cero.
- Con reactivos vibracionalmente muy excitados y energías de colisión superior a 6.25 eV, la reactividad aumenta lineal con la energía total.
- Para colisiones en los que un único reactivo está vibracionalmente excitado y con energías de colisión superiores a 5.5 eV, la reactividad crece lentamente con la energía.
- La rotación de los reactivos favorece ligeramente la reactividad, por lo que el mecanismo ha de ser “guiado”, de forma que alcance la geometría adecuada para sobrepasar la barrera.

Para la disociación se observa que:

- Tiene lugar en un amplio intervalo de parámetros de impacto.
- Salvo cuando un reactivo se encuentra vibracionalmente muy excitado, próximo a la disociación, es el canal menos reactivo, con una sección eficaz que suele ser la mitad que la obtenida para el canal intercambio-disociación.
- La rotación de los reactivos no parece tener ningún efecto sobre este canal.
- Ya en apartados anteriores se sugirió que el mecanismo asociado a este canal sea de tipo balístico y todas las propiedades vistas asociadas a estos sistemas parecen confirmar esta hipótesis. Así, el mecanismo básico de este canal podría ser la colisión directa de los reactivos en condiciones tales que todos los otros canales no sean viables.

El canal intercambio-disociación muestra las siguientes características:

- Parámetros de impacto máximos distintos de cero.
- Suele competir con el canal intercambio, aunque casi siempre termina siendo el canal menos reactivo de los dos.
- Precisa de que los reactivos tengan un mínimo de energía interna para ser activo.
- La excitación rotacional no disminuye la sección eficaz, por lo que posiblemente su mecanismo sea guiado.

5.2.2. Comparación de resultados restringidos/específicos con resultados sin restricciones aleatorios

Ceballos *et al.* [39] publicaron los resultados de una serie de cálculos QCT FD basados en la PES ASP, que compararon con resultados previos QCT y QM basados en cálculos con dimensionalidad reducida, llegando a la conclusión de que la mayor similitud entre ellos es la importancia de la energía interna en la promoción de la reactividad, mientras que se observaron diferencias en los umbrales de cada canal, en las probabilidades relativas de cada canal, y, sobre todo, en el efecto del parámetro de impacto en los distintos canales. Asociaron estas diferencias a la imposibilidad de localizar energía dentro de ciertos grados de libertad durante la formación del estado de transición.

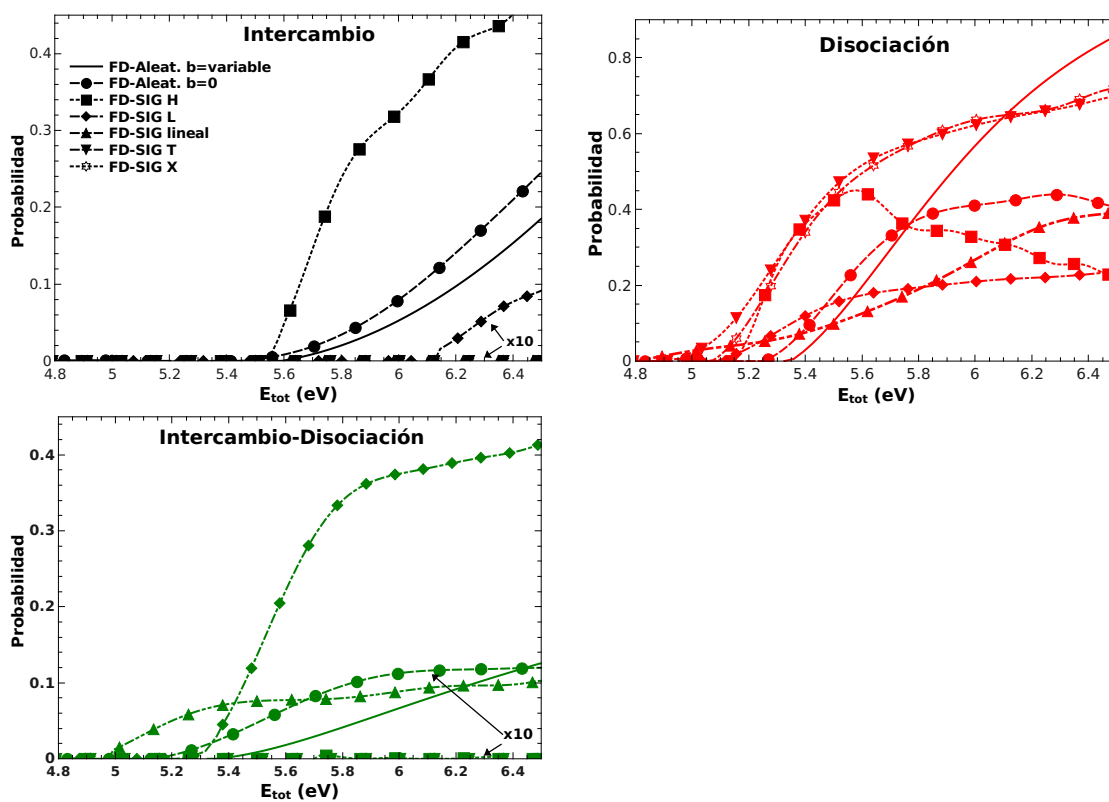


Figura 5.31: Para el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ comparación de las probabilidades de reacción en función de la energía total para los canales de intercambio (panel superior izquierdo), disociación (panel superior derecho) e intercambio-disociación (Panel inferior izquierdo) en los distintos sistemas FD (con geometrías iniciales aleatorias) y FD-SIG (con geometrías iniciales específicas).

Y.Lu *et al* [83] realizaron cálculos QM TD para $J = 0$ sin restricciones en la dimensionalidad del sistema y compararon con resultados basados en sistemas con dimensionalidad reducida. En el caso del canal CID vieron que los sistemas FD necesitaban de un mayor aporte de energía para activar el canal lo que implicaba umbrales de reacción mayores. Además observaron que en los sistemas restringidos la probabilidad de reacción se alcanza un máximo para luego disminuir con el aumento de energía, mientras que en los sistemas FD la reactividad suaviza su crecimiento con el aumento de energía pero no disminuye. Pese a estas diferencias consideran que los resultados

basados en sistemas restringidos para el canal disociación sí son representativos. En el caso del canal intercambio se observa como los resultados restringidos multiplicados por 0.2 muestran una buena coincidencia, dentro del intervalo de energías estudiado, con los resultados obtenidos en sistemas FD. Consideraron peor la precisión del modelo restringido para el canal intercambio que para el disociación.

La reactividad de los distintos canales en sistemas con dimensionalidad reducida, o en sistemas con geometrías iniciales específicas, difiere sustancialmente de la observada en sistemas con geometrías iniciales aleatorias y sin reducciones de los grados de libertad. Si comparamos los resultados de sistemas FD-SIG y con un reactivo vibracionalmente excitado con sus equivalentes FD con geometrías iniciales aleatorias, se observa que todos los canales muestran importantes diferencias en función de la selección de geometría inicial (véase fig. 5.31).

El canal intercambio en sistemas FD muestra un comportamiento distinto al observado en sistemas con geometrías iniciales específicas FD-SIG, dando lugar, en general, a menores probabilidades de reacción. En el panel superior izquierdo de la fig. 5.31 se puede ver que los sistemas FD-SIG de tipo H y los FD con parámetro de impacto nulo son los únicos que presentan una reactividad mayor para canal intercambio que los sistemas de tipo FD-aleatorio. Esto parece indicar que en los sistemas en los que se favorezcan colisiones directas y simultáneas de los átomos reactivos dos a dos tendrán una mayor probabilidad de alcanzar el intercambio. Hemos de tener muy en cuenta que partimos de un sistema con la peculiaridad de tener un reactivo vibracionalmente excitado y el otro en estado fundamental. En este canal todos los sistemas con una reactividad apreciable tiene su umbral entre los 5.5 eV y los 5.6 eV, tras el cual la probabilidad crecerá en cada sistema de forma diferente, suavizándose poco a poco en los sistemas de FD-SIG y aumentando siempre su pendiente en los sistemas FD-aleatorios. El umbral de sistemas FD-SIG-H es especialmente abrupto, alcanzando rápidamente reactividades muy altas, aunque luego el crecimiento de la probabilidad de reacción se modera.

Salvo en los sistemas FD-SIG-L y en menor medida en los sistemas FD-SIG-H, la disociación es el canal dominante a todas las energías. Analizando los resultados que se muestran en el panel superior derecho de la fig. 5.31, vemos que los sistemas FD-SIG-X y FD-SIG-T tienen un comportamiento muy parecido siendo la disociación prácticamente su único canal reactivo. Tienen su umbral sobre 5.0 eV, con una probabilidad de reacción que crece rápidamente hasta aproximadamente 5.6 eV, aunque este aumento se modera a energías mayores. Así, a partir de 6.1 eV, el sistema FD con geometrías iniciales aleatorias es el más reactivo pese a tener un umbral tardío y crecimiento similar al inicialmente mostrado por los sistemas FD-SIG-X y FD-SIG-T. El comportamiento de la disociación en el resto de sistemas FD-SIG es muy diferente del dado en sistemas FD.

Como podemos ver en el panel inferior izquierdo de la fig. 5.31, en sistemas FD con geometrías aleatorias, el canal intercambio-disociación crece muy lentamente después de un umbral a $E_{\text{tot}} \approx 5.3$ eV con un crecimiento de probabilidad constante y moderado. Este canal solo tiene lugar en los sistemas FD-SIG de tipo L y lineales, y en ambos la probabilidad de reacción es superior a la observada en el sistema FD-aleatorio. Es en los sistemas L donde se dan las mayores probabilidades de reacción a partir de un brusco umbral desde el cual la reactividad crece de forma igualmente brusca hasta que modera su crecimiento sobre 5.9 eV. En el caso de los sistemas lineales el umbral de reactividad se sitúa sobre 5.0 eV, con una reactividad moderadamente creciente hasta 6.0 eV a partir de donde permanece constante. Las dos geometrías donde este canal es reactivo son aquellas asociadas con una colisión directa entre dos átomos de cada reactivo. Podría suponerse que la reactividad de este canal en sistemas FD-aleatorio es proporcional a la proporción de trayectorias con colisión directa entre un átomo de cada reactivo que haya en el sistema FD-aleatorio.

Todas estas diferencias entre los resultados de cálculos con geometrías iniciales aleatorias y aquellos con restricciones de cualquier tipo hacen pensar que estos últimos son adecuados para estudiar características particulares en situaciones muy determinadas, pero no para sacar conclusiones aplicables a todos los canales y a la reactividad global. Eso dejando a un lado, que los cálculos de dimensionalidad reducida suelen restringirse a colisiones con $j=0$. Si se precisa llevar a cabo cálculos realistas susceptibles de poder compararse con el experimento o que tuvieran capacidad predictiva, hemos de restringir lo menos posible las condiciones de contorno, seleccionando las condiciones de partida de forma que evolucionen libremente en el tiempo. Sólo los resultados promediados sobre todas las posibles configuraciones y demás condiciones iniciales nos permitirán sacar conclusiones aplicables a sistemas reales.

Pese a ello vemos que:

- El canal intercambio está asociado casi exclusivamente a sistemas FD-SIG-H con una energía umbral mayor y en competencia con la disociación.
- La disociación se da en todas las geometrías, aunque es en las de tipo X, T y H donde muestra un umbral más temprano y, salvo en los sistemas H, una mayor reactividad.
- El intercambio-disociación sólo se da en los sistemas L y lineales.
- En los cálculos FD con geometría inicial aleatoria, todos los canales aparecen a energías umbral algo más elevadas y crecen más suavemente que en los resultados que se obtienen con geometrías iniciales preestablecidas.

5.2.3. Propiedades de los productos

En función de las propiedades de cada sistema, los productos obtenidos pueden mostrar propiedades directamente relacionadas con las de sus reactivos de origen. En algunos sistemas, en los que el camino de reacción seguido en la PES cruza un pozo de potencial, encontraremos trayectorias donde, tras un tiempo más o menos prolongado de interacción, con múltiples intercambios entre todos los núcleos, se llega a productos cuyas propiedades apenas tienen relación con las de sus reactivos de origen. Esta dependencia directa del mecanismo de reacción implica que la relación entre propiedades iniciales y finales del sistema va a depender del canal resultante así como de las propiedades energéticas y geométricas de cada trayectoria.

En la fig. 5.32 podemos ver la sección eficaz resuelta vibracional y rotacionalmente para un sistema en estado fundamental a $E_{col} = 10$ eV. En el caso de canal no reactivo hay poca transferencia de energía, pese a ello, parte de la energía intercambiada durante la colisión de los reactivos contribuye a aumentar el estado vibracional de algunas trayectorias. Además, en casi todas las trayectorias se produce un aumento de la energía rotacional con máximo entre $j=3$ y $j=6$, dependiendo del estado vibracional final de la molécula. En el caso del canal intercambio, pese a estar sujeto a un mecanismo complejo de reacción, vemos que la promoción a estados vibracionales superiores es similar a la que encontramos en colisiones no reactivas. Sin embargo, el aumento del estado rotacional de los productos es significativamente mayor que el visto en los no reactivos, siendo para todos los v finales el estado más probable $j=6$.

Para el canal de disociación las secciones eficaces son bastante menores, por lo que los resultados resueltos en productos están sujetos a un mayor error estadístico. Se observa que la transferencia de energía durante la colisión se emplea para excitar al diátomo superviviente además de en romper al reactivo que se disocia. Este comportamiento contrasta con el obtenido para el canal de intercambio-disociación donde la mayoría de los productos se obtienen en su estado

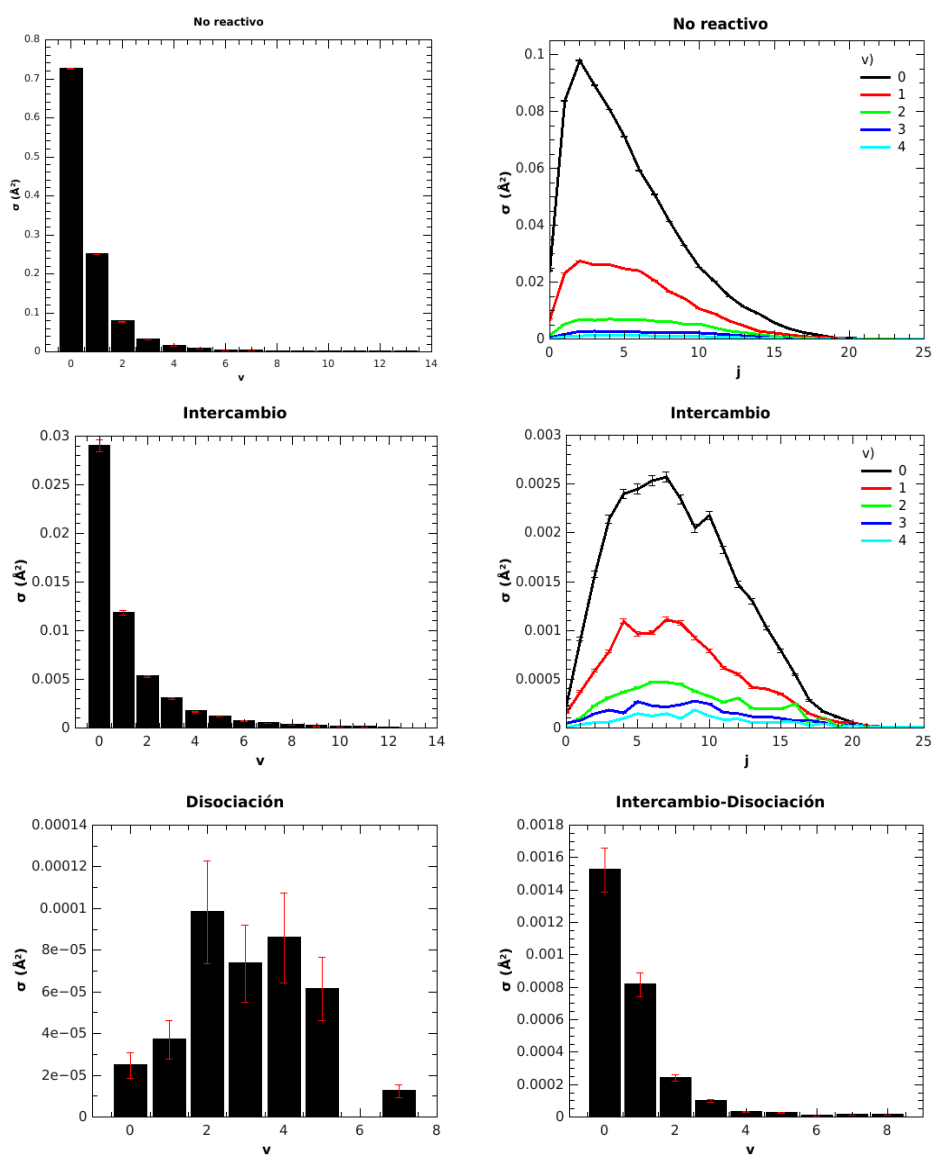


Figura 5.32: Sección eficaz resuelta en estados finales para colisiones $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$ a $E_{\text{col}} = 10.0$ eV. Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la distribuciones rotacionales finales de los productos para valores determinados de v' .

vibracional fundamental, si bien una pequeña parte de trayectorias pueden alcanzar valores muy altos de energía vibracional.

Para el sistema con excitación rotacional ($v=0, j=5-v=0, j=5$) la distribución energética final de los canales intercambio, intercambio-disociación y no reactivo apenas difiere de los obtenidos en sistemas en estado fundamental (véase fig. A.1 en el Apéndice). Para el canal disociación, sin embargo, los productos obtenidos no muestran tanta diversidad de estados finales como en el caso de los sistemas sin rotación.

Para el sistema (5-5) (fig. 5.33), el intercambio de energía para el canal no reactivo es pequeña, permaneciendo la mayoría de las moléculas en el mismo estado vibracional tras la colisión. La sección para productos con $v > 5$ es similar a la obtenida para $v < 5$. En todo caso, no existe casi transferencia de energía rotacional, siendo $j=1$ y $j=2$ los estados más probables tras la colisión.

Para el canal de intercambio existe una redistribución completa de energía interna, de forma que la mayoría de diátomos productos aparecen vibracionalmente más fríos, y la distribución tiene su máximo para $v=2$. La distribución de energía rotacional en los productos no está relacionada con la vibración de forma que, independientemente de v , la distribución tiene forma de campana con un máximo en torno a $j=10$.

Para el canal de disociación, gran parte de la energía vibracional de los reactivos se invierte en la disociación. Una pequeña parte se transfiere a la rotación, obteniendo una distribución de estados rotacionales con un máximo en torno a $j=4-5$ y alcanzando valores de j superiores a 10. Para el canal de intercambio-disociación, se rompen los dos enlaces iniciales y, por ello, la energía vibracional inicial se redistribuye totalmente, de forma que la mayoría de las moléculas finales estarán vibracionalmente frías y alcanzando valores relativamente altos de j ($j_{\max}=7$ a 11, dependiendo del estado vibracional).

Para sistemas en los la energía vibracional de los reactivos está localizada en uno de los diátomos, como en colisiones (10-0), cuyos resultados se muestran en la figura 5.34, resulta conveniente estudiar cada producto por separado, pues no son equivalentes. Para el canal inelástico, panel superior izquierdo, se observa que la distribución de energía vibrorrotacional es significativamente mayor para la molécula de reactivos, H_aH_b , que se encontraba inicialmente en $v=10$.

Para el canal de disociación, la inmensa mayoría de las moléculas que experimentan la ruptura del enlace son, como cabe esperar, las que estaban excitadas inicialmente. Además, la transferencia de energía al diátomo es menor; así, solo se obtienen productos en estados vibracionales bajos. Debido a la baja reactividad de este canal, estos resultados están afectados con una considerable incertidumbre estadística.

Para los canales donde se han roto todos los enlaces presentes en los reactivos (intercambio e intercambio-disociación) los productos se encuentran en estados vibracionales bajos. Esto indica que la energía de vibración inicial se empleará en llevar a buen término la reacción, y no a excitar a los nuevos productos. Para los productos de canal intercambio, la distribución de estados vibracionales es ancha, aunque el estado más poblado es el fundamental. Más variación habrá en los estados rotacionales alcanzados, superando $j > 20$.

Para el canal intercambio-disociación solo están poblados los tres primeros niveles vibracionales, siendo mucho más probable el estado vibracional fundamental. Lo mismo ocurre para la distribución rotacional, alcanzando valores $j=15$ para $v=0$.

En sistemas vibrorrotacionalmente excitados (A.2) vemos que los productos obtenidos son muy similares a los obtenidos cuando tan solo hay excitación vibracional, con la única diferencia de que ahora el máximo de las distribuciones rotacionales está desplazado en función de la energía inicial rotacional de los reactivos.

Finalmente, para sistemas en los que la energía interna varía de acuerdo a una distribución Boltzmann a $T=10^4$ K) (fig. A.3), el comportamiento de los distintos canales comparte pro-

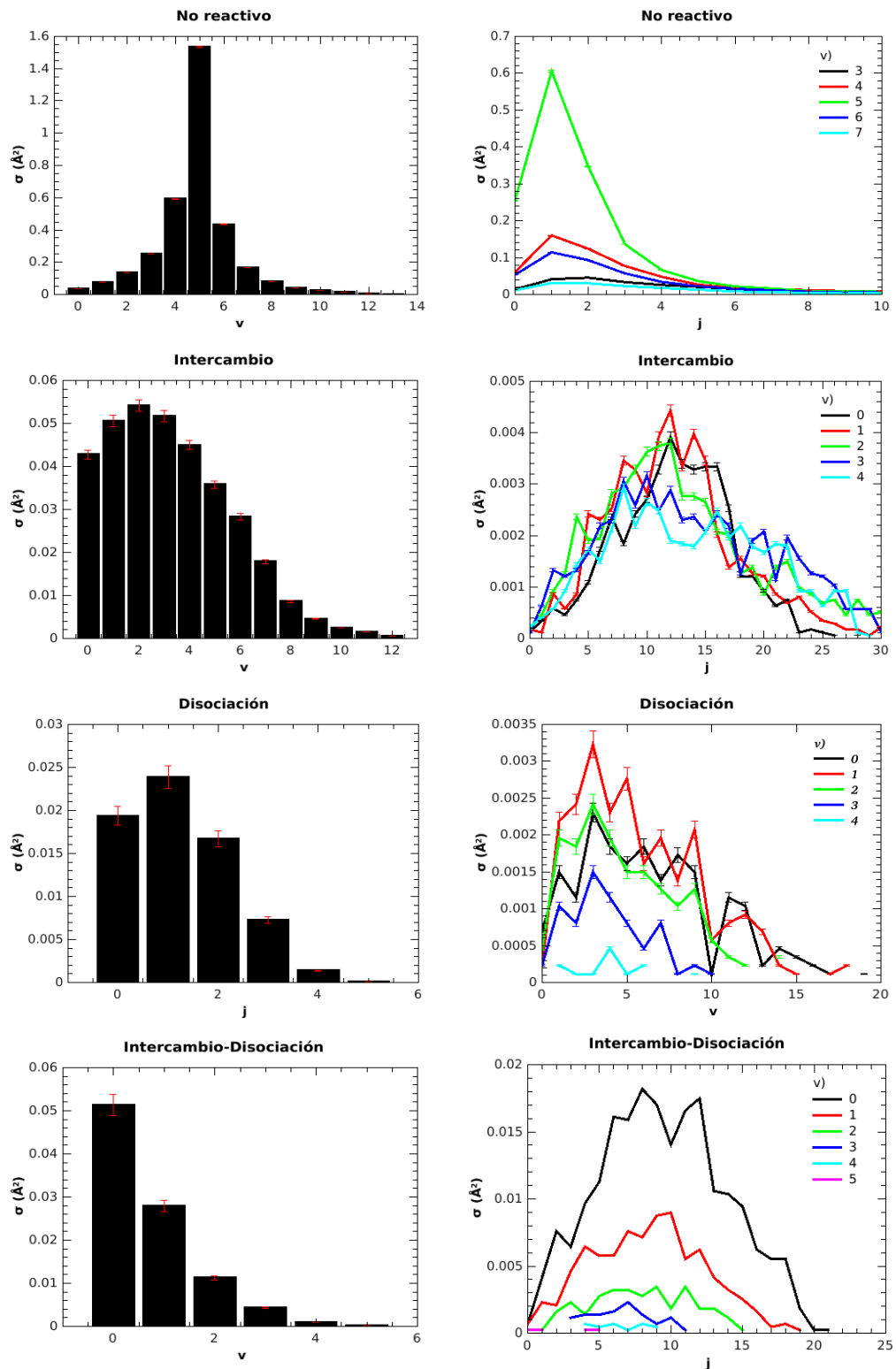


Figura 5.33: Sección eficaz resuelta en estados finales para colisiones $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ a $E_{\text{col}}=3.20$ eV. Las figuras de barras muestran la distribución vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran las distribuciones de los estados rotacionales de los productos para valores determinados de v .

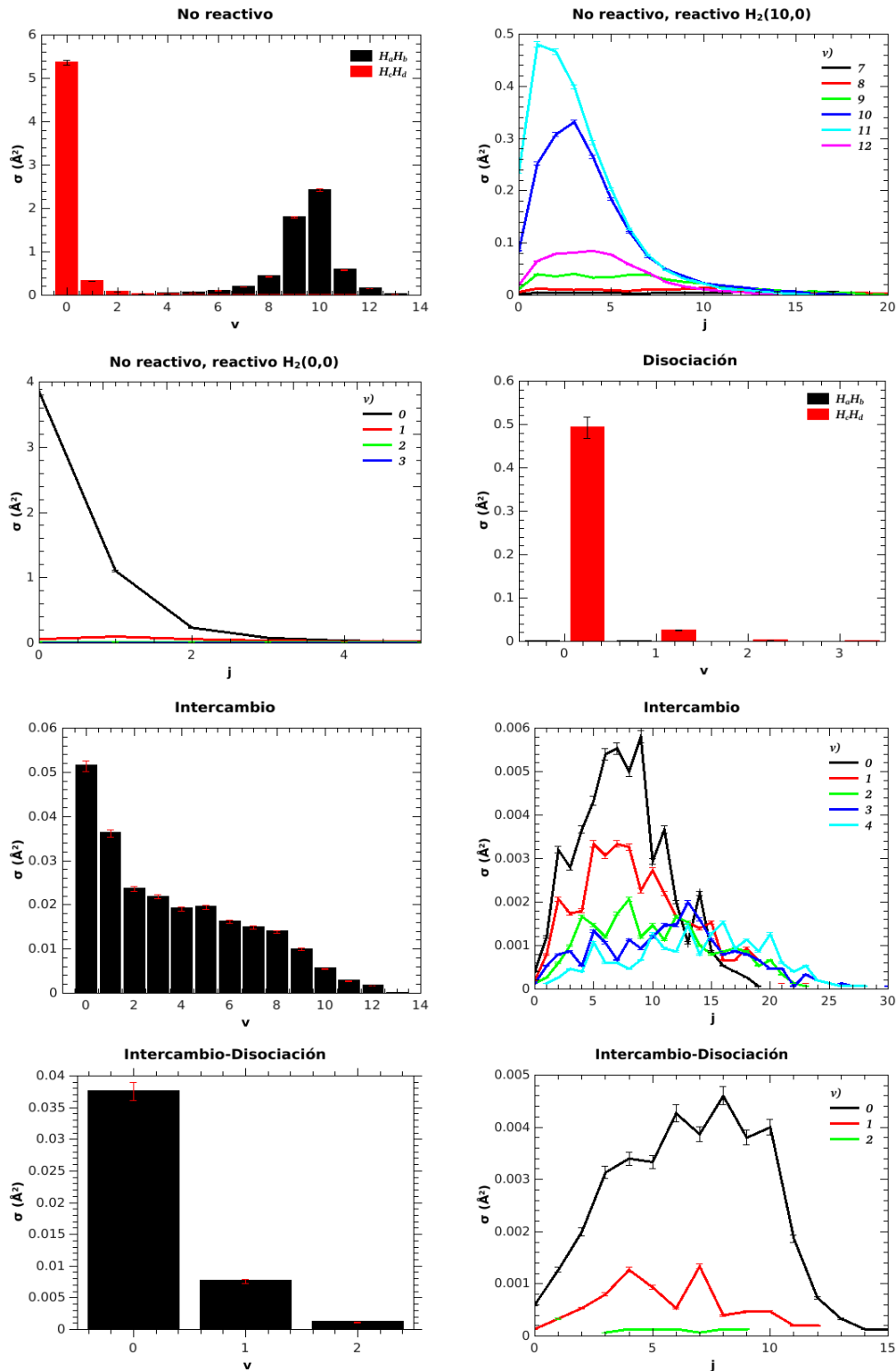


Figura 5.34: Sección eficaz resuelta en estados finales para colisiones $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ a $E_{\text{col}} = 2.75$ eV. Las figuras de barras muestran la distribución de estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la distribución de estados rotacionales de los productos para valores determinados de v .

pedades con los casos estudiados anteriormente. Llama la atención lo similares que resultan las distribuciones rotacionales finales asociadas a cada estado vibracional final en el canal no reactivo.

5.2.4. Estudio de colisiones H_2+D_2

En el presente trabajo se han realizado también cálculos FD del sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{D}_2(0,0)$, con parámetros de impacto nulo y variable, en la PES BKMP.

En primer lugar, se van a comparar las funciones de excitación, sección eficaz en función de la energía total, para las reacciones $\text{H}_2(10,0) + \text{H}_2(0,0)$ y $\text{H}_2(10,0) + \text{D}_2(0,0)$. Estos resultados se muestran en la figura 5.35 e indican que la sustitución de H por D favorece enormemente la disociación a la vez que disminuye la reactividad del canal de intercambio-disociación, especialmente a energías elevadas. La colisión con D_2 favorece la disociación del enlace H-H porque, a una misma energía de colisión, posee una mayor cantidad de momento. Además, el umbral para las reacciones con D_2 aparece a energías ligeramente menores.

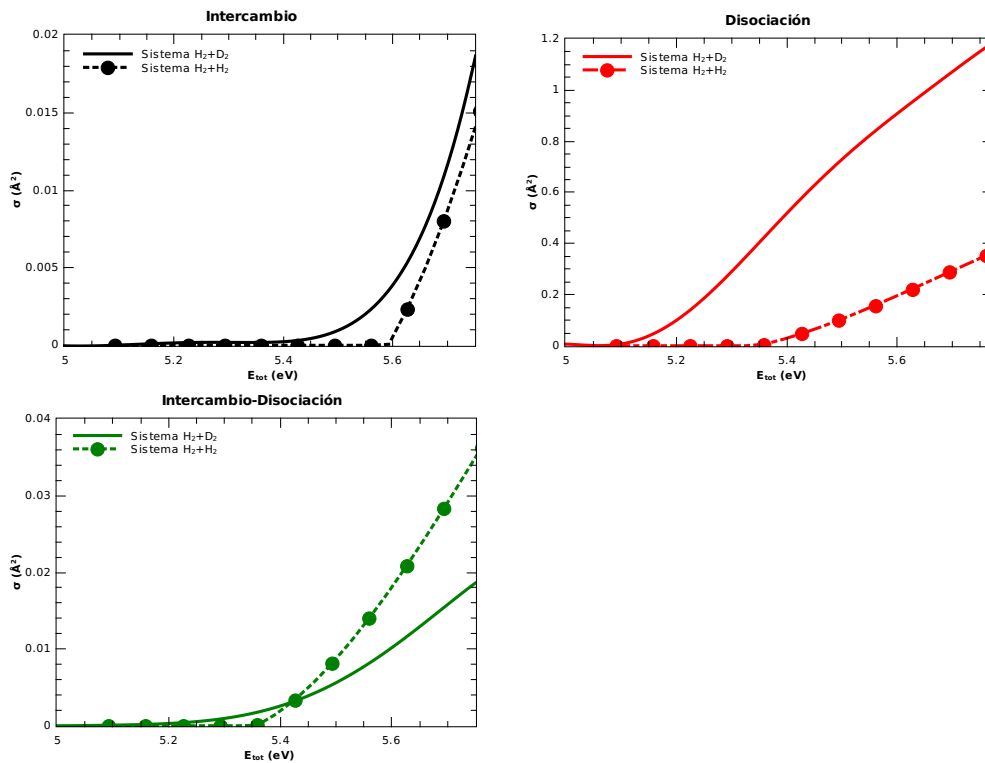


Figura 5.35: Secciones eficaces para colisiones $\text{H}_2(10,0)+\text{D}_2(0,0)$ y $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ con parámetro máximo de impacto dependiente de la energía. Panel superior izquierdo: canal de intercambio. Panel superior derecho: canal de disociación. Panel inferior izquierdo: canal de intercambio-disociación

La comparación de las probabilidades de reacción en función energía para los distintos canales de reacción para colisiones $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ con parámetro de impacto máximo nulo (ver figura 5.20) con las del sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{D}_2(0,0)$ se muestra en la fig. 5.36. Ahí se puede observar como el comportamiento para probabilidades de reacción a $b=0$ es diferente al observado en las funciones de excitación. Para el canal de disociación, una vez superado el umbral, la diferencia en

las probabilidades de reacción para cada uno de estos sistemas es prácticamente constante. Para el canal de intercambio, ambas curvas son similares a bajas energías, creciendo más con la energía la probabilidad de reacción para sistemas sin deuterar. Para el canal de intercambio-disociación, aunque la energía umbral es similar, la reactividad alcanzada para el sistema deuterado es mucho menor que para el sistema sin deuterar.

Se puede concluir que la sustitución isotópica en el reactivo vibracionalmente excitado implica una mayor reactividad en el canal de disociación y una menor en los canales de intercambio e intercambio-disociación. Las diferencias aumentan al hacerle la energía, pues también aumentan las diferencias en la cantidad de movimiento. Las diferencias son mayores cuando se estudia el sistema para $b=0$ en los canales de intercambio e intercambio-disociación. El aumento de reactividad del canal de disociación, sin embargo, aumenta para sistemas con $b_{\max} > 0$.

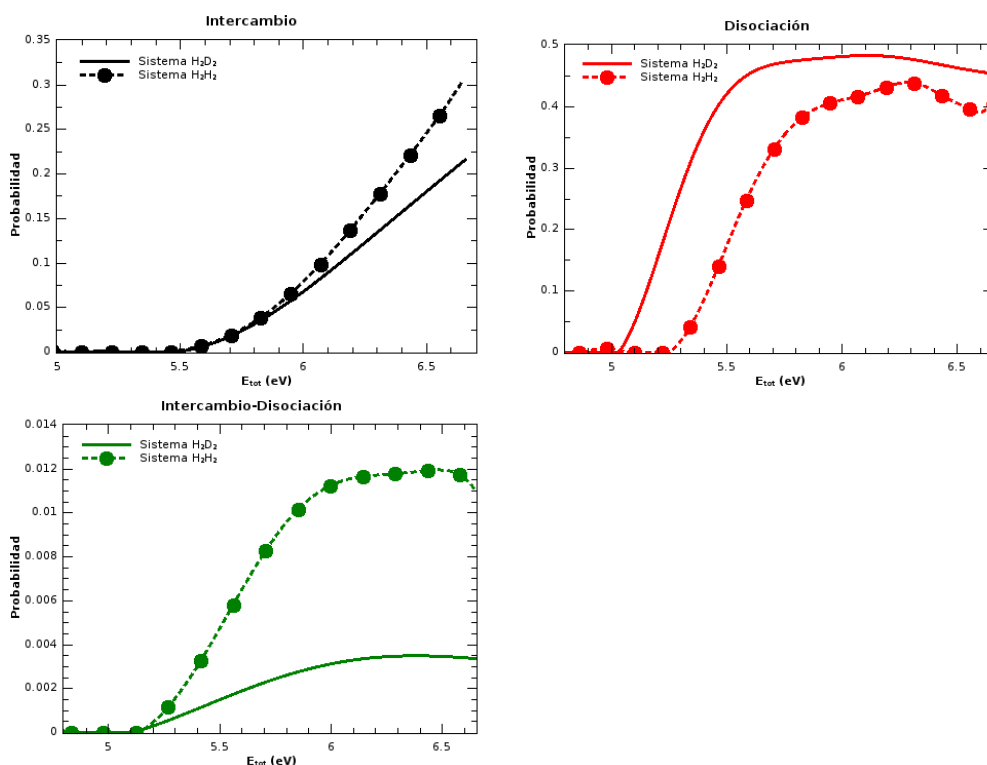


Figura 5.36: Probabilidad de reacción a $b=0$ para colisiones $\text{H}_2(10,0)+\text{D}_2(0,0)$ y $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$. Panel superior izquierdo: canal de intercambio. Panel superior derecho: canal de disociación. Panel inferior izquierdo: canal de intercambio-disociación

En la figura 5.37 se comparan las probabilidades de reacción QCT a $J=0$ ($b=0$) con calculadas mediante QM-TD por H.Song *et al.* [95] para el sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{D}_2(0,0)$. Independientemente del canal estudiado se observa que, para todos canales, las probabilidades de reacción QM calculadas son significativamente menores que las QCT. Para el canal de intercambio, las probabilidades de reacción QCT solo son mayores a energías de colisión elevadas. Ambos cálculos usan las BKMP PES, por lo que las diferencias detectadas no pueden atribuirse a ella. Los resultados QCT no varían cuando solo se consideran aquellas trayectorias que conservan el cero punto de energía en productos. Por ello, estas diferencias han de deberse o a efectos cuánticos no reproducibles mediante cálculos QCT o a problemas en la convergencia de los cálculos QM-TD.

Las diferencias no varían cuando se comparan las funciones de excitación QCT y QM-TD, tal como puede observarse en la fig. 5.38.

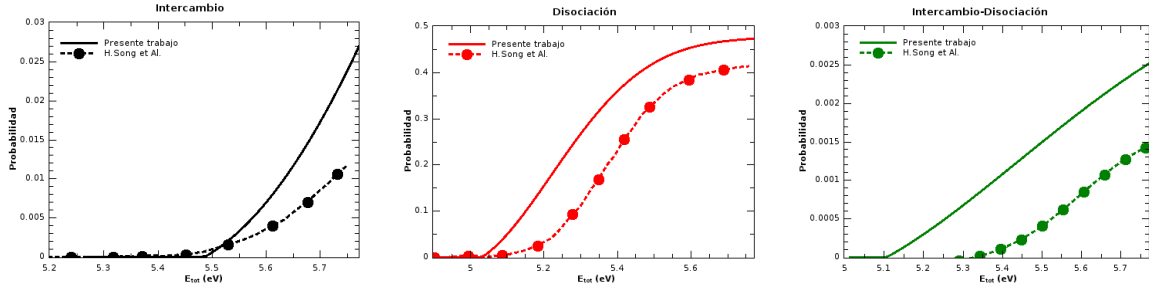


Figura 5.37: Para el sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ con parámetro de impacto nulo, comparación de las probabilidades de los canales Intercambio (Izquierda), Disociación (Centro) e Intercambio-Disociación (Derecha), calculadas en el presente trabajo frente a los resultados obtenidos por H.Song et al. [95]

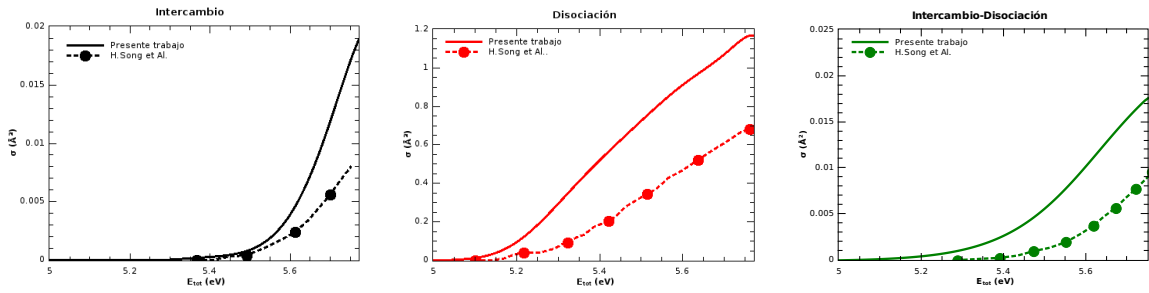
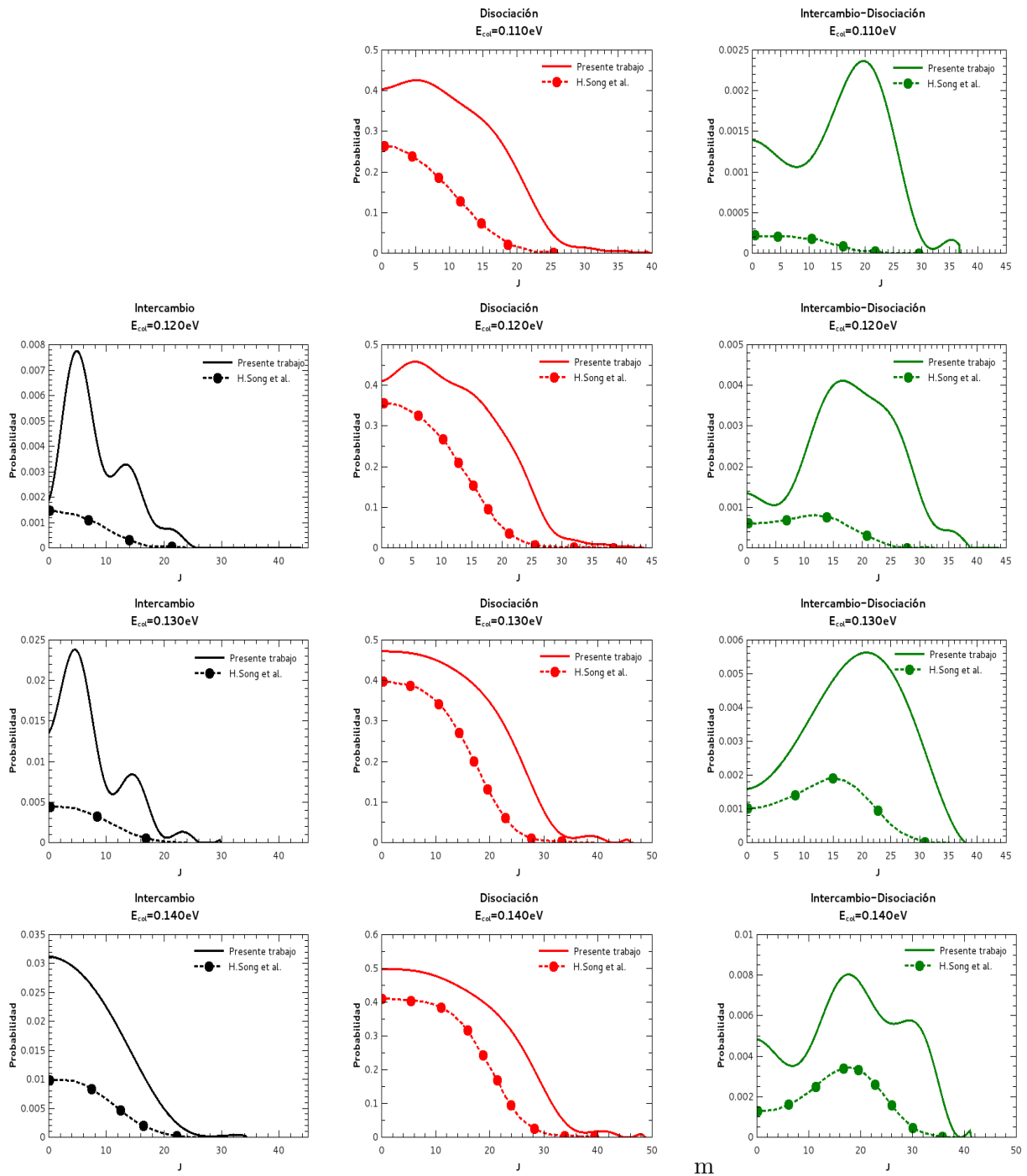


Figura 5.38: Para el sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ con parámetro máximo de impacto dependiente de la energía, comparación de las secciones eficaces para los canales intercambio (panel de la izquierda), de disociación (panel central) e intercambio-disociación (panel derecho) calculadas en el presente trabajo frente a los resultados obtenidos por H.Song et al. [95]

Así, la sección eficaz QCT es **siempre** superior a la QM, independientemente de la energía y el canal estudiado. También en este caso se ha repetido el análisis de los cálculos QCT empleando métodos de filtrado que discriminen aquellas trayectorias que no respeten la energía del punto cero en productos, sin que los resultados difieran significativamente. Por ello, creemos que las diferencias detectadas han de deberse a algún efecto cuántico. Para confirmar esta hipótesis, sería necesario comparar resultados obtenidos para un intervalo mayor de energías.

Finalmente, en la fig. 5.39 se comparan las funciones de opacidad del sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ a distintas energías, calculadas en este trabajo con las obtenidas por H.Song *et al.* [95]. En consonancia con los resultados de probabilidades de reacción y sección eficaz mostrados anteriormente, las funciones de opacidad QCT son siempre mayores que las QM-TD reportadas en [95], para todos los canales y todas las energías estudiadas. Pese a ello, las funciones de opacidad son cualitativamente similares. Así, los máximos para los canales de intercambio y disociación aparecen a $b \sim 0$, al contrario de lo que ocurre para el canal de intercambio-disociación donde, además, el máximo en los cálculos QCT está desplazado a mayores valores de b (y, por tanto, de J) que en los resultados QM.



m

Figura 5.39: Funciones de opacidad comparadas del sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ calculadas en el presente trabajo frente a los resultados obtenidos por H.Song et al. [95], a energías constantes (de arriba a abajo: 1.1 eV, 1.2 eV, 1.3 eV y 1.4 eV) para los canales intercambio (primera columna), disociación (segunda columna) e intercambio-disociación (tercera columna).

§ 5.3 PUNTO DE COLISIÓN - ANÁLISIS GEOMÉTRICO

Siguiendo la metodología detallada en el apartado *Estudio de geometrías de colisión*, se ha realizado un completo estudio de las geometrías de colisión para el sistema H_2+H_2 . Ello permite arrojar luz sobre los mecanismos de reacción que dan lugar a los distintos canales de este sistema, así como comprender mejor el efecto que las distintas variables dinámicas tienen sobre la reactividad. Además, se usará este método para comprobar la validez de las conclusiones obtenidas a partir de cálculos de geometría restringida.

El sistema de referencia empleado para estos estudios es el fijo en el cuerpo (panel izquierdo de la figura 2.1). A partir de este análisis se han obtenido tres tipos de resultados, a saber:

- Diagrama de correlación entre los vectores r_{AB} y r_{CD} en el momento de la colisión. Un ejemplo de este tipo de representaciones se muestra en el panel superior izquierdo de la figura 5.40.
- Curvas de probabilidad polar de los ángulos α (ángulo polar entre r_{AB} y \mathbf{R}), ϕ (ángulo acimutal, formado entre los dos planos que contienen a cada diátomo y al centro de masa del reactivo opuesto) y β (ángulo polar entre r_{CD} y \mathbf{R}). Un ejemplo de este tipo de representaciones puede verse en el panel superior derecho, donde se muestran las distribuciones de probabilidad para los tres ángulos alineados horizontalmente, de la misma forma a como se vería el sistema si se situara el vector \mathbf{R} horizontalmente y de izquierda a derecha. Esta representación tiene la virtud de permitir visualizar las geometrías más probables para ambos reactivos junto con los ángulos acimutales más probables de un solo vistazo.
- Superficies de probabilidad polar de los pares de ángulos (α, ϕ) y (β, ϕ) . Dos ejemplos de esta representación se muestra en los paneles inferiores de la figura 5.40. Estas superficies combinan la información obtenida en el punto anterior, permitiendo una visión espacial intuitiva sobre las geometrías de colisión. A lo largo de este capítulo, estas figuras se mostrarán de forma que el vector \mathbf{R} es vertical, con el diátomo proyectil CD atacando al diátomo diana AB desde abajo. En todos los casos se hará una doble representación; mostrándose la distribución de ángulos tanto al inicio de la trayectoria como en el punto de colisión.

Como se ha indicado anteriormente, estas correlaciones vectoriales se pueden calcular tanto al inicio de la trayectoria como en el punto de colisión. Así, se obtendrá información acerca de las geometrías iniciales que promueven la reactividad. Esto será especialmente interesante en los sistemas con excitación rotacional.

A lo largo de esta sección se mostrarán los resultados obtenidos para el análisis de las geometrías de colisión para los sistemas estudiados anteriormente. Comenzaremos estudiando los sistemas más simples, con parámetro de impacto nulo y estados internos definidos, en orden creciente de energías. Posteriormente, se mostrarán resultados para sistemas con parámetro de impacto variable. En todos los casos la geometría inicial del sistema será aleatoria y no habrá restricción alguna en el número de grados de libertad. A continuación, se mostrarán las geometrías de colisión asociadas a cada canal y se revisarán los resultados más destacados.

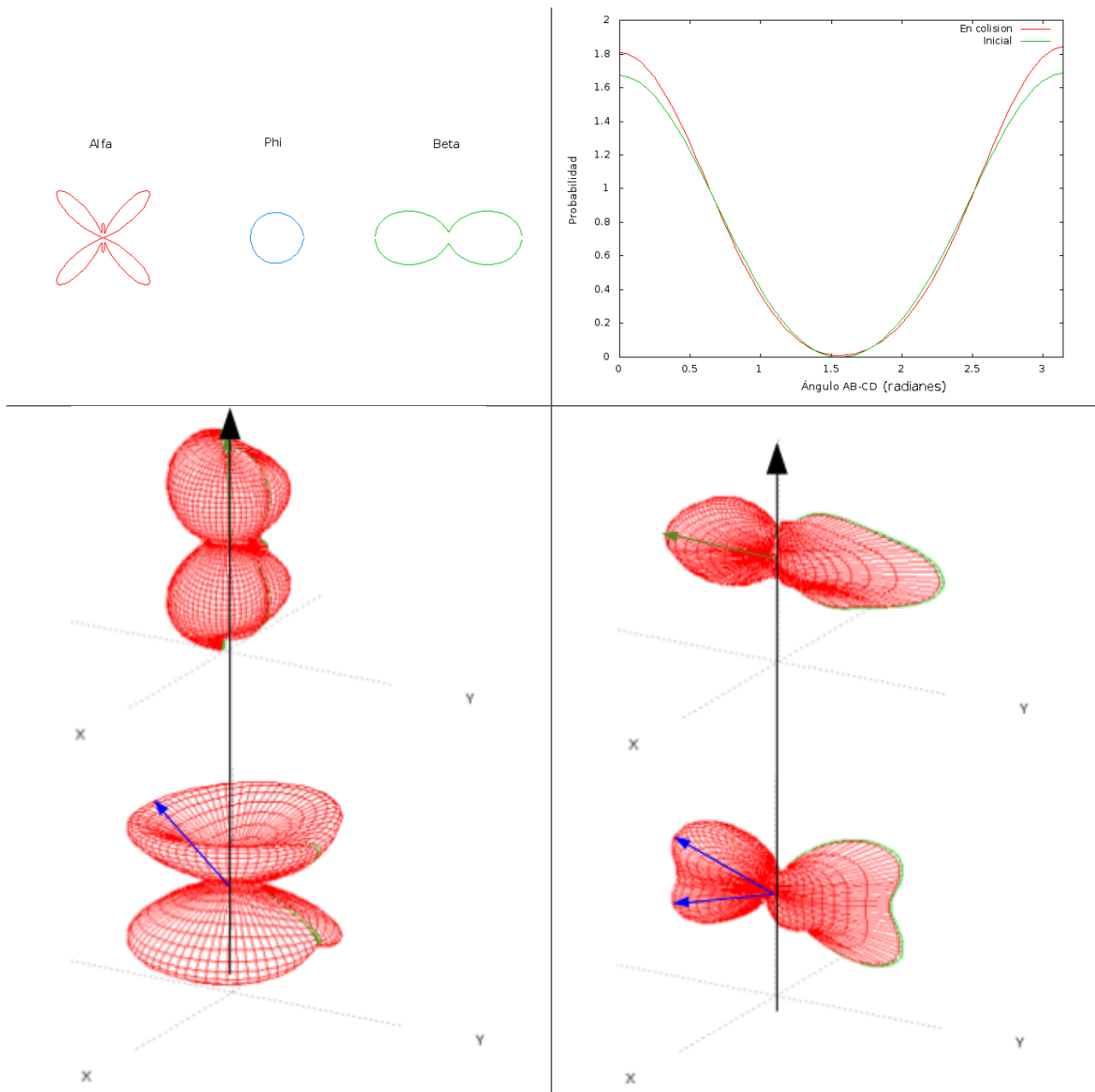


Figura 5.40: Panel superior izquierdo: Ejemplo de ajuste en curvas polares de los valores más probables de los ángulos α , ϕ y β . Panel superior derecho: Ejemplo de figura de correlación entre los ángulos α y β . Paneles inferiores: Ejemplos de superficies de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (inferior) al inicio de la trayectoria (izquierda) y en el momento de la colisión (derecha).

5.3.1. Sistemas con parámetro de impacto nulo

Sistemas sin excitación interna

El sistema más simple que se ha estudiado es el (0-0) para $b_{\max} = 0$, variando la energía de colisión entre 5.0 eV y 10.0 eV, sin restricción alguna en los grados de libertad y donde se ha

realizado un muestreo aleatorio de las condiciones iniciales. Para este sistema, los canales más probables son el de intercambio y el de intercambio-disociación, en tanto que la probabilidad de reacción para el canal de disociación es muy baja (tabla 5.3). En función de las probabilidades de cada canal, las geometrías de colisión estarán mejor o peor definidas. Por ejemplo, en este caso, el estudio del canal de disociación no será relevante.

	Intercambio	Disociación	Intercambio-disociación
Probabilidad	0.1063	0.0005	0.0096

Cuadro 5.3: *Probabilidad de reacción de los distintos canales del sistema $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$ con $b_{\text{max}}=0$, promediada entre las energías de colisión 5.0 eV y 10.0 eV, y sin restricción alguna en los grados de libertad*

En las figuras 5.41 se muestran las geometrías iniciales y de colisión asociadas al canal de Intercambio, así como la correlación entre los vectores r_{AB} y r_{CD} . Al inicio de la trayectoria, los dos ejes internucleares se encuentran en el mismo plano, formando un ángulo de 45° con el vector intermolecular (R , situado sobre el eje Z). También se observa que r_{AB} y r_{CD} están fuertemente correlacionados, abundando las trayectorias donde los ejes internucleares son paralelos, no encontrándose reactividad en aquellas trayectorias donde los ejes internucleares son perpendiculares. Para colisiones entre dos moléculas homonucleares, estas correlaciones deben ser simétricas frente a 90° , ya que los dos hemisferios corresponden a situaciones físicamente equivalentes. Esta simetría no se ha impuesto en los cálculos, y el hecho de que las distribuciones sean, en efecto, simétricas, refuerza la validez de nuestros resultados.

Debido a la elevada energía de colisión, la disposición de los ejes internucleares apenas varía al llegar al punto de colisión. Es más, las pequeñas diferencias podrían venir motivadas por deficiencias al determinar el punto de colisión, pudiéndose establecer que:

- Las geometría inicial se conserva hasta el momento de la colisión, al no existir rotación ni reordenar la PES los reactivos.
- Los ejes internucleares están contenido en un mismo plano, formando un ángulo de 45° con el vector que une sus centros de masas (R).
- Los ejes internucleares tienden a ser paralelos entre sí.

Los resultados obtenidos para el canal de intercambio-disociación (figura 5.42) son similares a los correspondientes al canal de intercambio, si bien se encuentran ciertas diferencias interesantes. El diátomo AB tiene mayor tendencia a estar contenido en el plano YZ que el CD, lo que indica que la reacción no es tan coplanar. El ángulo que forman los ejes internucleares con R es aproximadamente de 60° e inicialmente también muestran una alta probabilidad de ser perpendiculares a R .

Para este canal, sí existen diferencias entre las geometrías al inicio de la trayectoria y en el momento de la colisión, lo que implica que, para estas trayectorias, ha existido un efecto orientador de la superficie. La mayor diferencia reside en que los ejes internucleares no se encuentran tan contenidos en el plano YZ . Respecto de la relación entre r_{AB} y r_{CD} , se encuentra que los reactivos siguen tendiendo a ser paralelos entre sí, si bien esta tendencia es menor que la observada para el canal de intercambio, sobre todo al inicio de la reacción.

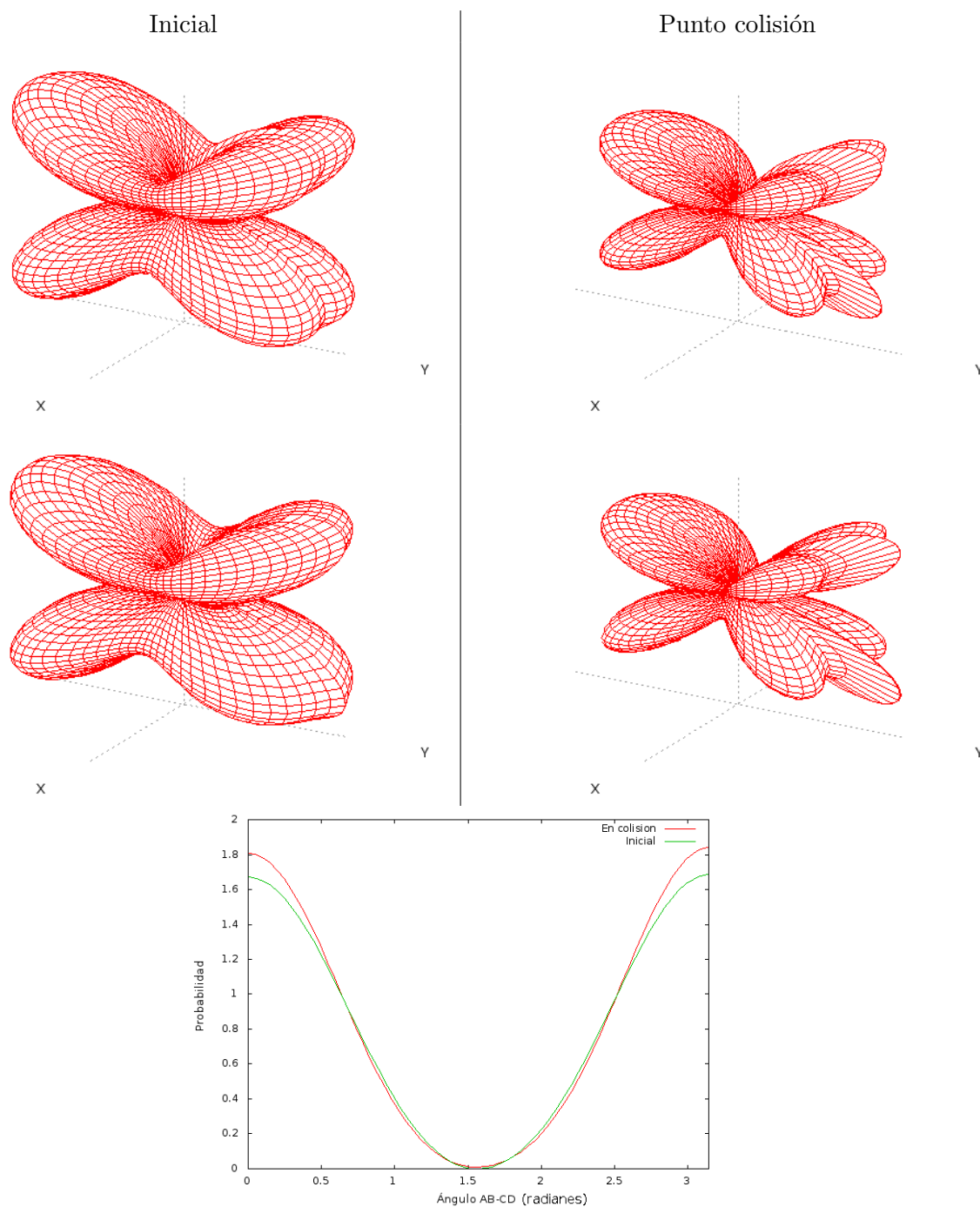


Figura 5.41: Sistema $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

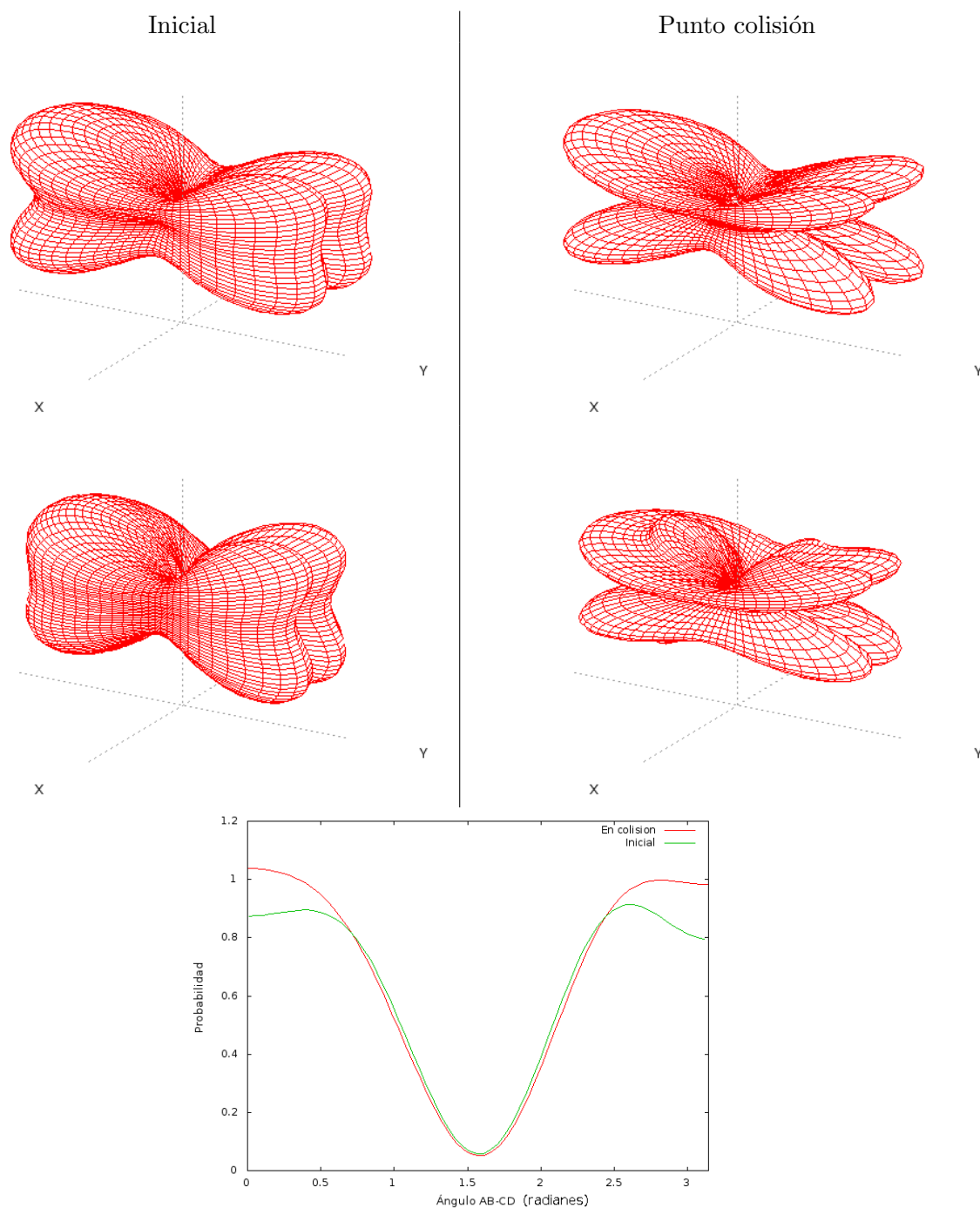


Figura 5.42: Sistema $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

Colisiones con un reactivo vibracionalmente excitado

A continuación, se van a mostrar los resultados para el sistema (10-0) y parámetro de impacto cero obtenidos para los tres canales reactivos. Así, se observa que la excitación vibracional de uno de los diátomos cambia radicalmente las geometrías de colisión asociadas a cada canal. Tal y como ocurría para el sistema (0-0), las geometrías iniciales y de colisión son similares en todos los casos, observándose mayores diferencias para el canal de intercambio-disociación. Nótese, además, que para este sistema los dos diátomos no son equivalentes, distinguiéndose entre el diátomo diana (vibracionalmente excitado, mostrado en los paneles superiores) y el proyectil (en su estado vibracional fundamental y que se muestra en los paneles inferiores). Para el canal de intercambio (figura 5.43) se observa que el diátomo proyectil tiende a estar contenido en el plano YZ, formando su eje internuclear ángulos entre 0° y 45° con el eje intermolecular. En cambio, el eje internuclear del diátomo diana está muy alineado en torno al eje Y. En el momento de la colisión, además, su eje internuclear se encuentra contenido en el plano XY mientras que el reactivo proyectil tenderá a estar contenido en el plano YZ. Para el sistema (10-0) sigue existiendo cierta correlación entre r_{AB} y r_{CD} , prefiriéndose aquellas geometrías donde los ejes internucleares son paralelos entre sí, pese a tener tendencia a estar contenidos en planos perpendiculares.

Para el canal de disociación (figura 5.44), la situación es radicalmente diferente. En primer lugar, la distribución de ejes del diátomo proyectil es prácticamente isotrópica al inicio de la trayectoria, en tanto que el diátomo diana tiende a estar contenido en el plano XY con leve tendencia a extenderse a lo largo del eje X. En el momento de la colisión, la tendencia a estar contenido en el plano XY aumenta, en tanto que el diátomo proyectil tiende a estar ligeramente alineado a lo largo del eje X. Para este canal, r_{AB} y r_{CD} muestran una tendencia media a ser perpendiculares entre sí.

Para el canal de Intercambio-Disociación 5.45 existe una fuerte correlación entre los dos ejes internucleares, prefiriéndose geometrías donde ambos ejes son perpendiculares entre sí. Esta tendencia es especialmente marcada al llegar al punto de colisión. Al inicio de la trayectoria, el diátomo diana tiende a formar un ángulo de 45° con R , en tanto el proyectil se encuentra algo más alineado en torno al eje Z (R), tendencia que se acentúa al llegar al punto de colisión.

Resumiendo, para el sistema (10-0) se puede concluir que:

- Existen pequeñas diferencias entre las geometrías de colisión obtenidas en el punto de colisión y al inicio de la trayectoria. Esto no resulta sorprendente, puesto que las energías de colisión son elevadas.
- Para el canal de intercambio, los ejes internucleares tienden a ser coplanares y paralelos.
- En el canal de disociación, el eje internuclear del reactivo proyectil tiene una pequeña tendencia a ser paralelo a R . El diátomo diana se encuentra contenido en el plano XY. No existe una fuerte correlación entre los ejes internucleares.
- Para el canal de Intercambio-Disociación, ambos reactivos tienden a ser perpendiculares entre sí, tendiendo el reactivo diana a formar un ángulo de 45° con el eje intermolecular.

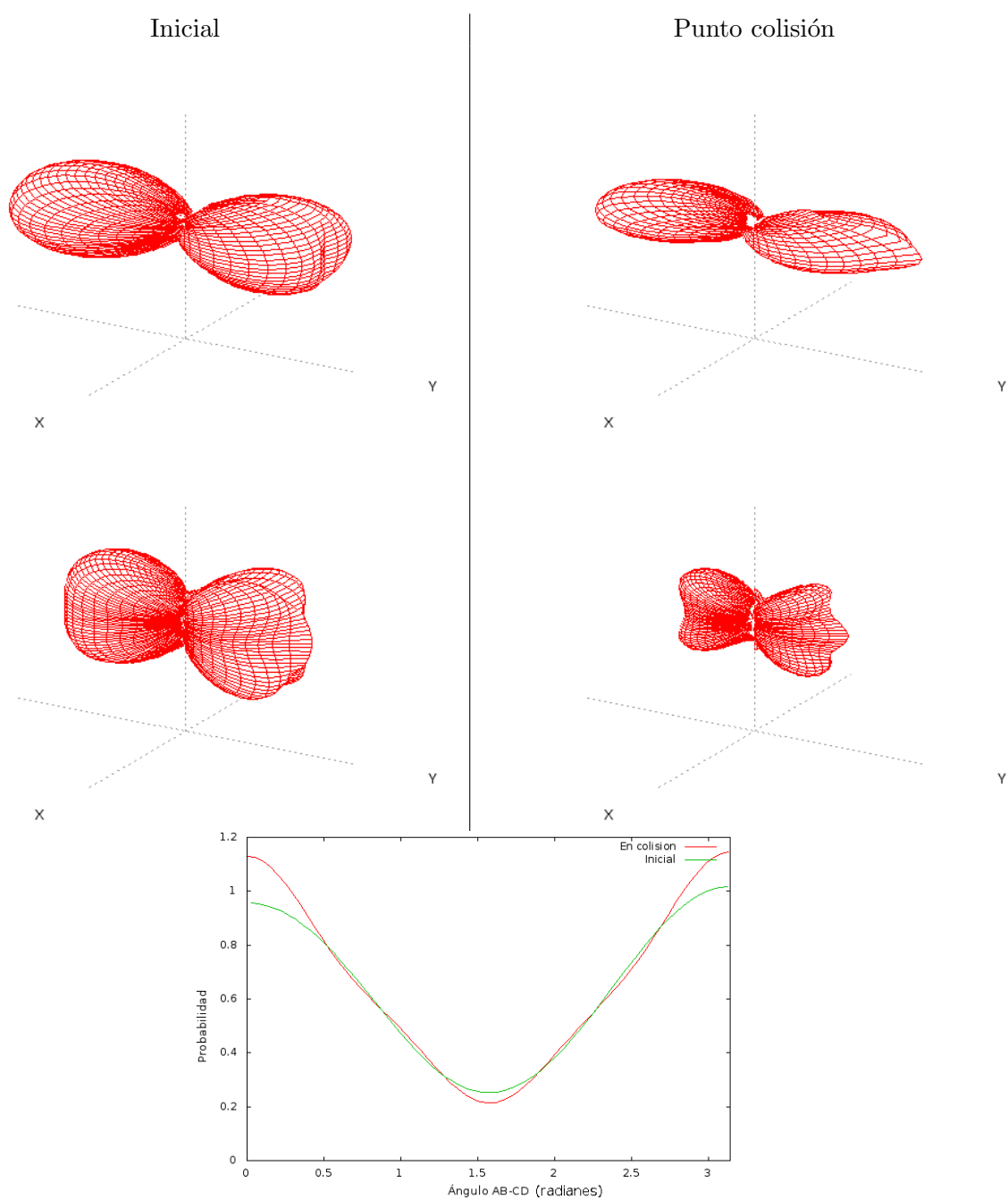


Figura 5.43: Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

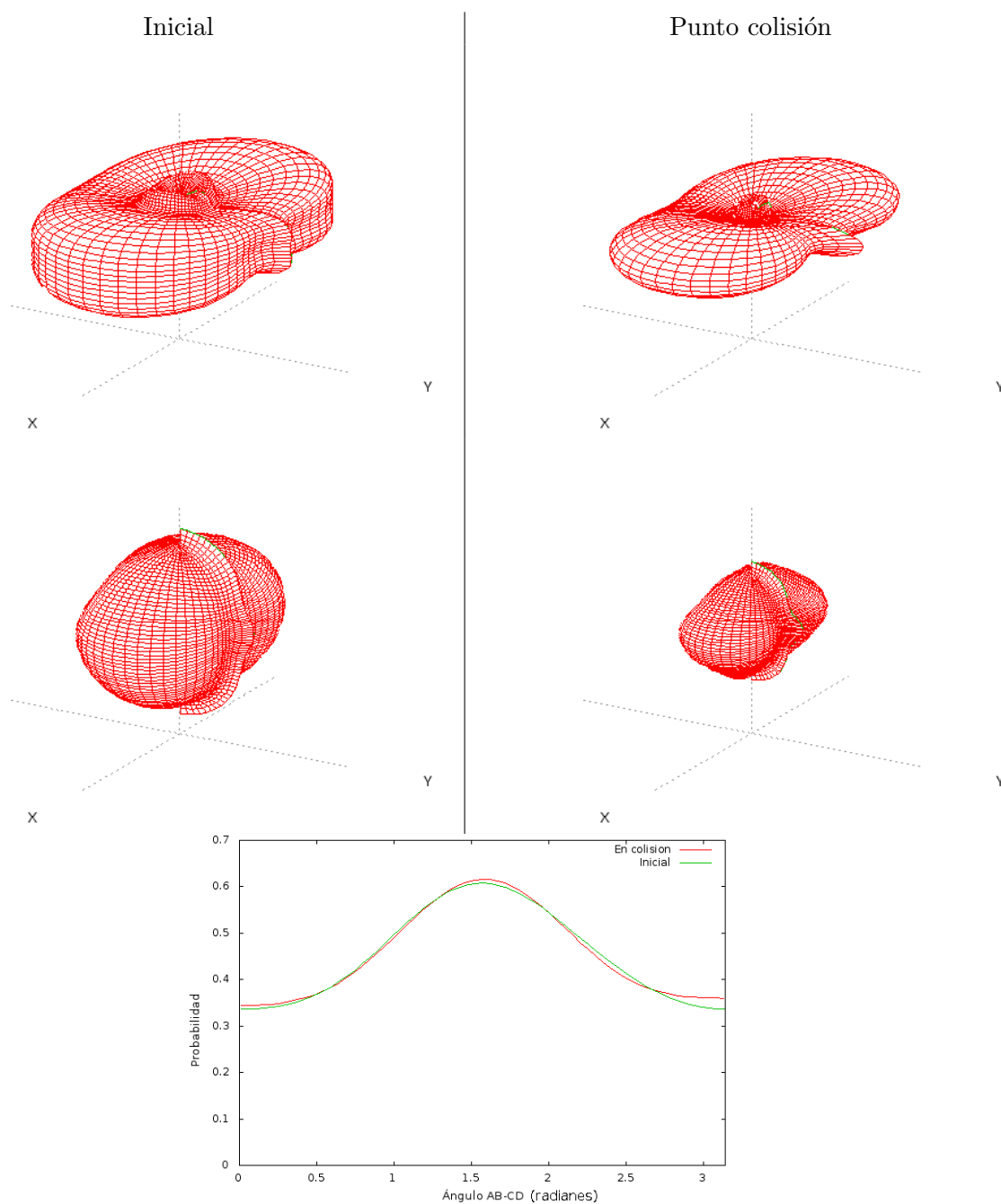


Figura 5.44: Sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

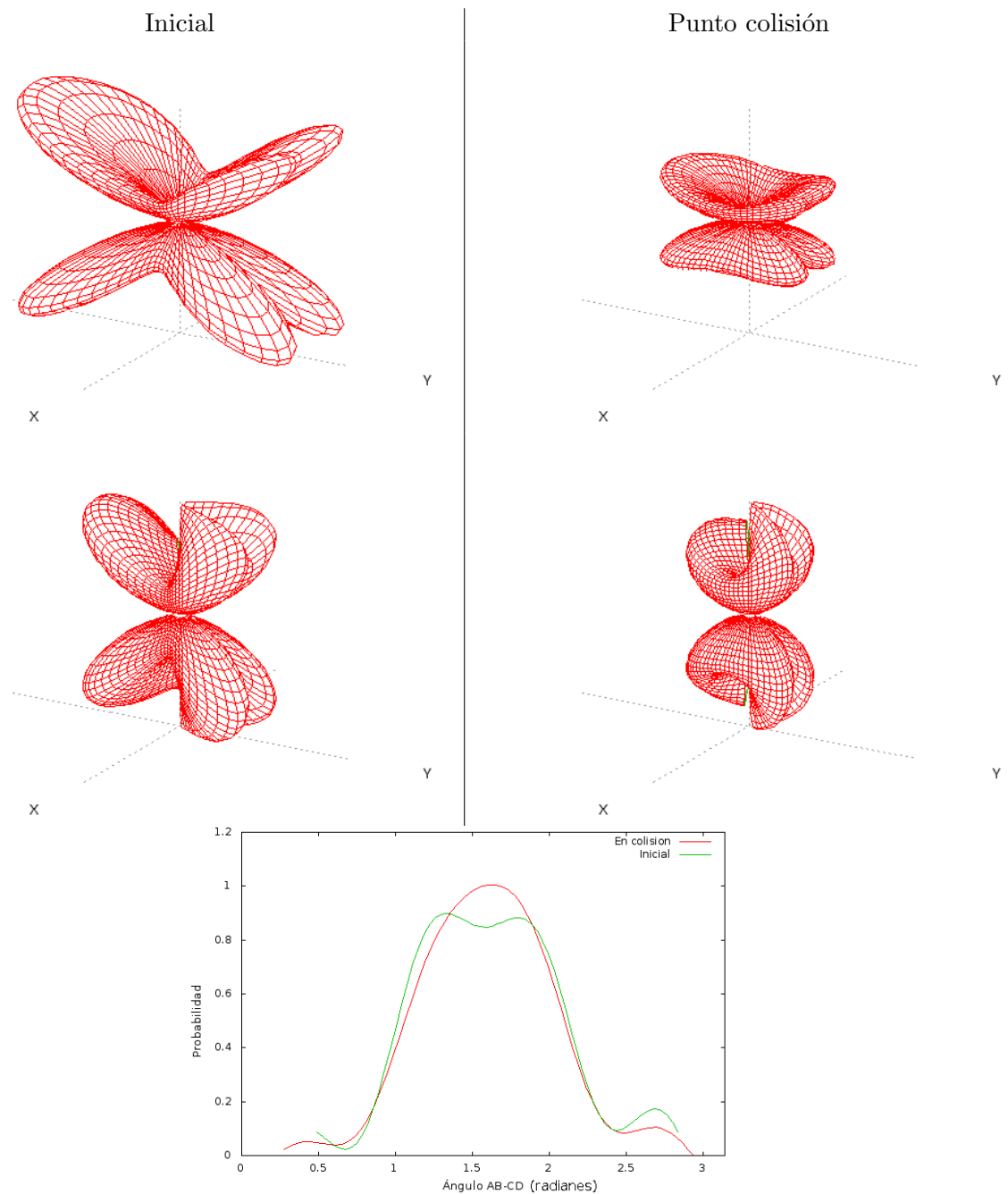


Figura 5.45: Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

Sistemas ambos reactivos vibro-rotacionalmente excitados

Para los sistemas en los que no existe excitación rotacional (y las energías de colisión son suficientemente elevadas), las geometrías iniciales van a ser semejantes a las obtenidas en el punto de colisión. Esto no tiene por qué ser así cuando aparezca excitación rotacional, y es en estas situaciones donde el cálculo de las correlaciones vectoriales en el punto de colisión será más relevante. Es más, cuando se calculan las geometrías iniciales para sistemas con excitación rotacional, estas son fuertemente isotrópicas.

Los cálculos de las geometrías de colisión para el canal de intercambio-disociación en el sistema ($v=5, j=5-v=5, j=5$) ejemplifican el poder del cálculo de las correlaciones vectoriales en el punto de colisión. En la figura A.6 se observa como las distribuciones de los ejes internucleares al inicio de las trayectorias son prácticamente isotrópicas, existiendo solo una ligera correlación entre r_{AB} y r_{CD} . Al calcular las correlaciones vectoriales en el punto de la colisión, sin embargo, se observa un aumento en el alineamiento de ambos ejes internucleares a lo largo de R . Además, la preferencia de r_{AB} y r_{CD} por ser perpendiculares entre sí se acentúa significativamente.

5.3.2. Sistemas con parámetro de impacto máximo variable

Para sistemas sin excitación interna, las geometrías de colisión obtenidas para el canal de intercambio siendo el parámetro de impacto igual a cero son similares a las obtenidas para sistemas donde el parámetro de impacto se ha convergido. La principal diferencia reside en que r_{AB} y r_{CD} muestran una mayor tendencia a ser paralelos que en los sistemas con parámetro de impacto nulo (figura A.7). Esto se debe probablemente a que se favorecen colisiones directas entre átomos. Varían ligeramente las geometrías de colisión para el canal de intercambio-disociación (figura A.8). Inicialmente r_{AB} y r_{CD} se encuentran paralelos entre sí y alineados en torno al eje Y . En el punto de colisión, los ejes internucleares de los dos diátomos siguen siendo paralelos pero ahora tienden a formar un ángulo de 45° con el eje Z .

Para sistemas con excitación vibracional en uno de sus reactivos, los resultados obtenidos con $b_{\max} > 0$ (figura 5.46) son similares a los obtenidos con $b=0$ para el canal intercambio.

En el caso del canal disociación, vemos en la figura 5.47 como las geometrías iniciales son ahora isotrópicas por lo que la predisposición geométrica inicial del reactivo vibracionalmente excitado en el sistema con $b_{\max} = 0$ ha desaparecido. Cambia también la configuración geométrica del reactivo excitado en el momento de la colisión. Ahora tendremos dos posibles geometrías: La primera es equivalente a la mostrada en sistemas con $b_{\max} = 0$ (5.44-Central-derecha) pero con más libertad a la hora de salir del plano XY . La segunda se corresponden con una configuración del vector r_{AB} a unos 30° del vector R (contenido en el eje Z), libre de girar en torno a él. Esta podría asociarse a aquellas trayectorias donde el diátomo proyectil se acerque al diana con un parámetro de impacto cercano a la dilatación del reactivo diana lo que implicaría una colisión directa con uno de sus átomos. Esto no sucedería en los sistemas con parámetro de impacto nulo o cuando el reactivo diana esté cercano a su punto de retorno mayor, ambas asociadas a la primera configuración comentada. Se observan diferencias significativas para el canal de intercambio-disociación (figura 5.48). En primer lugar, existe una menor correlación entre r_{AB} y r_{CD} para $b_{\max} > 0$, si bien el sistema sigue prefiriendo configuraciones donde los ejes internucleares son perpendiculares entre sí. Al inicio de las trayectorias, se prefieren configuraciones en las que r_{AB} se encuentra contenido en el plano XY en tanto el proyectil se encuentra fuertemente alineado en torno a R . En el punto de colisión, las correlaciones vectoriales son similares, lo que demuestra que el aumento del parámetro de impacto no afecta las preferencias geométricas en el punto de colisión, pero si cambia las geometrías iniciales, que parecen favorecer colisiones hacia el centro de la molécula diana. Podemos decir que en los sistemas con

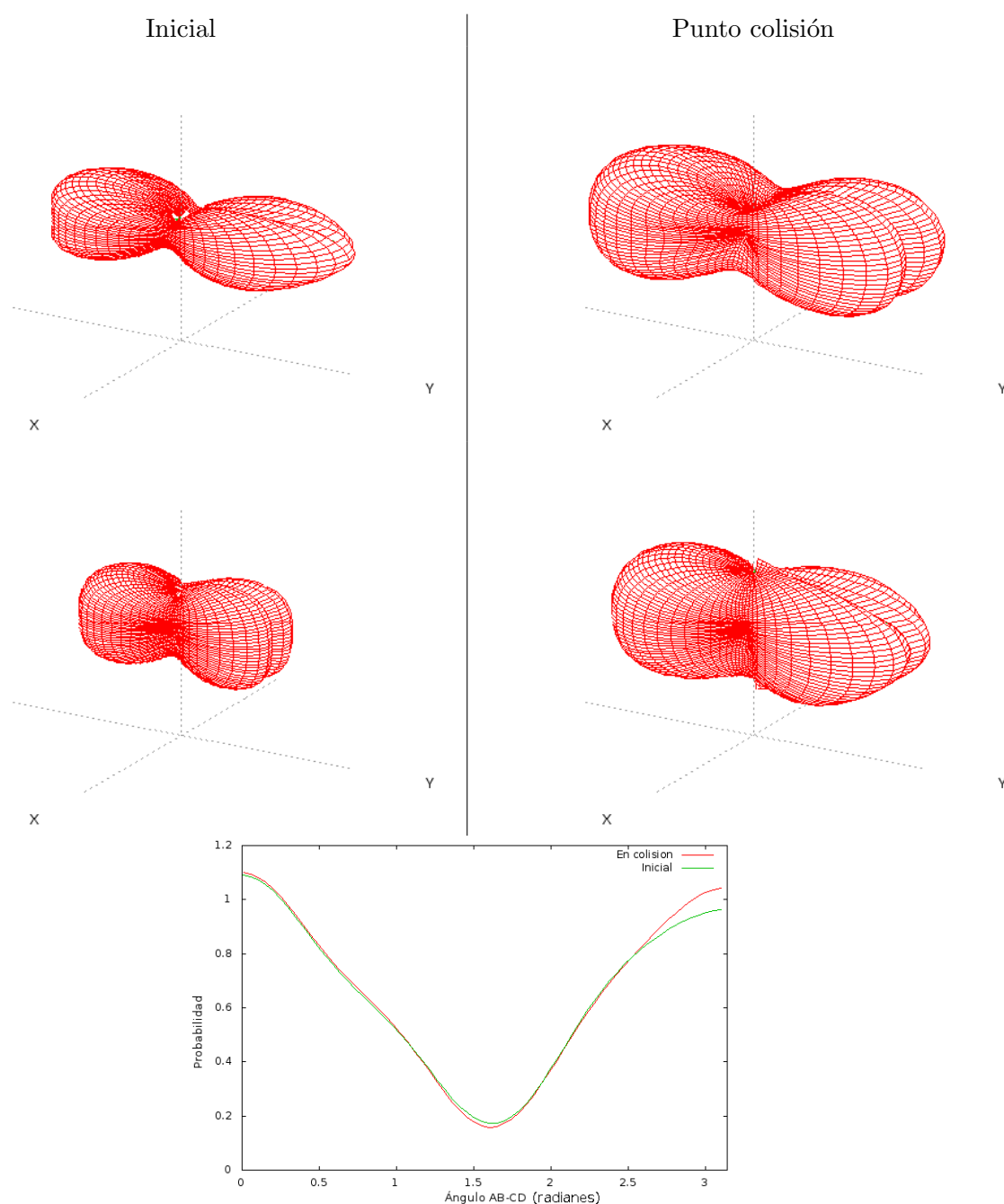


Figura 5.46: Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

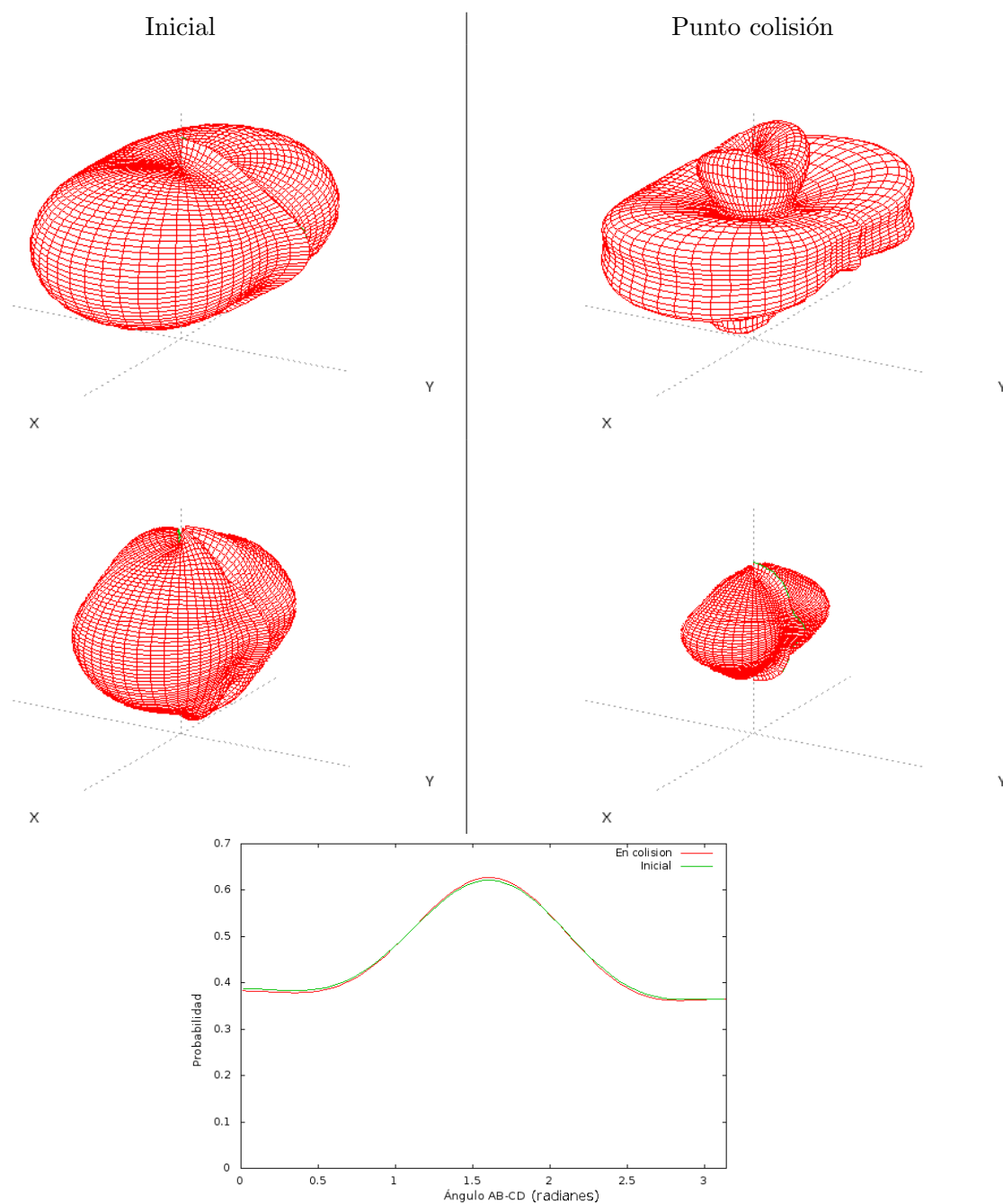


Figura 5.47: Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

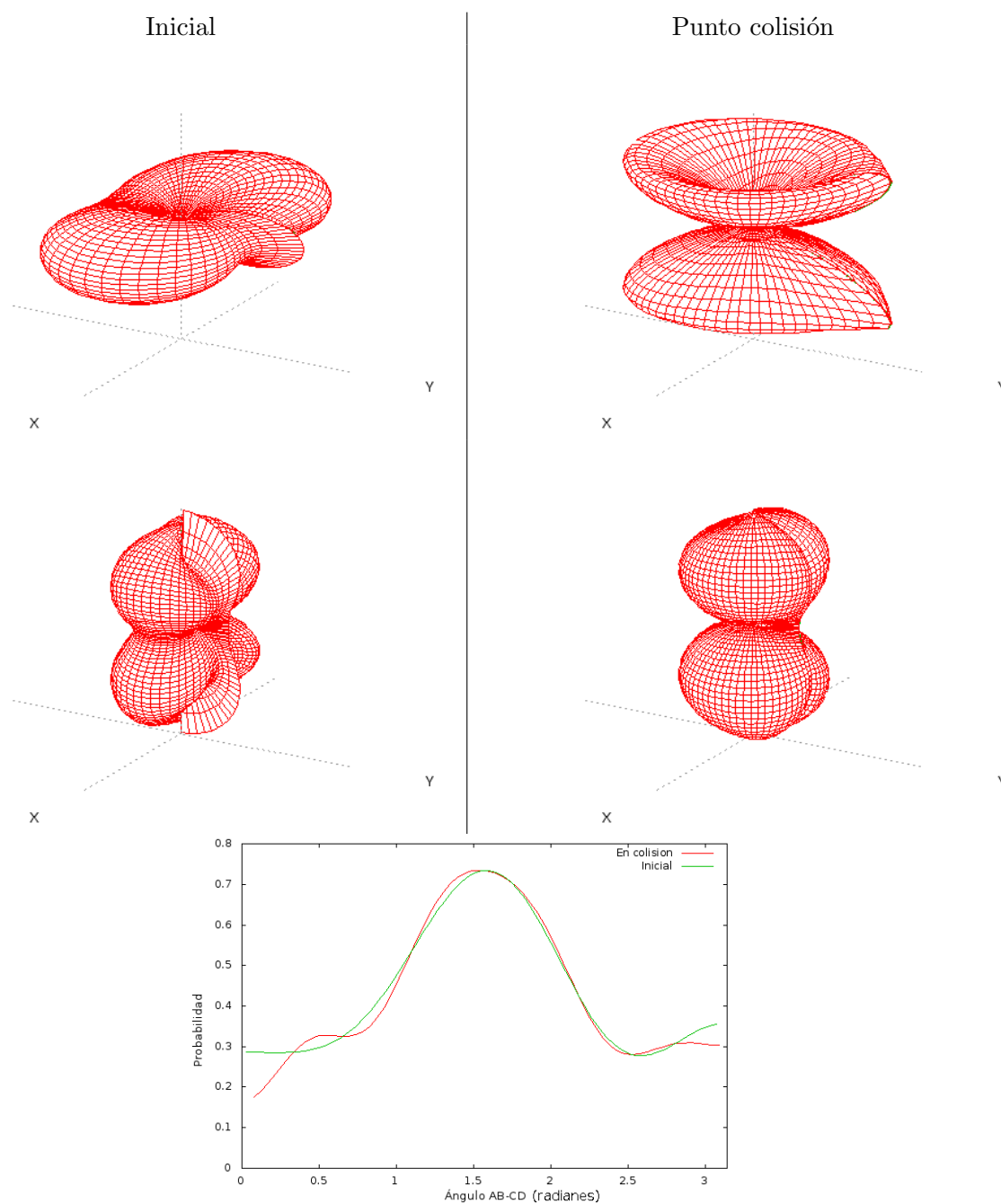


Figura 5.48: Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

uno de sus reactivos vibracionalmente excitado, la variación de parámetro máximo de impacto implica en general una relajación de las geometrías de reacción salvo en el punto inicial del canal Intercambio-Disociación y del la geometría de colisión en el canal Disociación, donde la variación del parámetro de impacto provoca cambios en las geometrías del sistema al posibilitar nuevas formas de interacción entre los reactivos.

5.3.3. Sistemas térmicamente excitados

También se han realizado cálculos de geometrías de colisión para colisiones en las que los estados iniciales de ambas moléculas siguen una distribución termalizada de Maxwell-Boltzmann a 10^4 K. En la tabla 5.4 se muestran las secciones eficaces para cada canal en estas condiciones. Curiosamente, al igual que ocurría para sistemas basados en geometrías en L, el canal más favorecido es el de intercambio-disociación.

	Intercambio	Disociación	Disociación reactiva
Probabilidad	0.10020	0.04720	0.12580

Cuadro 5.4: Probabilidades de reacción para los distintos canales para un sistema termalizado a 10000 K y energías de colisión variables entre 0.16 y 5 eV.

Del análisis de las correlaciones vectoriales entre r_{AB} y r_{CD} se extrae que no existen preferencias por ninguna geometría inicial, en ninguno de los canales reactivos (figuras A.12 - A.14). Es decir, las distribuciones iniciales son isotrópicas. Esto cambia cuando se calculan las geometrías en el punto de colisión. Ahí, mientras que para el canal de intercambio r_{AB} y r_{CD} tienden a ser paralelos, para los canales de disociación e intercambio-disociación se prefieren configuraciones donde r_{AB} y r_{CD} son perpendiculares entre sí. Además, para los canales de disociación e intercambio-disociación ambos reactivos tienden a estar alineados a lo largo de R . De estos resultados se puede deducir que en ningún caso se observa reactividad para geometrías similares a las de tipo H.

5.3.4. Sistemas con Energía de colisión fija

Por último, se ha estudiado cómo varían las geometrías de colisión con la energía de colisión. En la figura 5.49 se muestran las distribuciones de los ángulos α , β y ϕ en el punto de colisión para el sistema (10-0), agrupados por canal y energía de colisión. Las diferencias que se observan en las geometrías de colisión al aumentar la energía, prueban inequívocamente que el mecanismo de reacción varía al aumentar la energía.

Para el canal de intercambio, la orientación más probable de los reactivos varía al aumentar la energía de colisión. A bajas energías, el eje internuclear del diátomo diana forma un ángulo de 60° con R prefiriéndose, además, geometrías coplanaras. A energías de colisión elevadas, el ángulo del diátomo diana con R es de 45° , manteniéndose la coplanaridad.

Para el canal de disociación, el diátomo diana tiende a ser perpendicular a R a energías pequeñas mientras que a energías de colisión elevadas, está alineado a lo largo de R mostrando varias geometrías posibles a energías intermedias. Independientemente de la energía, la distribución de geometrías del proyectil es bastante isotrópica.

Para el canal de intercambio-disociación, las geometrías de colisión no cambian con la energía, prefiriéndose siempre aquellas geometrías donde el diátomo diana forma un ángulo de 45° con R y el reactivo proyectil está alineado a lo largo de dicho eje.

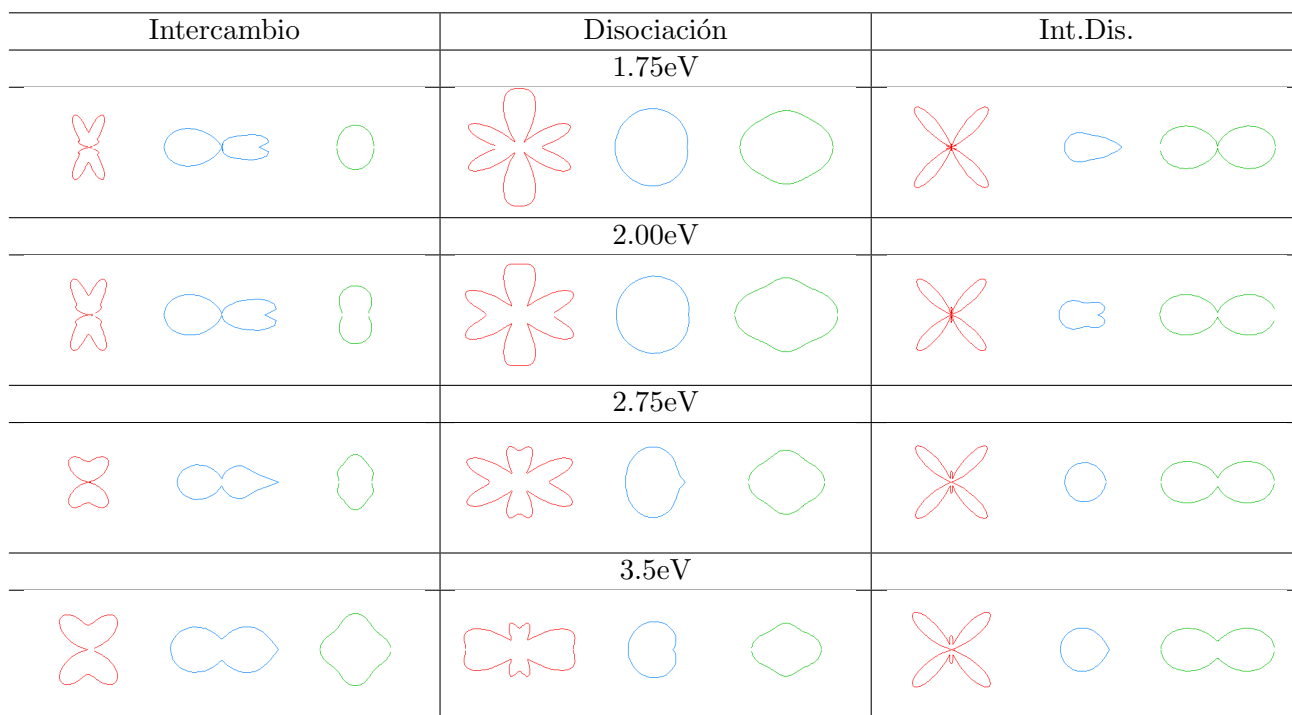


Figura 5.49: Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con parámetro de impacto máximo variable. Representación polar de ajustes de probabilidad de los ángulos α , ϕ y β (ver definición de ángulos en figura 4.1) a energías de colisión constantes en función del canal alcanzado.

Las figuras 5.50, 5.51 y 5.52 muestran la distribución de probabilidad espacial de los ejes internucleares de los dos diátomos para los distintos canales a $E_{\text{col}} = 2.75\text{eV}$. Para el canal de intercambio, las distribuciones obtenidas a energía fija son similares a las obtenidas promediando sobre energías de colisión 5.46, prefiriéndose aquellas geometrías donde los ejes internucleares son paralelos entre sí, perpendiculares al eje intermolecular y fuertemente alineados a lo largo de Y. En el sistema a energía constante, en el momento de la colisión, el reactivo diana muestra un leve aumento de la probabilidad a separarse levemente del eje Y, tendencia que aumenta con el aumento de la energía de colisión, como puede verse en los paneles izquierdos de la figura 5.49.

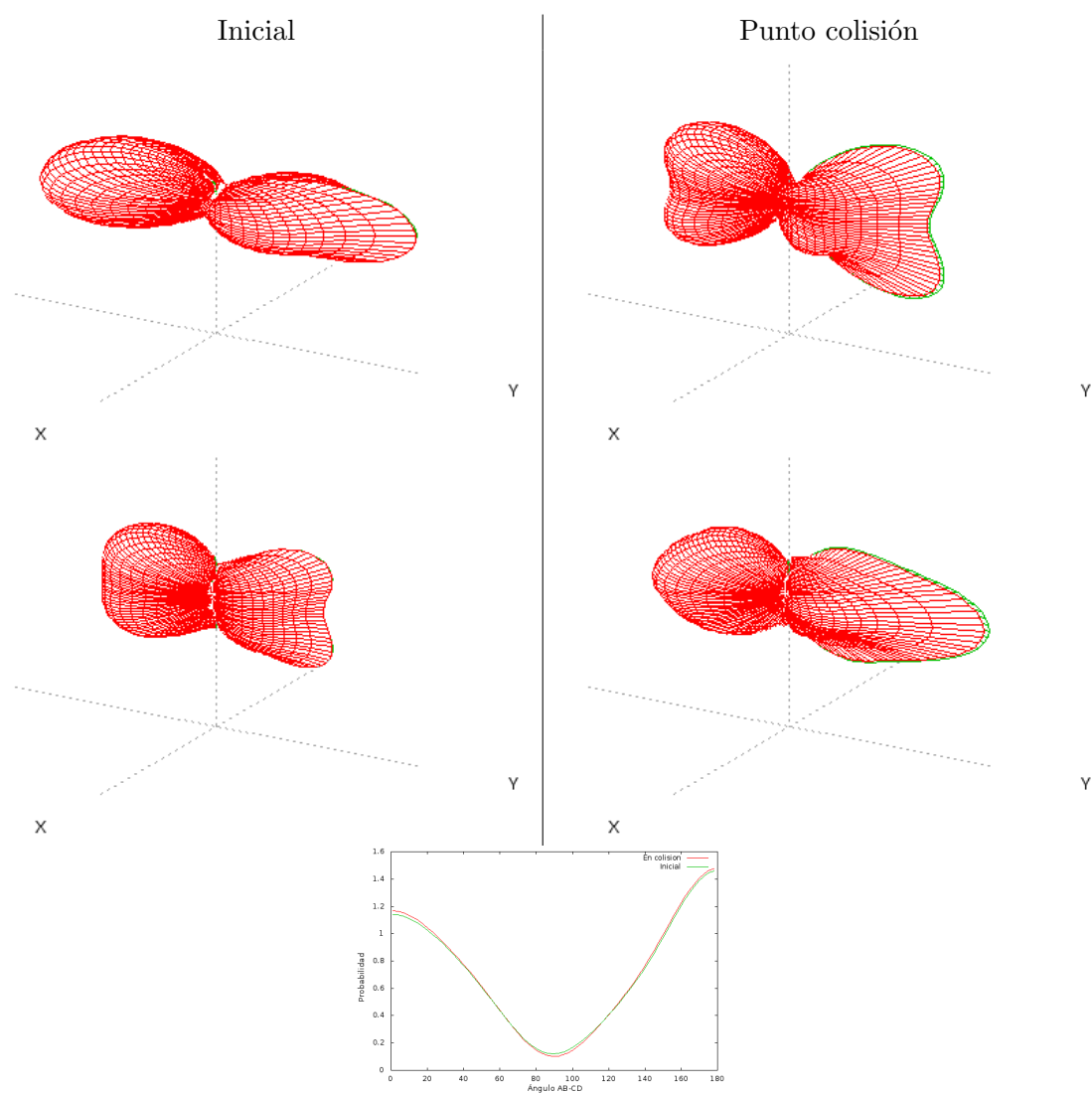


Figura 5.50: Sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$, $b_{\text{max}} = 2.06 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=2.75\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados.

Para el canal de disociación a $E_{\text{col}} = 2.75\text{eV}$ y el sistema (10-0) (5.51), no se observa ningún ángulo entre los dos ejes internucleares que favorezca la reactividad. Además, mientras que al inicio de las trayectorias las distribuciones de los ejes internucleares son bastante isotrópicas, al llegar al punto de colisión el eje internuclear del diátomo diana tiende a ocupar dos posiciones distintas respecto del eje R ; la primera y más favorecida formando un ángulo con R de aproximadamente 30° , la segunda y algo menos probable, formando un ángulo de aproximadamente 60° con R .

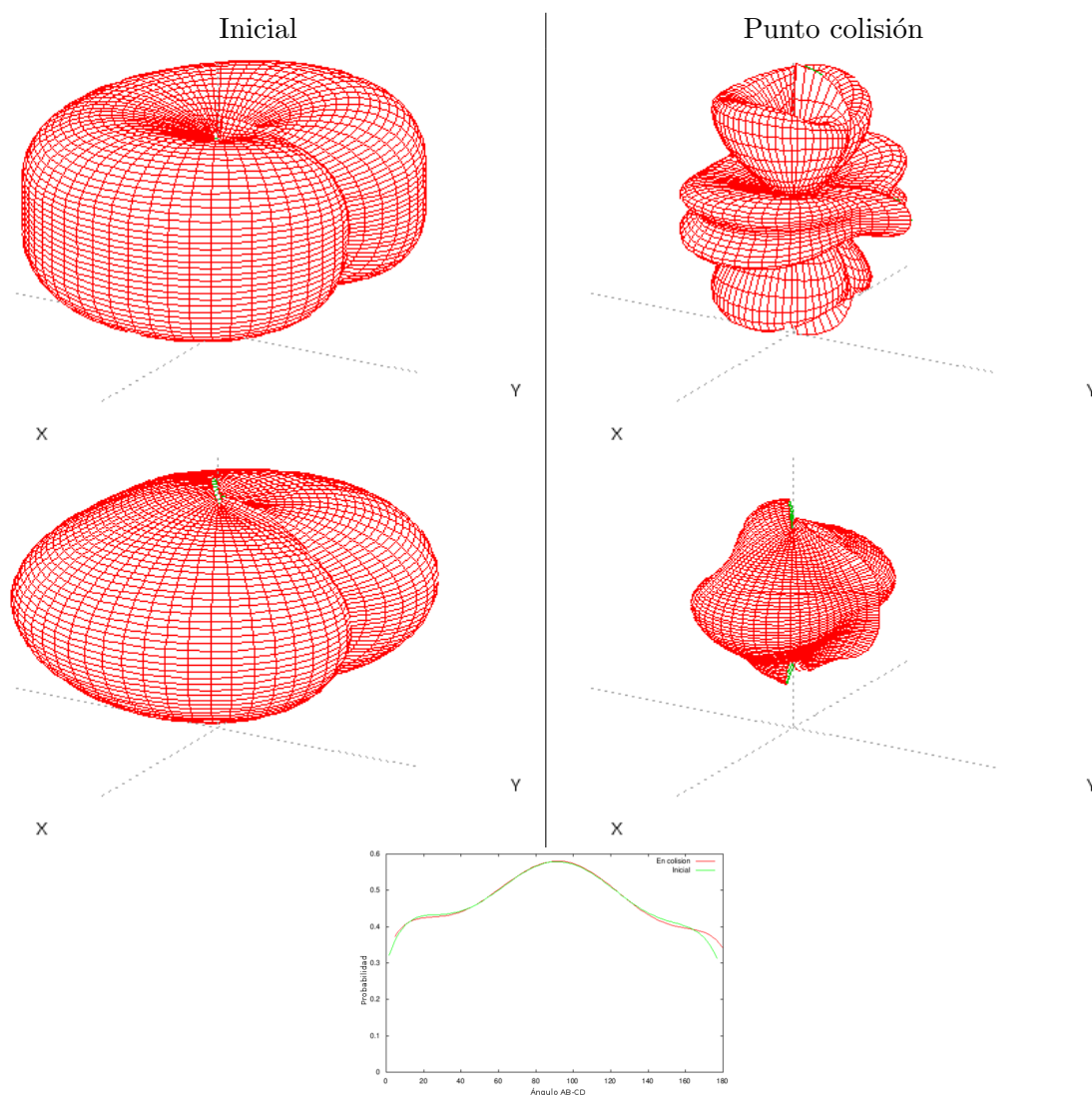


Figura 5.51: Sistema $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$, $b_{\text{max}} = 2.06 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=2.75\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados.

Para el canal de intercambio-disociación (5.52) se prefieren aquellas distribuciones donde los ejes internucleares son perpendiculares entre sí. Al inicio de la trayectoria el eje internuclear del diátomo diana está alineado perpendicular a R en tanto que el eje internuclear del proyectil se encuentra alineado a lo largo de éste. En el punto de colisión el eje internuclear de la diana ha modificado su geometría prefiriéndose ángulos de 45° con R .

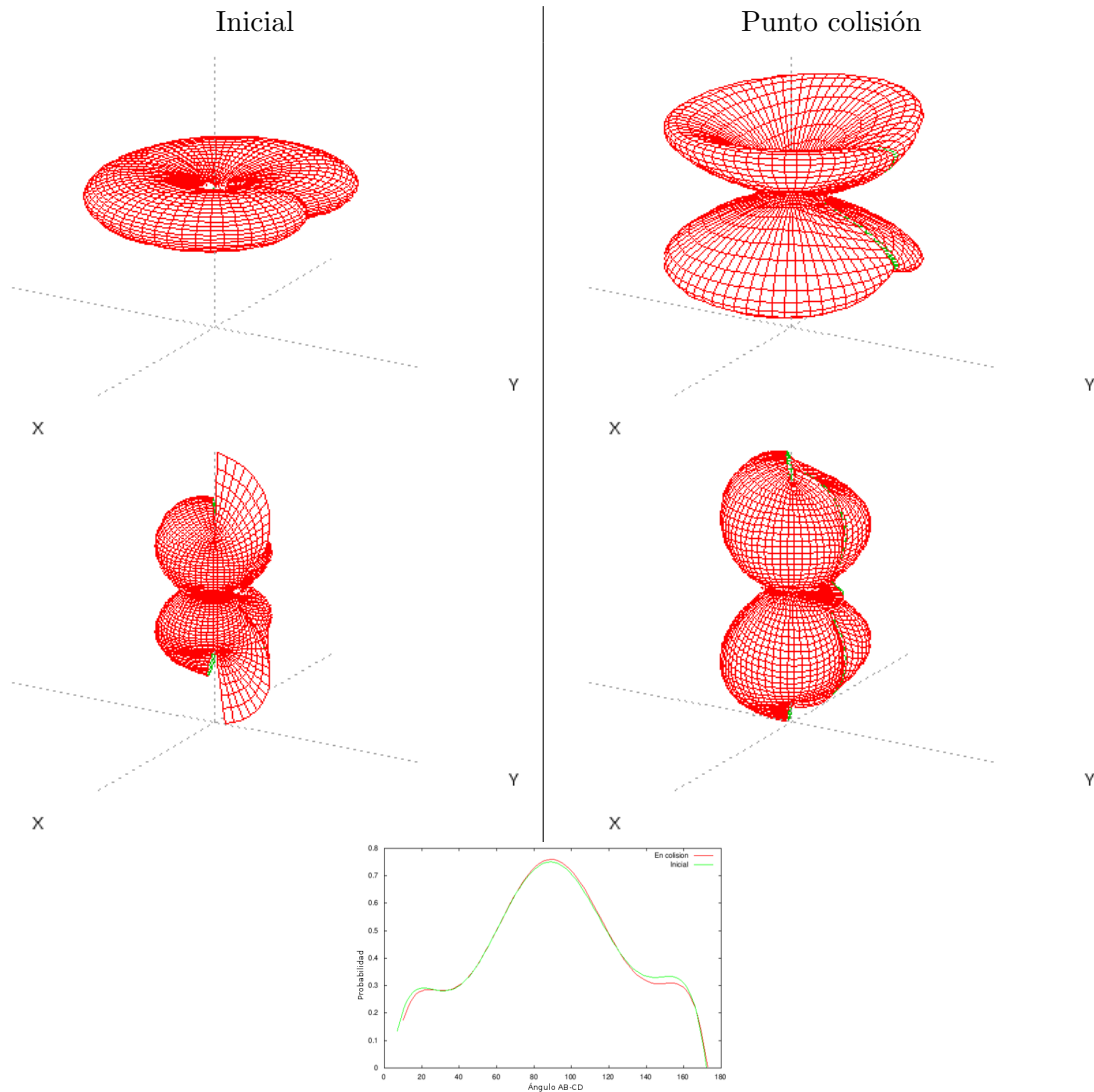


Figura 5.52: Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 2.06 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=2.75\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados.

Para el sistema (5-5), donde la energía vibracional se reparte entre ambos reactivos, ambos diátomos son equivalentes, por lo que las configuraciones preferentes de ambos ejes internucleares también lo serán. Esto solo no es así en aquellos casos donde la reactividad del canal es suficientemente baja como para que el error estadístico no sea despreciable. Los resultados para este sistema se muestran en la figura 5.53 donde se observa como, para el canal de intercambio, el aumento de energía viene acompañado de distribuciones más isotrópicas, es decir, habrá una mayor libertad para que los reactivos puedan desviarse de las geometrías que más favorecen la reactividad. Tan solo la distribución de ϕ será más anisotrópica al aumentar la energía.

El canal disociación también muestra un comportamiento muy similar entre sus dos reactivos con puntuales excepciones a altas y bajas energías. A bajas energías los reactivos tienden a formar ángulos de aproximadamente 45° con R , y a medida que aumenta la energía de colisión, esta configuración pierde poco a poco peso al tiempo que se va haciendo más probable la configuración donde los dos reactivos son paralelos a R . Así a energías altas esta última será la geometría de colisión dominante, aunque la inicialmente comentada siga estando presente.

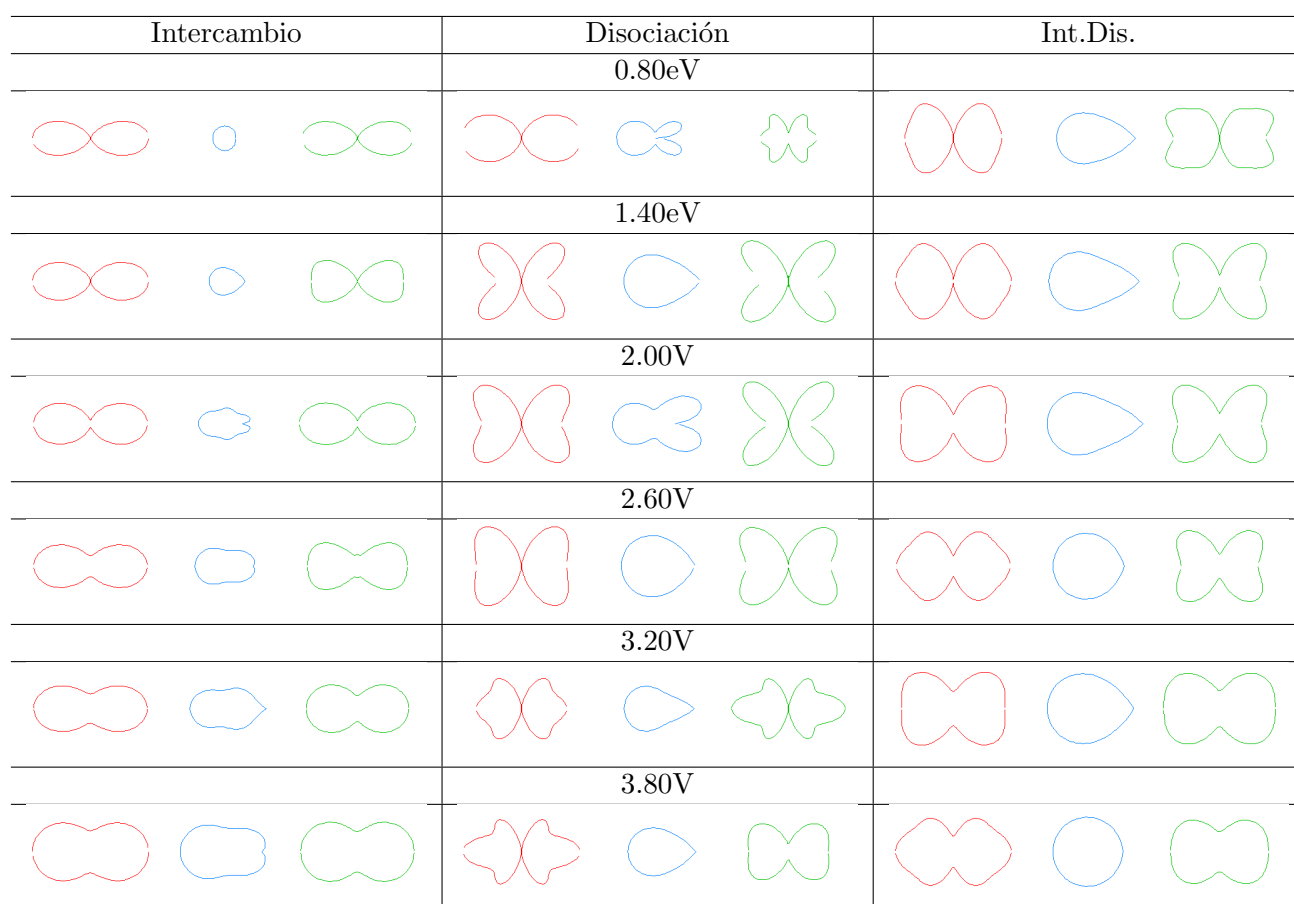


Figura 5.53: Sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ con parámetro de impacto máximo variable. Representación polar de ajustes de probabilidad de los ángulos α , ϕ y β (ver definición de ángulos en figura 4.1) a energías de colisión constantes en función del canal alcanzado.

Encontramos que en el canal intercambio-disociación no parece haber una progresión lógica de la configuración geométrica del sistema con el aumento de la energía de colisión. Se podría deducir en todos los casos que las geometrías más probables son aquellas donde los ejes internucleares

de los reactivos oscilan alrededor del eje R siendo la distribución del ángulo ϕ isotrópica.

Las figuras A.15, A.16 y A.17 muestran la distribución de probabilidad espacial de las distintas orientaciones comentadas para el sistemas con energía de colisión 2.75eV. En ellas se muestran las mismas características que las vistas en la segunda fila de paneles de la figura 5.53 encontrando además que las geometrías en el punto de colisión parecen ser una evolución de las geometrías iniciales más probables. Además se ve como en los canales disociación e intercambio-disociación el ángulo entre los vectores internucleares muestra una alta probabilidad de ser 90° mientras que en el caso del del canal intercambio, el ángulo más probable entre los vectores internucleares es 0 o 180° .

5.3.5. Conclusiones

5.3.5.1. Canal de intercambio

Independientemente de la energía de colisión y del estado inicial de los reactivos, para las trayectorias que alcanzan el canal de intercambio los dos ejes internucleares tienden a ser paralelos entre sí. Además, existe una fuerte tendencia a la coplanaridad. Sin embargo, esto no implica que la geometría preferida sea similar a la tipo H (ampliamente estudiada en la bibliografía) en la que ambos ejes internucleares son perpendiculares al eje intermolecular.

Para el sistema (0-0), los ejes internucleares forman un ángulo de 45° con el eje intermolecular R , de forma que las trayectorias que dan lugar al intercambio prefieren geometrías como las mostradas en el panel A de la figura 5.54. Para el sistema (10-0) se prefieren geometrías como la mostrada en el panel B, donde el eje internuclear del diátomo vibracionalmente excitado es perpendicular a R , mientras que el eje internuclear del proyectil tiende a formar un ángulo de 45° con él. Al aumentar el parámetro de impacto (panel C) las geometrías de colisión son similares, si bien r_{AB} y r_{CD} no están tan fuertemente correlacionados, lo que se traduce en distribuciones más isotrópicas.

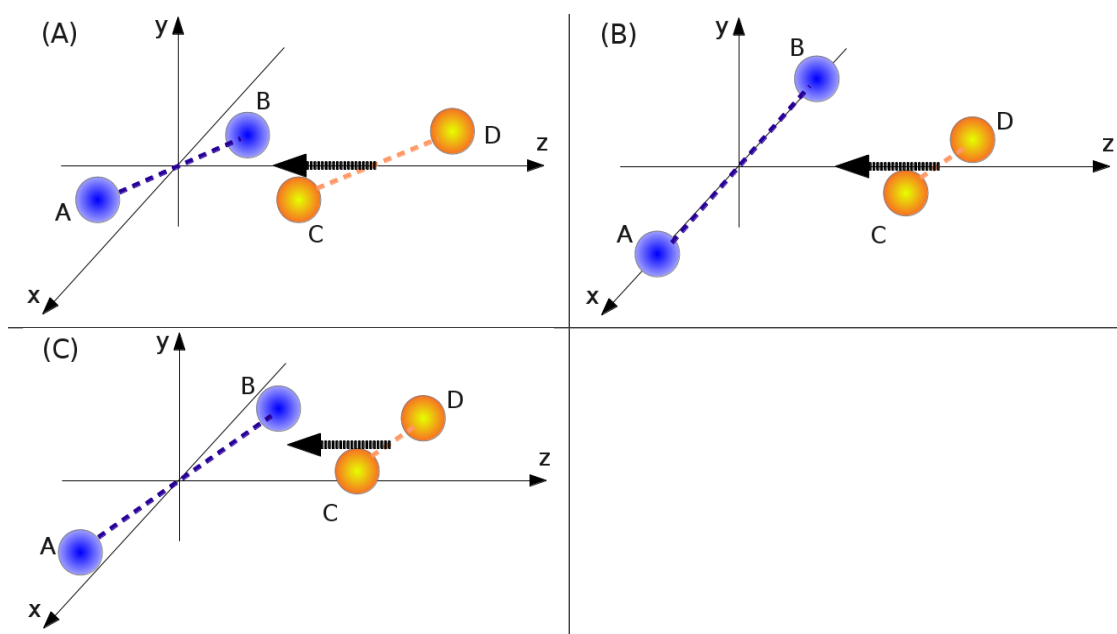


Figura 5.54: Canal Intercambio: Posibles geometrías de colisión en el sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$ (figura A) y $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con b_{\max} nulo (figura B) y variable (figura C).

Para sistemas donde ambos reactivos se encuentran vibracional y rotacionalmente excitados, se prefieren geometrías en las que los ejes internucleares de ambos reactivos son paralelos entre sí. El aumento del parámetro de impacto disminuye ligeramente esta tendencia, a la vez que los ejes internucleares tenderán ligeramente a alinearse a lo largo de R . Esto posiblemente se debe a que el aumento del parámetro de impacto facilita el alcanzar geometrías que permitan la reacción, lo que se traduce en un aumento de la reactividad (tabla 5.5).

Sistema vs CS por canal	Intercambio	Disociación	Int.Dis.
$H_2(0,0)+H_2(0,0), b_{\max} = 0$	0.10630	0.00050	0.00960
$H_2(0,0)+H_2(0,0), b_{\max}$ variable	0.02830	0.00020	0.00350
$H_2(10,0)+H_2(0,0), b_{\max} = 0$	0.05670	0.19020	0.00520
$H_2(10,0)+H_2(0,0), b_{\max}$ variable	0.33170	0.79930	0.14870
$H_2(5,5)+H_2(5,5), b_{\max} = 0$	0.24610	0.03130	0.09260
$H_2(5,5)+H_2(5,5), b_{\max}$ variable	0.50560	0.12280	0.39770
$H_2(v_1, j_1)+H_2(v_2, j_2), b_{\max}$ variable	0.10020	0.04720	0.12580

Cuadro 5.5: Probabilidad de reacción de los distintos canales de distintos sistemas $H_2(v_1, j_1)+H_2(v_2, j_2)$ con b_{\max} nulo y variable, energía de colisión variable y sin restricción alguna en los grados de libertad

5.3.5.2. Canal de disociación

Las trayectorias que alcanzan el canal disociación se caracterizan porque los ejes internucleares de los dos diátomos tienden a ser perpendiculares entre sí. Tanto la probabilidad de reacción como las geometrías de colisión dependen de la energía vibrorrotacional de los dos diátomos. Así, la disociación está impedida en sistemas donde los reactivos tienen poca energía vibracional y cuando ocurre, por ejemplo a energías de colisión muy elevadas, el mecanismo es de tipo balístico.

En cambio, este canal es muy activo en sistemas con una elevada energía vibracional, especialmente si ésta se concentra en uno de los reactivos. En estas condiciones, y para $b=0$, el eje internuclear del diátomo vibracionalmente excitado se encuentra en el plano XY y alineado a lo largo del eje X. Un esquema de las geometrías de colisión preferidas para el canal de disociación se muestra en el panel A de la figura 5.55. Para $b > 0$ se encuentra, además, otra configuración en la que el eje internuclear del diátomo diana forma preferentemente ángulos de 30° con R . Esquemas de este último mecanismo se muestran en los paneles B y C de la figura 5.55, donde puede observarse que uno de los átomos del proyectil choca directamente con uno de los átomos del reactivo diana.

Cabe destacar que para colisiones donde los estados vibracionales de ambos reactivos siguen una distribución de Maxwell-Boltzmann a 10000 K, ambos ejes internucleares están cercanos a R , tal y como se muestra en el panel E de la figura 5.55, aunque prefiriéndose aquellas geometrías en las que los ejes internucleares fuerzan sus posiciones para acercarse a ser perpendiculares entre sí.

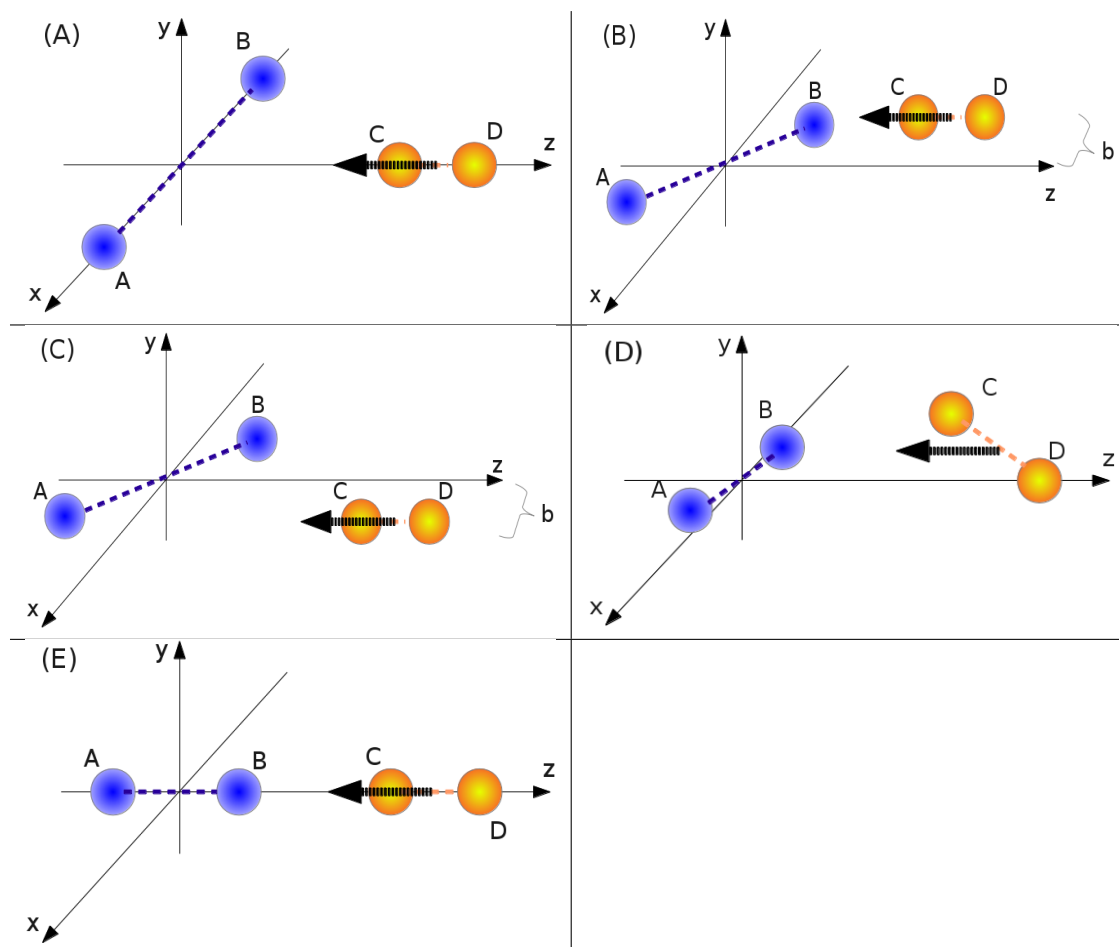


Figura 5.55: Canal disociación: Posibles geometrías de colisión en el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con b_{\max} nulo (figura A) y variable (figuras B y C), $H_2(5,5)+H_2(5,5)$ (figura D) y $H_2(v_1,j_1)+H_2(v_2,j_2)$ (figura E)

5.3.5.3. Canal de intercambio-disociación

Las geometrías de colisión para las trayectorias que dan lugar al canal de intercambio-disociación dependen de las condiciones iniciales (energía de colisión e interna). Para el sistema (0-0) se prefieren colisiones coplanares similares a las obtenidas para el canal de intercambio, lo que indica que ambos canales compiten entre sí. Para el sistema (10-0) la orientación más probable es aquella en la que el eje internuclear del diátomo diana forma 45° grados con el eje R , en tanto que el eje internuclear del diátomo proyectil está alineado a lo largo de R . Además, las colisiones que dan lugar a este canal para el sistema (10-0) no son coplanares, prefiriéndose geometrías en las que los dos ejes internucleares son perpendiculares entre sí. Un esquema de las geometrías de colisión para el sistema (10-0) se muestra en el panel A de la figura 5.56. Las geometrías preferidas para los sistemas (5-5) y aquel en el que los estados internos de los reactivos siguen una distribución térmica se muestran en los paneles B y C de la figura 5.56.

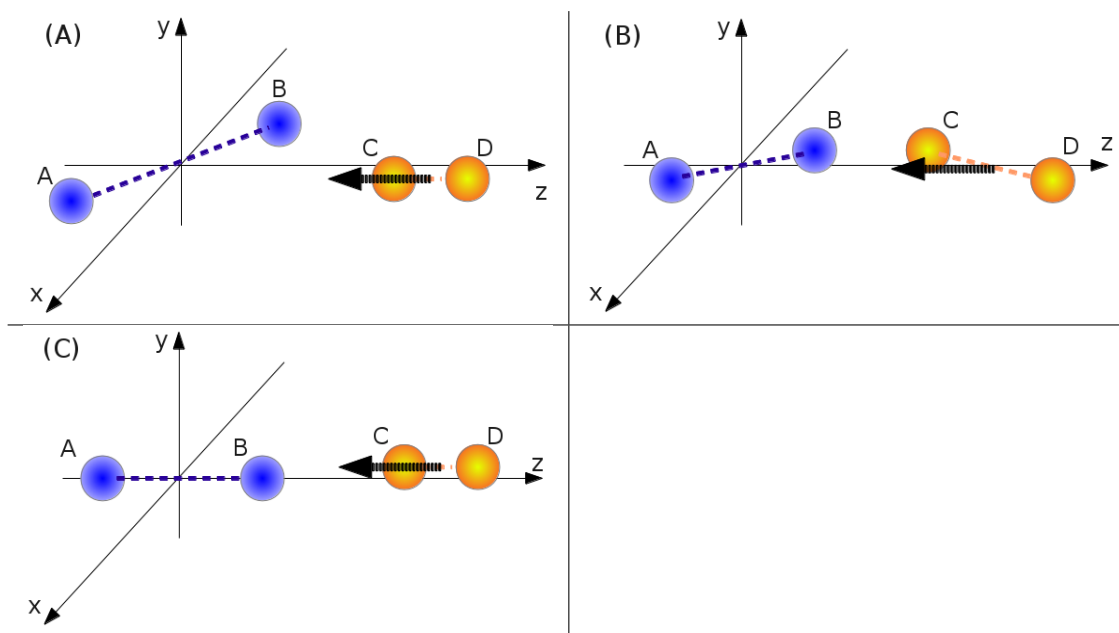


Figura 5.56: Canal Intercambio-disociación: Posibles geometrías de colisión en el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ (figura A) , $H_2(5,5)+H_2(5,5)$ (figura B) y $H_2(v_1,j_1)+H_2(v_2,j_2)$ (figura C)

- Capítulo 6 -

Conclusiones

Esta tesis doctoral versa sobre el estudio teórico de las colisiones H_2+H_2 , utilizando la PES de Boothroy *et al.* BKMP, mediante el método de trayectorias cuasiclásicas QCT. Se realizaron cálculos para distintas energías de colisión y estados vibrorrotacionales. Los cálculos pueden dividirse en dos bloques dependiendo de si las geometrías iniciales se seleccionaban según patrones bien definidos, característicos de los cálculos con dimensionalidad reducida, o por el contrario la geometría inicial era totalmente aleatoria.

Este estudio incluyó una importante parte metodológica. Los resultados más notables de ésta son:

- Se modificó el programa VENUS para adaptarlo al sistema H_2+H_2 . Así mismo, se realizó un completo programa de análisis para digerir los resultados obtenidos.
- Se desarrolló e implementó un método para calcular el punto de colisión y la geometría de los reactivos en aquel momento (correlaciones vectoriales entre los ejes internucleares en el punto de colisión). Así se pudieron determinar las geometrías asociadas a cada canal reactivo.

Los cálculos para geometrías iniciales restringidas permitieron concluir que:

- En sistemas de tipo H, la energía vibracional es muy efectiva en la promoción de la reactividad.
- En sistemas de tipo H, cuando tan solo uno de los reactivos está vibracionalmente excitado, el canal de disociación y, en menor medida el de intercambio se ven muy favorecidos.
- El canal de intercambio-disociación es activo para geometrías tipo H en sistemas donde ambos reactivos se encuentran vibracionalmente excitados.
- En sistemas de tipo X, la reactividad del canal disociación depende del estado vibracional de los reactivos y de sus fases vibracionales relativas.
- Al igual que se observaba en cálculos para sistemas de dimensionalidad reducida, los canales intercambio e intercambio-disociación no son activos en sistemas con geometrías X y T.
- En los sistemas con geometría lineal se encuentra reactividad para los canales de disociación e intercambio-disociación.

- Los sistemas con geometría L no habían sido estudiados previamente. En sistemas con esta geometría inicial el canal predominante es el de intercambio-disociación.
- Con carácter general, para todas las geometrías estudiadas, las probabilidades de reacción calculadas son mayores que las obtenidas en cálculos de dimensionalidad reducida. Además, la energía umbral de los distintos canales obtenidos (incluida la disociación) es menor cuando no se restringe la dimensionalidad de los cálculos.

De los resultados del análisis de colisiones en los que la geometría inicial se muestrea aleatoriamente se puede concluir:

- La reactividad para el canal disociación aumenta considerablemente cuando uno de los reactivos está vibracionalmente excitado.
- El canal de disociación muestra reactividad en un amplio rango de parámetros de impacto.
- La rotación no parece tener efecto alguno sobre la disociación.
- El mecanismo del canal de disociación está asociado a la colisión directa de dos átomos de cada reactivo.
- La función de opacidad para el canal de intercambio-disociación tiene su máximo a parámetros de impacto mayores que cero.
- El canal de intercambio-disociación compite con el canal de intercambio, aunque siempre con una menor reactividad.
- La rotación no reduce la reactividad del canal de intercambio-disociación.
- El canal de intercambio-disociación requiere que los reactivos tengan un mínimo de energía interna, no bastando para ello la energía de colisión.
- En el caso del canal de intercambio, la función de opacidad tiene su máximo para parámetro de impacto cero.
- La energía interna favorece la reactividad del canal intercambio. Este efecto es más acusado cuando en lugar de repartir la energía vibracional en los dos diátomos, ésta se acumula en uno de los reactivos.

En función de las características de cada tipo de sistema, los productos obtenidos muestran las siguientes propiedades:

- Para sistemas con sus reactivos en estado fundamental, los productos del canal de disociación están vibracionalmente excitados mientras que los del canal intercambio muestran solamente excitación rotacional.
- En los sistemas donde ambos reactivos están internamente excitados, se produce una importante redistribución de energía interna para todos los canales. Así, en el canal no reactivo tan solo se transfiere energía rotacional mientras que en el resto de canales se produce una transferencia de energía vibracional de los reactivos a rotacional de los productos, sobre todo para el intercambio-disociación.

- Si tan solo uno de los reactivos tiene energía interna elevada y el otro está en estado fundamental los canales donde se producen nuevas moléculas muestran una redistribución total de energía interna. En el canal disociación será el reactivo excitado el que se rompa, transfiriéndose poca energía al reactivo que permanece indemne. En el canal no reactivo se produce una pequeña redistribución energética.

Los efectos de sustituir átomos de H por D en colisiones H_2+D_2 da lugar a un aumento sustancial de la probabilidad de reacción del canal disociación al aumentar la transferencia de momento debido a la mayor masa del reactivo D_2 , lo que facilita la rotura del reactivo H_2 en el momento de la colisión. Los canales intercambio e intercambio-disociación, en cambio, disminuyen su reactividad.

En lo que respecta al análisis de las configuraciones nucleares en el momento de la colisión (geometrías de colisión) de los distintos sistemas con un muestreo aleatorio de geometrías iniciales lleva a las siguientes conclusiones:

- El canal intercambio está asociado a colisiones coplanares. En aquellas colisiones con ambos reactivos en su estado fundamental, la geometría corresponde a ejes internucleares serán paralelos entre sí y formando un ángulo de 45° con el vector intermolecular. Si tan solo uno de los reactivos está internamente excitado su eje internuclear tiende a estar preferentemente perpendicular al vector intermolecular. Con el aumento del parámetro de impacto estas restricciones se suavizan.
- La geometría más probable asociada al canal intercambio es la de tipo T en colisiones en las que un único reactivo está vibracionalmente excitado y parámetro de impacto cero. Tanto el aumento del parámetro de impacto, como la excitación del segundo reactivo da lugar a geometrías de colisión en las que los ejes internucleares forman un ángulo de 60° con el vector intermolecular.
- Para el canal intercambio-disociación la variación del parámetro de impacto no influye en la geometría de colisión. Sí lo hace la energía interna de los reactivos; así, si ambos reactivos se encuentran en su estado fundamental, la geometría de colisión será similar a la que se encuentra para el canal de intercambio. Si se excita uno de los reactivos, la geometría más probable será aquella en la que los reactivos formen 90° entre sí sin ser coplanares y 45° con el vector intermolecular.

En resumen, nuestros resultados así como otros previos en la literatura, muestran las limitaciones de los cálculos con dimensionalidad reducida. En primer lugar, los cálculos llevados a cabo con geometrías iniciales preseleccionadas, propagando la trayectoria en todas las dimensiones, aunque guardan una cierta similitud, no coinciden plenamente con los cálculos de dimensionalidad reducida. Más importante, el análisis de las geometrías de colisión muestra que las geometrías usadas en cálculos de dimensionalidad reducida no tienen por qué ser representativas cuando las geometrías iniciales se escogen aleatoriamente.

Pese a las limitaciones inherentes al método de trayectorias, tanto la metodología como las conclusiones de este trabajo, pueden extenderse a otras reacciones poliatómicas, especialmente en aquellos casos en los canales reactivos compitan con la disociación inducida por colisión. En algunos casos, tales como aquellos que involucran moléculas pesadas, los cálculos cuasi-clásicos ofrecen una atractiva alternativa a los cálculos cuánticos con aproximaciones tales como la dimensionalidad reducida o estados acoplados.

- Capítulo 7 -

Resumen

Esta tesis doctoral trata del estudio de la reacción H_2+H_2 (y variantes isotópicas) mediante el uso de herramientas computacionales, concretamente de cálculos QCT usando la PES ab-initio calculada por Boothroyd y colaboradores [37]. Para ello he modificado el programa VENUS, y he creado programas que permitieran el análisis de estas trayectorias. Además, he desarrollado e implementado un método que permite calcular el punto en el que se produce la colisión y la disposición geométrica de los dos reactivos allí. Este método da una nueva perspectiva a todos los resultados obtenidos y permite allanar el camino hacia la comprensión total de los mecanismos de reacción que se dan en sistemas poliatómicos, en función del canal estudiado y de las propiedades iniciales de la trayectoria.

Los trabajos teóricos previos sobre el sistema H_2+H_2 pueden clasificarse de acuerdo a dos factores, a saber:

1. Tipos de cálculos: QM o QCT.
2. Grados de libertad: FD o RDS.

Tanto los cálculos QCT como los cálculos QM resuelven la ecuación de Schrödinger para el movimiento electrónico. Sin embargo, mientras que en los cálculos QCT el movimiento nuclear se rige por las ecuaciones clásicas del movimiento, en los cálculos QM se resuelve también la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. De esta forma, los cálculos QCT son una aproximación de los cálculos QM (mucho más costosos computacionalmente), si bien en la mayoría de los casos el acuerdo entre los dos tipos de cálculos es excelente.

Debido a su importancia en astroquímica y a que es el sistema prototípico para el estudio de reacciones poliatómicas, el sistema $H_2 + H_2$ ha sido ampliamente estudiado. Históricamente, se han realizado tanto cálculos QCT como cálculos QM, estos últimos generalmente de dimensionalidad reducida, en la que la reducción de grados de libertad se ha realizado siempre partiendo de varias geometrías, cuyas ataduras se mantienen a lo largo de toda la trayectoria. Estas geometrías son:

1. Geometría H.
2. Geometría X.
3. Geometría T.
4. Geometría lineal.

En función de la geometría inicial del sistema, se obtenían distintas propiedades para cada uno de los canales estudiados. Del análisis global de los resultados obtenido se obtuvo una idea muy general de la reactividad del sistema y de los mecanismos que en él concurrían. Las conclusiones obtenidas a partir de cálculos sin restricciones en sus grados de libertad, tanto QCT como QM, se han basado en estos estudios de geometrías restringidas. Es aquí donde los resultados obtenidos en esta tesis son más relevantes. Nuestro nuevo método de análisis de geometrías de colisión indica que peso tienen realmente las geometrías consideradas y aporta información acerca del mecanismo de la reacción que, hasta la fecha, tan solo se podía deducir o intuir a partir de los resultados.

§ 7.1 SISTEMAS CON GEOMETRÍA INICIAL ESPECÍFICA

Todos los cálculos realizados durante esta tesis doctoral son FD, sin restricción ninguna en sus grados de libertad. Sin embargo, a fin de comparar con resultados previos, se realizó todo un conjunto de cálculos en los que la geometría inicial estaba pre-establecida, lo que junto con la ausencia de rotación nos permite realizar cálculos análogos a los obtenidos históricamente para sistemas con dimensionalidad reducida. A estos cálculos se les ha llamado cálculos con **geometrías iniciales específicas**.

A partir de estos cálculos se obtuvieron las conclusiones que se detallan a continuación.

7.1.1. Sistemas con geometría H

Los canales asociados históricamente a esta geometría han sido los canales de intercambio y disociación. Nuestros cálculos de dimensionalidad reducida confirman esta suposición. Además, nos permiten observar que :

- Los umbrales de los canales intercambio y disociación dependen de la distribución de energía interna en los reactivos. Así cuando tan solo uno de los reactivos está excitado los umbrales son mas marcados y adelantados mientras que cuando ambos reactivos están internamente excitados tan solo está activo el canal intercambio y tienen un umbral más retrasado y de crecimiento más suave.
- La energía vibracional promueve la disociación de forma muy efectiva. Especialmente si se concentra la energía en uno de los reactivos.
- Para el canal de intercambio, la distribución de energía interna inicial juega un papel importante, pero menos relevante que para la disociación.
- Tanto la disociación como el intercambio muestran productos internamente calientes por lo que en todos los casos la energía de los reactivos se redistribuye entre los productos.
- El canal de intercambio-disociación es probable sobre todo en sistemas donde la energía interna está equitativamente repartida entre los reactivos. Este canal no se ha asociado históricamente a esta energía.

7.1.2. Sistemas con geometrías X y T

De nuevo aparecen diferencias en la posición del umbral, que de nuevo se pueden achacar a la no restricción de los grados de libertad. Nuestros cálculos confirman que este geometría inicial es incompatible con los canales de intercambio e intercambio-disociación.

7.1.3. Sistemas con geometría L

Esta geometría no había sido tratada hasta la fecha, sin embargo cálculos preliminares mostraron su importancia en este estudio. Todos los canales son accesibles para esta geometría, aunque la probabilidad para el canal intercambio es muy baja y tiene una energía umbral muy elevada (más de 6 eV).

7.1.4. Sistemas con geometría lineal

Tanto el canal de disociación como el canal de intercambio-disociación son posibles a partir de esta geometría. No existe competición entre ellos, y el canal de disociación aparece a partir de trayectorias de intercambio-disociación “frustradas”. Con el aumento de la energía de colisión, lo hace también la probabilidad de reacción para el canal de disociación, sin que varíe significativa la reactividad del canal de intercambio-disociación.

§ 7.2 SISTEMAS SIN RESTRICCIONES NI GEOMETRÍA INICIAL

También se realizaron cálculos FD en los que no se restringió la geometría inicial. Estos resultados representan sistemas “realistas” y permitieron obtener las diferencias entre las trayectorias que dan lugar a los distintos canales.

Así, el canal de intercambio se caracteriza por:

- Parámetros de impacto muy próximos a cero.
- Sistemas con una gran excitación vibrorrotacional y energías de colisión superiores a 6.25 eV.
- Sistemas en los que un único reactivo está vibracionalmente excitado y con energías de colisión superiores a 5.5 eV.
- La rotación de los reactivos favorece ligeramente la reactividad, lo que implica que el mecanismo ha de ser “guiado”.

Para la disociación se observa que:

- Aparece reactividad para un amplio intervalo de parámetros de impacto.
- Es el canal menos reactivo salvo para aquellos sistemas en los que uno de los reactivos se encuentre vibracionalmente muy excitado, próximo a la disociación. Su reactividad suele ser la mitad que la obtenida para el canal de intercambio-disociación.
- La rotación de los reactivos no parece tener ningún efecto sobre este canal.
- El mecanismo básico de este canal tiene lugar mediante la colisión directa de los reactivos, en condiciones tales que no tiene lugar reactividad para ninguno de los otros canales. Así, su reactividad aumenta a energías muy elevadas, donde los otros canales no son activos.

El canal de intercambio-disociación muestra las siguientes características:

- Parámetros de impacto máximos distintos de cero.
- Suele competir con el canal de intercambio, aunque casi siempre es menos reactivo que este.

- Está favorecido en sistemas con un mínimo de energía interna, al tiempo que su reactividad apenas es testimonial para sistemas con bajas energías internas.
- La excitación rotacional no resta reactividad al sistema, por lo que posiblemente su mecanismo sea guiado.

7.2.1. Propiedades de los productos

El estado energético en el que se obtendrán los productos estará directamente relacionado con las propiedades de los reactivos.

Así, para sistemas en los que los reactivos no se encuentran vibracionalmente excitados se observa que:

- Los productos del canal disociación están vibracionalmente excitados.
- Los productos del resto canales muestran una ligera excitación vibracional.
- En el caso del canal de intercambio, los productos se encuentran rotacionalmente excitados.

Si ambos reactivos tienen una energía interna elevada, se observa que:

- Para todos los canales hay una importante redistribución de energía vibracional y se obtienen productos rotacionalmente excitados.
- Para el canal no reactivo solo se transfiere energía rotacional.
- Para el resto de canales se produce un enfriamiento vibracional. En especial para el canal de intercambio-disociación donde los productos se obtienen preferentemente en el estado $v=0$.

En sistemas en los que un reactivo está vibracionalmente excitado y el otro se mantiene en su estado fundamental se observa que:

- El canal no reactivo, al igual que en los casos anteriores, muestra una pequeña redistribución de la energía interna (vibracional y rotacional).
- Para los canales intercambio e intercambio-disociación, donde se forman nuevas moléculas, la redistribución de energía interna de reactivos a productos es completa, prefiriéndose estados vibracionalmente fríos.
- El canal de disociación se caracteriza por la práctica ausencia de ruptura del reactivo sin energía interna, sin que se observe redistribución de energía.

7.2.2. Sustituciones isotópicas

Además, se han realizado cálculos para el sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ tanto para parámetro de impacto cero ($b=0$) como con b variable.

El canal de disociación se ve fuertemente favorecido para la reacción con D_2 debido a que, para una misma masa, la cantidad de movimiento transferida es mayor. La reactividad, sin embargo, es menor para los canales de intercambio e intercambio-disociación.

§ 7.3 ESTUDIO DE LAS GEOMETRÍAS DE COLISIÓN

Como se indicó anteriormente, paralelamente al cálculo de los observables dinámicos para el sistema H_4 , durante esta tesis doctoral se desarrolló e implementó un método para determinar el punto en el que se produce la colisión, así como para determinar la geometría del sistema en ese momento. El punto de colisión se ha determinado para cada trayectoria usando dos criterios:

1. Se alcanza el **máximo absoluto de energía potencial**.
2. Se produce el **Primer acercamiento máximo** entre dos átomos de las dos moléculas de reactivos.

El método desarrollado utiliza el primer criterio para la mayoría de las trayectorias, reservando el segundo para aquellas trayectorias en las que se forma un complejo intermolecular de larga vida.

Para cada sistema estudiado se ha calculado la distribución de ejes tanto en el punto de colisión como al inicio de la trayectoria, detectando así la correlación existente entre la geometría inicial y la de colisión. Las correlaciones vectoriales calculadas son las siguientes:

- Curva de correlación entre los vectores r_{AB} y r_{CD} , es decir, la probabilidad de los distintos ángulos que forman dichos vectores en el momento de la colisión de todas las trayectorias estudiadas de un sistema.
- Curvas de probabilidad polar de los ángulos α (ángulo polar que forman r_{AB} y \mathbf{R}), ϕ (ángulo azimutal, formado entre los dos planos que contienen a cada diátomo y al centro de masa del reactivo opuesto) y β (ángulo polar que forman r_{CD} y \mathbf{R}).
- Superficies de probabilidad polar de los pares de ángulos (α, ϕ) y (β, ϕ) . Estas superficies son la combinación de las figuras del punto anterior y nos permiten tener una visión espacial más intuitiva de las geometrías de colisión.

Las conclusiones obtenidas a partir de este estudio se detallan a continuación en función del tipo de canal.

7.3.1. Canal intercambio

- Cuando los dos reactivos se encuentran en su estado fundamental, prima una geometría donde ambos diátomos son coplanares, paralelos entre sí y formando un ángulo de aproximadamente 45° con el vector intermolecular.
- Cuando uno de los reactivos se encuentra vibracionalmente excitado, la geometría más probable, para $b=0$, es aquella donde el reactivo internamente excitado (diana) es perpendicular al vector intermolecular mientras que el reactivo diana forma un ángulo aproximado de 45° . Ambos reactivos tienden a la coplanaridad. Para $b = 0$, el diátomo diana oscila alrededor de un vector perpendicular al vector intermolecular en un rango de unos 30° .

7.3.2. Canal de disociación

- Para los en los que uno de los reactivos está vibracionalmente excitado, se obtiene que la geometría preferente es la tipo T (para parámetro de impacto 0). Para $b > 0$, la geometría se distorsiona de forma los ejes internucleares forman un ángulo de 60° .

- En sistemas con ambos reactivos internamente excitados, existe una tendencia a la coplanaridad, formando los dos ejes internucleares un ángulo de 60° entre sí.

7.3.3. Canal intercambio-disociación

- Las geometrías de colisión obtenidas no dependen del parámetro de impacto.
- Cuando ambos reactivos se encuentran en su estado fundamental, la geometría de colisión es similar a la obtenida para el canal de intercambio.
- Cuando uno de los reactivos se encuentra vibracionalmente excitado, los dos ejes internucleares forman un ángulo de 90° entre sí, sin ser coplanares y tendiendo el reactivo excitado a formar un ángulo de 45° con el vector intermolecular.

7.3.4. Factores que afectan a la geometría de colisión

7.3.4.1. La energía de colisión

La geometría de colisión más probable depende en muchos casos de la energía de colisión debido a que, generalmente, el cono de aceptación aumenta con la energía.

Esto será así para los canales de disociación e intercambio. Sin embargo, para el canal de intercambio-disociación la geometría de colisión no cambia con la energía.

7.3.4.2. Energía interna

La distribución de energía interna en y entre los reactivos es un factor determinante en la existencia de geometrías iniciales y de colisión más probables. Así, en sistemas con geometrías iniciales totalmente aleatorias y con sus reactivos vibracional y rotacionalmente excitados (con estados definidos o asociados a una distribución térmica) las superficies que representan los valores más probables para los ángulos α , β y ϕ de las geometrías de colisión iniciales asociadas a cada canal tienden a ser isotrópicas, lo que significa que no existen geometrías iniciales más probables asociadas a los distintos canales.

En el caso de las geometrías de colisión, el aumento de la energía interna de uno de los reactivos implica un cambio total en los mecanismos de los canales de reacción así como de las geometrías de colisión de todos ellos. Si el aumento de energía interna es uniforme entre los reactivos del sistema las geometrías de colisión más probables asociadas a cada canal van haciéndose menos definidas de forma que a altas energías internas las geometrías son mucho más abiertas que las asociadas a sistemas en estado fundamental.

7.3.4.3. Parámetro de impacto

Las geometrías de colisión asociadas al canal intercambio en sistemas con parámetro de impacto nulo difieren de aquellas asociadas a sistemas con parámetro de impacto variable, resultado más complejo las geometrías de colisión para sistemas con $b_{\max} = 0$, lo que indica que la geometría preferida dependerá del parámetro de impacto.

En los canales disociación e intercambio-disociación las geometrías asociadas a sistemas con parámetro de impacto nulo y las asociadas a sistemas con parámetro de impacto variable son iguales o muy similares.

- Capítulo 8 -

Summary

Throughout this PhD Thesis I have performed a detailed computational study of the $\text{H}_2 + \text{H}_2$ system (including both the $\text{H}_2 + \text{H}_2$ and the $\text{H}_2 + \text{D}_2$ reactions) using quasiclassical trajectories (QCT) on the BKMP Potential Energy Surface (PES) by Boothroyd *et al.* [37]. In order to carry out such calculations, I have modified the VENUS code and also have written programs for the analysis of the data. I have also developed and implemented a new method to elucidate when the collision event takes place, that is, the actual transition state for a given trajectory. Under such conditions, it is possible to calculate the vector correlations between the internuclear axes and the intermolecular axis at the transition state which is equivalent to determine the preferred geometry of the various channels of the reaction. This new method sheds some light onto the intimate reaction mechanism as a function of the product channel and the initial reaction conditions.

Previous computational studies on the $\text{H}_2 + \text{H}_2$ reactions can be classified according to:

1. Computational method; that is, Quantum Mechanical (QM) or QCT.
2. Degrees of freedom: Full dimension (FD) or reduced-dimensionality systems.

Both QCT and QM methods solve the Schrödinger equation for the electronic motion. However, while in QCT calculations the nuclei motion is described according to the classical movement laws, in the QM methods, the nuclei are also treated as quantum particles. Hence, the former approach constitutes a crude approximation to QM methods which are computationally very expensive and restricted to systems with few degrees of freedom. In many cases (although not always!) the agreement between QCT and QM methods is excellent.

Due to its importance in astrochemistry and to its apparent simplicity (4 protons and 4 electrons), the $\text{H}_2 + \text{H}_2$ is a benchmark system for the study of polyatomic reactions. Historically, both QCT and QM methods have been applied to the study of this system, the latter usually applied to reduced-dimensionality systems for the following geometries:

1. H Geometry.
2. X Geometry.
3. T Geometry.
4. Lineal Geometry.

The analysis of reduced-dimensionality systems may allow us to obtain a general perception of the reaction mechanisms associated to each products channel as a function of the initial geometry. Moreover, the results of FD QCT and QM methods are usually explained in terms of these reduced-dimensionality results. However, throughout this PhD thesis, we have applied new methods to elucidate the weight that these geometries have in the overall reaction and to shed some light onto the real reaction mechanism that, up to date, could only be guessed from the comparison with reduced-dimensionality results.

§ 8.1 SPECIFIC INITIAL GEOMETRY RESULTS

All the calculations carried out throughout this PhD thesis are full-dimension (FD). However, in order to compare with reduced-dimensionality (RD) calculations, we deemed important to carry out FD calculations where the initial geometries were restricted to those typically selected in RD calculations. We called them “specific geometry (SG) calculations”. The analysis of SG calculations allowed us to reach to the conclusions detailed hereinafter.

8.1.1. H Geometry

Historically, only the exchange and collision induced dissociation (CID) channels were associated to the H geometry. Our SG calculations show, for the first time, that the reactive dissociation (ReD) channel is also present. Moreover, we can conclude that:

- The thresholds of the exchange and CID channel depend on the internal energy distribution of the reactants.
- Rovibrational energy is more effective than translational energy to promote dissociation. This effect is particularly paramount when most of the vibrational energy is gathered in the same reactant. For the exchange channel, rovibrational excitation is also more effective but to a lesser extent.
- ReD channel is more reactive when the internal energy is split between both H_2 molecules.

8.1.2. X and T geometries

The energy threshold for the SG calculations is smaller than that found for the RD calculations. Our calculations show that the exchange and ReD channels are incompatible to X and T geometries

8.1.3. L geometry

To the best of our knowledge, this is the first time that this geometry has been studied for the H_4 system. The possible reason is that requires calculations with non-zero impact parameter, in contrast with the aforementioned geometries. All the reactants channels are accesible with this geometry. However, the probability for the exchange channel is very low and it shows a very high energy threshold (above 6 eV).

8.1.4. Linear geometry

Both the CID and ReD channels are feasible for collinear trajectories. Besides, there is no competition between those channels. The CID reaction probability raises with increasing collision energy, without this affecting the ReD channel. In fact, trajectories leading to CID products go through a “frustrated” ReD mechanism.

8.1.5. General Ideas about the reactivity

To sum up, we could conclude that

- The exchange channel is only possible from H type geometries, where it competes with the CID channel. The exchange channel mechanism involves the insertion of the vibrationally cold diatom into the elongated H-H bond of the vibrationally hot molecule.
- The CID channel is accessible from all the specific geometries studied. Its mechanism is similar for X and T geometries. However, the mechanism changes for L geometries where it competes against the ReD channel.
- The ReD channel is open for L and linear geometries. For L geometries it shows a larger energy threshold than the CID process but it becomes more reactive at high collision energies.

§ 8.2 FULL DIMENSIONS SYSTEMS

I have also carried out FD QCT calculations where the initial geometry of both reactants (specifically the α , β , and ϕ angles) was selected randomly. These conditions are those of a realistic reactive system. The analysis of these trajectories allowed us to elucidate the difference between the trajectories leading to the different reactive channels.

The main features of the *exchange channel* are:

- Very small impact parameters (b).
- It is particularly active for systems with collision energies above 6.25 eV and considerably high internal energies. It is also possible for collision energies above 5.5 eV when all the internal energy is gathered on one of the reactants.
- Reactant’s rotation promotes the reactivity slightly (guided mechanism).

The *CID mechanism* is characterized by:

- There is a significant reactivity for a relatively long range of b .
- Typically, it is the least reactive channel with the sole exception of those systems where one of the reactants is found in a very high vibrational state, close to the dissociation. The cross section for the CID channel is about 50 % of that for the ReD process.
- Rotational excitation barely affects the CID reactivity.
- The main mechanism for the CID process goes through a direct collision (ballistic mechanism) between the reactants. Its reactivity raises with the total energy.

The main features of the *ReD channel* are:

- The opacity function ($P(b)$) takes its maximum value for $b > 0$.
- It is less reactive than the exchange channel with which competes.
- This channel is promoted for those trajectories that reaches a well, i.e., for those systems with high vibrational energies. Its reactivity is negligible for systems where the reactants are prepared in low vibrational states.
- The mechanism is probably guided (rotational excitation does not impair the reactivity).

8.2.1. Products properties

The product rovibrational state is related to the initial trajectory conditions. For systems without vibrational excitation we observe:

- For the CID channel, the product vibrational energy distribution is considerably hot.
- For the exchange and ReD channel, the vibrational excitation is milder.
- For the exchange channel, the products are obtained in high rotational states.

When both reactants have a considerable vibrational energy, we conclude that:

- There is an important energy redistribution and products are obtained in excited vibrational and rotational states.
- There is not vibrational energy transfer for inelastic events.
- For all reactive channels the products are obtained in low vibrational states. In particular, $v=0$ is the highest populated manifold for the ReD channel.

For systems wherein only one of the reagents is vibrationally excited, we observe:

- There is a small rovibrational energy redistribution for the inelastic channel.
- For the exchange and ReD channels there is a complete internal energy redistribution. The products are mainly obtained in low vibrational states.
- For the CID channel, the vibrationally excited H_2 molecule dissociates and there is no energy transfer to the cold H_2 molecule, which populates the $v=0$ state after the collision.

8.2.2. $H_2 + D_2$ reaction

We have also calculated the excitation function for the $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ process as well as the $P^{J=0}(E)$. For this reaction, the CID channel is promoted due to a larger momentum transfer for the deuterated system. On the other hand, we find a smaller reactivity for the ReD and exchange channels.

§ 8.3 COLLISION GEOMETRIES

As it was stated in the introduction, throughout this PhD Thesis I have developed and implemented a new method to calculate the exact point where the collision event takes place, and to determine the geometry of the system there. Approximately, this geometry would represent the most probable transition state geometry for a given channel and translational and vibrational excitation.

For each trajectory, the collision point was defined using two different criteria: i) the maximum energy reached throughout the trajectory, and ii) the first minimum in the distance between the two molecules. Our method uses the first criterion to determine the collision point unless a long-lived complex is formed. If that is the case, the second criterion is used instead.

For every system studied, we have calculated the axis distribution at the collision point and at the beginning of the trajectory. That allowed us to analyze the correlation between the geometry at the beginning of the trajectory and the geometry observed at the collision point. We have calculated the following vector correlations:

- Correlation between \mathbf{r}_{AB} and \mathbf{r}_{CD} vectors.
- Polar maps with the α (angle between \mathbf{r}_{AB} and \mathbf{R}), ϕ (azimuthal angle) and β (angle between \mathbf{r}_{CD} and \mathbf{R}) distribution.
- Polar surfaces of likelihood pairs angles $\alpha - \phi$ and $\beta - \phi$.

Hereinafter we show the conclusions obtained for the different product channels.

8.3.1. Exchange channel

- Whenever both reactants are prepared in their ground rovibrational states, both diatoms are coplanar, parallel and the angle between their internuclear axis is 45° .
- When one of the reactants is vibrationally excited, the preferred geometry is that whereby both reactants are coplanar and perpendicular to each other. This geometry is slightly distorted when $b = 0$ trajectories are taken into account.

8.3.2. CID channel

- For systems in which one of the reagents is vibrationally excited, the T shape geometry is preferred for $b=0$ trajectories. For $b > 0$ the angle between the two internuclear axis is about 60° .
- When both reactants are vibrationally excited the system prefers to be coplanar and the angle between both internuclear axis is about 60° .

8.3.3. ReD channel

- The preferred collision geometries are independent of the impact parameter.
- When both reactants are found in their rovibrational ground states, the preferred collision geometry is similar to that found for the exchange channel. That means that both channels compete.

- When one of the reactants is vibrationally excited, the two internuclear axis are coplanar and form a 45° angle.
- These results confirm that the L geometry is preferred.

8.3.4. Effect of the energy and impact parameter on the reactivity

8.3.4.1. Collision Energy

The preferred geometry typically depends on the collision energy, as it causes the broadening of the cone of acceptance. That is the case of the CID and exchange channels. However, for the ReD channel the preferred geometry barely depends on the collision energy.

8.3.4.2. Internal Energy

The influence of the amount of internal energy on the reactivity and how it is distributed between the reactants is paramount. When the reactants are vibrationally and rotationally excited the α , β and ϕ distributions are more isotropic. The same applies to the preferred collision geometries that are more isotropic with increasing energies. That means that the constraints imposed by the mechanism relaxes with increasing collision energy.

8.3.4.3. Impact parameter

The preferred geometry depends on the impact parameter. This dependence is specially significant for the exchange channel. For the CID and ReD channels the collision geometries barely depend on b .

The methodology developed in this work can be extended to other four- or more atom reactions. In particular, the elucidation of collisional geometries can shed light on the possible mechanisms and their effectiveness to the promotion of the various outcomes of reactive processes.

- Capítulo 9 -

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin la infinita paciencia y confianza que siempre ha demostrado mi tutor y amigo Javier Aoiz, por ello, con la humildad del que mucho ha aprendido y mucho debe, gracias de corazón. A muchas otras personas del Departamento de Química Física I de la UCM les debo agradecer la ayuda prestada, muchísima en ocasiones, la justa en otras, pero siempre imprescindible. Por ello, muchas gracias compañeros y amigos: Pablo G. Jambrina, Enrique Verdasco y Jesús Castillo.

Realizar el ingente trabajo que esta tesis ha requerido hubiera sido imposible sin el apoyo incondicional de mi compañera, por ello, gracias Isabel. Gracias por tu trabajo, tu apoyo y tus sacrificios.

Finalmente, gracias, eternas gracias a mi padre y a mi madre, que me inculcaron el amor por el trabajo duro y honesto, enseñándome que mi vida sería lo que yo hiciera de ella, y por ello, que nunca me rindiera, que siempre luchara por mis sueños. Y eso he hecho.

Parte

ANEXOS

- Apéndice A -

Figuras

§ A.1 RESULTADOS-ESTADOS FINALES

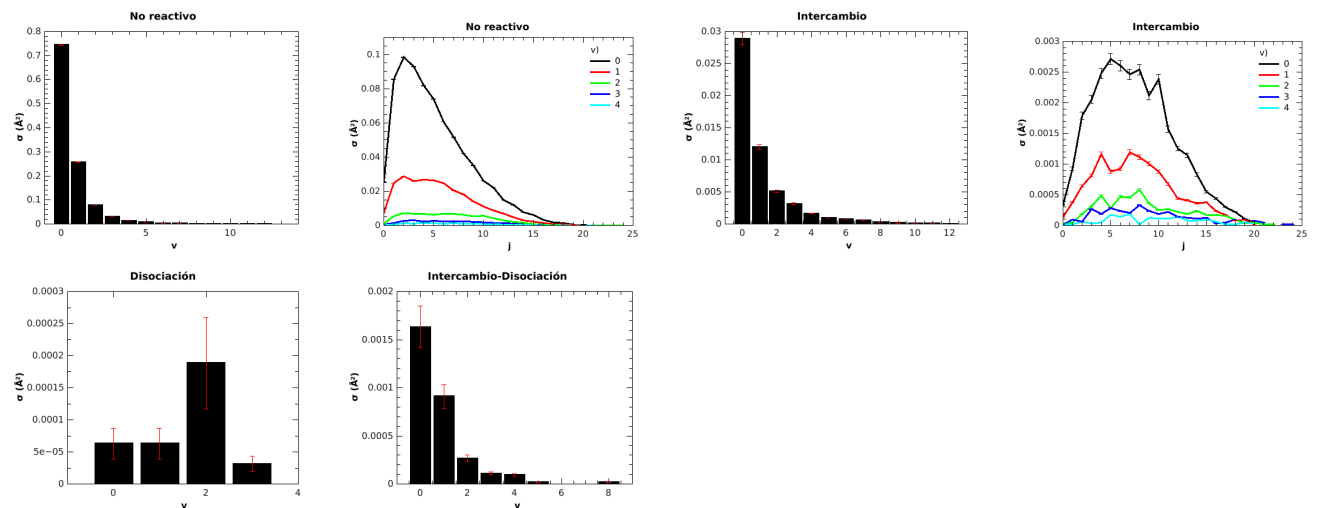


Figura A.1: Distribución de sección eficaz de estados finales internos del sistema $\text{H}_2(0,5)+\text{H}_2(0,5)$ con $E_{\text{col}} = 10.0\text{eV}$. Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de los estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la probabilidad de los estados rotacionales finales de los productos para valores determinados de v .

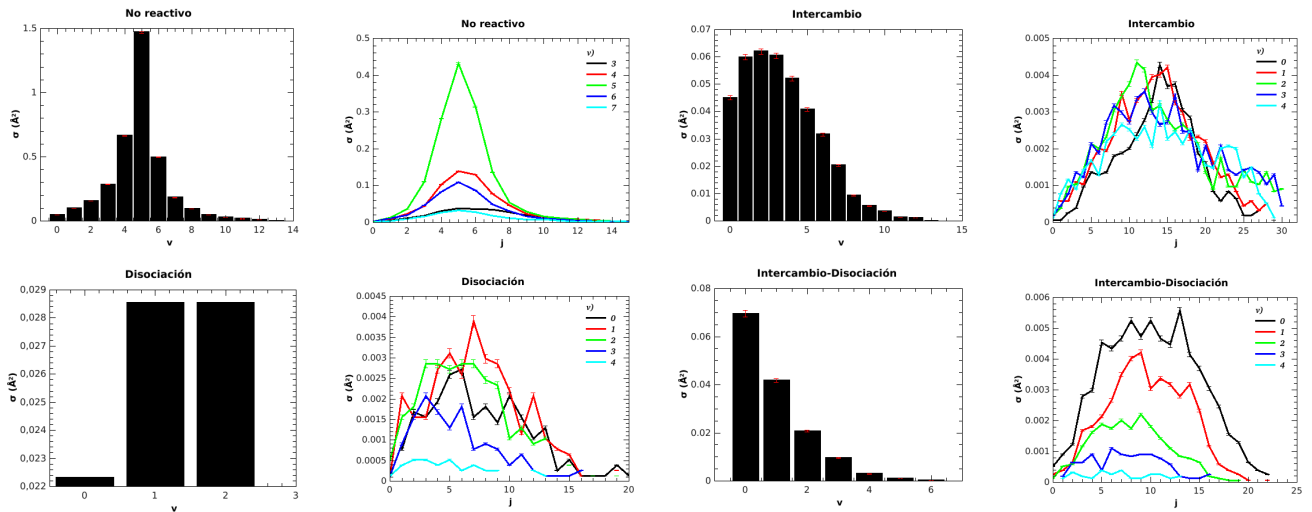


Figura A.2: Distribución de sección eficaz de estados finales internos del sistema $\text{H}_2(5,5)+\text{H}_2(5,5)$ con $E_{\text{col}} = 3.20\text{eV}$. Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de los estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la probabilidad de los estados rotacionales finales de los productos para valores determinados de v .

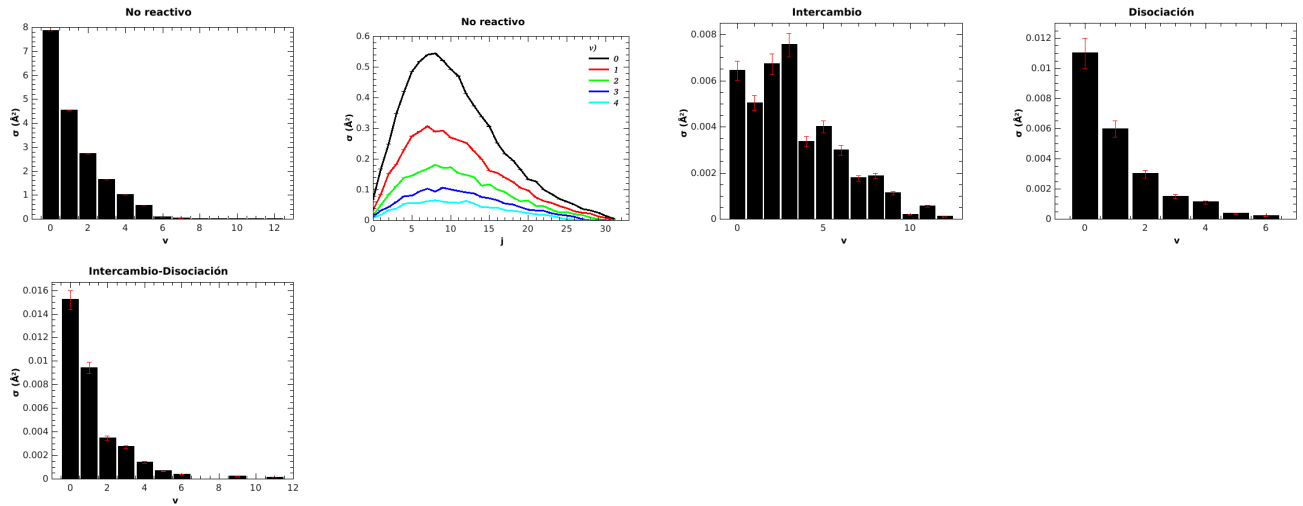


Figura A.3: Distribución de sección eficaz de estados finales internos en el sistema $\text{H}_2(v,j)+\text{H}_2(v',j')$ con $E_{\text{col}} = 3.50\text{eV}$, donde v, v', j y j' se corresponden con una distribución térmica a 10.000K . Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de los estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la distribución de probabilidad de los estados rotacionales finales de los productos para valores determinados de v .

§ A.2 RESULTADOS-GEOMETRÍAS DE COLISIÓN

Sistemas con parámetro de impacto nulo

Sistemas ambos reactivos vibro-rotacionalmente excitados

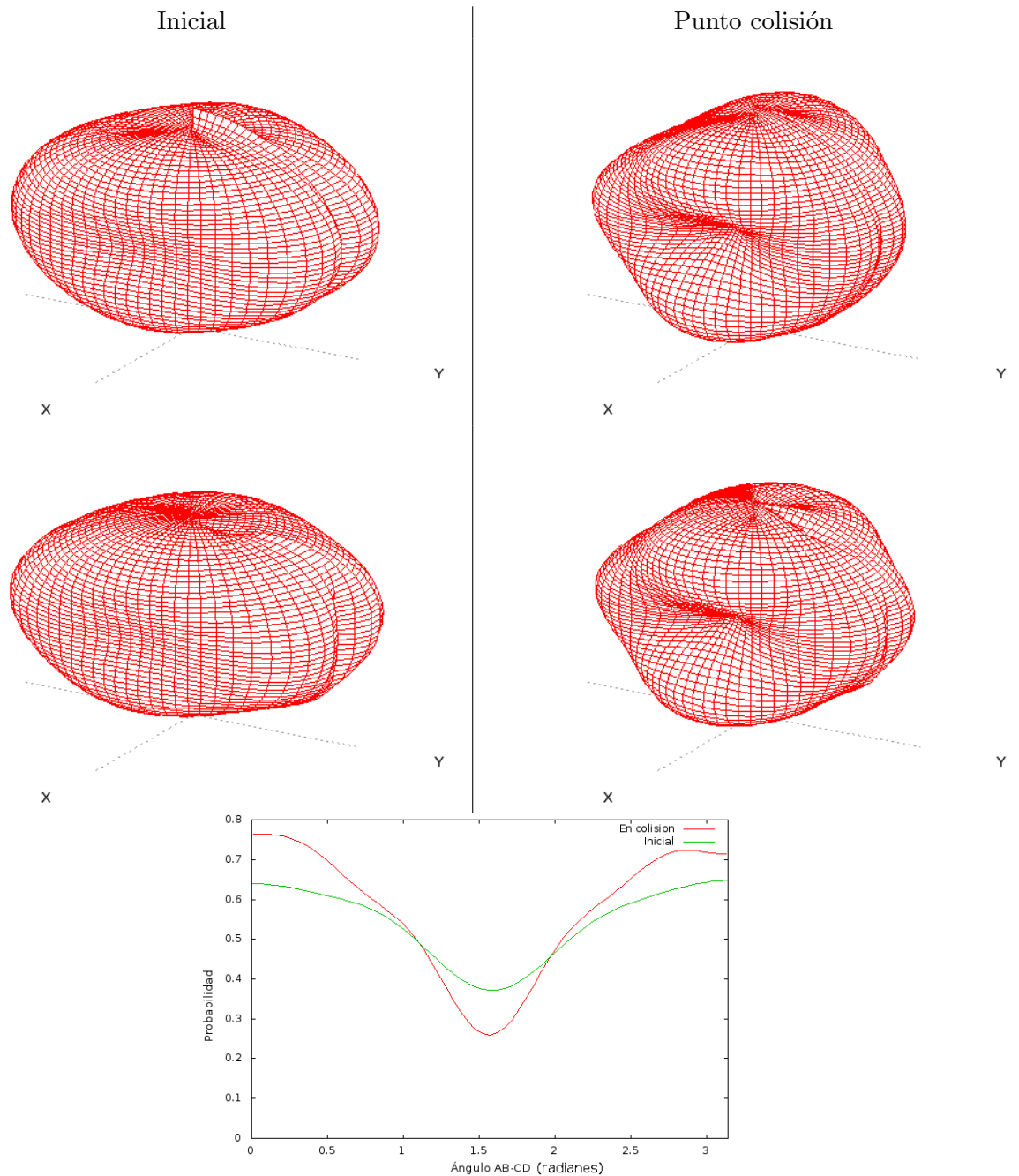


Figura A.4: Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$, $b_{max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

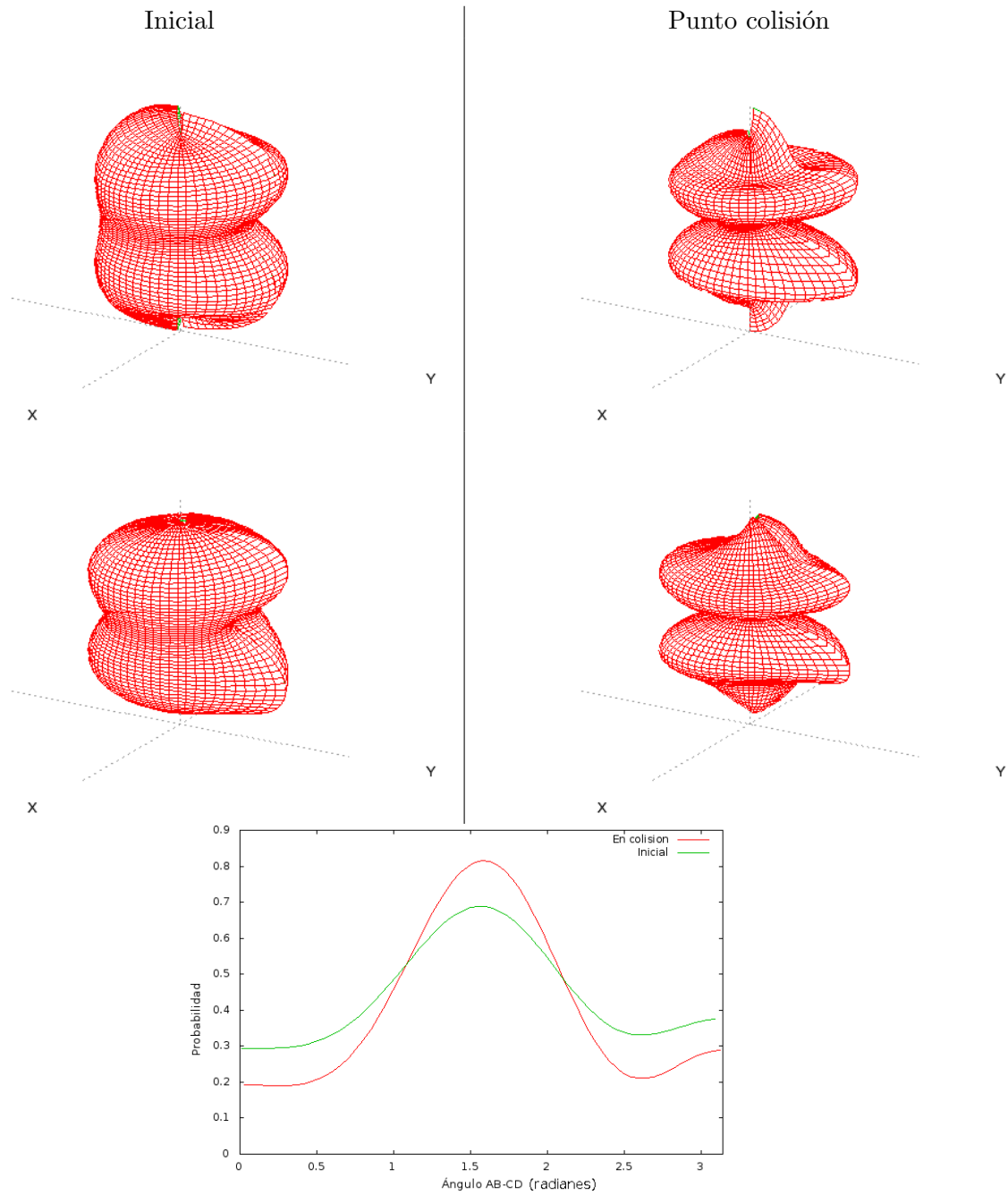


Figura A.5: Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$, $b_{max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

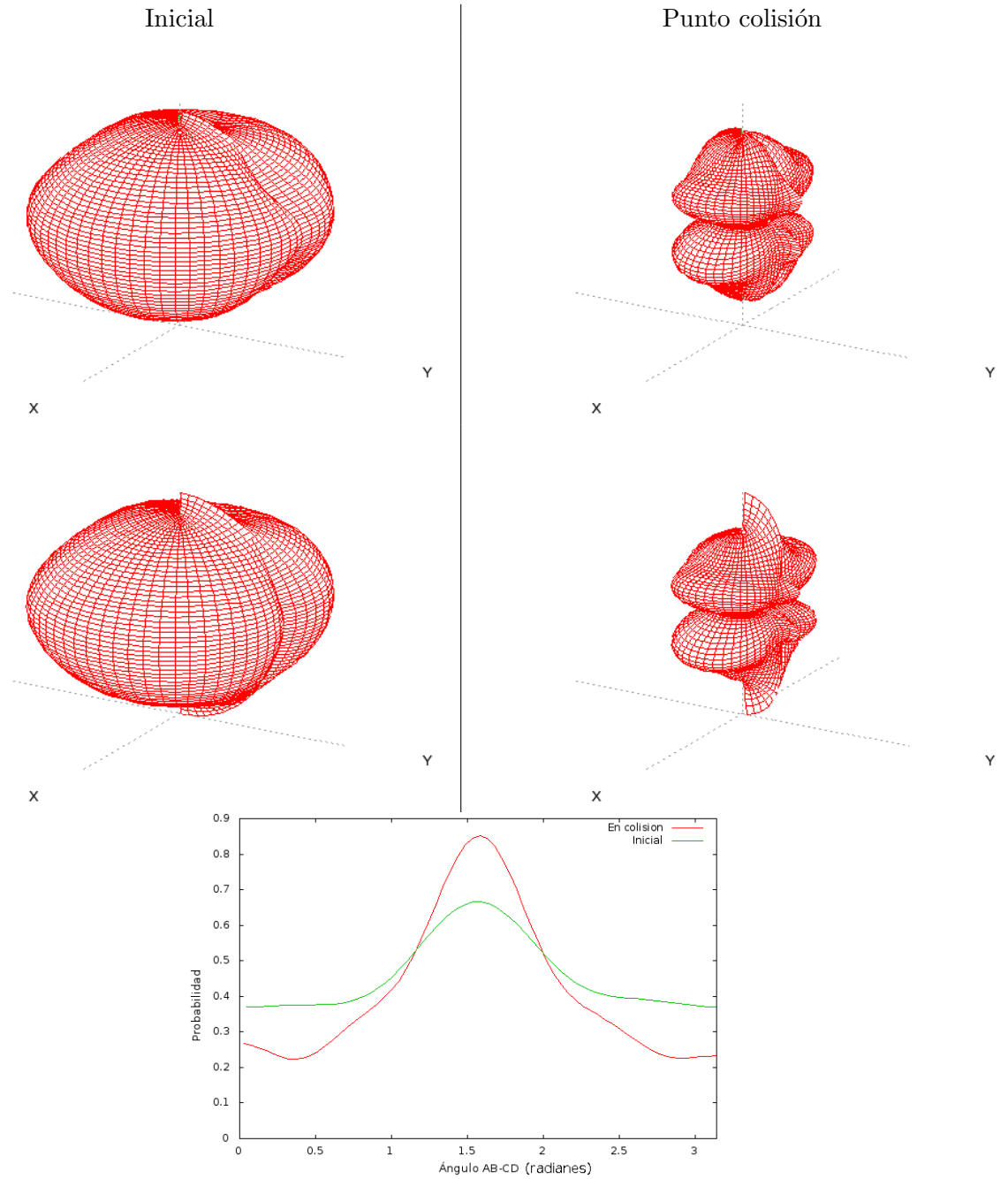


Figura A.6: Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$, $b_{max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

Sistemas con parámetro de impacto máximo variable

Sistemas sin excitación interna

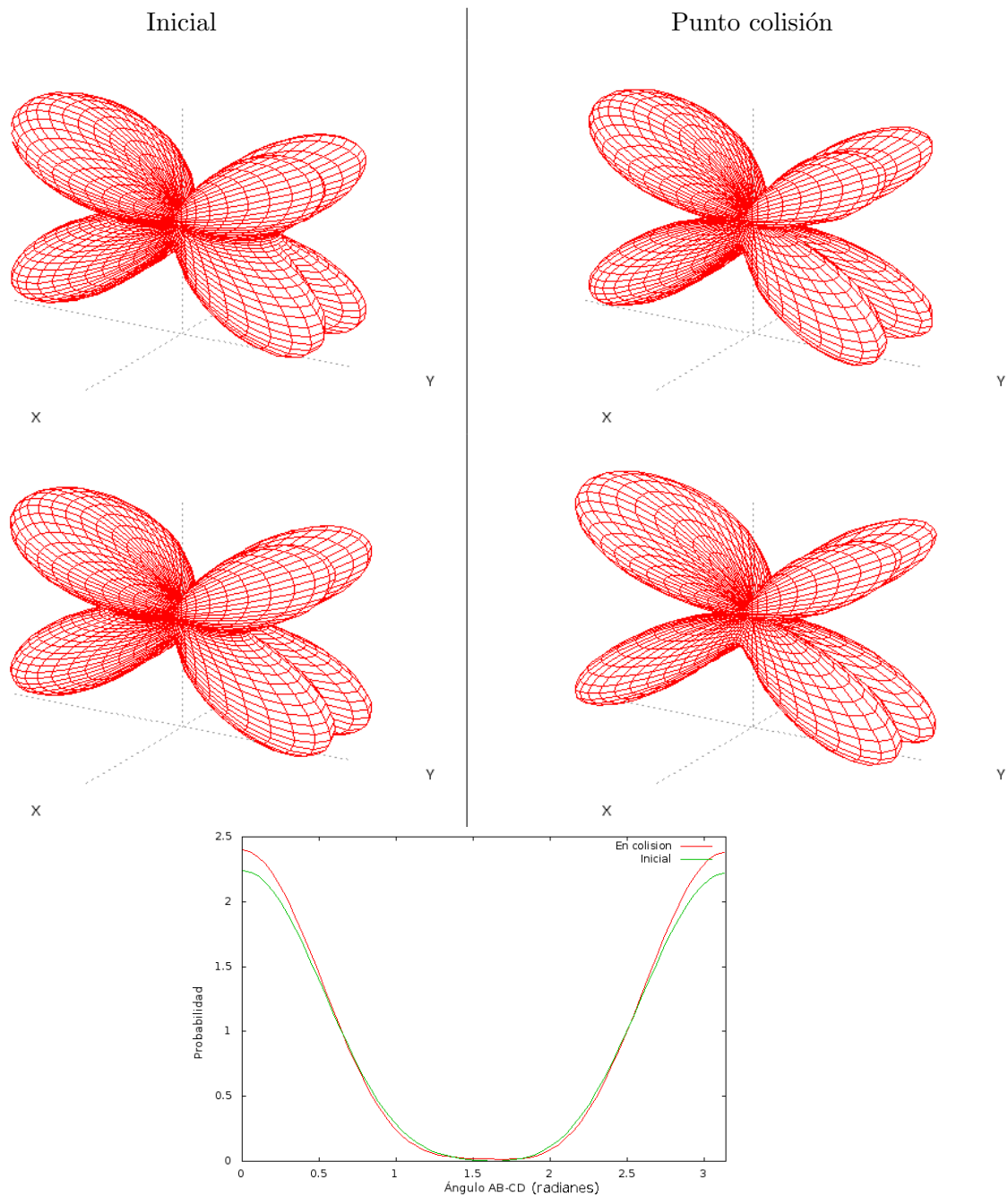


Figura A.7: Sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

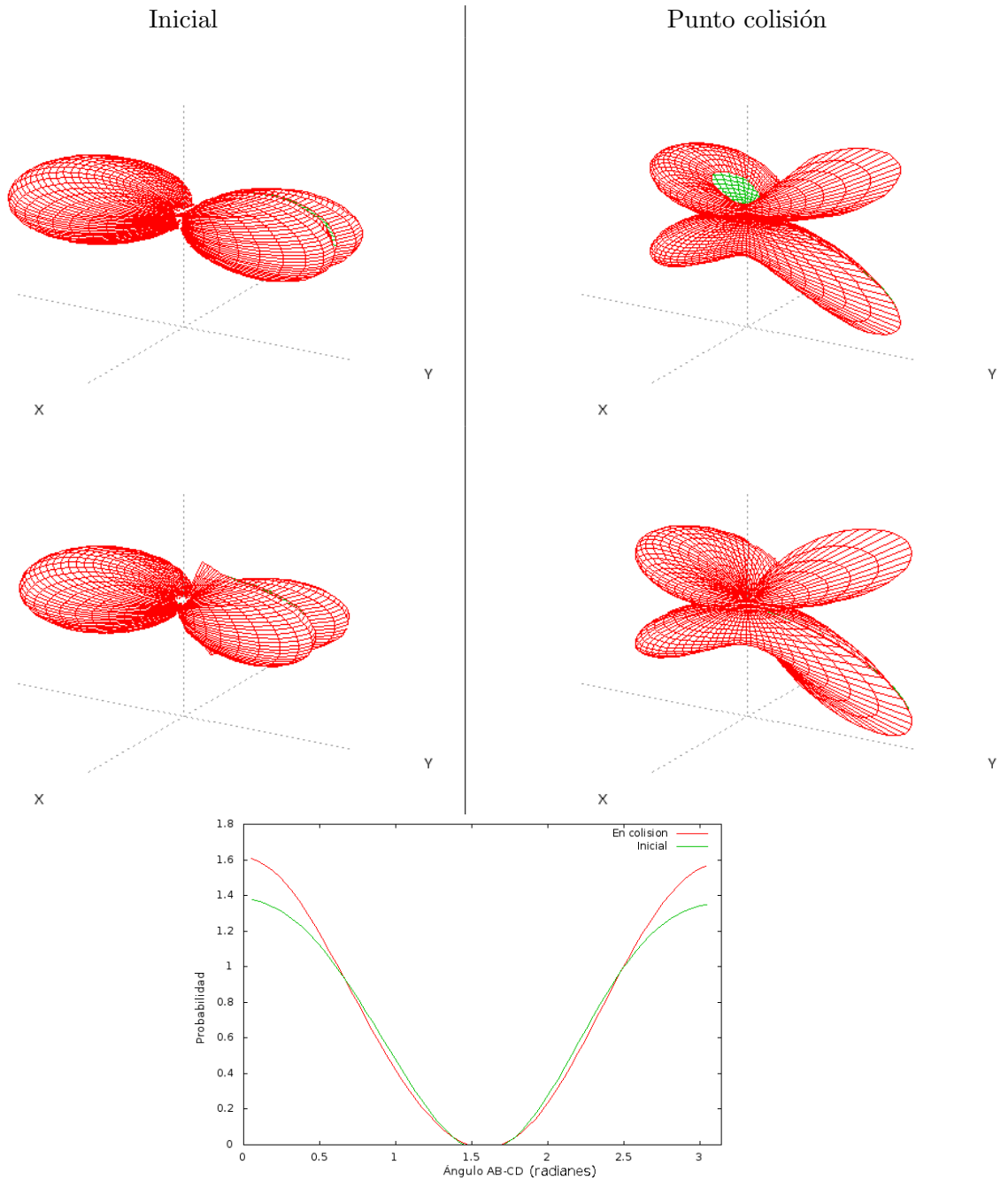


Figura A.8: Sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

Sistemas ambos reactivos vibro-rotacionalmente excitados

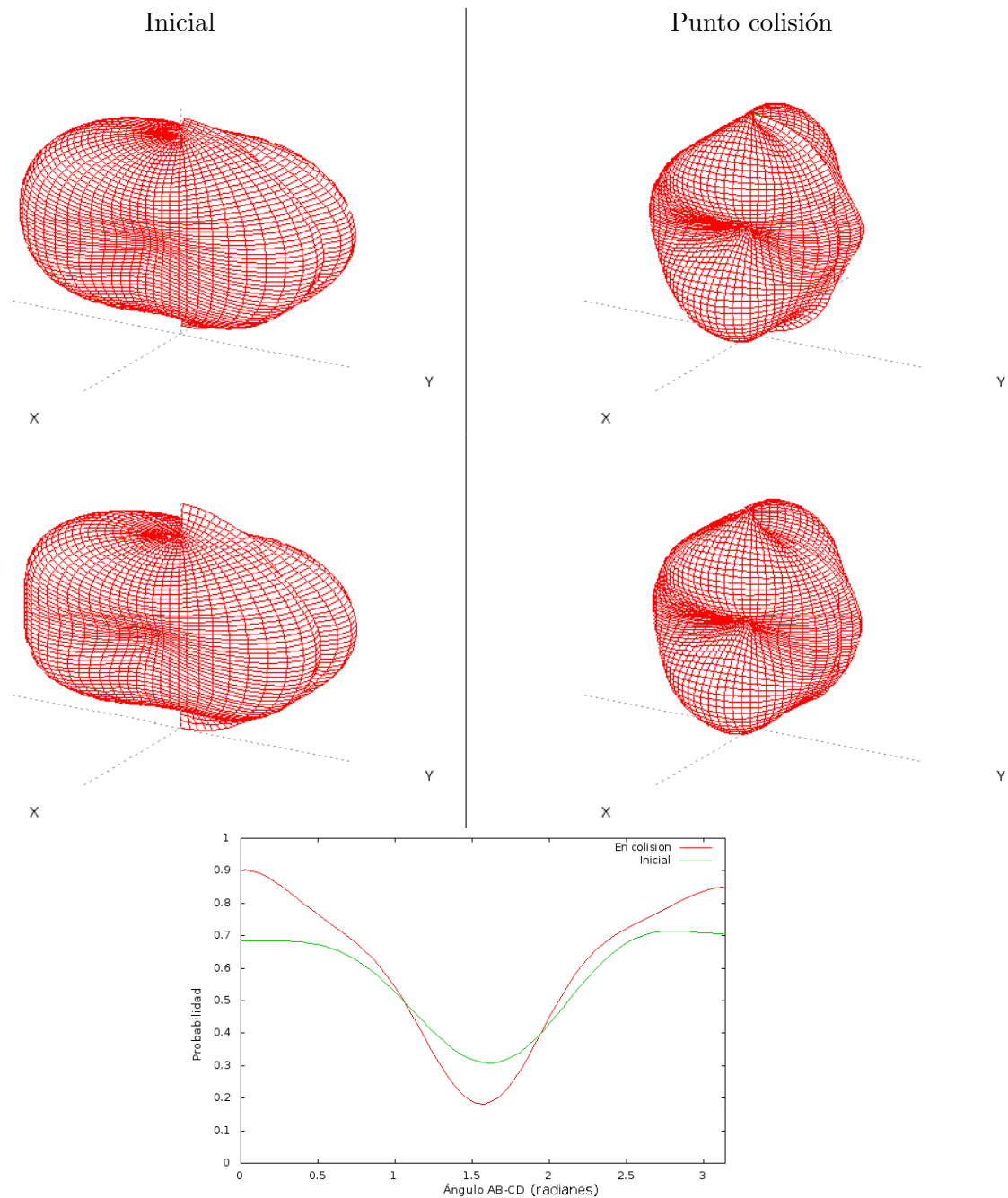


Figura A.9: Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

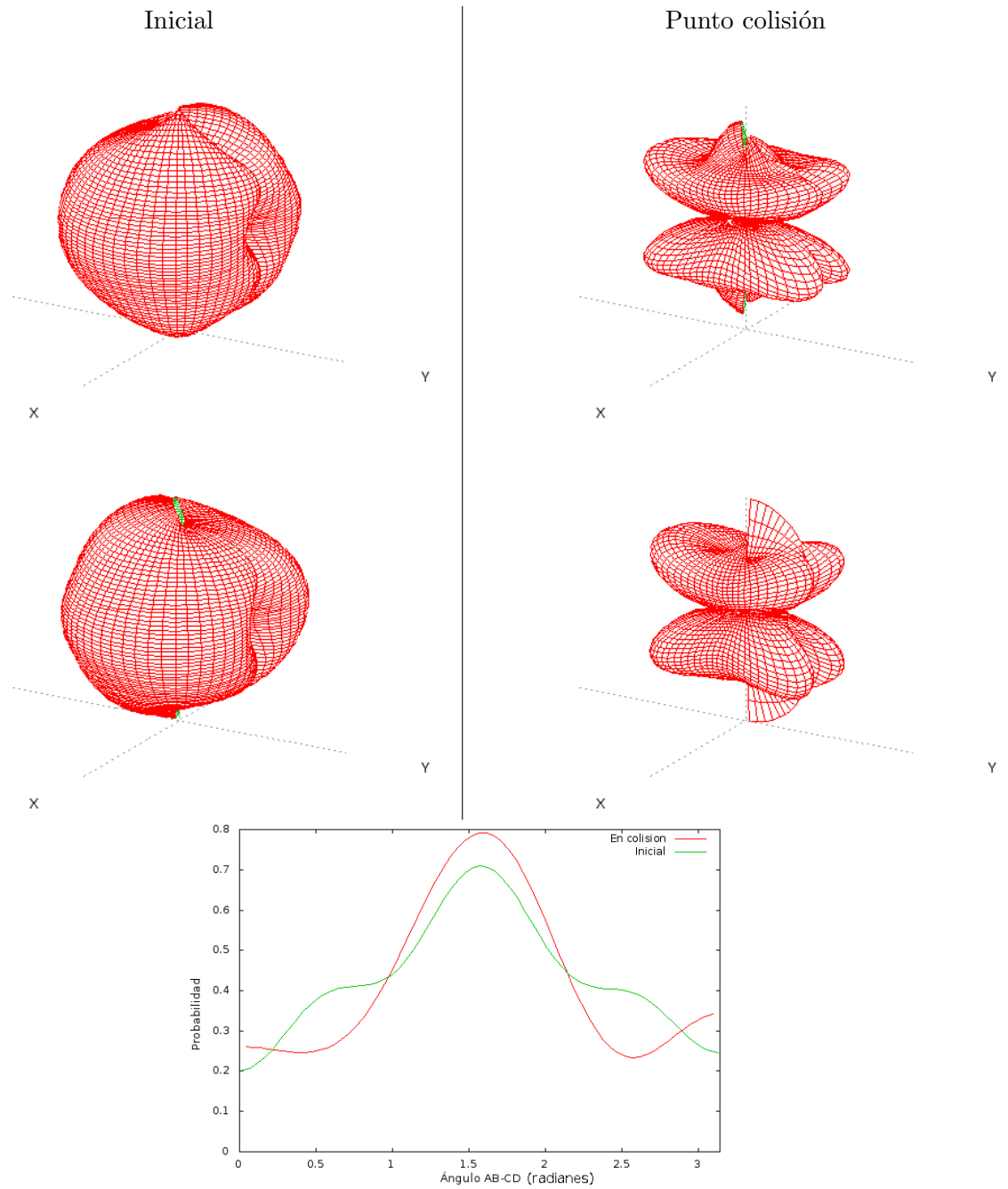


Figura A.10: Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

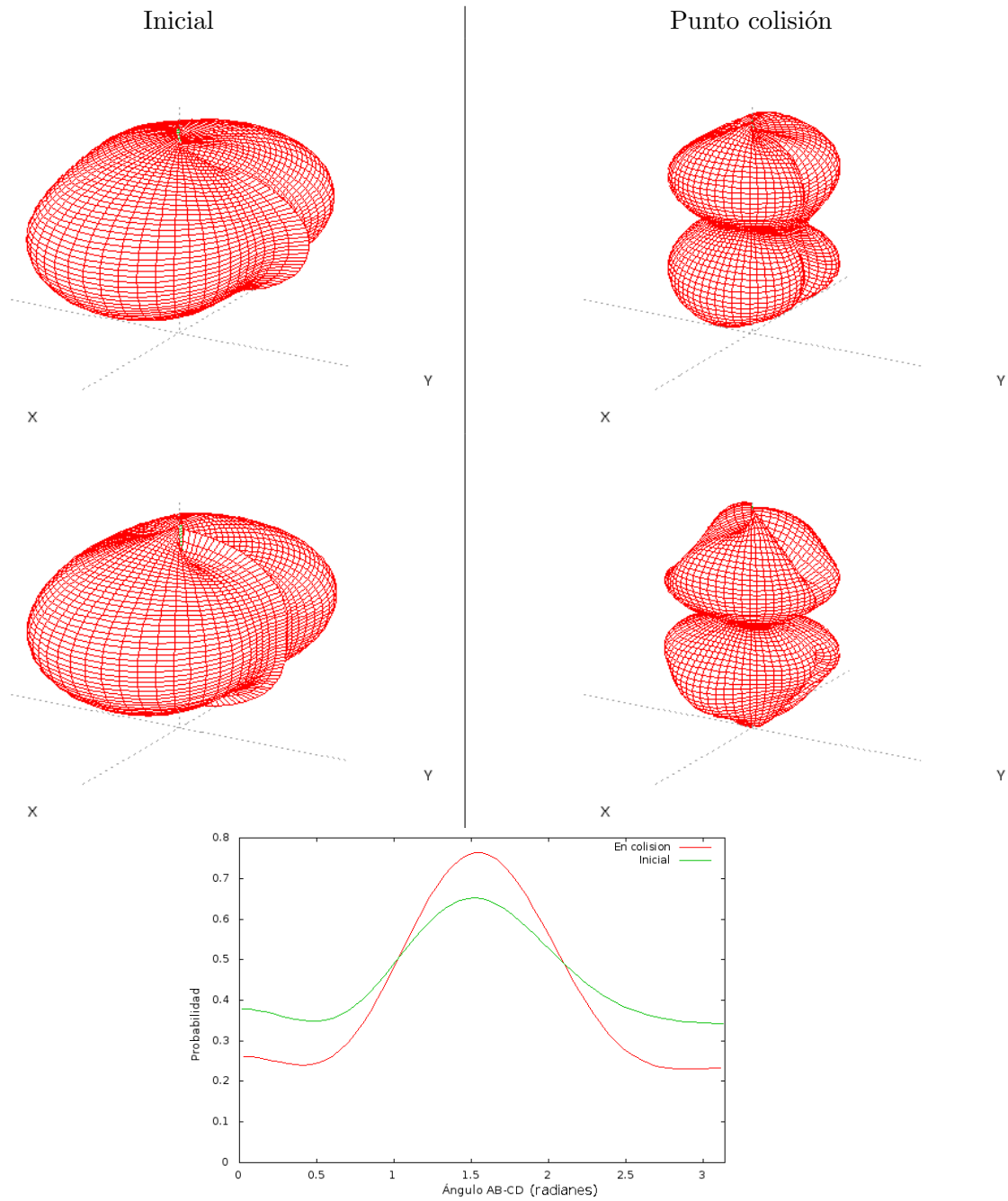


Figura A.11: Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

Sistemas térmicamente excitados

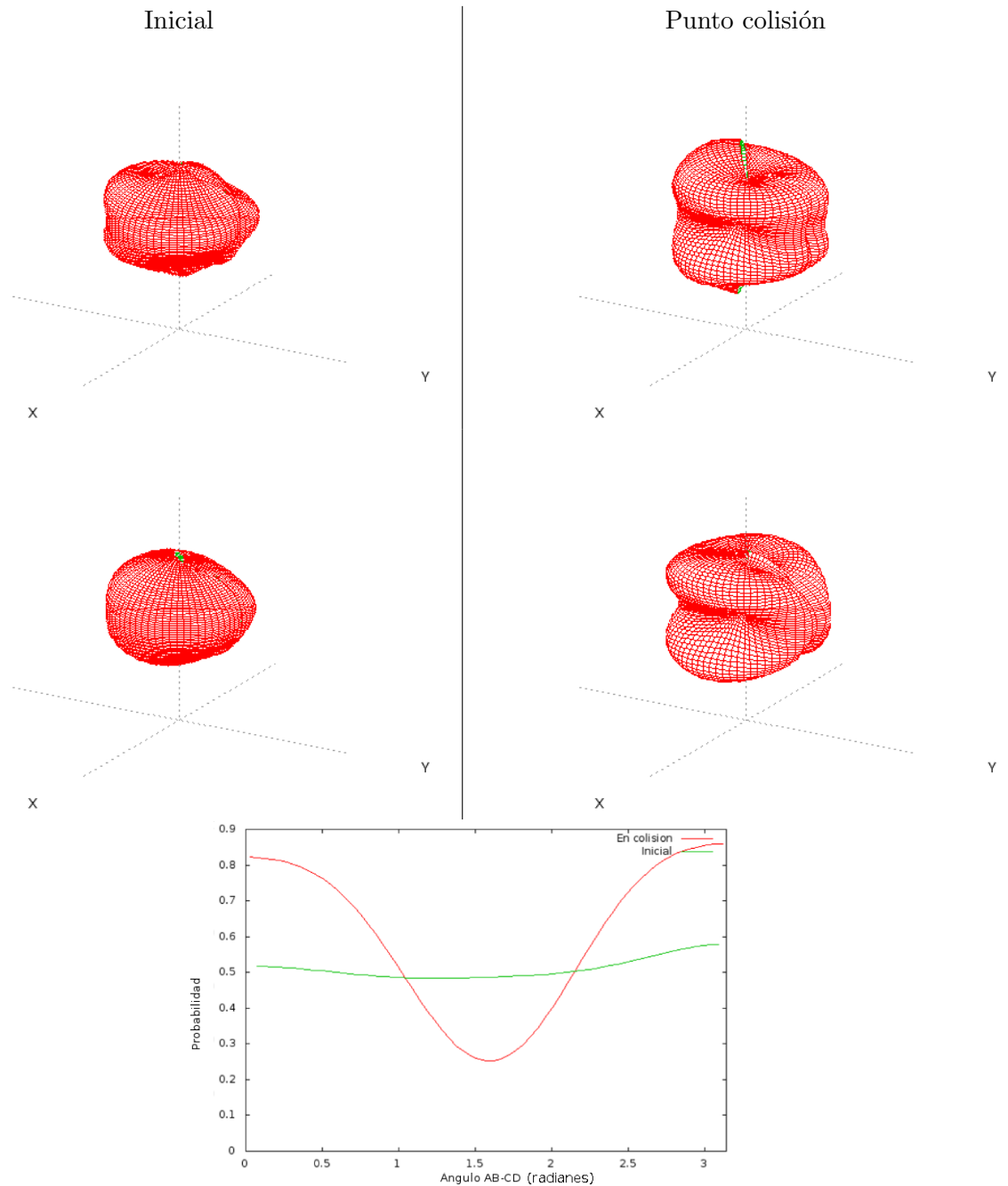


Figura A.12: Sistema $H_2(v_1, j_1) + H_2(v_2, j_2)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

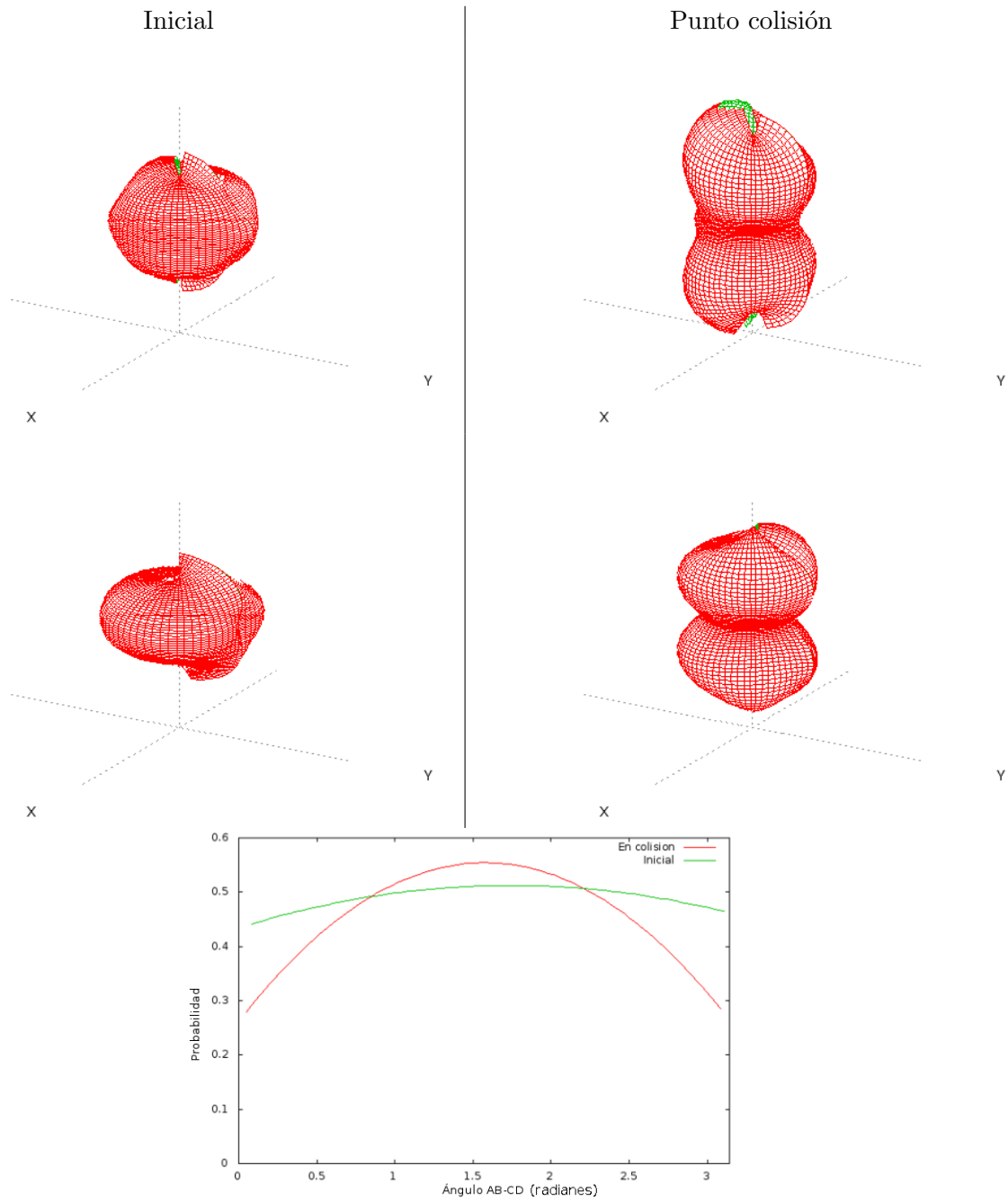


Figura A.13: Sistema $H_2(v_1, j_1) + H_2(v_2, j_2)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

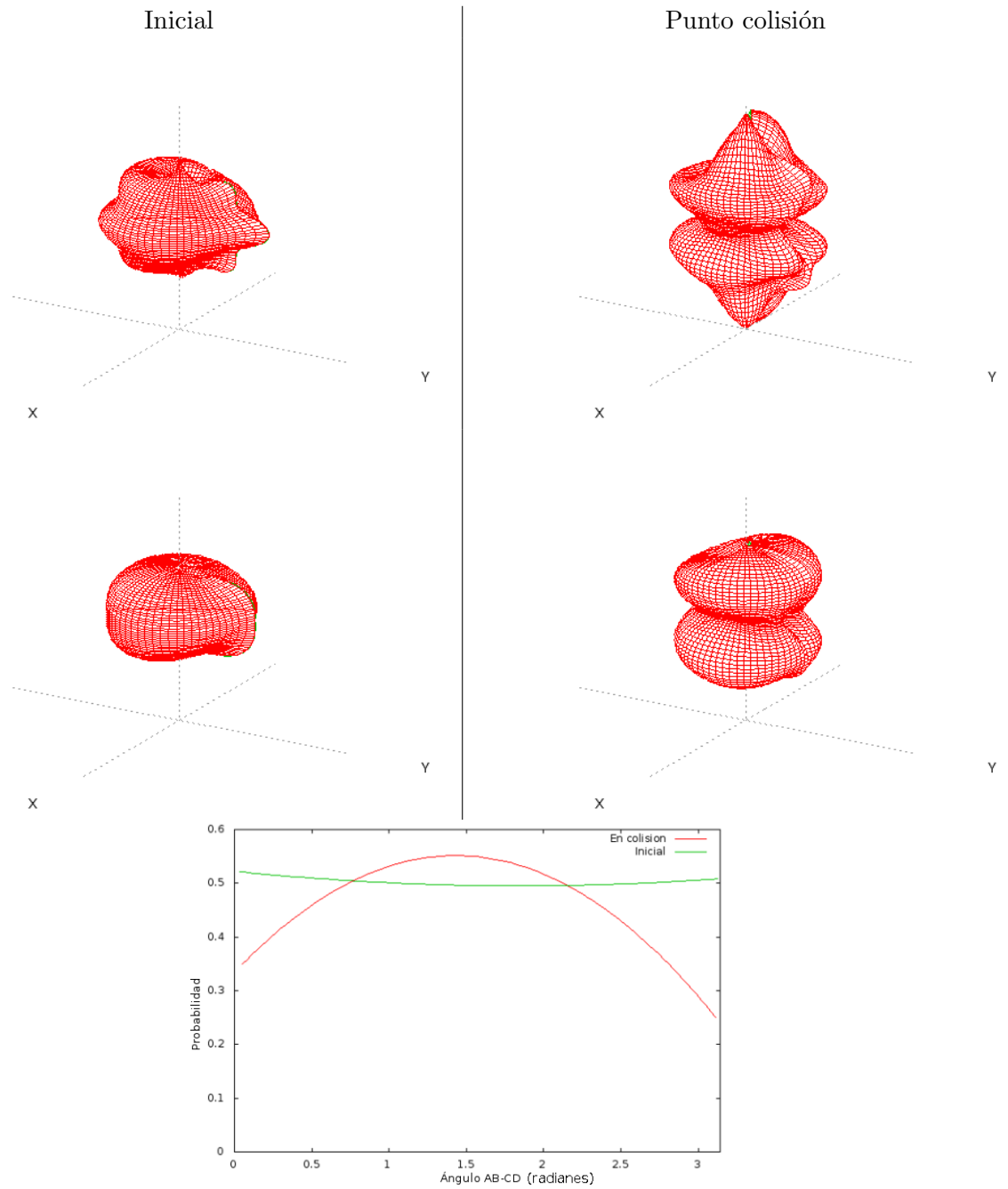


Figura A.14: Sistema $H_2(v_1, j_1) + H_2(v_2, j_2)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados.

Sistemas con energía de colisión constante

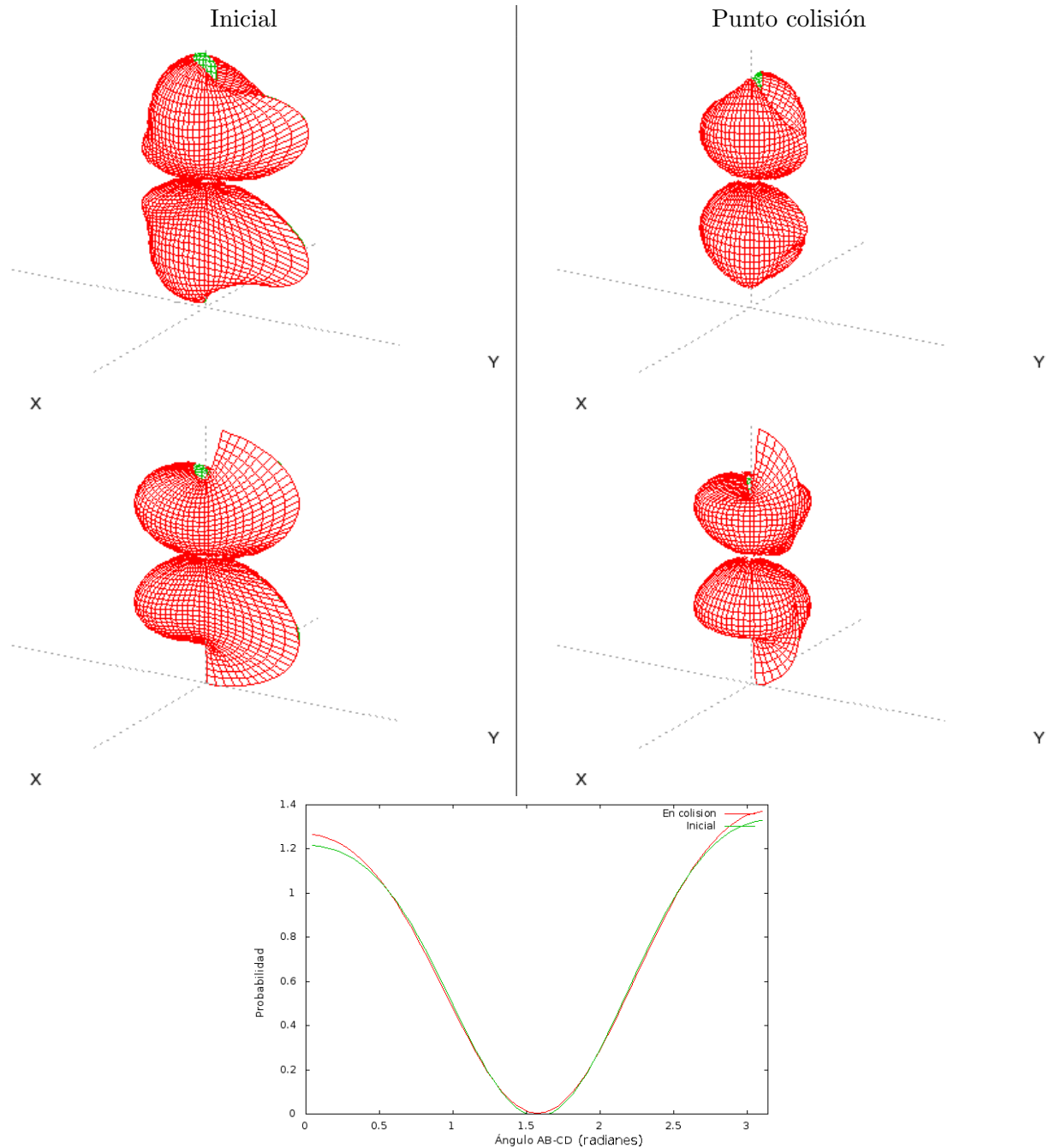


Figura A.15: Sistema $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$, $b_{\text{max}} = 0.999 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=1.40\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados.

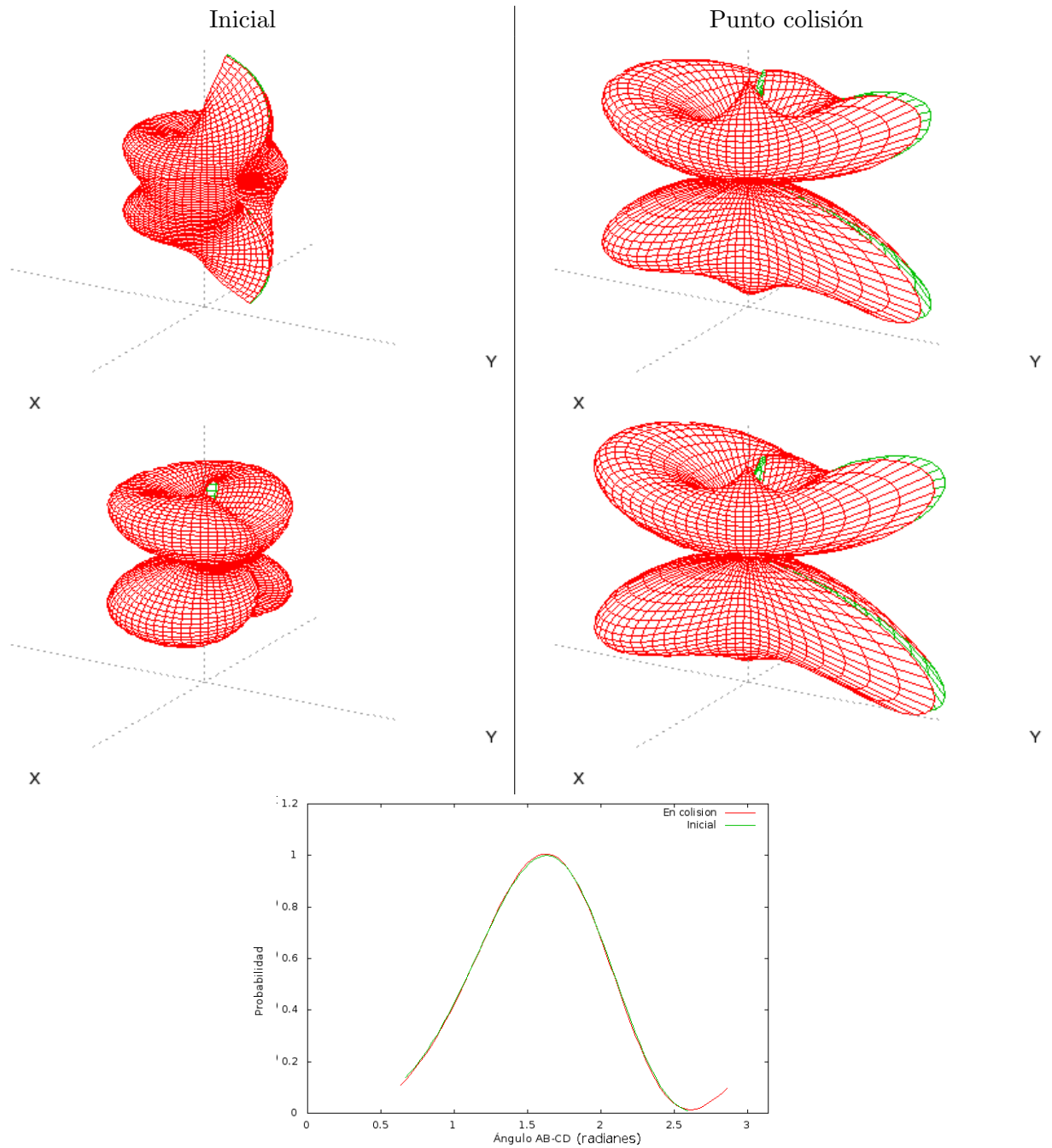


Figura A.16: Sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$, $b_{\max} = 0.999 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=1.40\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados.

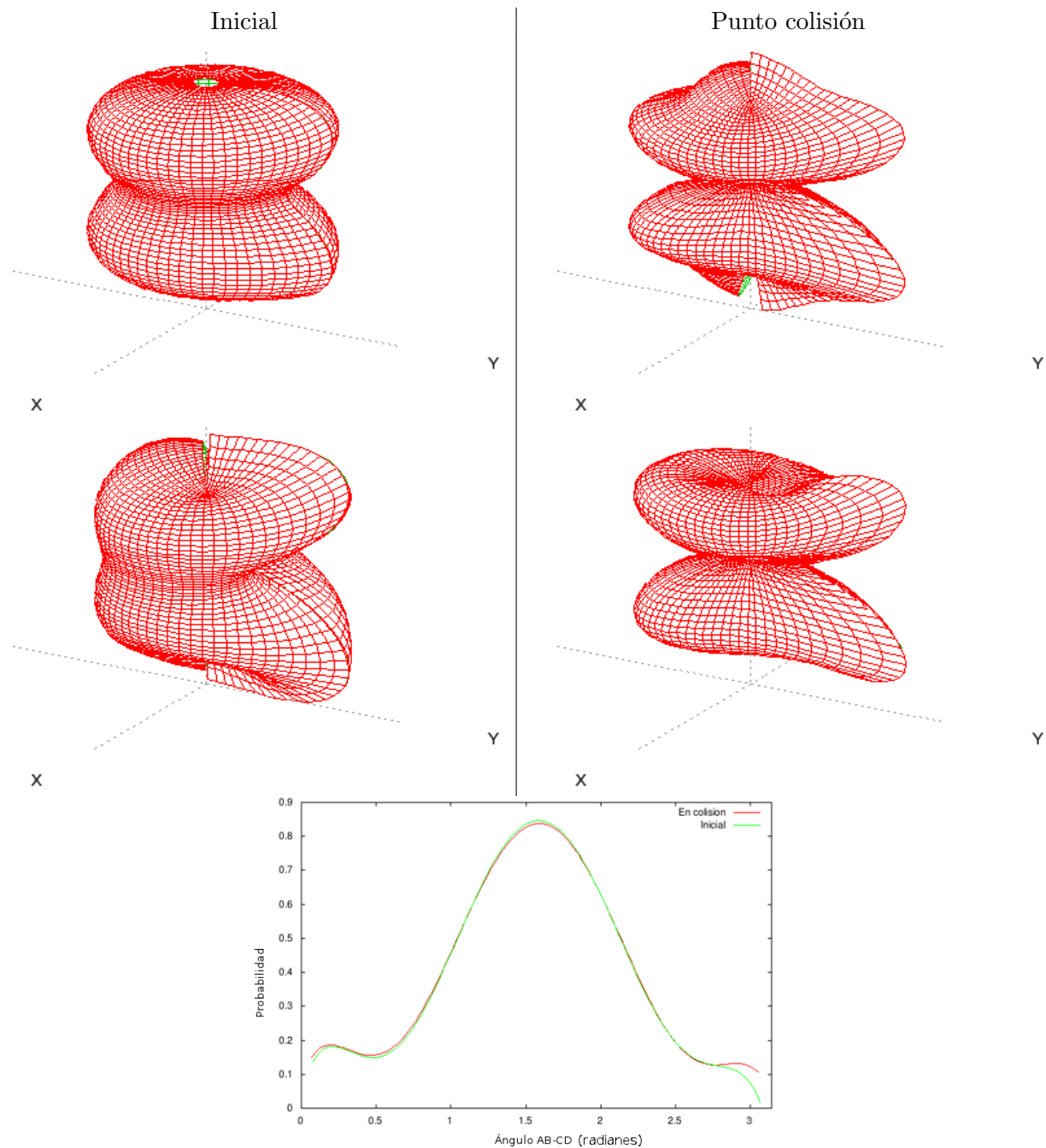


Figura A.17: Sistema $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$, $b_{\max} = 0.99 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=1.40\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados.

Lista de Tablas

5.1.	Energías internas de la molécula $H_2(v,j)$	64
5.2.	Energías internas y puntos de retorno para la molécula de $H_2(v,j)$ para distintos valores de v y $j = 0$	79
5.3.	Probabilidad de reacción de los distintos canales del sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$ con $b_{\max} = 0$, promediada entre las energías de colisión 5.0 eV y 10.0 eV, y sin restricción alguna en los grados de libertad	101
5.4.	Probabilidades de reacción para los distintos canales para un sistema termalizado a 10000 K y energías de colisión variables entre 0.16 y 5 eV.	112
5.5.	Probabilidad de reacción de los distintos canales de distintos sistemas $H_2(v_1,j_1)+H_2(v_2,j_2)$ con b_{\max} nulo y variable, energía de colisión variable y sin restricción alguna en los grados de libertad	119

Lista de figuras

1.1.	Principales reacciones del hidrógeno con sustancias simples. [36]	5
2.1.	Sistema de referencia usado en el análisis y muestreo de las condiciones iniciales (ver texto).	8
2.2.	Geometrías de colisión H, X, T, L y lineal del sistema H_2+H_2 usadas en este trabajo. 10	10
2.3.	Probabilidad total de reacción para los canales 4C y CID frente a la energía de colisión para la reacción $H_2(0,0)+H_2(0,0)$. Figura tomada de Ref. [40]	12
2.4.	Resultados de la colisión $H_2(v_1)+H_2(0)$. Probabilidades de reacción estado a estado de canales CID (izquierda) y 4C (derecha) frente a energía total, comparando resultados QM-TI de Hernández y Clary [40] frente a los resultados QCT de Ceballos <i>et al.</i> [39] y QM-TD de Di Domenico <i>et al.</i> [78]. Resultados QM-TD con línea sólida. Resultados QM-TI con línea punteada. Resultados QCT con cruces. En todos los casos la dimensionalidad es restringida (GR). Figura tomada de ref.[78] (Di Domenico <i>et al.</i>)	14
3.1.	Curva de energía potencial (eV) sistema H-H en función de la distancia internuclear (Å). Potenciales calculados en base a la PES BKMP [37], manteniendo dos átomos del sistema lejos del diátomo en estudio y suficientemente separados entre si. En la figura se muestran distintos estados vibracionales ($v=0, 1, 3, 5$ y 10). Nótese que aunque la curva de energía potencial no depende del isótopo considerado, la energía de los estados energéticos sí lo es.	22
3.2.	Energía potencial (eV) del sistema OHF. La distancia OF está fijada a 1.44Å y el O ocupa el origen de coordenadas. Los ejes X e Y representan la posición del átomo H. Se observan dos pozos de potencial con una barrera que los separa. Se representa el camino de reacción que va de un pozo a otro pasando por la barrera de potencial (flecha azul). Para más detalles, véanse las referencias [97] y [98]). Las distancias se muestran en Å y las energías en eV.	23
3.3.	Orientaciones usadas para el cálculo de la PES de Ree and Bender [103]	26
3.4.	Descripción de método de cálculo de camino sobre una PES.	29
3.5.	PES BKMP [37] Sistema 3 cuerpos H_2+H . Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en estudio de sistemas de tres cuerpos. Panel derecho: Energía potencial para distintos valores de r_1 minimizando respecto a R (Ver panel izquierdo). El cero de energía corresponde a la configuración en la que los tres átomos están separados a una distancia infinita, de forma que cuando $r_1 \rightarrow \infty$, el valor del potencial corresponde a la formación de H_A-H_D a la distancia de equilibrio. 30	30

- 3.6. PES **BKMP** [37] **Sistema 3 cuerpos** $H_2(v_1,0)+H+H$. Energía potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición del átomo H_D (véase fig. 3.5). La separación de los átomos H_A y H_B coincide con el valor del punto de retorno externo del estado vibracional cuántico v_1 . Las flechas marcan los mínimos existentes en la superficie y en las curvas de potencial. Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial. Las coordenadas del mínimo (R_x , R_y y energía) se muestran en cada panel. 31
- 3.7. Caminos simulados sobre la PES de un sistema de tres átomos sujeto a las restricciones indicadas en el panel izquierdo de la fig. 3.5, que partiendo del punto $R_x=0$ Å y $R_y=2.5$ Å rastrea el camino de mínima energía dentro de arco de 10° y con las siguientes tendencias frontales: 10^{-5} eV, 10^{-4} eV y 10^{-3} eV, respectivamente de izquierda a derecha. 31
- 3.8. PES **BKMP** [37] Sistema H_2+H_2 con **geometría H**. Figura izquierda: Sistema de referencia. Figura derecha: Energía potencial del sistema de la figura izquierda en función de las variables $r_1=r_2$ y \vec{R} . La asíntota del potencial corresponde a los cuatro átomos separados a distancia infinita ($r_1=r_2 \rightarrow \infty, \vec{R} \rightarrow \infty$) y se toma como el cero de energía. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial. 32
- 3.9. Caminos simulados sobre la PES de un sistema sujeto a las restricciones indicadas en el panel izquierdo de la figura 3.8, que parte del punto $R = 4$ y $r_1 = r_2 = 0.73$, que rastrea el camino de mínima energía dentro de arco de 10° con las siguientes tendencias frontales: $0.0010eV$, $0.0015eV$ y $0.0100eV$ respectivamente de izquierda a derecha. 33
- 3.10. PES **BKMP** [37], sistema H_2+H_2 **geometría H**. Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en las figuras 3.11 y 3.12. Panel derecho: Cortes de la PES que muestran el valor del mínimo de potencial en función de r_1 y r_2 . Las flechas señalan los mínimos de potencial para los sistemas $H_2(0,0)+H_2(0,0)$, $H_2(5,0)+H_2(0,0)$, $H_2(5,0)+H_2(5,0)$, $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ y $H_2(10,0)+H_2(10,0)$. La escala superior derecha indica los valores de los contornos de potencial. 33
- 3.11. PES **BKMP** [37], sistema $H_2(v_1,0)+H_2(v_2,0)$ **geometría H**. Energía de potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición de la molécula $H_C H_D$ (ver figura 3.10). La separación internuclear de las moléculas $H_A H_B$ y $H_C H_D$ se corresponde con los puntos de retorno externo de su estado vibracional. Las flechas marcan la posición del mínimo existente en la superficie y en las curvas de potencial. Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial. 35
- 3.12. Caminos simulados sobre la PES de un sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ con geometría H sujeto a las restricciones indicadas en el panel izquierdo de la figura 3.10, y con r_{AB} y R_{AB} constantes, que parte del punto $R_x = 0$ y $R_y = 2.5$ (paneles izquierdo y central) y $R_x = 2.5$ y $R_y = 2.5$ (panel de la derecha), rastreando el camino de mínima energía dentro de arco de 20° y con las siguientes tendencias frontales: $0.001eV$, $0.0008eV$ y $0.01eV$ respectivamente de izquierda a derecha. 36

- 3.13. PES **BKMP** [37], sistema H_2+H_2 **geometría X**. Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en las figuras 3.14 y 3.15. Panel derecho: Fijados r_1 y r_2 se calcula el valor del mínimo del potencial con respecto a la distancia \vec{R} para r_1 y r_2 dados. Las flechas señalan los mínimos de potencial para los sistemas $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$, $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ y $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(10,0)$, cuyos detalles se mostrarán en figuras antes indicadas. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial. 36
- 3.14. PES **BKMP** [37], sistema $\text{H}_2(v_1,0)+\text{H}_2(v_2,0)$ **geometría X**. Energía de potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición de la molécula H_CH_D (ver figura 3.13). La distancia interatómica dentro de las moléculas H_AH_B y H_CH_D se corresponde con el valor del punto de retorno externo para $v=0$. Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial. 37
- 3.15. Caminos simulados sobre la PES de un sistema $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ con geometría X sujeto a las restricciones indicadas en panel izquierdo de la figura 3.13, y con r_{AB} y r_{AB} constantes, que parte del punto $R_x = 0$ y $R_y = 2.5$ (dos primeras figuras) y $R_x = 2.5$ y $R_y = 2.5$ (tercera figura), rastreando el camino de mínima energía dentro de un arco de 20° y con las siguientes tendencias frontales: $0.0025eV$, $0.0020eV$ y $0.01eV$ respectivamente de izquierda a derecha. 38
- 3.16. PES **BKMP** [37], sistema H_2+H_2 **geometría T**. Panel izquierdo: Sistema de referencia usado en la figura 3.18. Panel derecho: Mínimo de potencial respecto a \vec{R} para valores de r_1 y r_2 dados. Las flechas señalan los mínimos de potencial para los sistemas $\text{H}_2(0,0)+\text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(0,0)$, $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$, $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(0,0)$ y $\text{H}_2(10,0)+\text{H}_2(10,0)$, cuyos detalles se mostrarán en las figuras antes indicadas. En la escala superior derecha se indica la escala de los contornos de potencial. 39
- 3.17. Caminos simulados sobre la PES de un sistema $\text{H}_2(5,0)+\text{H}_2(5,0)$ con geometría T y con r_{AB} y r_{AB} constantes, que parte del punto $R_x = 0$ y $R_y = 2.5$ (paneles izquierdo y central) y $R_x = 1.5$ y $R_y=2.5\text{Å}$ (panel derecho), rastreando el camino de mínima energía dentro de un ángulo frontal de 20 grados y con las siguientes tendencias frontales: $0.0025eV$, $0.00052eV$ y $0.007eV$ respectivamente de izquierda a derecha. 39
- 3.18. PES **BKMP** [37], sistema $\text{H}_2(v_1,0)+\text{H}_2(v_2,0)$ **geometría T**. Energía de potencial en función de las coordenadas R_x y R_y que determinan la posición de la molécula H_CH_D (ver figura 3.16). La separación internuclear H_AH_B y H_CH_D se corresponde con el valor del punto de retorno externo para los estados vibracionales v_1 y v_2 . Distancias en Å y energías en eV. En la escala superior derecha se indica la escala de los contornos de potencial. 40
- 3.19. PES **BKMP** [37] Sistema H_2+H_2 con geometría **lineal**. Panel izquierdo: Sistema de referencia. Panel derecho: Energía potencial del sistema en función de las variables $r_1=r_2$ y de R' . La asíntota del potencial se corresponde con valores muy grandes de ambas variables, lo que equivale a un sistema con cuatro átomos de H aislados. R' es igual a la distancia entre los dos átomos más cercanos de cada una de las moléculas. En la escala superior derecha se indican los valores de los contornos de potencial. 41

4.1.	Sistema de referencia de ejes fijos en el cuerpo (BF) en coordenadas de Jacobi. R : vector que une los centros de masa de las moléculas reactivo y que define el eje z . r_{AB} : vector que define la posición de B respecto de A. r_{CD} : vector que define la posición de D respecto de C. α : ángulo que forma r_{AB} sobre R . β : ángulo que forma r_{CD} sobre R . ϕ : ángulo acimutal, formado por los dos planos que contienen a cada diátomo y al centro de masa del reactivo opuesto.	48
4.2.	Probabilidad de reacción de los canales intercambio (izquierda) y CID (derecha) en función de la energía traslacional (eV) para el sistema H ₂ (10,0)+H ₂ (0,0) con geometría específica H.	56
4.3.	Localización de reactivos en el sistema de referencia BF utilizado en este trabajo. R : vector que une los centros de masa de las moléculas reactivo, contenido en el eje z . r_{AB} : vector que define la posición de B respecto de A. r_{CD} : vector que define la posición de D respecto de C. α : ángulo que forma r_{AB} con R . β : ángulo que forma r_{CD} sobre R . ϕ : ángulo diedro formado por los planos que contienen a cada uno de los vectores r_{AB} y r_{CD} y el vector internuclear R	57
4.4.	Ejemplo de ajuste doble por series de Legendre.	58
5.1.	Geometría de colisión tipo H para un sistema tetraatómico H ₂ +H ₂	62
5.2.	Evolución de la probabilidad de reacción frente a la energía de total (eV) para los distintos canales del sistema H ₂ (10,0)+H ₂ (0,0) (A) y H ₂ (5,0)+H ₂ (5,0) (B) con geometría inicial tipo H.	63
5.3.	Comparación de la probabilidad de reacción en función de la energía total para los canales de disociación (A) e intercambio (B) para el sistema H ₂ (10,0)+H ₂ (0,0) con geometría específica inicial H, con los resultados de estudios previos de (1) Domenico et al. [122] (TD-QM geometría H con PES ASP), (2) Bartolomei et al. [81] (TD-QM geometría H con PES BKMP) y (3) Carmona et al. [82] (QCT geometría H con PES BKMP)	63
5.4.	Panel izquierdo: Comparación de las distribuciones de estados vibracionales finales del canal intercambio en los sistemas H ₂ (10,0)+H ₂ (0,0) (negro) y H ₂ (5,0)+H ₂ (5,0) (rojo) con geometría específica inicial H, con una energía de colisión $E_c=2.0\text{eV}$. La suma de las probabilidades en cada distribución se corresponde con la probabilidad de reacción del canal en cada uno de los sistemas. Panel derecho: Comparación de la evolución energética en la PES BKMP de los sistemas H ₂ (10,0)+H ₂ (0,0), H ₂ (5,0)+H ₂ (5,0) y H ₂ (10,0)+H ₂ (10,0) en función de la coordenada R_x , siendo $R_y=0$. R_x y R_y son las componentes x e y del vector que define la separación entre las dos moléculas de reactivos.	65
5.5.	Geometría de colisión X para un sistema tetraatómico.	66
5.6.	Resultados obtenidos (probabilidad frente a energía total en eV) para el canal de disociación en el sistema H ₂ (10,0)+H ₂ (0,0) con geometría específica inicial X frente a los resultados de estudios previos de (1) M.E.Mandy y T.A.Rothwell[41] (QCT-restringido X en PES BKMP) y (2 y 3) Bartolomei et al. [81] (TD-QM-restringido X en PES BKMP y ASP respectivamente)	67
5.7.	Geometría de colisión tipo T para un sistema tetraatómico	67
5.8.	Resultados obtenidos (probabilidad frente a energía total en eV) para el canal de disociación en el sistema H ₂ (10,0)+H ₂ (0,0) con geometría específica inicial T frente a los resultados de estudios previos de (1) M.E.Mandy y T.A.Rothwell[41] (QCT-restringido T en PES BKMP) y (2 y 3) Bartolomei et al. [81] (TD-QM-restringido T en PES BKMP y ASP respectivamente)	68

5.9. Geometría de colisión L para el sistema H_4	69
5.10. Evolución de la probabilidad de reacción frente a la energía de colisión (eV) de los distintos canales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con geometría específica inicial L.	69
5.11. Geometría de colisión lineal para el sistema H_2+H_2	70
5.12. Evolución de la probabilidad de reacción de los canales disociación e intercambio-disociación frente a la energía total (eV) del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con geometría específica inicial lineal. Probabilidad del canal disociación-reactiva en cálculos QCT basados en geometría restringida lineal y PES BKMP realizados por Carmona et al. [82]	71
5.13. Comparación de probabilidades de reacción del canal intercambio del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, FD-SIG asociados a distintas geometrías: H, cuadrado relleno; L, rombo vacío; Lineal triángulo relleno; T, triángulo invertido relleno; y X, estrella vacía.	72
5.14. Trayectorias de átomos de dos sistemas de ejemplo asociados al canal intercambio. Las distintas líneas representan el movimiento de cada uno de los átomos implicados. Las cruces representan la posición de cada átomo en el momento de la colisión. Los ejes X e Y representan los valores de las coordenadas respectivas de cada uno de los átomos en el plano, cuyo origen se toma en la distancia de equilibrio del diátomo con mayor excitación. Ambos ejemplos corresponden a sistemas FD-SIG con geometría de H.	72
5.15. Comparación de probabilidades de reacción del canal disociación del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, FD-SIG asociados a distintas geometrías: $H \Rightarrow$ Cuadrado relleno, $L \Rightarrow$ Rombo vacío, Lineal, triángulo relleno; geometría T, triángulo invertido relleno; geometría X; estrella vacía.	73
5.16. Ejemplos de trayectorias típicas de los átomos de cada una de las moléculas que dan lugar a la disociación de uno de los diátomos para cuatro geometrías iniciales específicas. Las cruces representan la posición de cada átomo en el momento de la colisión. La figura superior izquierda corresponde a una geometría H; la superior derecha a una geometría L; la inferior izquierda a una geometría T; y la inferior derecha a una geometría X.	74
5.17. Comparación de probabilidades de reacción del canal intercambio-disociación del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, asociados a distintas geometrías: H, cuadrado relleno; L, rombo vacío; Lineal, triángulo relleno; T, triángulo invertido relleno; y X, estrella vacía.	75
5.18. Trayectorias de átomos de dos sistemas de ejemplo asociados al canal intercambio-disociación. Las cruces representan la posición de cada átomo en el momento de la colisión. Ambos ejemplos corresponden a sistemas FD-SIG con geometría de L.	76
5.19. Sección eficaz de reacción de los canales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, calculada con geometrías iniciales muestreadas aleatoriamente. Estos resultados se comparan con los correspondientes de Ceballos <i>et al.</i> [39] en la ASP). Panel superior izquierdo: canal de intercambio. Panel superior derecho: canal de disociación. Panel inferior: canal de intercambio-disociación.	77
5.20. Probabilidad de reacción de los distintos canales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ calculada usando sistema FD con muestreo aleatorio de la geometría inicial y con parámetro máximo de impacto nulo. Comparación de estos resultados con equivalentes de Y.Lu <i>et al.</i> [83] (TD-QM $J=0$ ASP) y H.Song <i>et al.</i> (TD-QM $J=0$ BKMP). A-Intercambio, B-Disociación, C-Intercambio-disociación.	78

5.21. Sección eficaz de los distintos canales del sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal Intercambio (panel derecho).	79
5.22. Evolución de la energía total y de las distancias internucleares de trayectorias individuales del sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$. Panel superior izquierdo: Trayectoria no reactiva. Panel superior derecho: Canal intercambio. Panel inferior izquierdo: Canal disociación. Panel inferior derecho: Canal intercambio-disociación.	80
5.23. Sección eficaz de los distintos canales del sistema $H_2(0,5)+H_2(0,5)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto (función de opacidad) a distintas energías de colisión del canal Intercambio (panel derecho).	81
5.24. Evolución de las energías cinética y potencial y separaciones internucleares de trayectorias individuales del sistema $H_2(0,5)+H_2(0,5)$. Panel superior izquierdo: trayectoria no reactiva. Panel superior derecho: canal intercambio. Panel inferior izquierdo: canal disociación. Panel inferior derecho: canal intercambio-disociación.	81
5.25. Sección eficaz de los canales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ en función de la energía total (panel superior izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal de intercambio (panel superior derecho), disociación (panel inferior izquierdo) e intercambio-disociación (inferior derecho).	82
5.26. Evolución de las energías cinética y potencial y separaciones internucleares de trayectorias individuales del sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ para trayectorias de los canales: no reactivo (superior izquierdo), de intercambio (panel superior derecho), de disociación (panel inferior izquierdo) e intercambio-disociación (panel inferior derecho).	83
5.27. Sección eficaz de los distintos canales del sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal de intercambio (panel derecho).	84
5.28. Evolución de las energías cinética y potencial y separaciones interatómicas de trayectorias individuales del sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ Panel superior izquierdo: trayectoria no reactiva. Panel superior derecho: Canal intercambio. Panel inferior izquierdo: canal disociación. Panel inferior derecho: canal de intercambio-disociación.	84
5.29. Sección eficaz de los distintos canales del sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$ en función de la energía total (panel izquierdo). Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal Intercambio (panel derecho).	85
5.30. Sección eficaz de los distintos canales del sistema $H_2(v_1, j_1)+H_2(v_2, j_2)$ en función de la energía de colisión (panel superior izquierdo), donde los estados internos de los reactivos corresponden a una distribución térmica a 10^4 K. Para el mismo sistema, probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto a distintas energías de colisión del canal de intercambio (panel superior derecho), disociación (panel inferior izquierdo) e intercambio-disociación (panel inferior derecho).	86

- 5.31. Para el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ comparación de las probabilidades de reacción en función de la energía total para los canales de intercambio (panel superior izquierdo), disociación (panel superior derecho) e intercambio-disociación (Panel inferior izquierdo) en los distintos sistemas FD (con geometrías iniciales aleatorias) y FD-SIG (con geometrías iniciales específicas). 88
- 5.32. Sección eficaz resuelta en estados finales para colisiones $H_2(0,0)+H_2(0,0)$ a $E_{col} = 10.0$ eV. Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la distribuciones rotacionales finales de los productos para valores determinados de v' 91
- 5.33. Sección eficaz resuelta en estados finales para colisiones $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ a $E_{col}=3.20$ eV. Las figuras de barras muestran la distribución vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran las distribuciones de los estados rotacionales de los productos para valores determinados de v 93
- 5.34. Sección eficaz resuelta en estados finales para colisiones $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ a $E_{col} = 2.75$ eV Las figuras de barras muestran la distribución de estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la distribución de estados rotacionales de los productos para valores determinados de v 94
- 5.35. Secciones eficaces para colisiones $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ y $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con parámetro máximo de impacto dependiente de la energía. Panel superior izquierdo: canal de intercambio. Panel superior derecho: canal de disociación. Panel inferior izquierdo: canal de intercambio-disociación 95
- 5.36. Probabilidad de reacción a $b=0$ para colisiones $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ y $H_2(10,0)+H_2(0,0)$. Panel superior izquierdo: canal de intercambio. Panel superior derecho: canal de disociación. Panel inferior izquierdo: canal de intercambio-disociación 96
- 5.37. Para el sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ con parámetro de impacto nulo, comparación de las probabilidades de los canales Intercambio (Izquierda), Disociación (Centro) e Intercambio-Disociación (Derecha), calculadas en el presente trabajo frente a los resultados obtenidos por H.Song *et al.* [95] 97
- 5.38. Para el sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ con parámetro máximo de impacto dependiente de la energía, comparación de las secciones eficaces para los canales intercambio (panel de la izquierda), de disociación (panel central) e intercambio-disociación (panel derecho) calculadas en el presente trabajo frente a los resultados obtenidos por H.Song *et al.* [95] 97
- 5.39. Funciones de opacidad comparadas del sistema $H_2(10,0)+D_2(0,0)$ calculadas en el presente trabajo frente a los resultados obtenidos por H.Song *et al.* [95], a energías constantes (de arriba a abajo: 1.1 eV, 1.2 eV, 1.3 eV y 1.4 eV) para los canales intercambio (primera columna), disociación (segunda columna) e intercambio-disociación (tercera columna). 98
- 5.40. Panel superior izquierdo: Ejemplo de ajuste en curvas polares de los valores más probables de los ángulos α , ϕ y β . Panel superior derecho: Ejemplo de figura de correlación entre los ángulos α y β . Paneles inferiores: Ejemplos de superficies de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (inferior) al inicio de la trayectoria (izquierda) y en el momento de la colisión (derecha). 100

- 5.41. Sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 102
- 5.42. Sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 5.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 103
- 5.43. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 105
- 5.44. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 106
- 5.45. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.25-2.25 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 107

- 5.46. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 109
- 5.47. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 110
- 5.48. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.69-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 111
- 5.49. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con parámetro de impacto máximo variable. Representación polar de ajustes de probabilidad de los ángulos α , ϕ y β (ver definición de ángulos en figura 4.1) a energías de colisión constantes en función del canal alcanzado. 113
- 5.50. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 2.06 \text{ \AA}$ y $E_{col}=2.75\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados. 114
- 5.51. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 2.06 \text{ \AA}$ y $E_{col}=2.75\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados. 115

- 5.52. Sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$, $b_{\max} = 2.06 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=2.75\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados. 116
- 5.53. Sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$ con parámetro de impacto máximo variable. Representación polar de ajustes de probabilidad de los ángulos α , ϕ y β (ver definición de ángulos en figura 4.1) a energías de colisión constantes en función del canal alcanzado. 117
- 5.54. Canal Intercambio: Posibles geometrías de colisión en el sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$ (figura A) y $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con b_{\max} nulo (figura B) y variable (figura C). . . 118
- 5.55. Canal disociación: Posibles geometrías de colisión en el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ con b_{\max} nulo (figura A) y variable (figuras B y C), $H_2(5,5)+H_2(5,5)$ (figura D) y $H_2(v_1,j_1)+H_2(v_2,j_2)$ (figura E) 120
- 5.56. Canal Intercambio-disociación: Posibles geometrías de colisión en el sistema $H_2(10,0)+H_2(0,0)$ (figura A) , $H_2(5,5)+H_2(5,5)$ (figura B) y $H_2(v_1,j_1)+H_2(v_2,j_2)$ (figura C) 121
- A.1. Distribución de sección eficaz de estados finales internos del sistema $H_2(0,5)+H_2(0,5)$ con $E_{\text{col}} = 10.0\text{eV}$. Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de los estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la probabilidad de los estados rotacionales finales de los productos para valores determinados de v 143
- A.2. Distribución de sección eficaz de estados finales internos del sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$ con $E_{\text{col}} = 3.20\text{eV}$. Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de los estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la probabilidad de los estados rotacionales finales de los productos para valores determinados de v 144
- A.3. Distribución de sección eficaz de estados finales internos en el sistema $H_2(v,j)+H_2(v',j')$ con $E_{\text{col}} = 3.50\text{eV}$, donde v , v' , j y j' se corresponden con una distribución térmica a 10.000K . Las figuras de barras muestran la distribución de probabilidad de los estados vibracionales de los productos. Las figuras de líneas muestran la distribución de probabilidad de los estados rotacionales finales de los productos para valores determinados de v 144
- A.4. Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$, $b_{\max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 145

- A.5. Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$, $b_{max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 146
- A.6. Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$, $b_{max} = 0$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.15-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 147
- A.7. Sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 148
- A.8. Sistema $H_2(0,0)+H_2(0,0)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 149
- A.9. Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 4.00-10.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 150

- A.10. Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 151
- A.11. Sistema $H_2(5,5)+H_2(5,5)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. . . . 152
- A.12. Sistema $H_2(v_1, j_1)+H_2(v_2, j_2)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.79-4.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 153
- A.13. Sistema $H_2(v_1, j_1)+H_2(v_2, j_2)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 154
- A.14. Sistema $H_2(v_1, j_1)+H_2(v_2, j_2)$. Izquierda: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad promedio en intervalo de energía de colisión 0.16-5.00 eV de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo entre los vectores indicados. 155
- A.15. Sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$, $b_{\max} = 0.999 \text{ \AA}$ y $E_{\text{col}}=1.40\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados. 156

- A.16. Sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$, $b_{\max} = 0.999 \text{ \AA}$ y $E_{col}=1.40\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados. 157
- A.17. Sistema $H_2(5,0)+H_2(5,0)$, $b_{\max} = 0.99 \text{ \AA}$ y $E_{col}=1.40\text{eV}$. Izquierda: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento inicial de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en **Intercambio-Disociación**. Derecha: Curvas de probabilidad de los vectores r_{AB} (superior) y r_{CD} (medio) en el momento de la colisión de las trayectorias que componen el sistema y que terminan en Intercambio-Disociación. Inferior: Correlación entre vectores r_{AB} y r_{CD} . Curva de probabilidades del ángulo en radianes entre los vectores indicados. 158

Bibliografía

- [1] P. G. Martin, D. H. Schwarz, and M. E. Mandy. Master Equation Studies of the Collisional Excitation and Dissociation of H₂ Molecules by H Atoms. *Astrophys J.*, 461:265, 1996.
- [2] P. G. Martin and M. E. Mandy. Analytic Temperature Dependences for a Complete Set of Rate Coefficients for Collisional Excitation and Dissociation of H₂ Molecules by H Atoms. *Astrophys J. Lett.*, 455:L89, 1995.
- [3] W. D. Arnett. Computational astrophysics. *Commun. Associations for Computing Machinery*, 28(4):354–357, 1985.
- [4] J. E. Dove, A. C. M. Rusk, P. H. Cribb, and P. G. Martin. Excitation and dissociation of molecular hydrogen in shock waves at interstellar densities. *Astrophys J.*, 318:379–391, 1987.
- [5] D. W. Schwenke. Calculations of rate constants for the three-body recombination of H₂ in the presence of H₂. *J. Chem. Phys.*, 89(4):2076–2091, 1988.
- [6] A. Sternberg and A. Dalgarno. The infrared response of molecular hydrogen gas to ultraviolet radiation - High-density regions. *Astrophys J.*, 338:197–233, 1989.
- [7] C. A. Chang and P. G. Martin. *Astrophys. J.*, 378:202, 1991.
- [8] P. G. Martin, W. J. Keogh, and M. E. Mandy. *Astrophys. J.*, 499:793, 1998.
- [9] E. Roueff and F. Lique. Molecular excitation in the interstellar medium: Recent advances in collisional, radiative, and chemical processes. *Chem. Rev.*, 113(12):8906–8938, 2013.
- [10] F. H. Busse. A simple model of convection in the jovian atmosphere. *Icarus*, 29(2):255 – 260, 1976.
- [11] J. B. Manneville and P. Olson. Banded convection in rotating fluid spheres and the circulation of the jovian atmosphere. *Icarus*, 122(2):242 – 250, 1996.
- [12] A. P. Ingersoll and D Pollard. Motion in the interiors and atmospheres of jupiter and saturn: scale analysis, anelastic equations, barotropic stability criterion. *Icarus*, 52(1):62 – 80, 1982.
- [13] R. J. Wilson and K. Hamilton. Comprehensive model simulation of thermal tides in the martian atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, 53(9):1290–1326, 1996.
- [14] S. Manabe and R. F. Strickler. Thermal equilibrium of the atmosphere with a convective adjustment. *J. Atmos. Sci.*, 21(4):361–385, 1964.

- [15] M. S. Taylor and E. N. Jacobsen. Asymmetric catalysis by chiral hydrogen-bond donors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(10):1520–1543, 2006.
- [16] J. B. Siegel, A. Zanghellini, H. M. Lovick, G. Kiss, A. R. Lambert, J. L. St.Clair, J. L. Gallaher, D. Hilvert, M. H. Gelb, B. L. Stoddard, K. N. Houk, F. E. Michael, and D. Baker. Computational design of an enzyme catalyst for a stereoselective bimolecular diels-alder reaction. *Science*, 329(5989):309–313, 2010.
- [17] J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, and C. H. Christensen. Towards the computational design of solid catalysts. *Nat Chem*, 1(1):37–46, 2009.
- [18] J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J. K. Norskov. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nat. Mater.*, 5(11):909–913, 2006.
- [19] H. W. P. Van der Heijden, M. G. H. Boogaarts, S. Mazouffre, J. A. M. Van der Mullen, and D. C. Schram. Time-resolved experimental and computational study of two-photon laser-induced fluorescence in a hydrogen plasma. *Phys. Rev. E*, 61(4):4402, 2000.
- [20] K. C. Kulander. Multiphoton ionization of hydrogen: A time-dependent theory. *Phys. Rev. A*, 35:445–447, 1987.
- [21] J. Killeen. Computational problems in plasma physics and controlled thermonuclear research. In B. J. Rye and J. C. Taylor, editors, *Physics of Hot Plasmas*, pages 202–255. Springer US, 1970.
- [22] W. L. Fite. *Free Hydrogen Atom Collision Cross Sections of Interest in Controlled Thermonuclear Research*. US Government Printing Office, 1958.
- [23] D. A. Dei, A. A. Hussein, and G. M. Hale. Computation of specific thermonuclear reaction rates: the steep code. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 26:80–81, 1977.
- [24] E. M. Sion, M. J. Acierno, and S. Tomczyk. Hydrogen shell flashes in massive accreting white dwarfs. *Astrophys J.*, 230:832–838, 1979.
- [25] A. Kercek, W. Hillebrandt, and J. Truran. Two-dimensional simulations of the thermonuclear runaway in an accreted atmosphere of a c+o white dwarf. *Astron. Astrophys.*, 337:379–392, 1998.
- [26] M. Khalil, R. J. Woods, D. F. Weaver, and V. H. Smith. An examination of intermolecular and intramolecular hydrogen bonding in biomolecules by AM1 and MNDO/M semiempirical molecular orbital studies. *J. Comput. Chem.*, 12(5):584–593, 1991.
- [27] M. J. Calhorda. Weak hydrogen bonds: theoretical studies. *Chem. Commun.*, (10):801–809, 2000.
- [28] S. J. Grabowski. A new measure of hydrogen bonding strength—ab initio and atoms in molecules studies. *Chem. Phys. Lett.*, 338(4):361–366, 2001.
- [29] S. J. Grabowski. An estimation of strength of intramolecular hydrogen bonds. ab initio and aim studies. *J. Mol. Struct.*, 562(1):137–143, 2001.

- [30] R. C. Lochan and M. Head-Gordon. Computational studies of molecular hydrogen binding affinities: the role of dispersion forces, electrostatics, and orbital interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(12):1357–1370, 2006.
- [31] S. J. Grabowski. *Hydrogen bonding: new insights*, volume 3. Springer, 2006.
- [32] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Computational studies of the photophysics of hydrogen-bonded molecular systems. *J. Chem. Phys.*, 111(46):11725–11735, 2007.
- [33] R. I. Jibuti, N. B. Krupennikova, and N. I. Shubitidze. On the four-body problem. *Theo. Mat. Phys.*, 32(2):704–713, 1977.
- [34] B. Fox and A. Y. Zomaya. *Constrained dynamics computations: models and case studies*, volume 18. World Scientific, 2000.
- [35] A. Albouy, Y. Fu, and S. Sun. Symmetry of planar four-body convex central configurations. *Proc. R. Soc. A*, 464(2093):1355–1365, 2008.
- [36] I. Shimanovich, M. Pavlovich, V. Tikavy, and P. Malashko. *General Chemistry in Formulas, Definitions and Diagrams*. Mir Publishers Moscow, 1990.
- [37] A. I. Boothroyd, P. G. Martin, W. J. Keogh, and M. J. Peterson. An accurate analytic H_4 potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 116:666, 2002.
- [38] W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. V. Linde, A. Varandas, H. Wang, and R. J. Wolf. *VENUS96 A General Chemical Dynamics Computer Program*. Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409, 1996.
- [39] A. Ceballos, E. García, A. Rodríguez, and A. Laganá. A quasiclassical trajectory study of the H_2+H_2 reaction. *Chem. Phys Lett.*, 305(3-4):276 – 284, 1999.
- [40] M. I. Hernández and D. C. Clary. Four-center reactions: A quantal model for H_4 . *J. Chem. Phys.*, 104:8413, 1996.
- [41] M. E. Mandy and T. A. Rothwell. A restricted dimensionality quasiclassical trajectory study of $H_2(v,0)+H_2(v',0)$. *J. Chem. Phys.*, 114:10780, 2001.
- [42] W. J. Keogh. PhD thesis, Univ.Toronto, 1992.
- [43] A. I. Boothroyd, J. E. Dove, W. J. Keogh, P. G. Martin, and M. R. Peterson. Accurate ab initio potential energy computations for the h_4 system: Tests of some analytic potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, 95:4331, 1991.
- [44] A. Aguado, C. Suárez, and M. Paniagua. Accurate global fit of the H_4 potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 101:4004, 1994.
- [45] G. C. Schatz and A. Kuppermann. Quantum mechanical reactive scattering for three-dimensional atom plus diatom systems. II - Accurate cross sections for $H + H_2$. *J. Chem. Phys.*, 65:4668–4692, 1976.
- [46] W. H. Miller. Recent Advances in Quantum Mechanical Reactive Scattering Theory, Including Comparison of Recent Experiments with Rigorous Calculations of State-to-State Cross Sections for the $H/D+H_2H_2/HD+H$ Reactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:245–281, 1990.

- [47] D. E. Manolopoulos and D. C. Clary. *Annu. Rep. C, R. Soc. Chem.*, 86:95, 1989.
- [48] G. C. Schatz. Quantum Effects in Gas Phase Bimolecular Chemical Reactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 39:317–340, 1988.
- [49] D. C. Clary. *The Theory of Chemical Reaction Dynamics*. Reidel, 1986.
- [50] A. N. Brooks and D. C. Clary. Application of hyperspherical coordinates to four-atom reactive scattering - $\text{H}_2 + \text{CN}$ yields $\text{H} + \text{HCN}$. *J. Chem. Phys.*, 92:4178–4190, 1990.
- [51] Q. Sun and J. M. Bowman. Reduced dimensionality quantum reactive scattering: $\text{H}_2 + \text{CN} \rightarrow \text{H} + \text{HCN}$. *J. Chem. Phys.*, 92:5201–5210, 1990.
- [52] J. Echave and D. C. Clary. Quantum theory of planar four-atom reactions. *J. Chem. Phys.*, 100:402–422, 1994.
- [53] D. H. Zhang and J. Z. H. Zhang. Accurate quantum calculation for the benchmark reaction $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ in five-dimensional space - Reaction probabilities for $J = 0$. *J. Chem. Phys.*, 99:5615–5618, 1993.
- [54] D. H. Zhang and J. Z. H. Zhang. Accurate quantum calculations for $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$: Reaction probabilities, cross sections, and rate constants. *J. Chem. Phys.*, 100:2697–2706, 1994.
- [55] D. H. Zhang and J. C. Light. A six dimensional quantum study for atom-triatom reactions: The $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 104:4544–4553, 1996.
- [56] U. Manthe, T. Seideman, and W.H. Miller. Quantum mechanical calculations of the rate constant for the $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ reaction: Full-dimensional results and comparison to reduced dimensionality models. *J. Chem. Phys.*, 101:4759–4768, 1994.
- [57] S. H. Bauer. Four Center Metathesis Reactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 30:271–310, 1979.
- [58] R. Hoffmann. Transition State for the Hydrogen-Iodine and the Hydrogen Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.*, 49:3739–3740, 1968.
- [59] T. Raz and R. D. Levine. Kinematic model for four-center, $\text{AB} + \text{CD}$, reactions. *Chem. Phys. Lett.*, 226:47–55, 1994.
- [60] A. Kuppermann, J. A. Kaye, and J. P. Dwyer. Hyperspherical coordinates in quantum mechanical collinear reactive scattering. *Chem. Phys. Lett.*, 74:257–262, 1980.
- [61] G. Hauke, J. Manz, and J. Römel. Collinear triatomic reactions described by polar Delves coordinates. *J. Chem. Phys.*, 73:5040–5044, 1980.
- [62] J. A. Kaye and A. Kuppermann. Quantum mechanical coupled-channel collision-induced dissociation calculations with hyperspherical coordinates. *Chem. Phys. Lett.*, 78:546–551, 1981.
- [63] J. A. Kaye and A. Kuppermann. Quantum mechanical partitioning of kinetic energy in collision-induced dissociation. *Chem. Phys. Lett.*, 115:158–163, 1985.

- [64] J. A. Kaye and A. Kuppermann. Mass effect in quantum mechanical collision-induced dissociation in collinear reactive atom-diatomic molecule collisions. *Chem. Phys.*, 125:279–291, 1988.
- [65] J. Manz and J. Römel. Dissociative collinear reactions evaluated by S-matrix propagation along delves radial coordinate. *Chem. Phys. Lett.*, 77:172–175, 1981.
- [66] K. Sakimoto and K. Onda. Quantum mechanical calculations of collinear reactive collisions at energies above the dissociation threshold: A discrete-variable-representation approach. *J. Chem. Phys.*, 100:1171–1178, 1994.
- [67] K. C. Kulander. Collision induced dissociation in collinear H+H₂: Quantum mechanical probabilities using the time-dependent wavepacket approach. *J. Chem. Phys.*, 69:5064–5072, 1978.
- [68] C. Leforestier. Competition between dissociation and exchange processes in a collinear A + BC collision. I. Exact quantum results. *Chem. Phys.*, 87:241–261, 1984.
- [69] S. H. Bauer and E. Ossa. Isotope Exchange Rates. III. The Homogeneous Four-Center Reaction H₂+D₂. *J. Chem. Phys.*, 45:434–443, 1966.
- [70] S. H. Bauer and E. L. Resler, Jr. Vibrational Excitation in Some Four-Center Transition States. *Science*, 146:1045–1048, 1964.
- [71] A. Lifshitz, M. Bidani, and H. F. Carroll. The reaction H₂+D₂ ⇌ 2HD. A long history of erroneous interpretation of shock tube results. *J. Chem. Phys.*, 79:2742–2747, 1983.
- [72] J. E. Dove, S. Raynor, and H. Teitelbaum. A quasiclassical trajectory study of molecular energy transfer in H₂+He collisions. *Chem. Phys.*, 50:175–194, 1980.
- [73] M. E. Mandy. *Molecular Dynamics of Hydrogen + Molecular Hydrogen: a Study of Collisional Energy Transfer and Dissociation*. PhD thesis, Univ.Toronto, 1991.
- [74] Y. Sun and A. Dalgarno. Rotational excitation of H₂ in collision with H. *Astrophys J.*, 427:1053–1056, 1994.
- [75] M. E. Mandy, P. G. Martin, and W. J. Keogh. Collisional energy transfer in H₂(v_{ab},j_{ab})+H₂(v_{cd},j_{cd}). *J. Chem. Phys.*, 108:492, 1998.
- [76] N. Hunt. *Stratified Sampling*. Tyrrell, 2001.
- [77] U. M. Ascher and L. R. Petzold. *Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations*. 1998.
- [78] D. M. di Domenico, I. Hernández, and J. Campos-Martnez. A time-dependent wave packet approach for reaction and dissociation in H₂+H₂. *Chem. Phys. Lett.*, 342(1-2):177 – 184, 2001.
- [79] A. Ceballos, E. García, A. Rodríguez, and A. Laganá. Quasiclassical Kinetics of the H₂ + H₂ Reaction and Dissociation. *J. Phys. Chem. A*, 105:1797–1804, 2001.
- [80] A. Ceballos, E. Garcia, and A. Laganá. Reaction and dissociation mechanism control: the H₂+H₂ system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:5007, 2002.

- [81] M. Bartolomei, M. I. Hernández, and J. Campos-Martínez. Wave packet dynamics of $\text{H}_2(v_1=8^*14)+\text{H}_2(v_2=0^*2)$: The role of the potential energy surface on different reactive and dissociative processes. *J. Chem. Phys.*, 122:64305, 2005.
- [82] E. Carmona-Novillo, M Bartolomei, M. I. Hernández, and J. Campos-Martínez. Quasiclassical trajectory study of reactive and dissociative processes in H_2+H_2 : Comparison with quantum-mechanical calculations. *J. Chem. Phys.*, 126:124315, 2007.
- [83] Y. Lu, S. Y. Lee, and D. H. Zhang. A full dimensional time-dependent wave packet study for the H_4 four-center, collision induced dissociation, and single exchange reactions: Reaction probabilities for $J=0$. *J. Chem. Phys.*, 124:011101, 2006.
- [84] A. N. Panda, F. Otto, F. Gatti, and H. D. Meyer. Rovibrational energy transfer in ortho- H_2 +para- H_2 collisions. *J. Chem. Phys.*, 127:114310, 2007.
- [85] Tannor and Weeks. Wave Packet Correlation Function Formulation of Scattering Theory: the Quantum Analog of Classical S-Matrix Theory. *J. Chem. Phys.*, 98:3884, 1993.
- [86] S. K. Pogrebnya, M. E. Mandy, and D. C. Clary. Vibrational relaxation in H_2+H_2 : full-dimensional quantum dynamical study . *Int. J. Mass spectrom.*, 223-224(0):335–342, 2003.
- [87] E. Garcia, A. Saracibar, Sánchez C., and A. Lagana. Effect of the Total Angular Momentum on the Dynamics of the $\text{H}_2 + \text{H}_2$ System. *J. Phys. Chem.*, 113:14312–14320, 2009.
- [88] G. Quéménera and N. Balakrishnan. Quantum calculations of H_2^*H_2 collisions: From ultracold to thermal energies. *J. Chem. Phys.*, 130:114303, 2009.
- [89] S. K. Pogrebnya and D. C. Clary. A full-dimensional quantum dynamical study of vibrational relaxation in H_2+H_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 363(5-6):523 – 528, 2002.
- [90] W. J. Boothroyd, A. I. and Keogh, P. G. Martin, and M. R. Peterson. A refined h_3 potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 104(18):7139–7152, 1996.
- [91] S. F. Santos, N. Balakrishnan, S. Lepp, G. Quéméner, R. C. Forrey, R. J. Hinde, and P. C. Stancil. Quantum dynamics of rovibrational transitions in $\text{H}_2\text{-H}_2$ collisions: Internal energy and rotational angular momentum conservation effects. *J. Chem. Phys.*, 134:214303, 2011.
- [92] B. R. Johnson. The multichannel log-derivative method for scattering calculations. *J. Comput. Phys.*, 13:445, 1973.
- [93] D. E. Manolopoulos. An improved log derivative method for inelastic scattering. *J. Chem. Phys.*, 85(11):6425–6429, 1986.
- [94] R. J. Hinde. A six-dimensional $\text{H}_2\text{-H}_2$ potential energy surface for bound state spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 128(15):154308, 2008.
- [95] H. Song, Y. Lu, and S. Lee. Full-dimensional time-dependent wave packet dynamics of $\text{H}_2 + \text{D}_2$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 135(1):–, 2011.
- [96] H. Y. L. Song and S. Y. Lee. Fully converged integral cross sections of collision induced dissociation, four-center, and single exchange reactions, and accuracy of the centrifugal sudden approximation in $\text{H}_2 + \text{D}_2$ reaction. *J. Chem. Phys.*, 136:114307, 2012.

- [97] P. G. Jambrina, I. Montero, F. J. Aoiz, J. Aldegunde, and J.M. Alvariño. Elucidation of the $O(^1D) + HF \rightarrow F + OH$ mechanism by means of quasiclassical trajectories. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:16338–16348, 2012.
- [98] S. Gómez-Carrasco, M. Luz Hernández, and J. M. Alvariño. Quantum and quasiclassical state-selected $O(^1D) + HF$ reaction dynamics and kinetics on a new MRCI ground singlet potential energy surface. *Chem. Phys. Lett.*, 435:188–193, 2007.
- [99] P. G. Burton and U. E. Senff. The $(H_2)_2$ potential surface and the interaction between hydrogen molecules at low temperatures. *J. Chem. Phys.*, 76:6073–6087, 1982.
- [100] D. M. Silver and N. J. Brown. Valence bond model potential energy surface for H_4 . *J. Chem. Phys.*, 72(7):3859–3868, 1980.
- [101] D. M. Silver and R. M. Stevens. Reaction paths on the H_4 potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 59:3378–3394, 1973.
- [102] N. J. Brown and D. M. Silver. Reactive and inelastic scattering of H_2+D_2 using a London-type potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 65(1):311–326, 1976.
- [103] F. H. Ree and C. F. Bender. Repulsive intermolecular potential between two H_2 molecules. *J. Chem. Phys.*, 71(12):5362–5375, 1979.
- [104] U. E. Senff and P. G. Burton. A CEPA2 study of the H_2-H_2 isotropic potential function. *Austr. J. Phys.*, 42:47, 1989.
- [105] A. Michels, W. de Graaff, and C. A. Ten Seldam. Virial coefficients of hydrogen and deuterium at temperatures between $-175^\circ C$ and $+150^\circ C$. Conclusions from the second virial coefficient with regards to the intermolecular potential. *Physica*, 26:393–408, 1960.
- [106] R. D. Etters, R. Danilowicz, and W. England. Properties of solid and gaseous hydrogen, based upon anisotropic pair interactions. *Phys. Rev. A*, 12:2199–2212, 1975.
- [107] I. F. Silvera and V. V. Goldman. The isotropic intermolecular potential for H_2 and D_2 in the solid and gas phases. *J. Chem. Phys.*, 69:4209–4213, 1978.
- [108] W. Bauer, B. Lantzsch, J. P. Toennies, and K. Walaschewski. Observation of symmetry undulations in the integral cross section of para- H_2 ($j=0$)+para- H_2 ($j=0$), and the determination of the attractive potential. *Chem. Phys.*, 17:19–26, 1976.
- [109] N. Porter and M. Karplus. *J. Phys. Chem.*, 49:1105, 1964.
- [110] A. I. Boothroyd, P. G. Martin, W. J. Keogh, and M. R. Peterson. An improved H_3 potential energy surface. *J. Chem. Phys.*, 95:4343–4359, 1991.
- [111] A. J. C. Varandas, F. B. Brown, C. A. Mead, D. G. Truhlar, and N. C. Blais. A double many-body expansion of the two lowest-energy potential surfaces and nonadiabatic coupling for H_3 . *J. Chem. Phys.*, 86:6258–6269, 1987.
- [112] P. Diep and J. K. Johnson. An accurate $H_2 \rightarrow H_2$ interaction potential from first principles. *J. Chem. Phys.*, 112(10):4465–4473, 2000.
- [113] R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, and W. Butscher. Applicability of the multi-reference double-excitation ci (mrd-ci) method to the calculation of electronic wavefunctions and comparison with related techniques. *Mol. Phys.*, 35(3):771–791, 1978.

- [114] L. G. Diniz and J. R. Mohallem. Towards universal potentials for $(\text{H}_2)_2$ and isotopic variants: Post-Born–Oppenheimer contributions. *J. Chem. Phys.*, 128(21):214306, 2008.
- [115] F. J. Aoiz, L. Bañares, and T. Diez-Rojo. Reaction Cross Section and Rate Constant Calculations for the $\text{D} + \text{H}_2(v=0,1) \rightarrow \text{HD} + \text{H}$. Reaction on Three ab Initio Potential Energy Surfaces. A Quasiclassical Trajectory Study. *J. Phys. Chem.*, 100, 1996.
- [116] M. Abramowitz and I. A. (Eds.). Stegun. *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. New York: Dover.
- [117] D. L. Bunker. *Meth. Comput. Phys.*, 10:287, 1971.
- [118] M. Abramowitz and I. A. (Eds.). Stegun. *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. New York: Dover.
- [119] M. C. Gutzwiller. *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*. Springer, New York, 1990.
- [120] F.J. Aoiz, V.J. Herrero, and V.J. Sáez Róbanos. Quasiclassical state to state reaction cross sections for $\text{D} + \text{H}_2(v=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{H}$. Formation and characteristics of short-lived collision complexes. *J. Chem. Phys.*, 97:7423–7436, 1992.
- [121] D. G. Truhlar and N. C. Blais. Legendre moment method for calculating differential scattering cross sections from classical trajectories with Monte Carlo initial conditions. *J. Chem. Phys.*, 67:1532–1539, 1977.
- [122] M. D. di Domenico and I. Hernan. Wave packet calculations for $\text{H}_2(v_1=10*14) + \text{H}_2(v_2=0*2)$: Reaction and dissociation mechanisms. *J. Chem. Phys.*, 115:7897, 2001.

Acrónimos

- PES** superficie de Energía potencial (Potential Energy Surface)
- QM** mecánica cuántica (Quantum Mechanics)
- TI-QM** mecánica cuántica independiente del tiempo (Time independent Quantum Mechanics)
- TD-QM** mecánica cuántica dependiente del tiempo (Time dependent Quantum Mechanics)
- QCT** trayectorias cuasiclásicas (Quasi-classical Trajectories)
- FD** dimensionalidad completa (full dimension)
- RDS** sistema de dimensionalidad restringida (Restricted-dimensional system)
- 4C** canal Intercambio de cuatro centros (four centers-interchange channel)
- CID** canal Disociación inducida por colisión (collision induced dissociation)
- RD** canal Disociación Reactiva (reactive dissociation)
- FD-SIG** full dimension-Specific initial geometry
- BKMP** BKMP PES
- BKMPE** BKMPE PES
- ASP** ASP PES
- MCTDH** método multiconfiguracional-Hartree Fock dependiente del tiempo (Multi Configuration Time Dependent Hartree method)
- CC** canales acoplados (Closed-Coupling)
- CS** aproximación centrífuga repentina (centrifugal sudden)
- BO** aproximación de Born-Oppenheimer
- SCF** campo autoconsistente (self-consistent field)
- CI** interacción de configuraciones (configuration interaction)
- MO** orbitales moleculares
- LPES** modelo London-Polanyi-Eyring-Sato

DMBE expansión doble en muchos cuerpos (Double Many-body expansion)

SOM método de aplicación de operadores divididos (split operator)