

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Dinámica de la descomposición unimolecular de derivados
halogenados del etano : estudio por trayectorias clásicas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Rosa María Benito Zafrilla

DIRECTOR:

Jesús Santamaria Antonio

Madrid, 2015



TP
1984
113

x-53-044004-7

Rosa María Benito Zafrilla

DINAMICA DE LA DESCOMPOSICION UNIMOLECULAR DE DERIVADOS HALOGENADOS
DEL ETANO: ESTUDIO POR TRAYECTORIAS CLASICAS

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 113/84

© Rosa María Benito Zafrilla
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: N-17662-1984

R O S A M A R I A B E N I T O Z A F R I L L A

DINAMICA DE LA DESCOMPOSICION UNIMOLECULAR DE DERIVADOS
HALOGENADOS DEL ETANO : ESTUDIO POR TRAYECTORIAS CLASICAS

Director ; Jesús Santamaría Antonio
Profesor Agregado Numerario

U N I V E R S I D A D C O M P L U T E N S E D E M A D R I D

Facultad de Químicas
Departamento de Química Física

A Ñ O 1 9 8 2

A mis padres

Al presentar este trabajo, quiero dejar constancia de mi agradecimiento al Profesor M. Díaz Peña, Ponente de la presente Tesis y Director del Departamento de Química Física, y a todos sus miembros, por la ayuda prestada; en especial :

Al Dr. J. Santamaría Antonio, Director de esta Tesis, por haberme introducido en esta línea de investigación y por su constante ayuda.

Al Profesor E. R. Grant, de la Universidad de Cornell por las útiles discusiones que he mantenido durante su breve estancia en Madrid.

De una forma especial a F. Borondo por las útiles discusiones y acertadas sugerencias, así como por la ayuda y apoyo prestado en todo momento.

A P. Lilló, A. Linares, P. Serrano, A. Bañón, J. A. Hernández, M. A. Rodríguez y A. Gómez con los que he compartido tantas horas de trabajo en el mismo laboratorio.

Asimismo quiero agradecer a todo el personal de la División de Cálculo de la Junta de Energía Nuclear que no han escatimado esfuerzos para eliminar las dificultades que han surgido. En especial a Merche por el interés que se ha tomado siempre por mis programas, y a Santi, Luis y Capi con quienes he mantenido una relación más directa y han hecho las largas horas de cálculo más agradables.

También quiero agradecer a mis hermanos, y en especial a Paqui, por su ayuda y paciencia a la hora de mecanografiar el original.

Por último quiero agradecer a Angel y a mis amigos Ana y Fernando por la ayuda prestada en la realización de las gráficas que aparecen en este trabajo.

I N D I C E

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1 : Reacciones de Eliminación de cuatro centros . . .	6
1.1 Reacciones unimoleculares	7
1.2 Evidencia experimental	13
- Estudios macroscópicos	13
- Estudios dinámicos detallados	14
1.3 Teorías y modelos	18
- Aproximación de la teoría de la información.	18
- Modelos dinámicos	20
CAPITULO 2 : Definición de la Superficie de Energía Potencial	23
2.1 Bases de la definición de la SEP	27
2.2 Expresión analítica de la SEP	31
2.3 Calibrado de la SEP	34
A. Información espectroscópica. Cálculo de vibraciones normales	35
B. Información cinética. Cálculos RRKM	41
C. Información dinámica. Camino de reacción para el canal molecular	43
- Características de las SEP propuestas.	46
- Descripción del programa SEP	70
CAPITULO 3 : Método de las Trayectorias Clásicas para el estudio de la descomposición unimolecular de $\text{CH}_3\text{-CF}_3$	73
3.1 Ecuaciones del movimiento.	76

3.2 Selección de condiciones iniciales	80
A. Método de muestreo de los modos normales . . .	80
B. Método de muestreo de los ortantes	86
C. Método de muestreo progresivo	91
D. Método de muestreo en la configuración crítica	94
3.3 Integración de las ecuaciones del movimiento . . .	96
3.4 Análisis de los resultados finales	101
A. Distribución de energía en los productos para el canal molecular	103
B. Distribución de energía en los productos en el canal C-G	107
C. Distribución de energía en los productos en el canal C-H	108
D. Distribución de energía en los productos en el canal C-F	109
3.5 Descripción del programa de cálculo utilizado. . .	111
3.6 Detalles computacionales	117
 CAPITULO 4 : Resultados y discusión	 119
4.1 Estudio de los resultados para el canal molecular.	122
4.1.1 Resultados para la SEP 1	122
4.1.2 Resultados para la SEP 2	135
4.1.3 Resultados para la SEP 3	143
4.1.4 Resultados para la SEP 4	150
4.1.5 Resultados para la SEP 5	157
4.2 Estudio comparativo de los resultados obtenidos con las diferentes SEP	165

4.3 Estudio dinámico en la configuración crítica	172
4.4 Partición de energía en los productos. Comparación con el experimento.	180
4.5 Estudio de los resultados para los canales radicales.	184
RESUMEN	190
CONCLUSIONES	193
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 1	197
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 2	200
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 3	205
BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 4	209
APENDICE I	211
APENDICE II	220

I

I N T R O D U C C I O N

Tradicionalmente, los estudios de Cinética Química han estado relacionados con la determinación de constantes de velocidad, que caracterizan las reacciones químicas a nivel macroscópico.

Sin embargo, el fin último de la Cinética Química consiste en lograr una completa comprensión de los procesos microscópicos que componen las reacciones químicas.

Estos dos tipos de planteamiento están relacionados, ya que la constante de velocidad de una reacción representa un promedio de los procesos microscópicos que tienen lugar en ella.

El estudio de reacciones químicas a nivel molecular ha alcanzado un gran auge en la última década, gracias al desarrollo de nuevas técnicas experimentales, tales como la de haces moleculares cruzados, espectrometría de masas, quimiluminiscencia infrarroja, etc.

Un especial interés se ha prestado a la determinación tanto teórica como experimental, de la forma en que la energía disponible se reparte entre los diferentes grados de libertad de los productos. El interés de este análisis radica en que permite obtener un mayor conocimiento a nivel molecular de la dinámica de la reacción.

En particular, de estos estudios se obtiene información cualitativa de la estructura del intermedio (complejo activado) a través del cual transcurre la reacción. También es posible obtener información del tipo de fuerzas que provocan la ruptura del complejo activado, dando lugar a los productos de la reacción.

Un grupo de reacciones al que se ha prestado una especial atención en los últimos años es el de las reacciones unimoleculares.

Dentro de estas, una parte puede explicarse satisfactoriamente mediante la teoría RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel y Marcus) que se basa en una distribución estadística de la energía de exceso en la configuración crítica.

Sin embargo, existe un grupo de reacciones unimoleculares, entre las cuales se cuentan las de eliminación de haluros de hidrógeno a partir de haloalcanos y haloalquenos, que no siguen esta teoría. Esto se debe a la existencia de acoplamientos dinámicos importantes en el canal de salida que destruyen la distribución estadística de energía en la configuración crítica. En estos casos, la partición de energía en la reacción viene determinada por las características de la superficie de energía potencial del sistema.

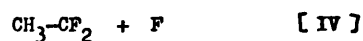
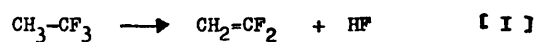
La partición de energía en estas reacciones ha sido estudiada por diversas técnicas experimentales. Algunas de ellas se detallan en el capítulo siguiente para el caso de la descomposición de haloalcanos y haloalquenos antes mencionadas.

La interpretación teórica de estos experimentos ha sido realizada en base a modelos de estados de transición de tres y cuatro centros, que también se detallan en el capítulo 1.

A mitad de camino entre las medidas experimentales y los cálculos teóricos se hallan los métodos de simulación. En estos, una vez definida la superficie de energía potencial, se puede llevar a cabo un estudio dinámico detallado de la reacción sin necesidad de introducir nuevas aproximaciones.

Hasta la fecha solo se han realizado por este método estudios de reacciones unimoleculares que transcurren a través de complejos activados de dos y tres centros.

En la presente Tesis se presenta el estudio de la descomposición unimolecular del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ según los cuatro canales reactivos:



De estos cuatro procesos el que presenta un mayor interés es la eliminación de una molécula de HF, ya que este tiene lugar a través de un complejo activado de cuatro centros. Hay que destacar que este es el primer estudio que se realiza por Trayectorias Clásicas para una reacción de este tipo.

Este estudio se ha llevado a cabo mediante la técnica de simulación por Trayectorias Clásicas que permite un estudio dinámico detallado de la reacción siguiendo el movimiento de cada uno de los átomos que intervienen en ella. Para este estudio es necesario conocer la superficie de energía potencial a través de la cual tienen lugar los procesos I - IV.

Así, como primer paso se ha construido una superficie de energía potencial analítica lo suficientemente flexible para permitir la obtención de diferentes topologías.

En segundo lugar es necesario construir el programa de Trayectorias Clásicas empleado en este estudio. En él es necesario definir unas condiciones iniciales a partir de las cuales empieza cada trayectoria, así como el método numérico utilizado para resolver el sistema de ecuaciones del movimiento. Por último se procede al análisis de los resultados de la trayectoria si esta ha resultado reactiva en alguno de los canales I - IV.

El objetivo de nuestro estudio es doble, por una parte contribuir a la comprensión del comportamiento dinámico de este tipo de reacciones (que se supone es muy distinto del de las de tres centros), estudiando de forma especial la influencia de las características de la superficie de energía potencial en la dinámica de la reacción. Y por otra indagar las posibilidades que las superficies semiempíricas analíticas tienen en cuanto a dar razón de las particiones y distribuciones de energía en los fragmentos.

La presente Tesis se divide en cuatro capítulos. El primero tiene carácter introductorio y en él se presentan los conceptos fundamentales en el estudio de las reacciones unimoleculares, y en particular de aquellas que transcurren mediante un complejo activado de cuatro centros como son la eliminación de una molécula de haluro de hidrógeno a partir de derivados halogenados del etano. Para estas reacciones se presenta la información experimental existente, así como los modelos teóricos desarrollados para la interpretación de estos experimentos.

El capítulo segundo se ha dedicado al estudio de la superficie de energía potencial analítica que hemos construido para el sistema en estudio. En él se presentan las bases de la definición, las expresiones analíticas de la superficie y el calibrado de la misma, así como las características del complejo activado y camino de mínima energía de las diferentes superficies estudiadas.

En el capítulo tercero se presenta de una forma detallada el método de las Trayectorias Clásicas aplicado al estudio de la descomposición unimolecular del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ según los cuatro canales indicados. Asimismo se describe con gran detalle el programa de cálculo diseñado y puesto a punto por nosotros para este estudio.

Por último en el capítulo cuarto se presentan y discuten los resultados de Trayectorias Clásicas obtenidos para el canal molecular con cada una de las superficies estudiadas. También se realiza un estudio comparativo de los resultados de Trayectorias a que conducen las diferentes superficies, así como un estudio dinámico en la configuración crítica.

CAPITULO 1

REACCIONES DE ELIMINACION DE CUATRO CENTROS

1.1 REACCIONES UNIMOLECULARES.-

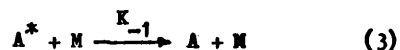
Las reacciones unimoleculares implican la isomerización o descomposición de una única molécula de reactivo A, a través de un complejo activado A^\ddagger , en el que sólo participa esta molécula.



La teoría de Lindemann constituye la base para las teorías modernas de reacciones unimoleculares. Parte de la idea de que este tipo de reacciones no constan de una única etapa elemental; es necesaria una primera etapa en la que se forman moléculas energizadas por transferencia de energía en la colisión. Estas moléculas energizadas son las que dan lugar a la "verdadera reacción" elemental para dar los productos. El mecanismo de Lindemann es el siguiente :



- M representa una molécula de producto, de gas inerte o una segunda molécula de reactivo.



- K_1 , K_{-1} se toman como independientes de la energía y se supone que todas las colisiones de A^* conducen a A.

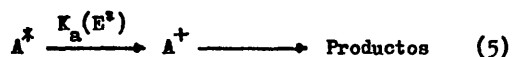
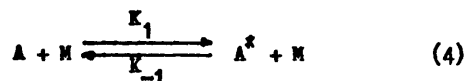


- K_2 es independiente del contenido en energía de A^* .

Cualitativamente los resultados obtenidos son buenos, pero cuantitativamente van mal.

Han surgido una serie de teorías que van mejorando los resultados. La teoría RRKM es la más utilizada debido a los éxitos en predecir constantes de disociación, efectos isotópicos y distribuciones de energía. La suposición central de esta teoría es que la energía en una molécula ac-

tivadas, se distribuye al azar en un tiempo pequeño comparado con la disociación. Fig. 1.1. El mecanismo propuesto es :



k_1 se evalúa como una función de la energía por un tratamiento mecánico-estadístico-cuántico en lugar del tratamiento clásico usado en otras teorías, independiente de la energía. La constante de velocidad de desenergización k_{-1} se considera independiente de la energía.

A^* es una molécula de reactivo energizada, con suficiente energía para dar lugar al proceso unimolecular, pero se tiene que alcanzar la configuración crítica del complejo activado en el curso de la reacción. El proceso (5) está gobernado únicamente por consideraciones estadísticas. Todos los estados moleculares de energía interna E^* son accesibles y se transforman en productos. A^* tiene una distribución estadística de tiempos de vida:

$$P(\tau) = k_a(E^*) \exp(-k_a(E^*) \cdot \tau)$$

$P(\tau)$ es la probabilidad de que A^* , que contiene una energía E^* , tenga un tiempo de vida τ .

Para el cálculo de $k_a(E^*)$ se aplica la teoría de la constante de velocidad absoluta. Se llega a la siguiente expresión, introduciendo dos modificaciones que se refieren a las rotaciones adiabáticas y a los factores estadísticos :

$$k_a(E^*) = L^{\ddagger} \frac{Q_1^{\ddagger}}{Q_1} \frac{1}{h N^*(E^*)} \sum_{E_{vr}^+} P(E_{vr}^+)$$

Q_1^{\ddagger} , Q_1 son las funciones de partición para las rotaciones adiabáticas en el complejo activado A^{\ddagger} y en la molécula A respectivamente.

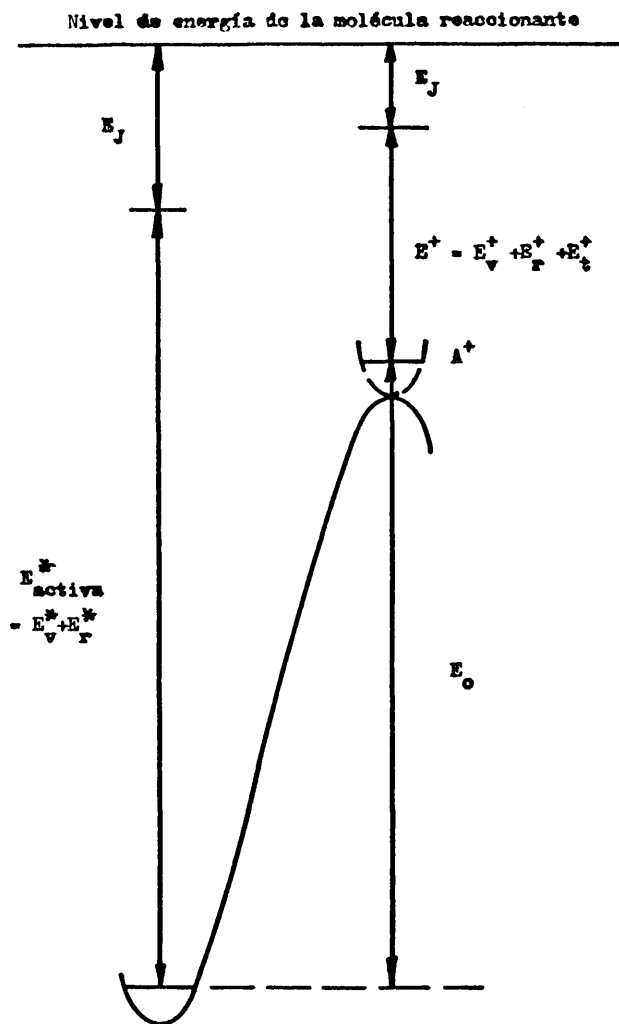


Fig. 1.1 - Diagrama de energía para una reacción unimolecular.
Teoría RRKM.

Un grado de libertad es adiabático cuando permanece en el mismo estado cuántico durante la reacción.

L^\ddagger es un factor estadístico que incluye la posibilidad de que la reacción pueda verificarse por distintos caminos que son cinéticamente equivalentes.

$\sum P(\mathbb{E}_{\text{VR}}^+)$ representa la suma del número de estados cuánticos de vibración-rotación para todos los niveles de energía menores o iguales a E^\ddagger , es decir, es el número total de estados cuánticos de vibración-rotación del complejo activado con energías menores o iguales que E^\ddagger .

$N^*(E^*)$ es la densidad de estados cuánticos o el número de estados cuánticos por intervalo unitario de energía a energías próximas a E^\ddagger .

La mayor parte de los estudios sobre reacciones unimoleculares presentan medidas y predicciones sobre la proporción en que una molécula energizada dará lugar a la reacción unimolecular. Dentro de las reacciones unimoleculares, dependiendo del número de átomos que participan directamente en la dinámica de la reacción, se pueden distinguir dos tipos :

- Reacciones de eliminación de dos centros.

En este tipo de reacciones, la energía requerida para la disociación es la misma que la diferencia de entalpía de formación de los fragmentos y del reactivo. En líneas generales estas reacciones tienen lugar a través de un complejo activado de tipo "suelto" (loose) y la energía total disponible para los productos se distribuye estadísticamente.

- Reacciones de eliminación de más de dos centros.

Los casos más estudiados son los de tres y cuatro centros. En ellas se produce la eliminación de una molécula pequeña.

En este tipo de reacciones la energía umbral para la disociación es superior a la diferencia de entalpía de formación entre la molécula original y los productos, es decir, existe una barrera de energía para la reacción inversa. Esto hace que exista una fuerte interacción entre

los fragmentos más allá de la configuración crítica (a lo largo de la coordenada de reacción), rompiéndose las distribuciones estadísticas de las energías (ver Fig. 1.2).

Así la distribución de energía en los productos no puede predecirse entonces, por una teoría estadística como la teoría RRKM anteriormente descrita. Por esto, debido a que un gran número de reacciones unimoleculares presentan este comportamiento, la partición de energía fija entre los grados de libertad traslacional, rotacional y vibracional de los productos de reacción ha sido objeto de bastantes estudios, tanto de tipo teórico, proponiendo distintos modelos, como experimental, aplicando técnicas de haces moleculares, fluorescencia, etc..

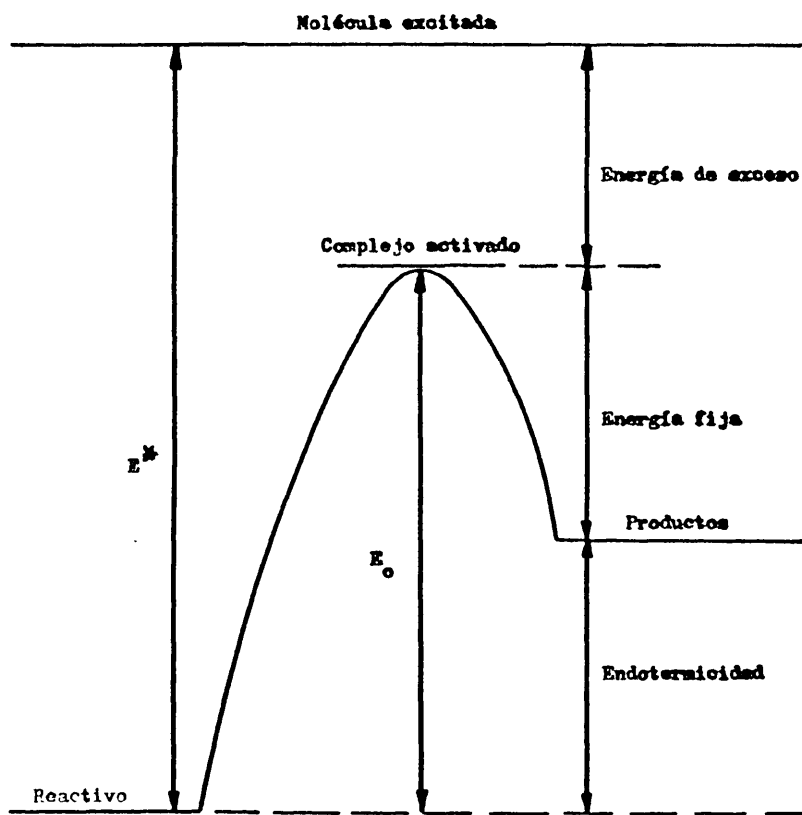


Fig. 1.2 - Definición de las magnitudes : Energía de exceso y energía fija.

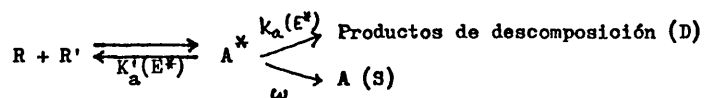
1.2 EVIDENCIA EXPERIMENTAL.-

Los estudios realizados se dividen en dos clases : experimentos que miden la variación de la constante cinética con la presión (experimentos macroscópicos) y estudios microscópicos detallados de procesos unimoleculares elementales.

- Estudios macroscópicos.

Se han realizado experimentos en fase gas a una determinada presión, activados químicamente en general y lo que se mide es la relación de productos de descomposición (D) a reactivo estabilizado (S).

Sea el esquema :



Las moléculas energizadas A^* , con energía E^* , pueden dar lugar a los reactivos, a productos de descomposición o a moléculas desenergizadas estables A. En la suposición de colisión fuerte, la constante para la desenergización es igual a la frecuencia de colisión, $w = Zp$, donde p es la presión total y Z, el número de colisión, viene dado por :

$$Z = \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{8KT}{\pi \mu}}$$

El valor promedio de la constante $\langle K_a \rangle$ se define :

$$\langle K_a \rangle = w \frac{D}{S}$$

- D es el número de moléculas descompuestas por unidad de tiempo.
- S es el número de moléculas estabilizadas por unidad de tiempo.

A partir de las expresiones de D y S, se tiene :

$$\langle K_a \rangle = w \frac{\int_{E_0}^{\infty} \left\{ \frac{K_a(E)}{K_a(E) + w} \right\} f(E) dE}{\int_{E_0}^{\infty} \left\{ \frac{w}{K_a(E) + w} \right\} f(E) dE}$$

Por lo tanto midiendo la relación de estabilización a descomposición se puede obtener las constantes cinéticas.

- Estudios dinámicos detallados.

La dinámica de las reacciones unimoleculares de eliminación de tres y cuatro centros se ha estudiado desde el punto de vista experimental por varios autores (1-6).

Comparando los resultados obtenidos utilizando diferentes métodos de excitación se llega a la conclusión de que el modo en que se dé energía a la molécula de reactivo no influye en la dinámica de la reacción (4). Esto sugiere que la descomposición unimolecular tiene lugar a través del mismo estado excitado para los diferentes modos de excitación.

Estos estudios dan una información detallada sobre la distribución de energía traslacional relativa e interna de los productos de reacción.

Y. T. Lee y col (1) han estudiado las reacciones de eliminación de tres y cuatro centros de una molécula de HCl a partir de CH_3CCl_3 , $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$, CHClCF_2 , CHF_2Cl y CHFCl_2 , utilizando excitación multifotónica IR para iniciar la disociación molecular. Mediante el método de haces cruzados (haz molecular y láser) obtienen información sobre la distribución de energía traslacional relativa de los fragmentos. Los resultados obtenidos varían poco respecto del halógeno sustituyente, X, del hidrocarburo que se estudia y se tiene que la eliminación de la molécula HX es la primera disociación inducida por la absorción multifotónica IR.

Se encuentra que el valor medio de la energía traslacional

relativa de los fragmentos es alrededor de 8-12 Kcal/mol y que la distribución de energía no es estadística. Así los resultados no coinciden con los que predice la teoría RRKM. Para la molécula CH_3CCl_3 , estudiada más ampliamente, el valor medio de energía traslacional relativa es de 8 Kcal/mol, que corresponde a un 10-15 % de la energía total disponible para los productos (64 Kcal/mol) o de $\sim 20\%$ de la energía fija, y por tanto el 85% se obtiene como energía interna de los fragmentos.

Los métodos de haces moleculares se deben complementar con métodos capaces de detectar la excitación interna de los fragmentos.

King y Stephenson (2) han medido con técnicas de fluorescencia inducida por láser, distribuciones de energía vibracional y rotacional del fragmento CF_2 obtenido por absorción multifotónica a partir de CHF_2Cl .

Berry y Pimentel (3) han estudiado la molécula de CH_3CF_3 , observando la emisión láser de la molécula de HF muy excitada vibracionalmente. A partir de estos resultados obtienen valores para las constantes de reacción para el nivel fundamental y el primer nivel vibracional excitado de HF.

Wittig (4), a partir de medidas del espectro de fluorescencia de la molécula de HF tras absorción multifotónica IR de CH_2CHF , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, CH_3CHF_2 , CH_2CF_2 obtiene una serie de valores para las endotermicidades y energías de activación correspondientes. Se tiene que la disociación de los etanos y etilenos fluorados via eliminación unimolecular del HF es muy poco endotérmica. Por otra parte se tiene una distribución de población en niveles vibracionales normalizada que decrece monótonamente desde HF ($v = 1$) hasta HF ($v = 4$) siendo éste el nivel más alto que se ha detectado. No se puede obtener información directa en el experimento sobre el nivel $v = 0$ del HF. La población de los niveles vibracionales no se puede caracterizar por una distribución de Boltzmann a una única temperatura. Se asigna una elevada excitación rotacional a los fragmentos separados, que sería indicativa de una fuerza repulsiva no central que actúa entre los fragmentos.

Clough y otros (5) y Berry (6) muestran que un tratamiento estadístico para la descripción de los niveles vibracionales de HX ($X = F, Cl$) en las reacciones de eliminación de cuatro centros para una serie de etanos y etilenos halogenados (excitados via activación química, fotólisis U.V.), no es adecuado. Los resultados observados de energía vibracional de HF no pueden explicarse únicamente a partir de la energía de exceso. En realidad se explican por la partición de la energía de exceso de acuerdo con una función de probabilidad y de la energía fija, asociada con el estado de transición, de acuerdo con otra función de probabilidad.

Clough y otros (5) utilizan la técnica de quimiluminiscencia IR para determinar la energía vibracional de HF procedente de la descomposición unimolecular de CH_3CF_3 activado químicamente. Los valores de la constante de velocidad $K(v)$ corresponden a una distribución de energía vibracional no estadística para el HF. Obtienen información sobre la termoquímica de la reacción, que se da en la Fig. 1.3.

Combinando los resultados de Berry y Pimentel y los de Clough y otros, el valor medio de energía vibracional del HF es de 9.1 Kcal/mol, que representa el 13% de la energía total disponible para los productos. Sobre la excitación rotacional concluyen que debe ser muy pequeña, ya que de lo contrario habrían observado la influencia de esta excitación en sus experimentos, en contradicción con lo obtenido por Wittig (4).

Otras técnicas espectroscópicas, como emisión espontánea a partir de los fragmentos electrónica y/ o vibracionalmente excitados, experimentos de doble resonancia ..., combinados con las técnicas anteriores, se utilizan para el estudio de la dinámica de las reacciones unimoleculares.

En términos de la teoría RRKM se puede hacer una distinción entre la energía crítica (69 Kcal/mol, de las que únicamente 42 son utilizables por los productos) de la molécula activada o energía mínima necesaria para la eliminación y energía de exceso, o energía que se posee por encima de este valor mínimo.

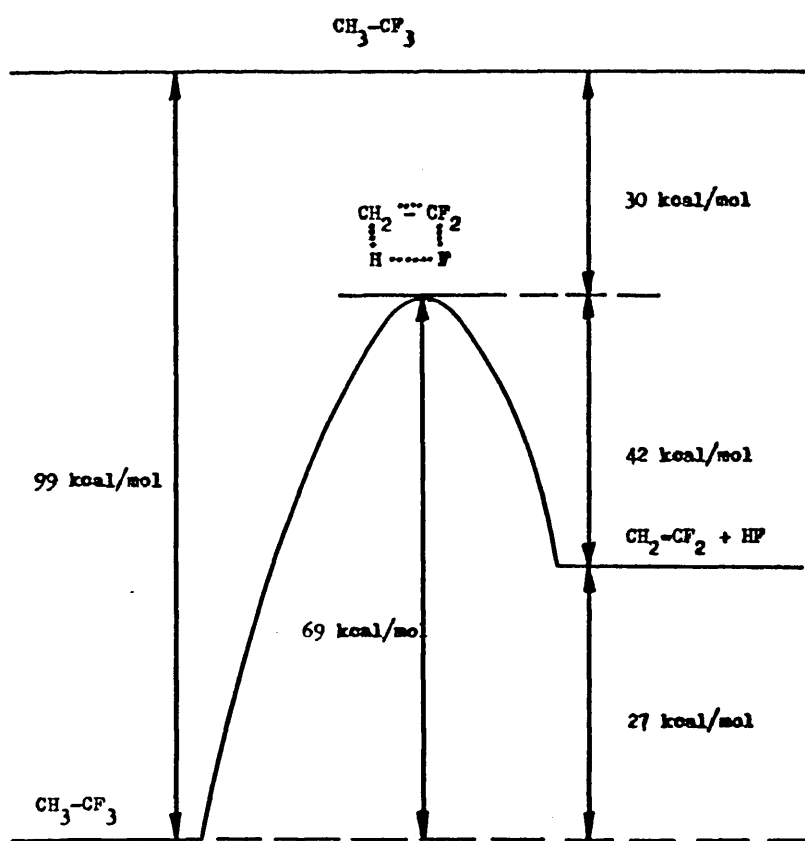


Fig. 1.3 - Termoquímica de la reacción $\text{CH}_3\text{-CF}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{-CF}_2 + \text{HF}$.

1.3 TEORIAS Y MODELOS.-

La teoría RRKM (7) supone que la energía de exceso se distribuye de forma estadística en los productos. Por tanto esta teoría no es capaz de dar concretamente las distribuciones de energías traslacional e interna de los productos en las reacciones de eliminación de más de dos centros, dado que la interacción entre los fragmentos a distancias más alejadas que las de la configuración crítica perturba las distribuciones estadísticas.

Ante esta situación se han empleado algunas aproximaciones teóricas y modelos dinámicos que pasamos a describir brevemente.

- Aproximación de la teoría de la información.

El método teórico general de esta aproximación (8) emplea conceptos muy amplios, tales como :

a) Distribuciones

- Distribución primera (prior, completamente caótica o no específica y por lo tanto no informativa pero sometida a la ley de conservación de la energía) $P^0(x)$, donde x es un proceso experimental.

- Distribución de tanteo (distribución teórica predicha, distribución prior más sofisticada) $P^T(x)$.

b) Parámetro sorpresa (surprisal), $I(x)$

Mide la cantidad de información o de desviación (respecto a una distribución prior) de una medida de $P(x)$ o de $P^T(x)$:

$$I(x) = - \{ \ln [P(x)/P^0(x)] \}$$

Un gran número de sistemas presentan una sorpresa lineal con respecto a un observable físico $X(x)$ asociado con el proceso x :

$$I(x) = \lambda_0 + \lambda \cdot X(x)$$

donde solamente el parámetro λ es independiente y es el que se designa

frecuentemente como término sorpresa.

c) Contenido de información.

Se mide en términos de la persuasión, H, o de la deficiencia de entropía, $-\Delta S$,

$$H = \sum_x P(x) \ln [P(x)/P^T(x)]$$

$$-\Delta S = R \sum_x P(x) \ln [P(x)/P^O(x)]$$

Mientras que la sorpresa mide la desviación de una medida respecto a una distribución prior, la deficiencia de entropía da la medida integral de la especificidad. En rigor la persuasión, H, de la teoría a los datos es la deficiencia de entropía de la distribución teórica, dividida por R.

d) Observables informativos.

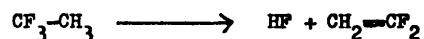
Cuando el valor promedio de una magnitud X afecta la cantidad de información dada por el experimento, tal magnitud se llama observable informativo.

En el caso concreto de reacciones unimoleculares de eliminación de una molécula pequeña HX, el observable informativo es la fracción de energía en la vibración $f_v = E_v/E$. Tanto $P^T(v)$ como $P(v)$ vienen dadas para este proceso por las expresiones :

$$P(v) = P^O(v) \exp [-\lambda_v (E_v/E) - \lambda_0]$$

$$P^T(v) = P^O(v) \exp [-\lambda_v^T (E_v/E) - \lambda_0]$$

La representación de $-\ln [P(v)/P^O(v)]$ frente a E_v/E da una recta de pendiente λ_v (término sorpresa) negativa. Para la reacción :



$\lambda_v = -11$. Zamir y Levine (9) han demostrado que el uso de E_v/E como único observable informativo basta para explicar que la barrera de energía (de la reacción inversa) y la energía de exceso se particionan dife-

rentemente en los productos. Concretamente han hallado que

$$\langle E_v \rangle = a \cdot (E - E_b) + b \cdot (E_b)$$

donde E_b es la barrera de energía y $(E - E_b)$ la energía de exceso; a y b son parámetros cuyos valores son $1/17$ y 0.21 respectivamente.

Aunque esta teoría es capaz de racionalizar los resultados experimentales, sin embargo es más difícil en general poder extraer de ella conclusiones predictivas.

- Modelos dinámicos.

Entre los modelos dinámicos que se han propuesto para explicar estas reacciones destacan de menor a mayor complejidad los siguientes :

. Modelo de aproximación súbita (sudden approximation) de Quick y Wittig (4).

Consiste en suponer que la probabilidad de ocupar un determinado nivel vibracional es proporcional al cuadrado de la integral de solapamiento (10) de las funciones de onda de los estados inicial y final. En los cálculos se usa el oscilador armónico y como función de onda del estado inicial se toma la del estado fundamental desplazada una distancia d de la posición de equilibrio. En estas condiciones la probabilidad, P_n de ocupar el nivel vibracional n -ésimo está dada por :

$$P_n \propto d^{2n} / 2^n \cdot n!$$

Este modelo conduce a resultados que dan poco realísticamente, en la configuración del complejo activado, la distancia HX ya que casi coincide con la de equilibrio de la molécula HX .

. Modelo "cordón de bota" (Bootstrap) de M. Berry (11).

Consta de dos etapas; en la primera se produce una "rotura de amarras" del HX respecto del resto molecular originando una molécula HX muy excitada vibracionalmente con inversión de población. La segunda etapa consiste en una relajación parcial del HX puesto que la escala de tiempos para la sepa

ración completa de los productos es más larga que el tiempo necesario para relajación de la energía vibracional. El primer paso puede calcularse de modo similar al modelo anterior; en cuanto al segundo, es preciso resolver numéricamente la ecuación "master" :

$$\frac{dN_v}{dt} = \sum_{v' > v} K_{v' \rightarrow v} \cdot N_{v'} - \sum_{v' < v} K_{v \rightarrow v'} \cdot N_v$$

donde $K_{v' \rightarrow v} = \exp(-\alpha \cdot \Delta E_{v',v})$

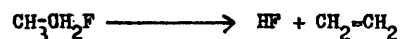
Con este modelo se han sistematizado razonablemente los resultados de muchas reacciones, pero tampoco tiene muchos casos un valor predictivo.

. Modelo en tres etapas de Holmes y Setser (12).

Es una versión más sofisticada del modelo anterior. La primera etapa es la misma que en el modelo bootstrap, es decir una rápida transferencia del H al halógeno (en una escala de tiempos de $0,5 - 1,0 \cdot 10^{-14}$ seg.) con desprendimiento de una parte de la energía potencial en forma de excitación vibracional y rotacional del HX. Vienen a continuación (segunda etapa) los cambios estructurales en la olefina asociados a su relajación a una geometría plana que inducen excitación vibracional en la olefina (duración de 2 a $4 \cdot 10^{-14}$ seg.). La tercera etapa es el retroceso del halógeno X del resto molecular con un desprendimiento impulsivo de la energía asociada al enlace C-X. Así gran parte de la energía fija se va a energía traslacional de los productos (la escala de tiempo de esta etapa es de $\sim 2 \cdot 10^{-14}$ seg. hasta una separación de 6 Å). Al separarse los fragmentos de HX y olefina se produce una contracción del enlace C-C (pasando a doble enlace) produciéndose excitación vibracional en la olefina y quizás en el HX. Según este modelo se tendrá poca excitación rotacional en el HX y en la olefina, debido a que la masa reducida del sistema de tres cuerpos (olefina como molécula biatómica rígida y HX como átomo) es grande lo mismo que el momento de inercia. Los resultados que da este modelo son aparentemente aceptables para explicar los resultados experimentales de Clough y otros (5).

. Mecanismo de partición de energía sobre una superficie ab initio.

El mecanismo de partición de energía que dan Kato y Morokuma (14) a partir de la inspección de una superficie de energía potencial ab initio para la reacción :



concuerta cualitativamente con el modelo de Setser. En términos de la coordenada de reacción y teniendo en cuenta los modos de vibración se definen cuatro zonas en el camino de reacción : zona adiabática, donde aumenta la energía cinética en la misma proporción en que disminuye la potencial; zona de acoplamiento fuerte, donde los 2/3 de la energía almacenada en la coordenada de reacción van a parar al HF y el resto permanece en la mencionada coordenada; zona de acoplamiento debil, difícil de precisar donde se produce un reparto entre energía traslacional e interna de los productos y finalmente una zona adiabática que incrementa el porcentaje de energía que va a la traslación. Este último mecanismo de partición de energía aún tiene mucho de especulativo y solo un estudio dinámico detallado (imposible de realizar) podría aclarar las muchas dudas que surgen.

C A P I T U L O 2

DEFINICION DE LA SUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL.

Una de las partes más importantes en el estudio de las reacciones químicas por el método de las Trayectorias Clásicas, es la definición de la superficie de energía potencial (SEP) o hipersuperficie a través de la cual discurre la reacción. Esto es debido a que su topología condiciona (1,2) de forma importante la dinámica de la reacción en el rango de energías en que tiene lugar la mayoría de los procesos de interés químico.

El cálculo de la SEP es un problema mecanocuántico (3,4) bastante complejo, que requiere la resolución de la correspondiente ecuación de Schrödinger.

Resolviendo esta ecuación mediante métodos *ab initio* (5,6) para distintas configuraciones geométricas del sistema, se obtienen una serie de puntos de la hipersuperficie que podemos almacenar en forma de tabla. Estos puntos pueden conectarse utilizando cualquier función de interpolación adecuada, que nos permita calcular la energía potencial y sus derivadas en cualquier punto intermedio.

El principal inconveniente que presenta este método, es el elevado número de puntos que es necesario calcular para obtener una descripción satisfactoria de la SEP del sistema. Este número aumenta rápidamente con el número de átomos que intervienen en la reacción. Así, la obtención de una SEP completa, esto es, que cubra todo el rango de distancias que comprende el paso de reactivos a productos, es prohibitivamente caro para sistemas de más de tres átomos.

Recientemente se han realizado cálculos *ab initio* de la energía potencial de algunos sistemas de más de tres átomos que dan lugar a reacciones unimoleculares (7). Los más significativos son: la disociación del formaldehído (8), la isomerización de HNC (9) y del CH_3NC (10,11), la formación y descomposición del radical etilo (12,13) y del fluoruro de etilo (12,14) y la eliminación de una molécula de fluoruro de hidrógeno a partir de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F}$ (15).

Desafortunadamente, estos trabajos se limitan al estudio de una zona restringida de la SEP, generalmente el camino de mínima energía y/

o la región próxima al punto de silla.

Un método alternativo, extensamente utilizado en estudios de Trayectorias Clásicas, consiste en la utilización de SEP semiempíricas (16) y empíricas (17).

Las primeras parten de un desarrollo cuántico simplificado de la energía del sistema cuyos términos se aproximan por funciones analíticas calibradas con datos espectroscópicos, termoquímicos, cinéticos y ab initio parciales. Entre este tipo se cuentan la superficie LEPS (18) (London, Eyring, Polanyi y Sato) y la DIM (Diatomic in Molecules)(19).

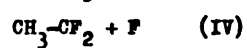
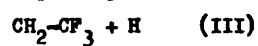
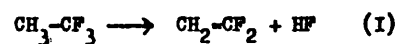
Aunque este tipo de superficies ha sido muy utilizado en el estudio de colisiones reactivas del tipo $A + BC$, no existe sin embargo ninguna superficie análoga para el estudio de reacciones unimoleculares. En estos casos se recurre a la utilización de SEP totalmente empíricas y particulares para cada reacción, que desarrollan el potencial del sistema como una suma de funciones analíticas. Estas funciones contienen parámetros ajustables que se calculan calibrando la SEP total frente a datos espectroscópicos, termoquímicos, medidas experimentales cinéticas y en general cualquier otra información disponible sobre el sistema.

Entre este tipo de superficies podemos citar como ejemplos las propuestas por Murrell y col (20) para el estudio de reacciones unimoleculares de moléculas poliatómicas pequeñas, como el sistema H_n , la propuesta por Hase (13) para el estudio de la disociación unimolecular del radical etilo, la de Bunker y Hase (21) para la isomerización del CH_3NC y la de Bunker y Grant (22) para la disociación del etano.

Desde el punto de vista práctico resulta muy conveniente elegir estas funciones analíticas de tal forma que posean algún significado físico-químico. Esto facilita la construcción de la SEP, ya que permite utilizar nuestro conocimiento químico del sistema para elegir dichas funciones, así como para asignar valores a aquellos parámetros que posean un significado físico o químico claro.

Por otra parte este tipo de funciones presentan, en principio, la ventaja de ser transferibles de unas reacciones químicas a otras similares.

En este capítulo presentamos una SEP analítica (23) para el estudio de la descomposición unimolecular de 1-1-1 trifluoruro etano, que incluye los cuatro posibles canales reactivos del estado electrónico fundamental de la molécula :



2.1 BASES DE LA DEFINICION DE LA SEP.-

La SEP debe ser capaz de explicar la dinámica de la reacción a través de los cuatro canales posibles (I - IV). Así para el canal C-C (reacción (II)) a medida que el enlace C-C se va rompiendo, la geometría de los grupos CH_3 y CF_3 se debe relajar desde sus configuración en la molécula de reactivo (prácticamente tetraédicas) hasta las correspondientes en los productos (el radical CH_3 es plano y el CF_3 piramidal).

En los canales C-H y C-F (reacciones (III) y (IV)) la ruptura del enlace tiene lugar en la dirección de éste, y consideramos que la geometría del radical resultante apenas varía con respecto a la del reactivo.

El proceso más complejo lo constituye el canal molecular (reacción (I)), que consiste en una reacción concertada en la cual según se van rompiendo los enlaces C-H y C-F, el enlace H-F empieza a formarse y el C-C pasa de simple a doble. Simultáneamente se produce una relajación de los ángulos $\widehat{\text{HCH}}$, $\widehat{\text{FCF}}$, $\widehat{\text{HCC}}$ y $\widehat{\text{FCC}}$ hasta sus valores correspondientes en la molécula de olefina.

La SEP se ha definido en función de las coordenadas internas del sistema que se muestran en la Fig. 2.1 y que son las siguientes :

	3 tensiones C-H
- 8 tensiones de enlace	3 tensiones C-F
	1 tensión C-C
	1 tensión H-F
	3 flexiones HCH
- 12 flexiones de enlace	3 flexiones HCC
	3 flexiones FCF
	3 flexiones FCC
- 2 flexiones fuera del plano	$\text{H}_2\text{-C-C}$
	$\text{F}_2\text{-C-C}$

Su definición se basa en una extensión del método del campo

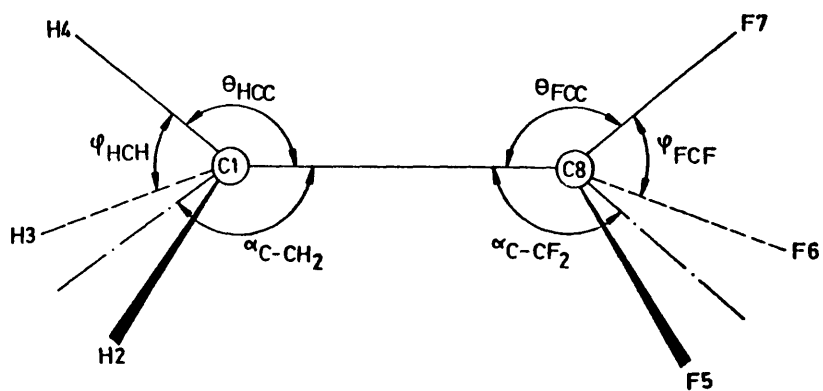


FIG. 2.1 - Definición de las coordenadas internas del sistema.

de fuerzas de valencia a situaciones alejadas de la geometría de equilibrio.

El método del campo de fuerzas de valencia (24) considera in dependientes a todas las coordenadas internas del sistema. Por tanto el po tencial puede expresarse como una suma de funciones que dependen de una so la coordenada interna :

$$V = \sum_i f_1(r_i) \quad (2.1)$$

Este método funciona bien para problemas en los cuales las moléculas no estén alejadas de sus posiciones de equilibrio. Sin embargo, en el caso de la reactividad química, el paso de reactivos a productos con lleva situaciones en que esto no se cumple, por lo cual este método no es di rectamente aplicable. Una extensión (22) más realista de este método consis te en introducir interacciones entre algunas coordenadas internas de tal forma que esto permita explicar las relajaciones y acoplamientos que tienen lugar en el transcurso de la reacción.

Por tanto el potencial del sistema incluirá términos que de- penden de dos, tres o cuatro coordenadas simultáneamente :

$$V = \sum_i f_1(r_i) + \sum_j f_2(r_i, r_j) + \sum_k f_3(r_i, r_j, r_k) + \sum_l f_4(r_i, r_j, r_k, r_l) \quad (2.2)$$

Las tensiones de enlace se expresan mediante las conocidas funciones Morse que representan con suficiente realidad la disociación del enlace. Las flexiones de enlaces vienen descritas mediante funciones armó- nicas amortiguadas por factores de orden de enlace tipo HEBO (25) (BOND ENERGY-BOND ORDER). El objeto de este amortiguamiento es el tener en cuen- ta por una parte la variación que sufren las constantes de uerza de fle- xión en el transcurso de la reacción al pasar de reactivos a productos y por otra los acoplamientos entre diversos modos (flexión, tensión, etc.).

Por otro lado en el canal molecular intervienen además térmi nos repulsivos que permiten un buen acoplamiento entre las tensiones de en- lace y reproducen la barrera de potencial experimental a lo largo del cami-

no de reacción.

De acuerdo a lo discutido anteriormente, se han introducido términos que dan cuenta de la relajación de los valores de los ángulos de equilibrio desde la molécula de reactivo a los productos, así como de la relajación de la distancia de equilibrio y energía de disociación del enlace C-C en su paso de simple a doble.

En cuanto a las interacciones H-F que pueden tener lugar en el canal molecular sólo hemos considerado una de las nueve posibles. Esto equivale a poder distinguir los átomos de H y F que son reactivos (y que en nuestro caso hemos tomado como el H4 y el F7).

Esta aproximación está justificada por el hecho de que una vez que un átomo de H y uno de F se acercan el resto tienden a separarse, con lo cual sus interacciones son despreciables.

2.2 EXPRESION ANALITICA DE LA SEP.-

Para representar de una forma más compacta las expresiones analíticas que definen la superficie de energía potencial se han numerado los átomos de la molécula $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ según se indica en la Fig. 2.1. Así los subíndices de los parámetros que intervienen en la SEP indican los átomos a los que se refieren.

Todas las tensiones de enlace C-H, C-F así como la tensión HA-F7 se representan por funciones tipo Morse, es decir :

$$V_{ij}^{\dagger} = D_{ij} (1 - \exp(-\beta_{ij} (R_{ij} - R_{ij}^{\circ})))^2 \quad (2.3)$$

donde D_{ij} es la energía de disociación del enlace i-j, β_{ij} el parámetro usual del Morse relacionado con la constante de fuerza de tensión del enlace :

$$\beta_{ij} = (K_{ij}/2D_{ij})^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

y R_{ij}° es la distancia de equilibrio del enlace en la molécula de reactivo.

La tensión de enlace C-C se expresa mediante una función tipo Morse modificada capaz de explicar tanto la disociación del enlace (canal radical C-C) como el paso de enlace simple a doble (canal molecular) :

$$V_{\text{oo}}^{\dagger} = D_{\text{oo}} \left\{ 2 \exp(-\beta_{\text{oo}} (R_{\text{oo}} - R_{\text{oo}}^*)) - \exp(-2\beta_{\text{oo}} (R_{\text{oo}} - R_{\text{oo}}^*)) \right\} \quad (2.5)$$

donde R_{oo}^* es la distancia de equilibrio C-C que varía desde la correspondiente al enlace simple a la del enlace doble según los átomos de hidrógeno y fluor reactivos se acercan mediante la expresión :

$$R_{\text{oo}}^* = R_{\text{oo}}^{\circ} + \frac{1}{2} (R_{\text{od}}^{\circ} - R_{\text{oo}}^{\circ}) \left[1 - \text{TANH}(a_{\text{HF}}' R_{47} + b_{\text{HF}}') \right] \quad (2.6)$$

donde a_{HF}' y b_{HF}' son parámetros ajustables de forma que para la distancia HA-F7 correspondiente a la molécula $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ en equilibrio, R_{oo}^* sea igual a la distancia de equilibrio C-C de un enlace simple y cuando se ha formado la molécula de fluoruro de hidrógeno, R_{oo}^* sea la distancia correspondiente al doble enlace C-C.

La energía de disociación del enlace C-C, D, también varía desde el valor correspondiente a un enlace simple hasta el correspondiente al doble enlace, según :

$$D = D_{oo} \left\{ \exp(-X_{oo}(R_{oo}^* - R_{oo}^o)) \right\}^P \quad (2.7)$$

La flexiones en el plano se expresan mediante funciones armónicas amortiguadas por factores de orden de enlace :

$$V_{\phi_{ijk}}^f = \frac{1}{2} K_{\phi_{ijk}} n_{ij} n_{jk} (\phi_{ijk} - \phi_{ijk}^*)^2 \quad (2.8)$$

$$V_{\theta_{ijk}}^f = \frac{1}{2} K_{\theta_{ijk}} n_{ij} n_{jk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^*)^2 \quad (2.9)$$

donde n_{ij} y n_{jk} son los órdenes de enlace definidos por :

$$n_{ij} = \exp(-X_{ij}(R_{ij} - R_{ij}^o)) \quad (2.10)$$

$K_{\phi_{ijk}}$ y $K_{\theta_{ijk}}$ son las constantes de fuerza de flexión ϕ_{ijk} y θ_{ijk} respectivamente. ϕ_{ijk}^* y θ_{ijk}^* son ángulos de equilibrio que se relajan desde su valor en la molécula de reactivo $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ hasta el de los productos, según las expresiones :

$$\begin{aligned} \phi_{ijk}^* = & \phi_{ijk}^o + \nu (\phi_{ijk}^{cx_3} - \phi_{ijk}^o) [1 - (1 - r_{\nu} + R_{cc})^{-2}] \\ & + \frac{1}{2} (\phi_{ijk}^{ol_1} - \phi_{ijk}^o) [1 - \tanh(a''_{HF} R_{47} + b''_{HF})] \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \theta_{ijk}^* = & \theta_{ijk}^o + \nu (\theta_{ijk}^{cx_3} - \theta_{ijk}^o) [1 - (1 - r_{\nu} + R_{cc})^{-2}] \\ & + \frac{1}{2} (\theta_{ijk}^{ol_1} - \theta_{ijk}^o) [1 - \tanh(a''_{HF} R_{47} + b''_{HF})] \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde

$$\nu = \begin{cases} 0 & \text{si } R_{cc} < r_{\nu} \\ 1 & \text{si } R_{cc} \geq r_{\nu} \end{cases} \quad (2.13)$$

El superíndice CX_3 , se refiere a CH_3 ó CF_3 según los valores de ijk .

$\phi_{ijk}^{cx_3}$, $\theta_{ijk}^{cx_3}$, $\phi_{ijk}^{ol_1}$ y $\theta_{ijk}^{ol_1}$ son los ángulos de equilibrio correspondientes a los productos en el canal radical C-C y molecular respectivamente.

Los términos de energía potencial correspondientes a la flexión fuera del plano, son funciones armónicas moduladas por el factor de orden de enlace de H4-F7.

$$V_{ijkl}^{ffp} = \frac{1}{2} K_{\alpha_{ijkl}} n_{47} (\alpha_{ijkl} - \alpha_{ijkl}^*)^2 \quad (2.14)$$

donde $K_{\alpha_{ijkl}}$ son las constantes de fuerza de flexión fuera del plano de la molécula de olefina.

Los ángulos α_{ijkl}^* se relajan en función de los otros ángulos, mediante relaciones geométricas sencillas.

Además de estos términos como ya se indicó se han introducido términos repulsivos capaces de reproducir matemáticamente un punto de silla y por tanto una barrera de energía para la reacción inversa correspondiente a la eliminación molecular.

Las expresiones de estos términos son :

$$SCH = \frac{1}{2} \left\{ D_{14} \exp(-\beta_{14} (R_{14} - R_{14}^*)) + C D_{47} \exp(-\beta_{47} (R_{47} - R_{47}^*)) \right\} \\ (1 - \tanh(a_{14} R_{14} + b_{14})) (1 - \tanh(a_{47} R_{47} + b_{47})) \quad (2.15)$$

$$SCF = \frac{1}{2} \left\{ D_{87} \exp(-\beta_{87} (R_{87} - R_{87}^*)) + C D_{47} \exp(-\beta_{47} (R_{47} - R_{47}^*)) \right\} \\ (1 - \tanh(a_{87} R_{87} + b_{87})) (1 - \tanh(a_{47} R_{47} + b_{47})) \quad (2.16)$$

donde C , a_{ij} , y b_{ij} son parámetros ajustables.

2.3 CALIBRADO DE LA SUPERFICIE DE ENERGIA POTENCIAL.--

La superficie de energía potencial que hemos definido ^{es} lo suficiente flexible para reproducir el paso de la molécula de reactivo a los productos, tanto para el canal molecular como para los tres radicales, así como para poder modificar la situación del complejo activado correspondiente al canal molecular. La flexibilidad de la superficie se debe al gran número de parámetros que intervienen en ella.

Estos parámetros se pueden determinar (7) a partir de medidas espectroscópicas que proporcionan geometrías de equilibrio de las moléculas de reactivo y productos (distancias y ángulos de enlace), energías de disociación, frecuencias de vibración, a partir de las cuales se pueden estimar los valores de las constantes de fuerza de tensión y flexión de las moléculas de reactivo y productos; de medidas termoquímicas que nos dan calores de reacción.

Tanto las medidas espectroscópicas y termoquímicas dan información completa de dos zonas límites de la superficie de energía potencial como son reactivo y productos.

Para tener algún conocimiento de cómo es la superficie de energía potencial en la zona comprendida entre reactivo y productos disponemos de medidas cinéticas de la constante de velocidad unimolecular a altas presiones, que permiten obtener el factor A de Arrhenius A_{∞} y la energía de activación E_{∞}^{\ddagger} , y de medidas experimentales de propiedades dinámicas como por ejemplo el porcentaje de energía vibracional de la molécula de H-F que se elimina.

La información que nos da la constante cinética a altas presiones relativa al complejo activado es bastante escasa ya que no nos permite evaluar ni su geometría ni sus frecuencias de vibración (26). Por otro lado las medidas experimentales de propiedades dinámicas nos dan una información cualitativa relacionada con la estructura de la molécula en la configuración crítica y el tipo de interacción entre fragmentos después de dicha configuración.

Por tanto nuestra SEP la calibraremos a partir de los datos de medidas espectroscópicas termoquímicas y de la constante cinética a altas presiones.

Un último test de la superficie de energía potencial será el que sea capaz de reproducir los valores experimentales de propiedades dinámicas como la partición de energía en los productos; que calcularemos mediante el método de las Trayectorias Clásicas.

Este último test es muy importante ya que nos ayuda a comprender y conocer las características dinámicas de la reacción estudiada y su relación con las características de la superficie de energía potencial. Con este objeto se han hecho cálculos de Trayectorias Clásicas para distintas superficies de energía potencial.

A. Información espectroscópica. Cálculo de vibraciones normales.

A partir de medidas espectroscópicas de las frecuencias de vibración moleculares se han calculado las constantes de fuerza correspondientes a reactivo y productos mediante un análisis de modos normales de las moléculas $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ y $\text{CH}_2\text{=CF}_2$, aplicando el método de las matrices F-G de Wilson (27,28). Este método consiste en resolver la ecuación secular :

$$\mathbf{G F L} = \mathbf{L \Lambda} \quad (2.17)$$

donde $\mathbf{\Lambda}$ es una matriz diagonal, cuyos elementos están relacionados con las frecuencias de vibración ν_i expresadas en cm^{-1} mediante :

$$\Lambda_{ii} = \lambda_i = \frac{1}{N} 4 \pi^2 c^2 \nu_i^2 \quad (2.18)$$

L es la matriz de transformación de las coordenadas normales Q a coordenadas internas S :

$$\mathbf{S} = \mathbf{L Q} \quad (2.19)$$

F es la matriz de constantes de fuerza referidas a las coordenadas internas y G la matriz inversa de la energía cinética. La matriz G se puede calcular mediante :

$$G = B M^{-1} B^{\dagger} \quad (2.20)$$

siendo M^{-1} la inversa de la matriz diagonal M , que contiene las masas de los átomos, B la matriz de transformación de coordenadas cartesianas X en coordenadas internas S , así :

$$S = B X \quad (2.21)$$

y B^{\dagger} la transpuesta de la matriz B .

Las matrices F para la molécula de reactivo y para la olefina se han construido inicialmente a partir de un conjunto de constantes de fuerza de prueba, y mediante un proceso iterativo se han ido modificando hasta conseguir un acuerdo dentro de un 10%, entre las frecuencias de vibración experimentales y calculadas. La matriz F tanto para la molécula de reactivo CH_3-CF_3 como para la olefina $CH_2=CF_2$, es prácticamente diagonal debido a la naturaleza de la superficie de energía potencial.

Para el cálculo de las frecuencias de vibración molecular se ha utilizado el programa de Schachtschneider (29) que ha sido puesto a punto y modificado por nosotros. El programa original de Schachtschneider calcula la matriz G de una molécula a partir de las coordenadas cartesianas e internas de ésta. La modificación realizada por nosotros consiste en añadirle una serie de subrutinas de forma que a partir de la matriz G calculada y de la matriz de constantes de fuerzas F , se resuelva la ecuación secular (2.17), obteniéndose los valores de las frecuencias de vibración moleculares y de la matriz L para cada conjunto de constantes de fuerza.

Las frecuencias de vibración de CH_3-CF_3 y $CH_2=CF_2$ tanto las experimentales (30,31) como las calculadas se dan en las tablas 2.I y 2.II, donde se indican las especies de simetría a que pertenecen, así como el carácter aproximado del movimiento a que van asociadas.

Descripción del programa GMAT-FL.-

En la Fig. 2.2 se da el organigrama correspondiente al programa GMAT-FL utilizado para evaluar las frecuencias de vibración mole-

TABLA 2.I

Frecuencias de vibración fundamental de $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ calculadas y experimentales (30).

<u>Especie</u>	<u>Caracter aproximado</u>	<u>ν_i (cm^{-1}) experimentales</u>	<u>ν_i (cm^{-1}) calculadas</u>
A_1	Tensión C-H	2975	2874
A_1	Deformación CF_3	1408	1539
A_1	Tensión C-F	1280	1284
A_1	Tensión C-C	830	754
A_1	Deformación CH_3	604	544
A_2	Torsión	238	Rotor libre
E	Tensión C-H	3035	2992
E	Deformación CH_3	1443	1575
E	Tensión C-F	1233	1339
E	Rock CH_3	970	919
E	Deformación CF_3	541	568
E	Rock CF_3	365	371

TABLA 2.II
 Frecuencias de vibración fundamental de CH₂=CF₂ calculadas y
 experimentales (31).

<u>Especie</u>	<u>Caracter aproximado</u>	<u>ν_i (cm⁻¹) experimentales</u>	<u>ν_i (cm⁻¹) calculadas</u>
A ₁	Tensión C=C	1728	1738
A ₁	Tensión C-H	3060	2901
A ₁	Tensión C-F	926	1051
A ₁	Deformación CH ₂	1414	1606
A ₁	Deformación CF ₂	550	486
B ₂	Wagging CH ₂	803	790
B ₂	Wagging CF ₂	611	667
A ₂	Torsión	714	532
B ₁	Tensión C-H	3103	3004
B ₁	Tensión C-F	1302	1393
B ₁	Rock CH ₂	955	1038
B ₁	Rock CF ₂	438	365

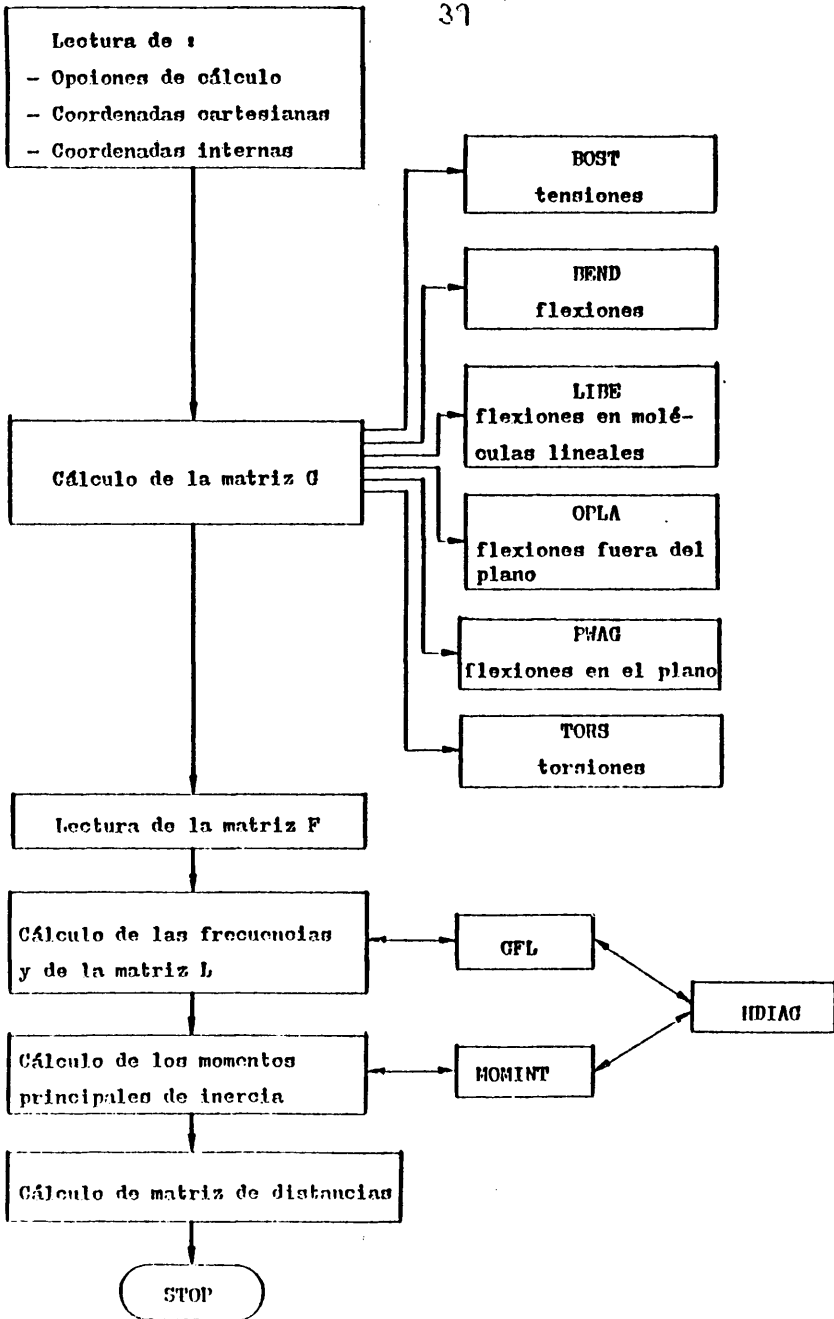


Fig. 2.2 Diagrama de flujo del programa GHAT:- FL

ular.

Este programa calcula los elementos de las matrices B, G, L, así como los momentos principales de inercia y las frecuencias de vibración molecular.

A continuación daremos una breve indicación de la misión de cada subrutina :

BOST.-

Calcula los elementos de las matrices B y G relativos a las coordenadas internas correspondientes a las tensiones de enlace.

BEND.-

Calcula los elementos de las matrices B y G relativos a las coordenadas internas correspondientes a las flexiones de enlace.

LIBE.-

Calcula los elementos de las matrices B y G relativos a las coordenadas de flexión en moléculas lineales.

OPLA.-

Calcula los elementos de las matrices B y G relativos a las coordenadas internas de flexión fuera del plano.

PMAG.-

Calcula los elementos de las matrices B y G relativos a las coordenadas internas correspondientes a un movimiento dentro del plano definido por un conjunto de cuatro átomos.

TORS.-

Calcula los elementos de las matrices B y G relativos a las coordenadas internas de torsión.

QFL.-

Resuelve la ecuación secular (2.17) con ayuda de la subrutina HDIAG, y obtiene las frecuencias de vibración molecular, así como la matriz L de transformación de las coordenadas internas en coordenadas normales.

MOMIN.-

Calcula el tensor de momentos de inercia en coordenadas cartesianas, así como los momentos principales de inercia.

HDIAG.-

Diagonaliza una matriz real simétrica por el método de Jacobi.

D. Información cinética. Cálculos RRKM.-

Hemos aplicado la teoría RRKM (26,32) para calcular las constantes cinéticas microscópicas $K_a(E)$ en cada uno de los cuatro canales reactivos. Asimismo se ha encontrado la configuración crítica correspondiente a cada uno de los canales radicales a distintas energías.

- Canal Molecular.-

Chang, Craig y Setser (33) han medido la constante cinética microscópica, $K_a(E)$, para este canal, mediante desactivación colisional de 1,1,1 trifluoruro etano activado químicamente. A la energía total de 102 Kcal/mol y a la temperatura de 800 K obtienen el valor de

$3.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Para calcular $K_a(E)$ aplicando la teoría RRKM necesitamos conocer las frecuencias de vibración, los momentos principales de inercia y momentos de inercia reducidos tanto de la molécula de reactivo como en la configuración crítica.

Las frecuencias de vibración correspondientes a la configuración crítica del sistema en reacción se determinan a partir de un análisis de coordenadas normales según se ha descrito en el apartado anterior, para el que se necesita conocer la geometría y las constantes de fuerza. Las constantes de fuerza se obtienen directamente de la expresión de la superficie de energía potencial hallando las derivadas segundas de la energía potencial respecto a las coordenadas internas. Las expresiones de estas derivadas se dan en el apéndice II.

A partir del camino de mínima energía se determina la posición del punto de silla; esta posición se ha modificado variando los parámetros a_{ij} , b_{ij} , a'_{HF} , b'_{HF} y a''_{HF} , b''_{HF} hasta conseguir que las frecuencias del complejo activado conduzcan a un valor de $K_a(E)$ acorde con el experimental.

En este canal la configuración crítica coincide con el punto de silla de la superficie de energía potencial.

- Canales radicales C-H, C-F y C-C.-

Para encontrar la configuración crítica se ha aplicado el criterio de mínima densidad de estados (34,35). Para ello, además de las frecuencias de vibración, momentos principales y reducidos de inercia de la molécula de reactivo se necesitan conocer valores en función de la coordenada de reacción de las siguientes propiedades moleculares: energía potencial $V(r^\ddagger)$, cada una de las frecuencias de vibración $\nu_i(r^\ddagger)$ y los momentos de inercia principal y reducidos, $I_A(r^\ddagger)$, $I_B(r^\ddagger)$, $I_C(r^\ddagger)$ e $I_I(r^\ddagger)$.

La geometría molecular se ha variado para representar desplazamientos desde 1,8 Å a 5 Å de la coordenada de reacción ($r^\ddagger = r_{CH}$, r_{CF} , r_{CC} para los canales C-H, C-F y C-C respectivamente) con un incremento de 0,2 Å.

Para cada valor de la coordenada crítica se realizó un análisis de coordenadas normales para obtener las frecuencias de vibración correspondientes a cada configuración. También se calcularon los valores de los momentos principales de inercia para cada configuración.

Finalmente, la energía potencial para cada valor de la coordenada crítica se obtuvo a partir del camino de mínima energía correspondiente a cada uno de los canales radicales.

En la Fig. 2.3 se representa la variación de la configuración crítica (representada por el valor de la coordenada crítica) con la energía para los canales C-F, C-H y C-C. Vemos como a energías altas la configuración crítica se encuentra a valores de la coordenada de reacción pequeños para los tres canales.

También se ha calculado el valor de la constante cinética $K_a(E)$ en función de la energía total para cada uno de los tres canales radicales. En la Fig. 2.4 se ha representado $\log K_a(E)$ frente a la energía de exceso para cada uno de estos canales.

Los cálculos de la $K_a(E)$ y de la configuración crítica en los canales radicales se han realizado mediante el programa standard RRKM (36) puesto a punto y adaptado por nosotros a las necesidades del sig tema en estudio.

C. Información dinámica. Camino de reacción para el canal molecular .-

Para obtener el camino de reacción o camino de mínima energía del canal molecular se han definido las siguientes variables : R, distancia desde la mitad del enlace H-F al enlace C-C; A, el ángulo que

41

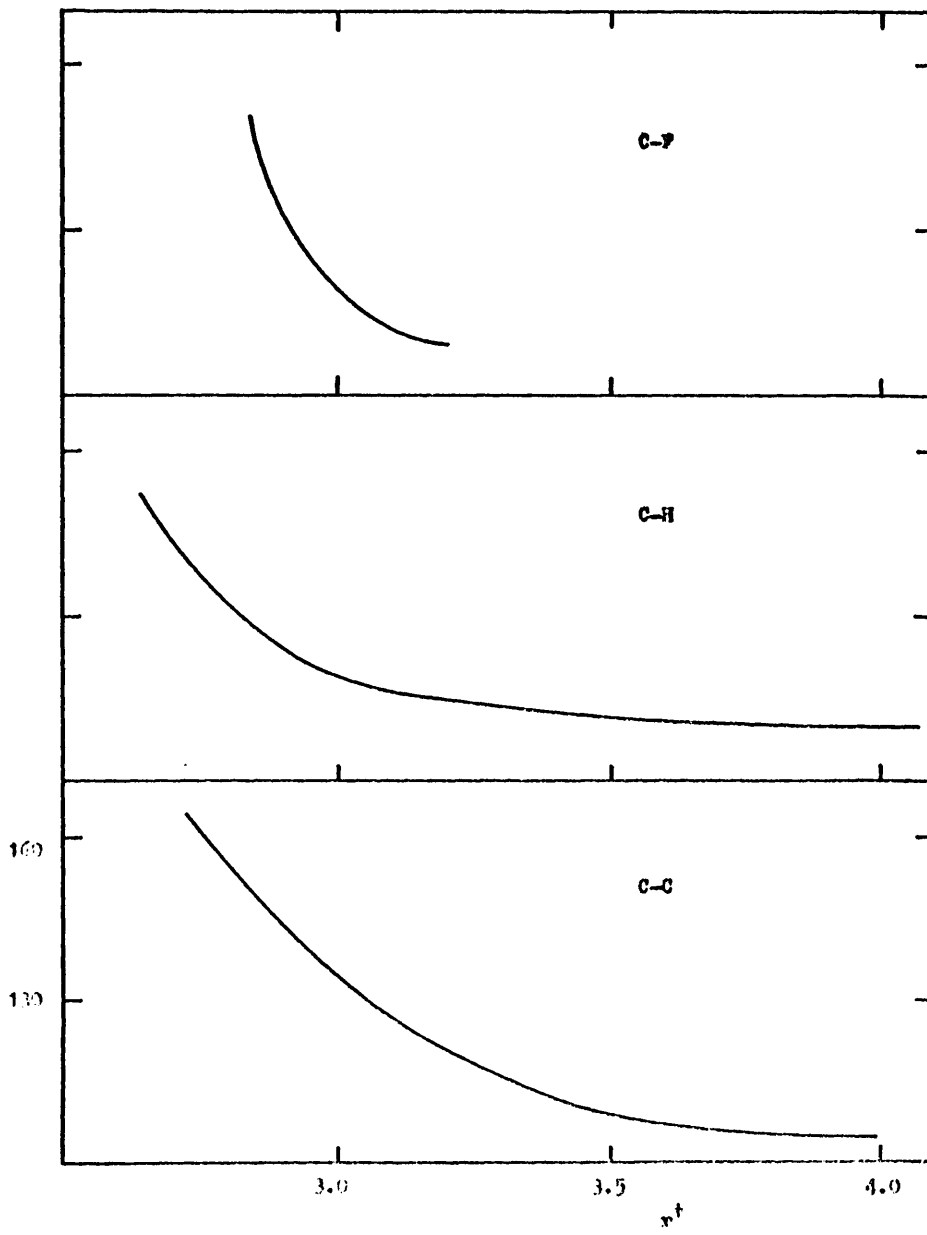


Fig. 2.3 - Variación de la configuración crítica con la energía.
Para los enlaces: C-F, C-H, C-C

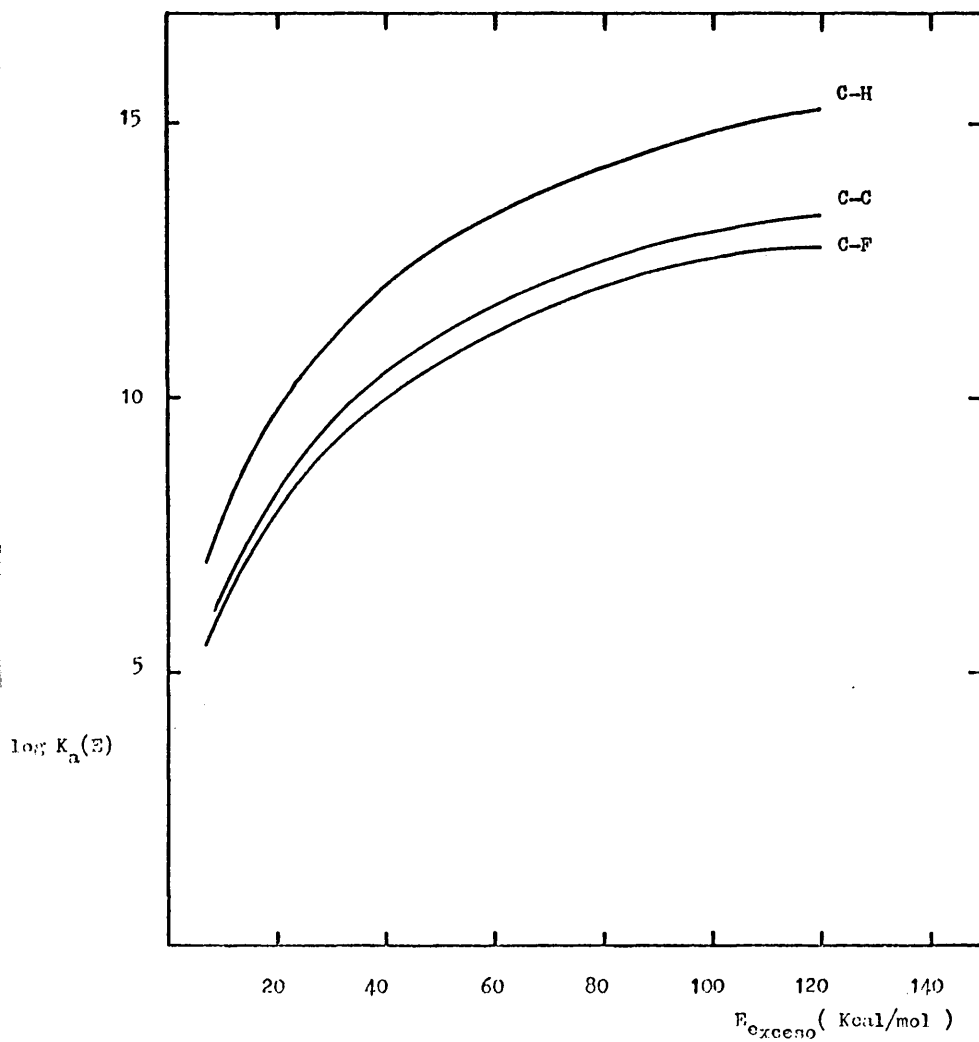


Fig. 2.4 - Variación de $K_a(E)$ con la energía de exceso.

forman las distancias H-F y R; d, distancia que describe la traslación de H-F en la dirección paralela al enlace C-C, que determina la estructura del anillo de cuatro centros y los ángulos β_1 y β_2 definidos por los planos H₂CH₃ y F₅CF₆ respectivamente con el enlace C-C, que determinan la estructura del resto de la molécula (ver Fig. 2.5).

Se ha considerado que la estructura del anillo de cuatro centros es plana, lo cual parece lógico si tenemos en cuenta los cálculos ab initio realizados por Hiberty (37) y Morokuma (15) para los sistemas: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{ClH}$ y $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$, respectivamente. En estos trabajos se encuentra que el complejo activado de cuatro centros a través del cual transcurre la reacción es plano.

Se ha obtenido el camino de reacción calculando el valor de la energía potencial del sistema para distintos valores de R optimizando para cada valor, las distancias R_{HF} , R_{CC} , d y los ángulos Λ , ϕ_1 y ϕ_2 .

Estos cálculos se han realizado mediante un programa de cálculo original realizado por nosotros, cuyo organigrama se da en la Fig. 2.21 y se describe al final de este capítulo.

Características de las SEP propuestas.-

Con la información de los apartados A, B y C :

- A. Información espectroscópica
- B. Información cinética y estadística
- C. Información dinámica y microscópica ,

se han calibrado diferentes SEP. Los valores de los parámetros comunes a todas ellas se dan en la Tabla 2.III.

En la Tabla 2.IV se dan los valores de los parámetros a_{ij} , b_{ij} , a_{HF}^i , b_{HF}^i , e_{HF}^i , b_{HF}^i y C que determinan las distintas SEP estudiadas. Se observa que el valor del parámetro C, es 1 en unas SEP (1,4,5) y 2 en el resto. Esto hace que en igualdad del resto de los parámetros la repulsión sea mayor en las SEP con C = 2.

TABLA 2.III

Valor de los parámetros que intervienen en la superficie de energía potencial.

Enlace	D_{ij} (Kcal/mol)	β_{ij} (\AA^{-1})	R_{ij} (\AA)	X_{ij} (\AA^{-1})
C-H	104	1.81	1.09	3.85
C-F	106	2.15	1.33	3.85
H-F	140.9	2.21	0.917	3.50
C-C	98	1.88	1.51	3.65

Angulo	θ_{ijk}° (°)	ϕ_{ijk}° (°)	K_{ijk} (mdyn \AA rad $^{-2}$)
HCC	109.46		0.55
FCC	110.91		2.4
HCH		109.46	0.45
FCF		108.5	0.8

$$P=0.64$$

$$r_j = 2.4 \text{ \AA}$$

$$R_{cd} = 1.32 \text{ \AA}$$

$$\phi_{HCH}^{olef} = 112^{\circ}$$

$$\phi_{FCF}^{olef} = 112^{\circ}$$

$$K_{\alpha_{HHCC}} = 0.3 \text{ mdyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$$

$$K_{\alpha_{FFCC}} = 0.4 \text{ mdyn } \text{\AA} \text{ rad}^{-2}$$

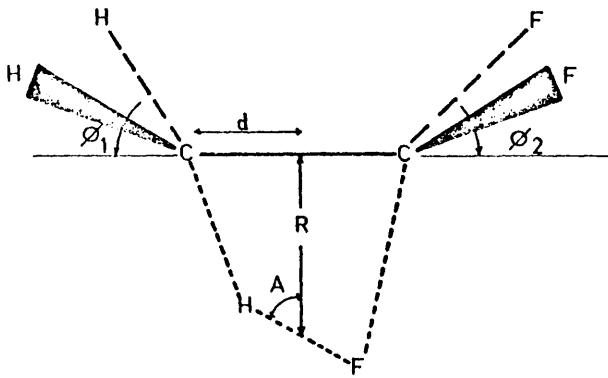


Fig. 2.5 - Definición de las variables : R , d , A , ϕ_1 y ϕ_2

TABLA 2.IV

Parámetros que definen las SEP estudiadas.

SEP	a_{OH}	b_{OH}	a_{CF}	b_{CF}	a_{HF}	b_{HF}	a'_{HF}	b'_{HF}	a''_{HF}	b''_{HF}	C
1	2.2	-3.5	2.9	-6.5	5.39	-7.5	7.5	-11.5	12.00	-14.51	1
2	2.2	-3.5	2.9	-6.5	5.39	-7.5	7.5	-11.5	12.00	-14.51	2
3	2.2	-3.2	2.9	-5.0	5.39	-8.5	7.5	-11.5	12.00	-14.51	2
4	1.0	-1.45	2.0	-3.3	5.39	-8.0	7.5	-11.2	12.00	-14.51	1
5	2.2	-3.0	2.7	-5.5	5.39	-6.5	12.00	-14.51	12.00	-14.51	1

Estas superficies se diferencian en la geometría del anillo de cuatro centros correspondiente al complejo activado del canal molecular, y/ o en la energía de activación.

En la Tabla 2.V se presenta la energía de activación y la geometría del complejo activado de cada una de las SEP estudiadas.

En la Tabla 2.VI se dan las frecuencias correspondientes a la configuración crítica del canal molecular para cada una de las SEP. Los valores de los momentos principales de inercia del complejo activado se presentan en la Tabla 2.VII.

En las Figs. 2.6-2.20 se da una representación tridimensional de la topología de las superficies de energía potencial estudiadas. En ellas se muestra la energía del sistema para distintos valores de R y R_{HF} que van desde una zona próxima al reactivo (CH_3-CF_3) a las proximidades de los productos ($CH_2=CF_2 + HF$) correspondientes al canal molecular. En línea de trazos se ha representado en cada una de estas figuras el camino de mínima energía. Con objeto de lograr una mejor visualización de la forma de las superficies se presenta cada una de ellas en tres perspectivas diferentes. En estas representaciones las energías están todas referidas a la energía de la molécula de reactivo en su estado de equilibrio (128 Kcal/mol).

El objeto de parametrizar diferentes SEP es estudiar la influencia de las características de éstas en la dinámica (distribución de tiempos de vida, partición de energía en los productos, etc.) de la reacción. Para ello se han realizado cálculos de Trayectorias Clásicas para cada una de las SEP indicadas en la Tabla 2.IV, conduciendo cada una a resultados diferentes dependiendo de la situación del complejo activado en la SEP.

Se ha intentado esbozar una sistemática en el campo de reacciones de cuatro centros, entre posición del complejo activado en la SEP y resultados dinámicos.

TABLA 2.V

Geometría del anillo de 4 centros en el complejo activado de las diferentes SEP. Todas las distancias están en Angstrom y las energías en Kcal/mol.

SEP	R	R _{HF}	R _{CC}	R _{CH}	R _{CF}	∠	Ea
1	2.03	1.49	1.39	1.57	2.41	52	65
2	2.14	1.49	1.39	1.68	2.50	51	79
3	1.81	1.72	1.50	1.64	1.98	79	79
4	1.31	1.47	1.40	1.65	1.98	77	68
5	2.03	1.35	1.50	1.49	2.51	37	65

TABLA 2.VI

Frecuencias[†] de vibración de los complejos activados correspondientes a cada una de las SEP estudiadas.
 Las frecuencias se dan en cm^{-1} .

SEP 1 :	2991	2912	1574	1567	1287	1060	957	945	804	624	574	396	394	187	142	110
SEP 2 :	2991	2912	1576	1567	1286	1049	953	945	798	627	574	407	380	207	129	110
SEP 3 :	2990	2910	1543	1466	1276	1016	938	867	603	553	391	386	342	121	112	100
SEP 4 :	2991	2912	1566	1564	1293	1086	1045	944	850	617	578	426	399	257	140	112
SEP 5 :	2990	2916	1545	1480	1283	1040	1006	939	817	605	552	414	379	169	110	102

52

[†] En la molécula original $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ la torsión se considerara como rotor libre, y por lo tanto no aparece la constante de fuerza correspondiente en la matriz F. Debido a ello tampoco aparece en el complejo activado. Además una de las frecuencias corresponde a la coordenada de reacción y resulta ser imaginaria (que no incluimos).

TABLA 2.VII

Momentos principales de inercia de los complejos activados de las diferentes SEP en u.a. m. ρ^2 .

SEP	I_A	I_B	I_C
1	179.93	167.95	81.44
2	190.29	177.95	81.07
3	135.35	133.66	91.73
4	137.49	130.72	86.65
5	172.11	162.88	84.18

Estos resultados se discutirán en el capítulo 4. Hay que tener en cuenta que ante la falta de datos exactos (ab initio) sobre la SEP real y óptima, los resultados dinámicos a que conduzcan las SEP previamente parametrizadas serán los que determinen la validez de dichas superficies.

SEP 1

56

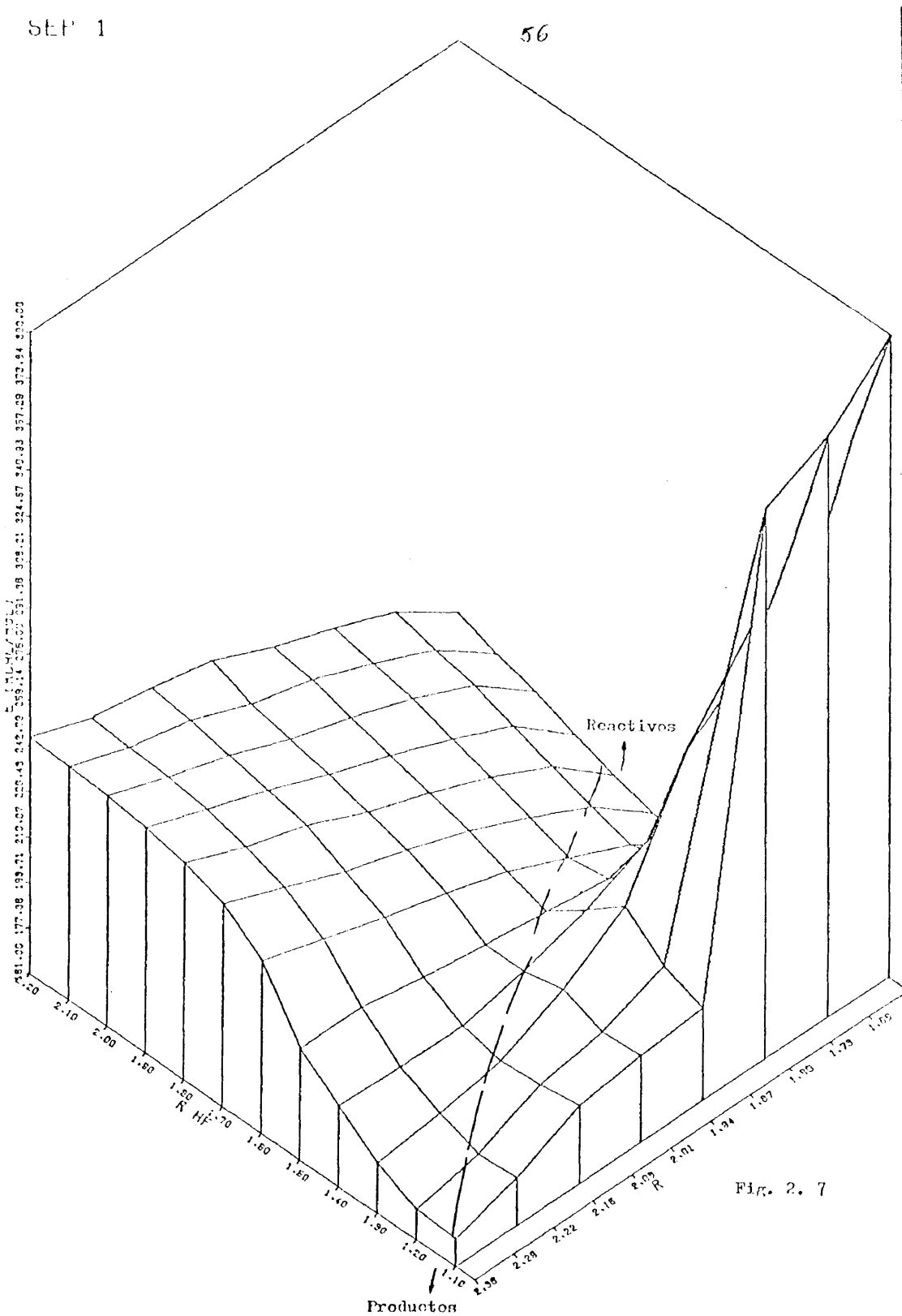


Fig. 2. 7

SEP 1

77

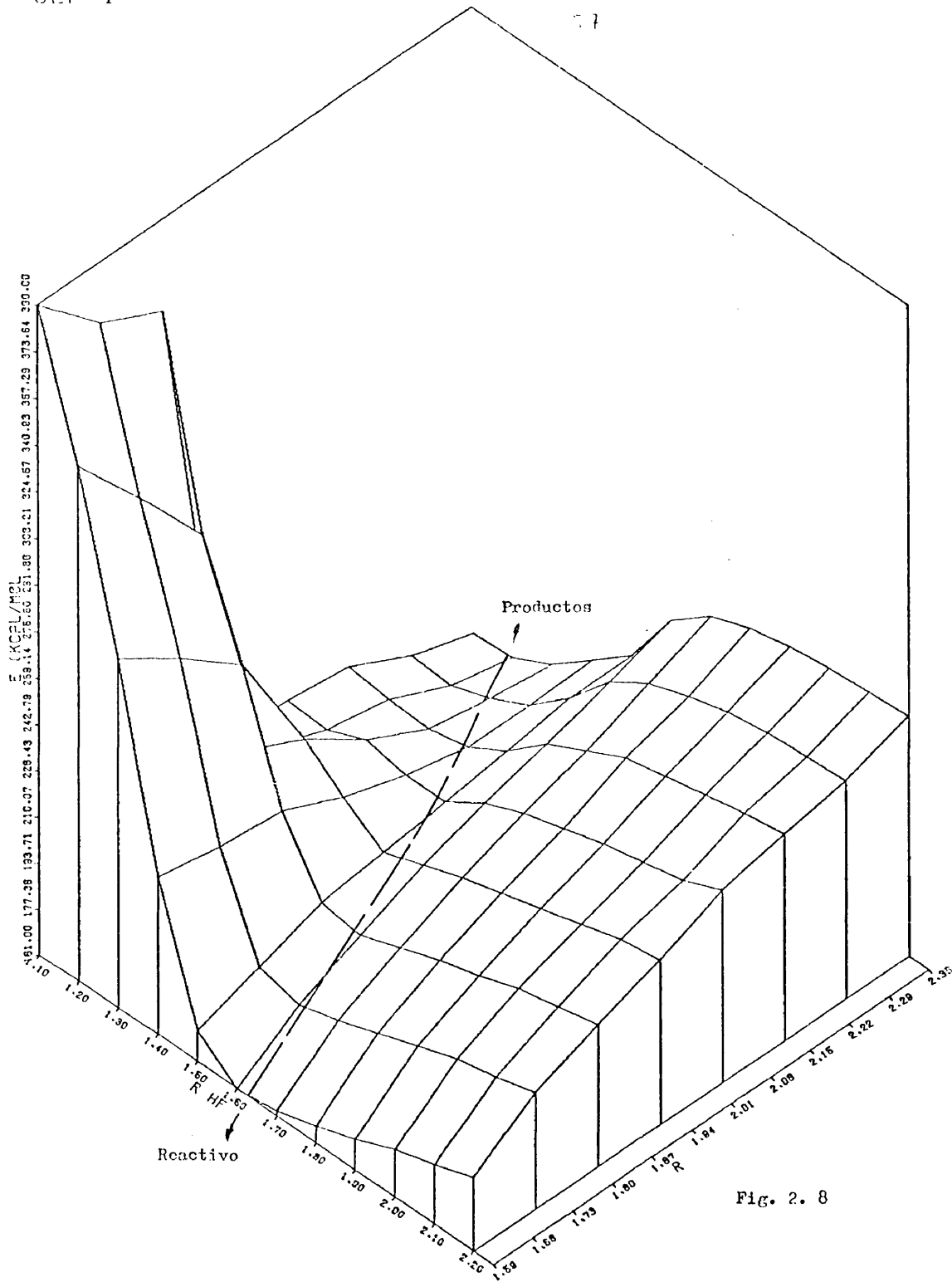


Fig. 2. 8

SEP 2

CA

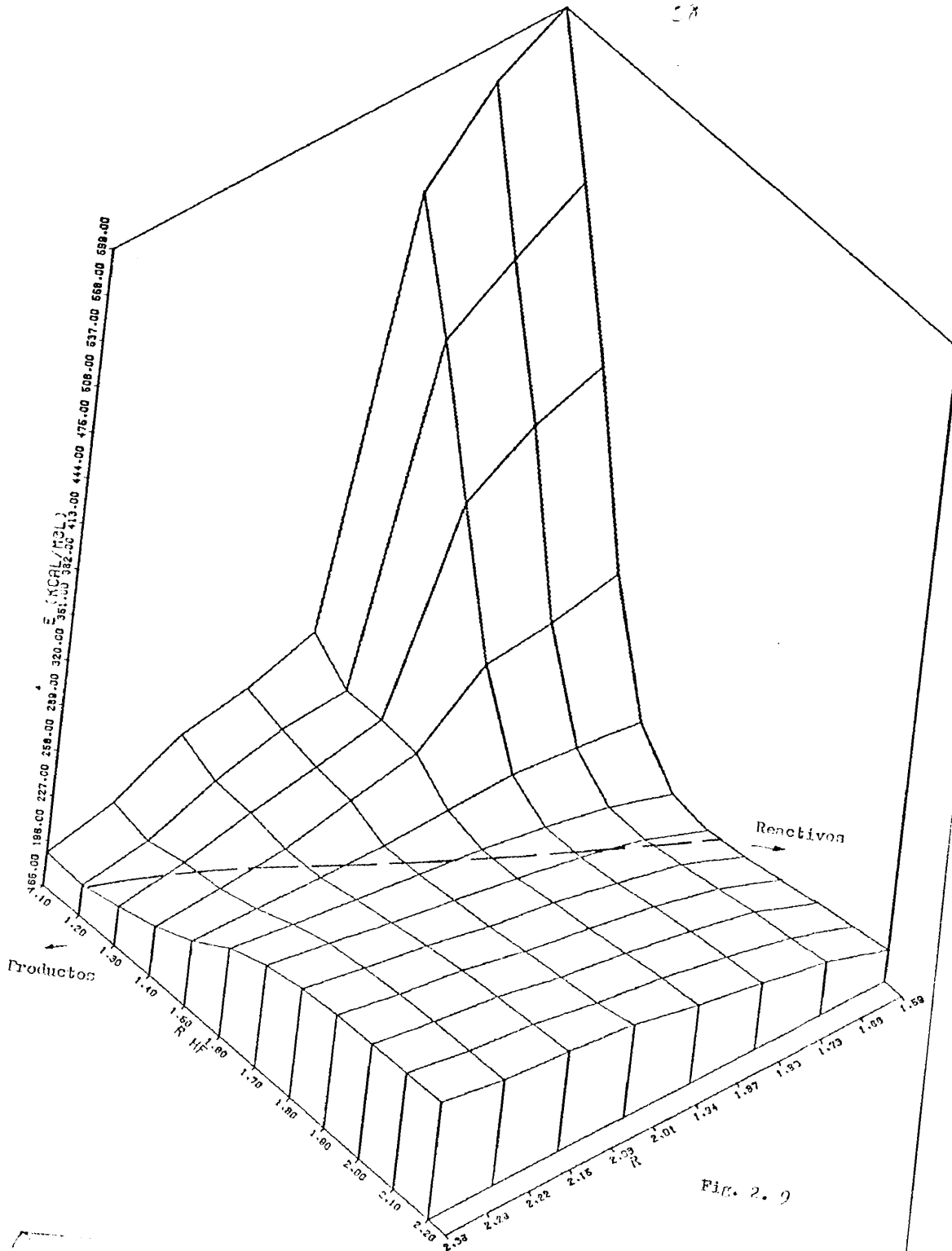


Fig. 2. 9

SEP 2

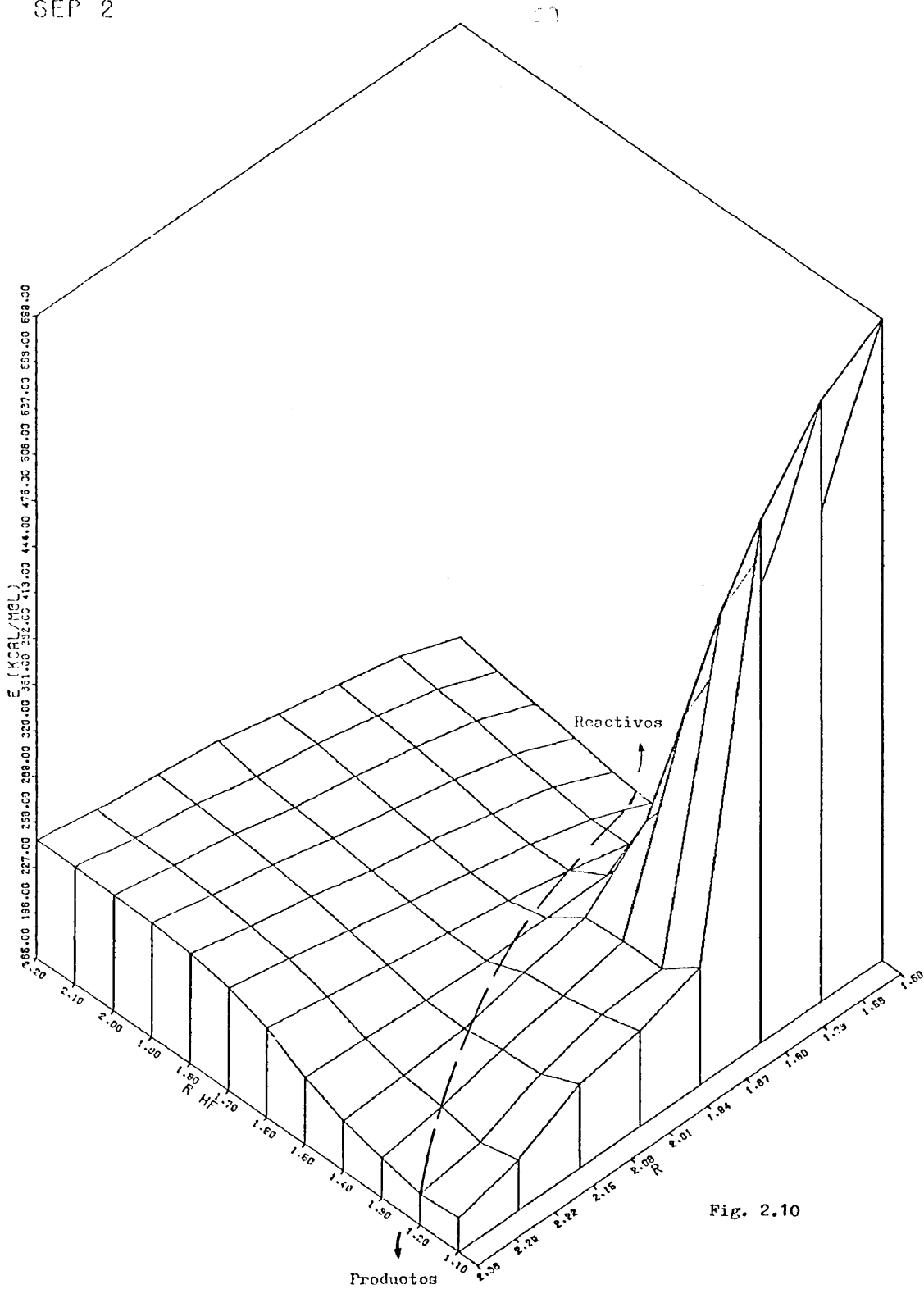


Fig. 2.10

SEP 2

60

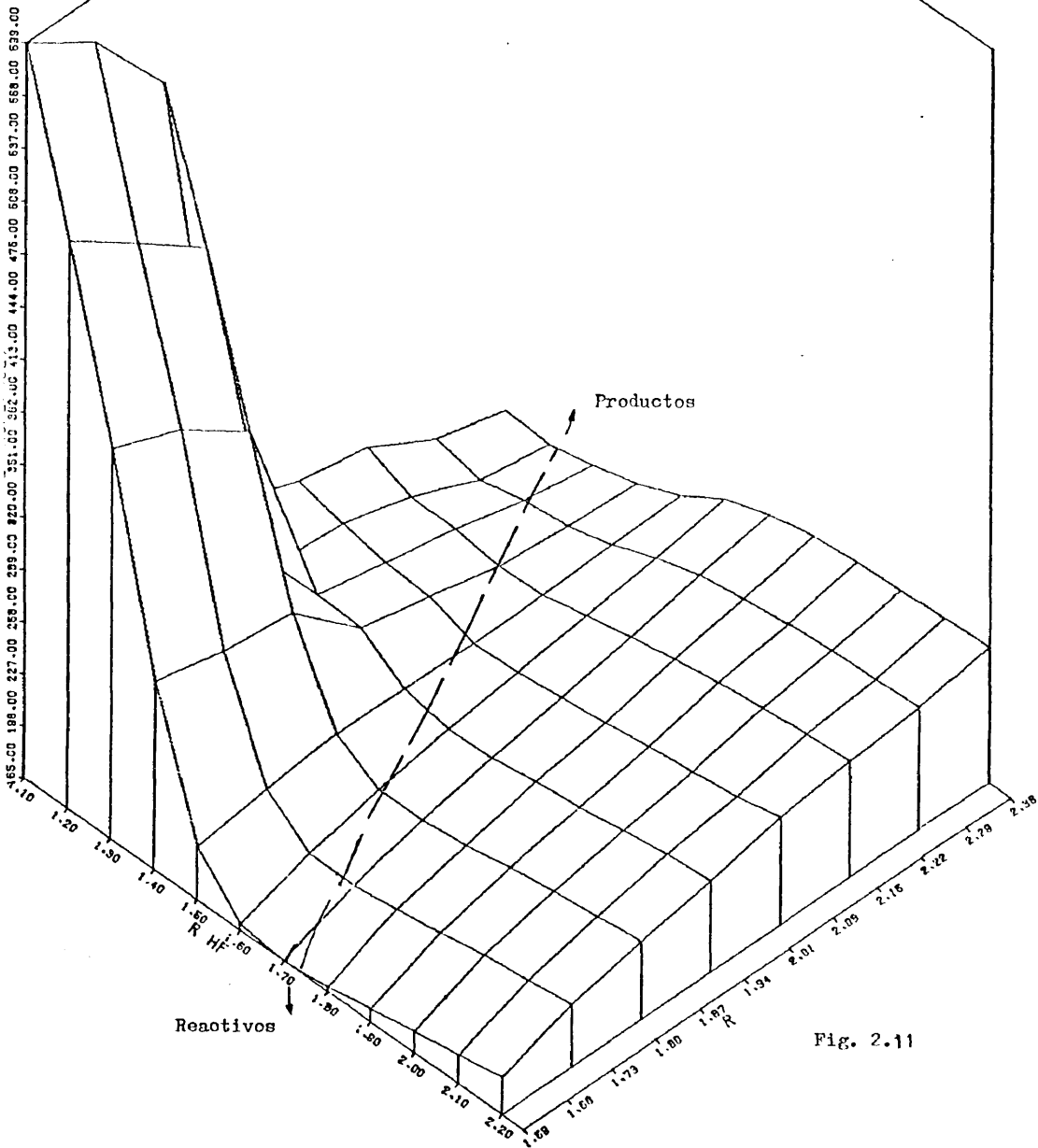


Fig. 2.11

SEP 3

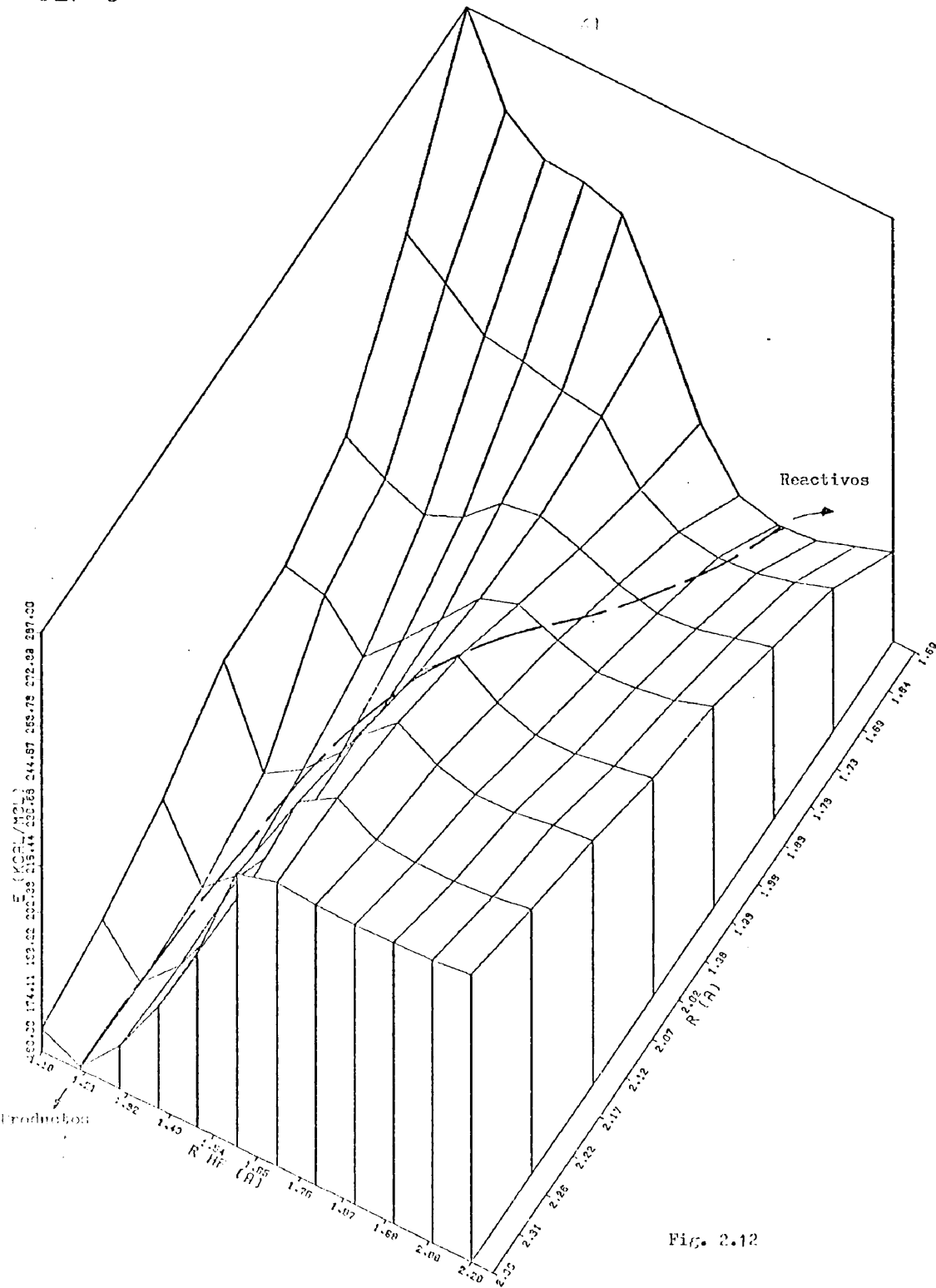


Fig. 2.12

SEP 3

62

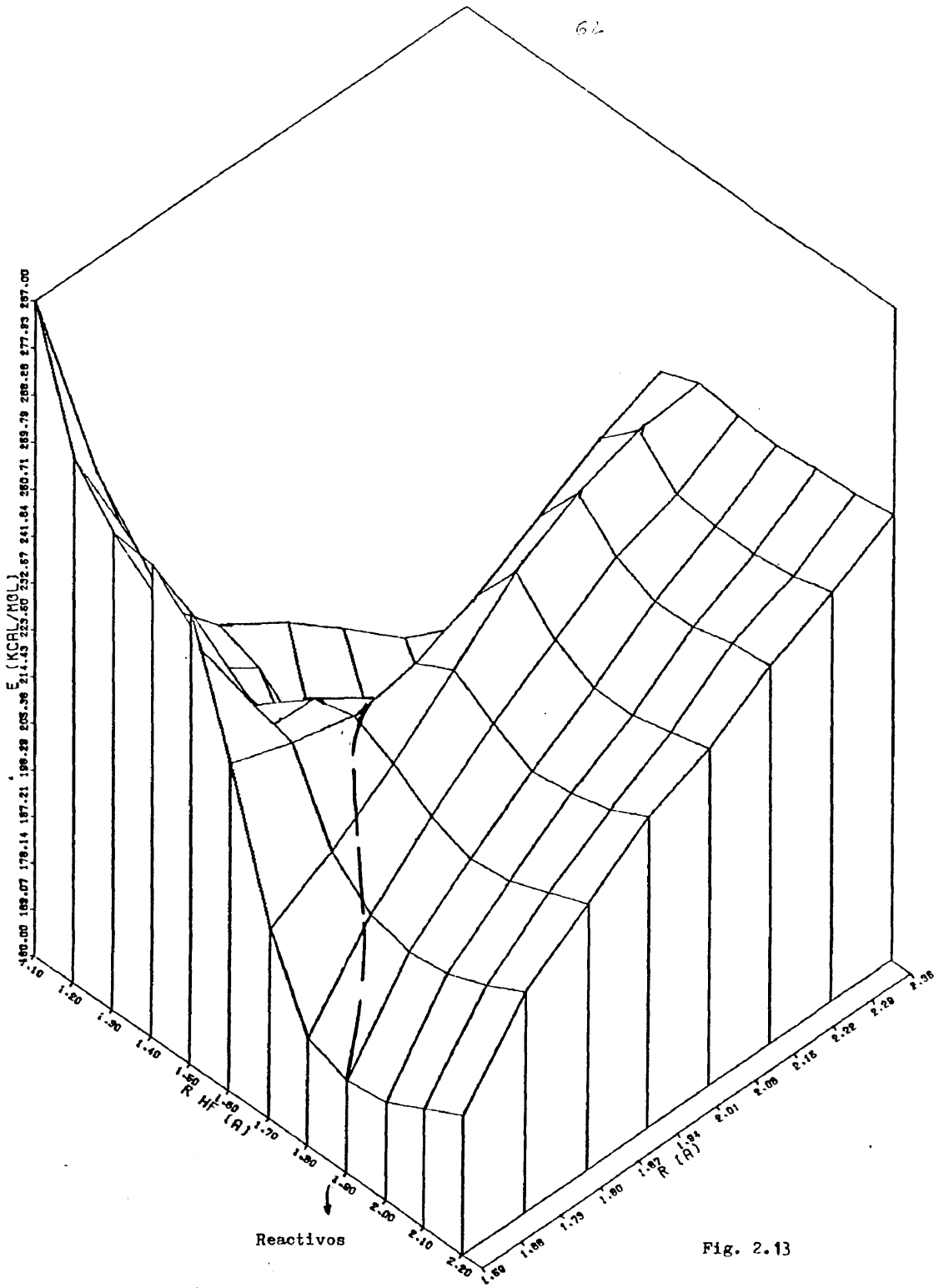


Fig. 2.13

SEP 3

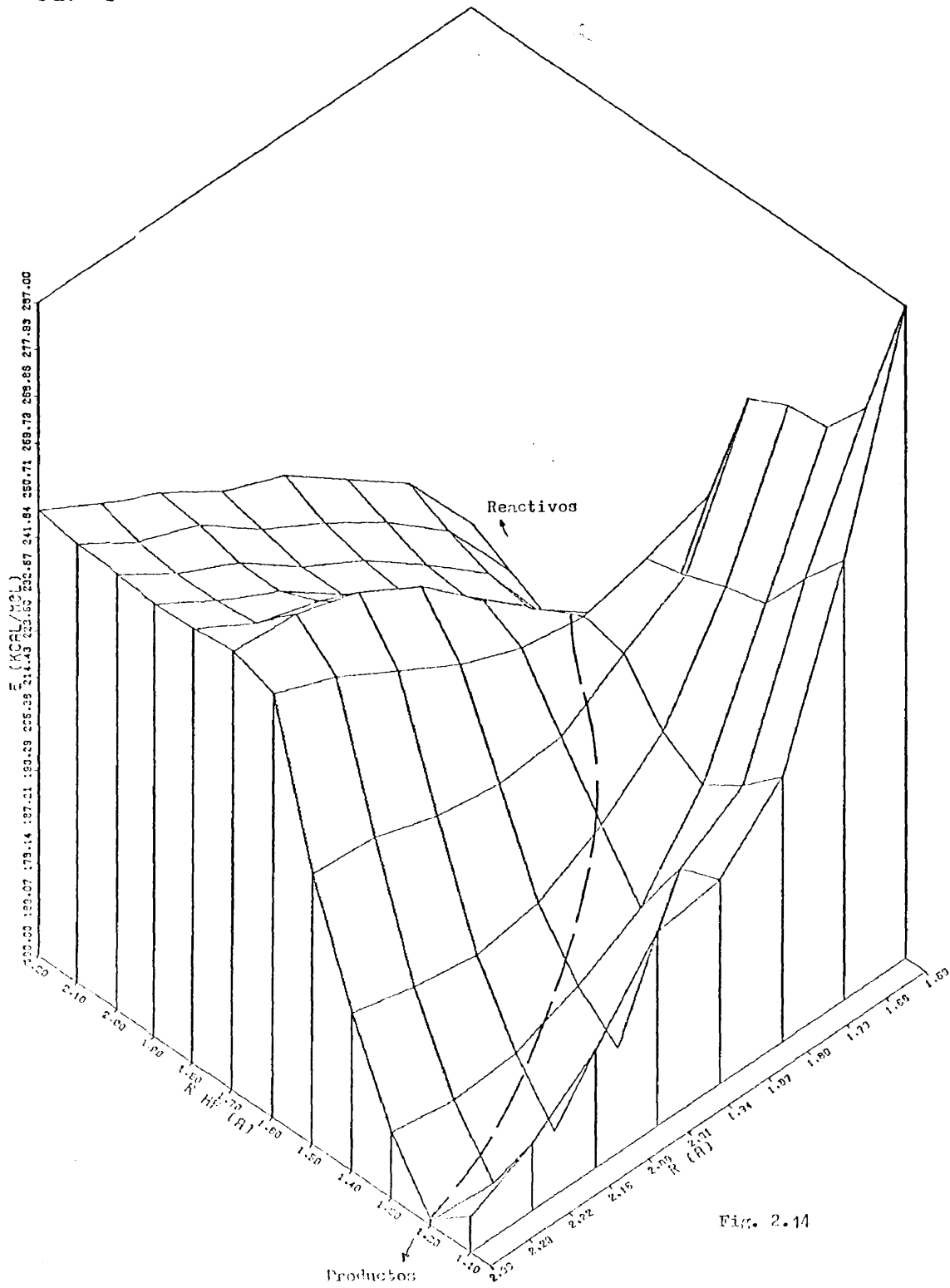


Fig. 2.14

(5A)

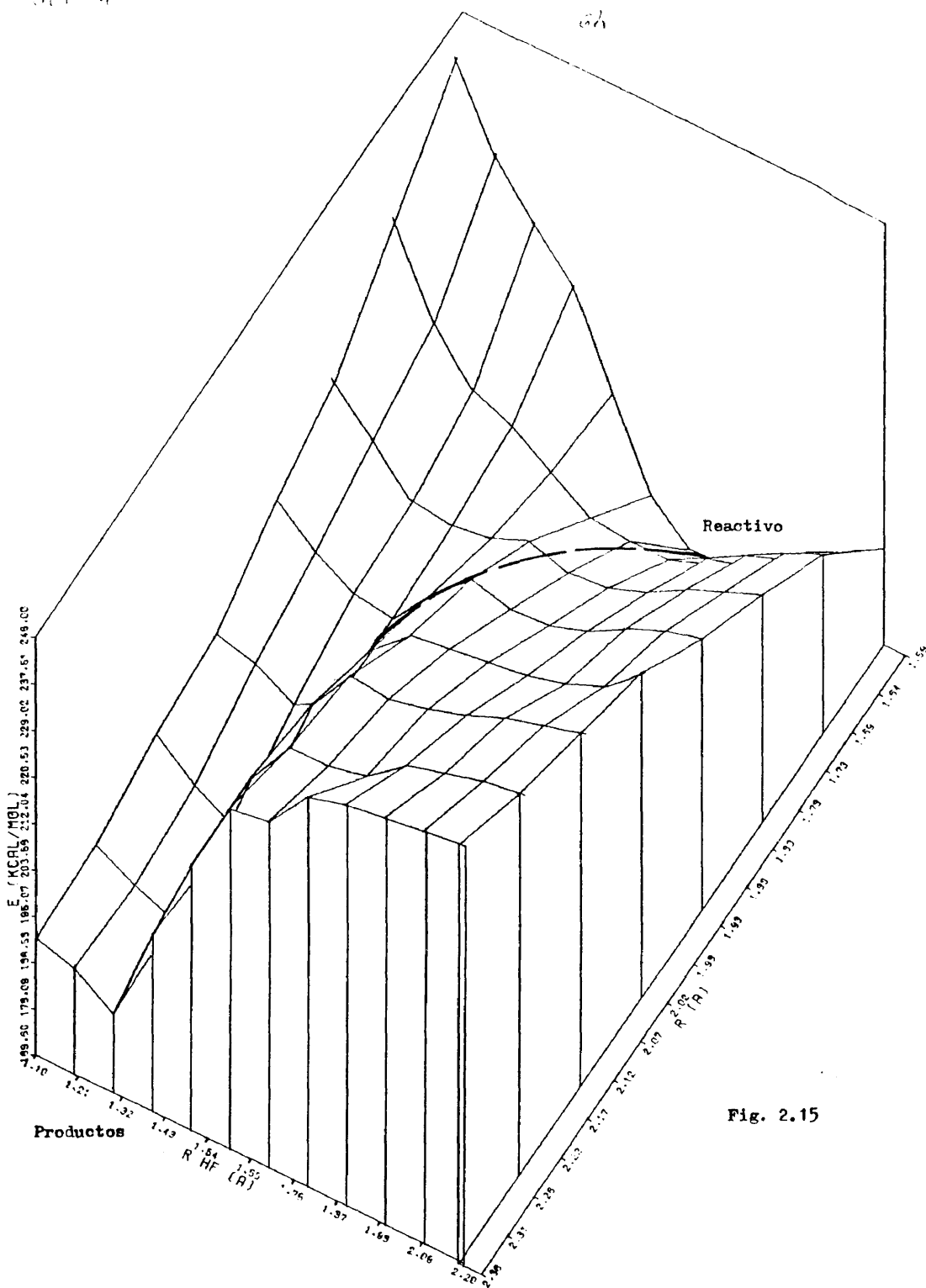


Fig. 2.15

SEP 4

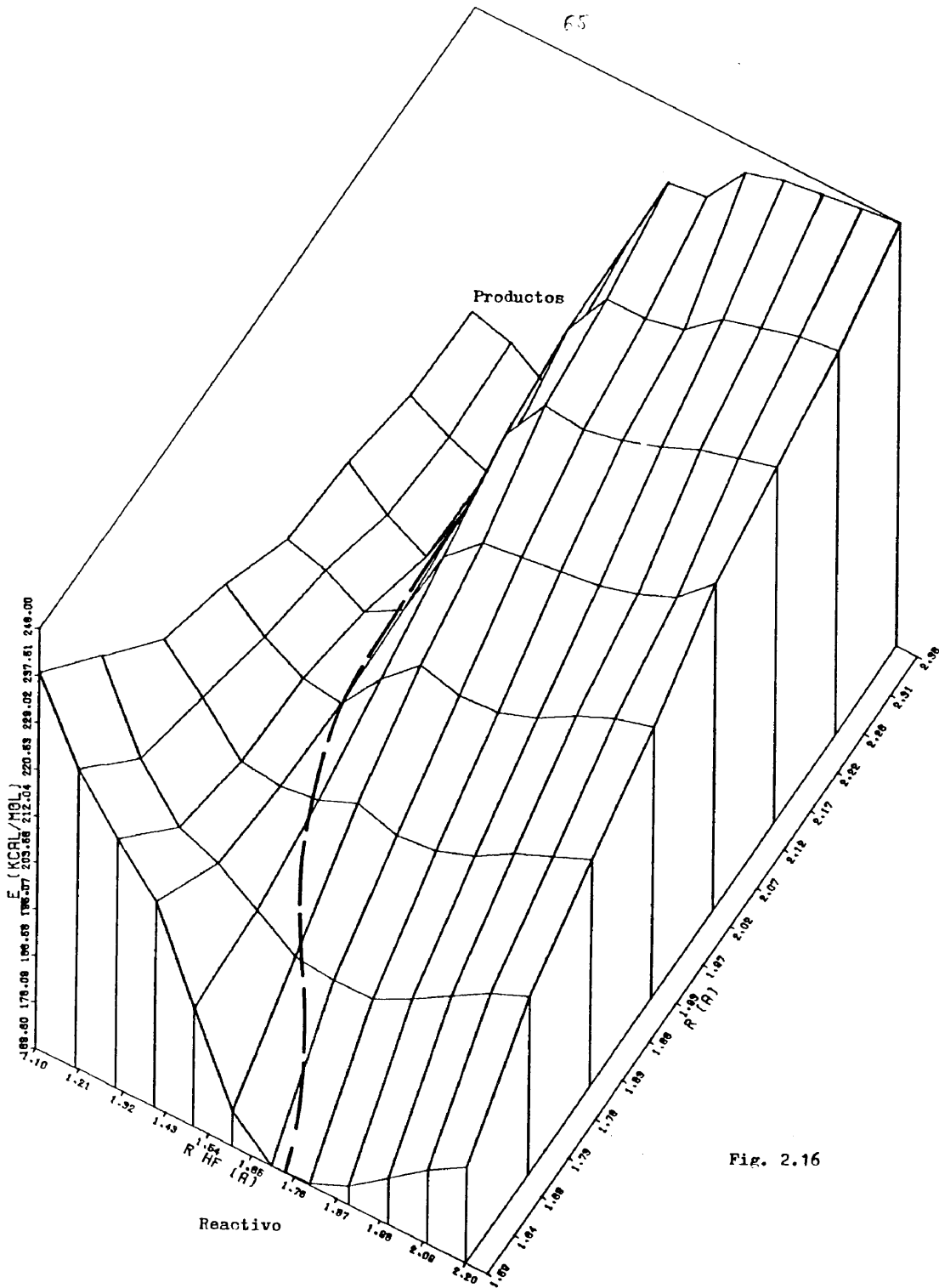


Fig. 2.16

SEP 4

66

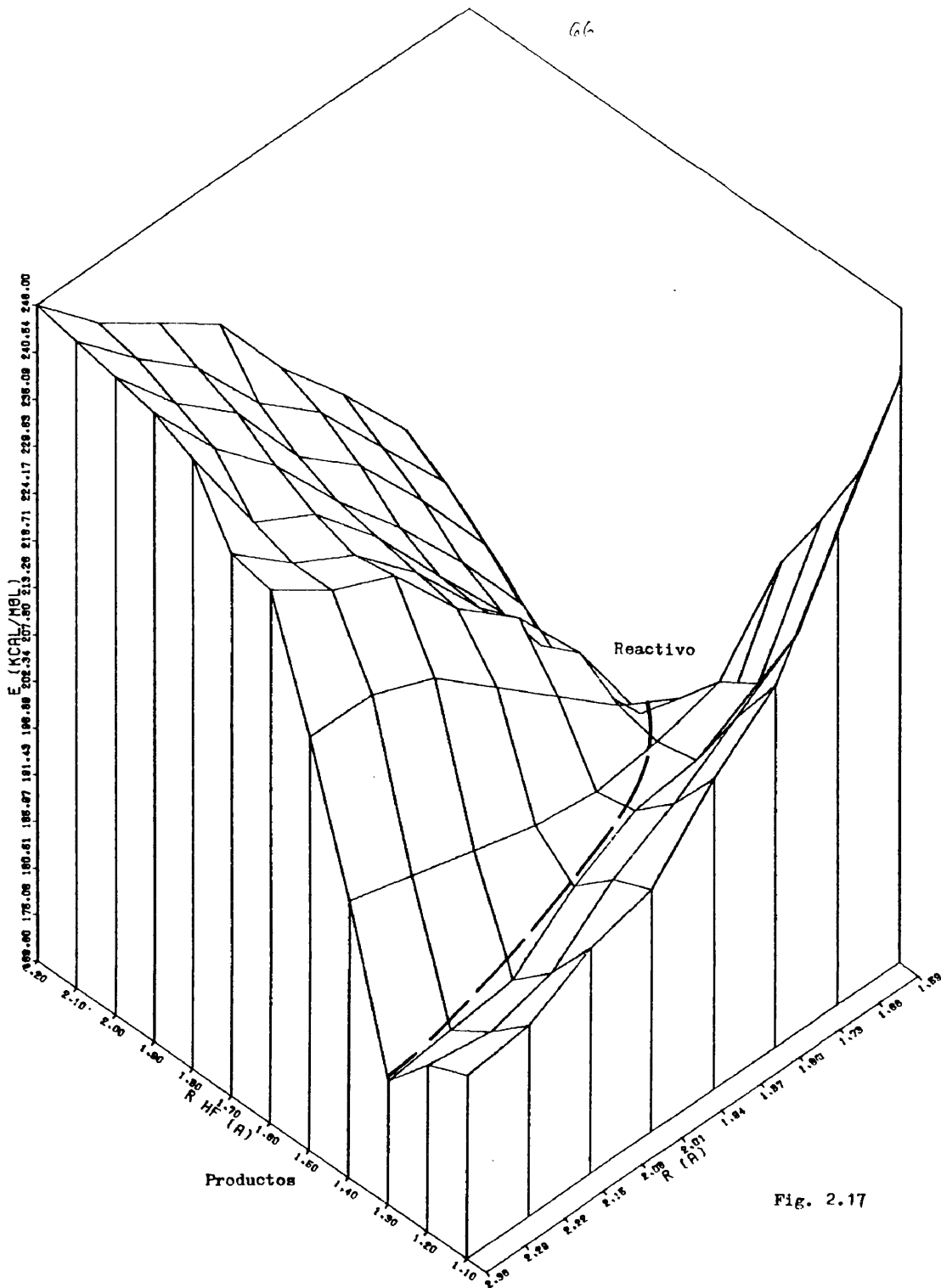


Fig. 2.17

SEF 5

67

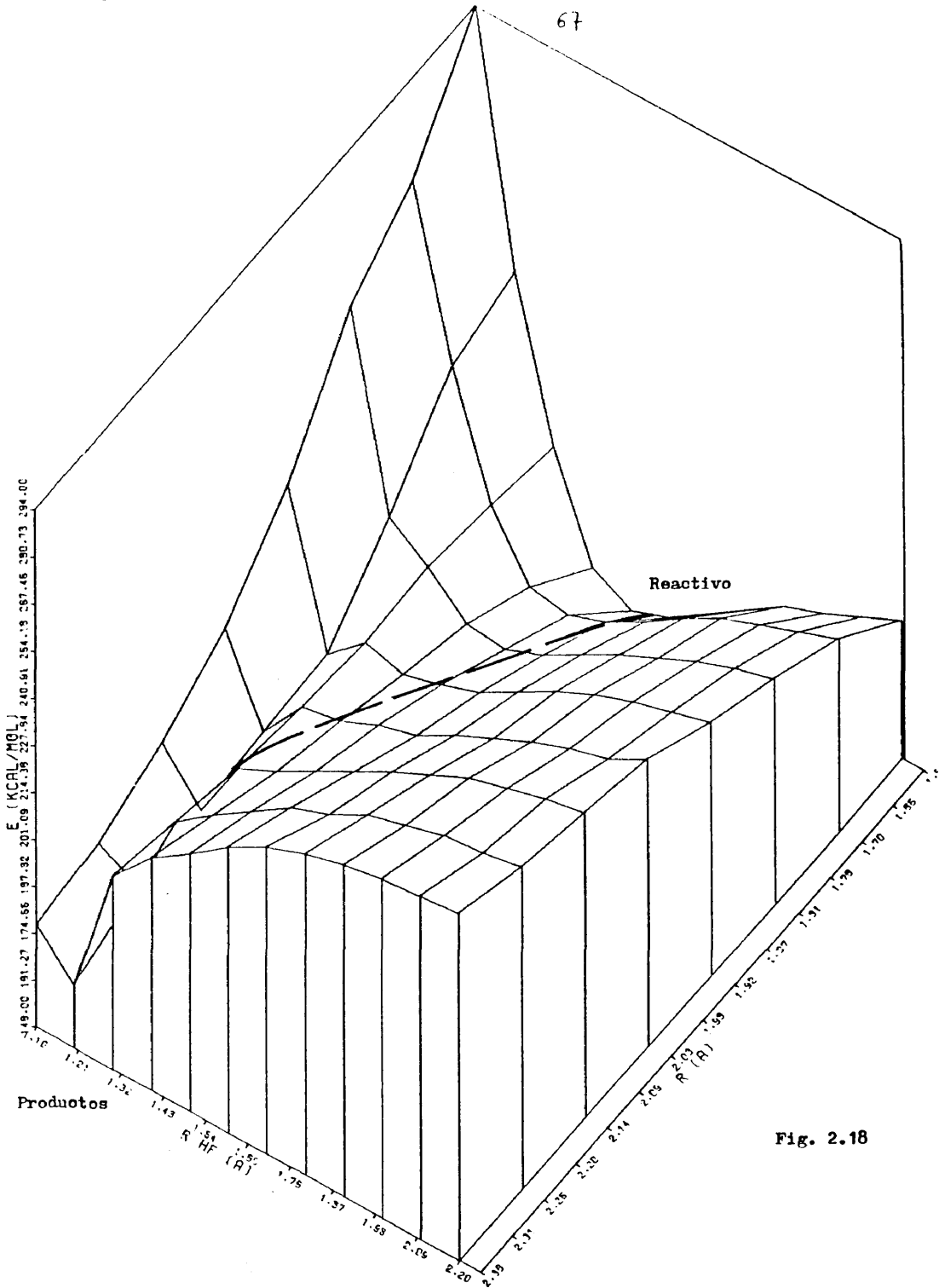


Fig. 2.18

SEP 5

68

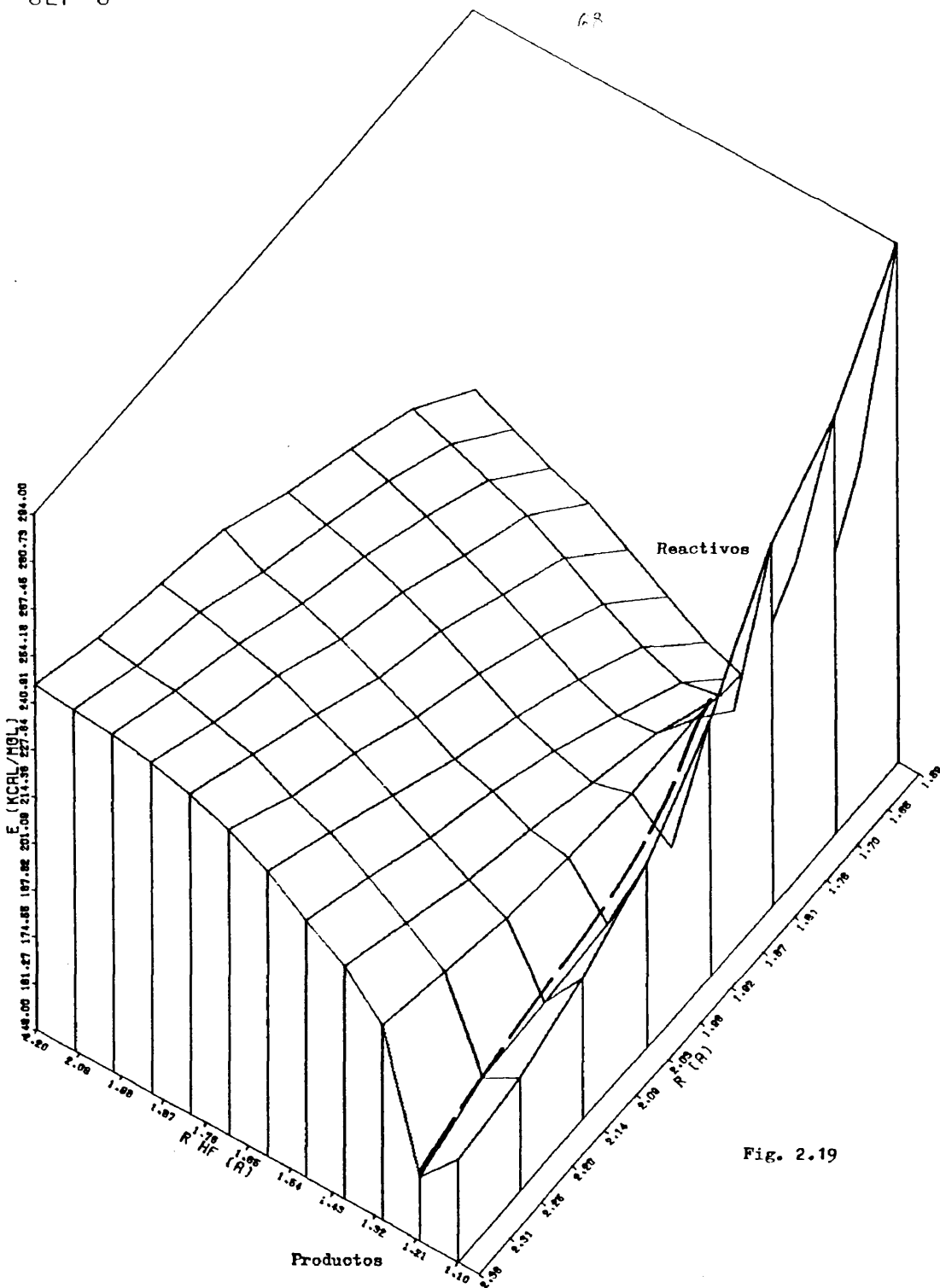


Fig. 2.19

SEP 5

69

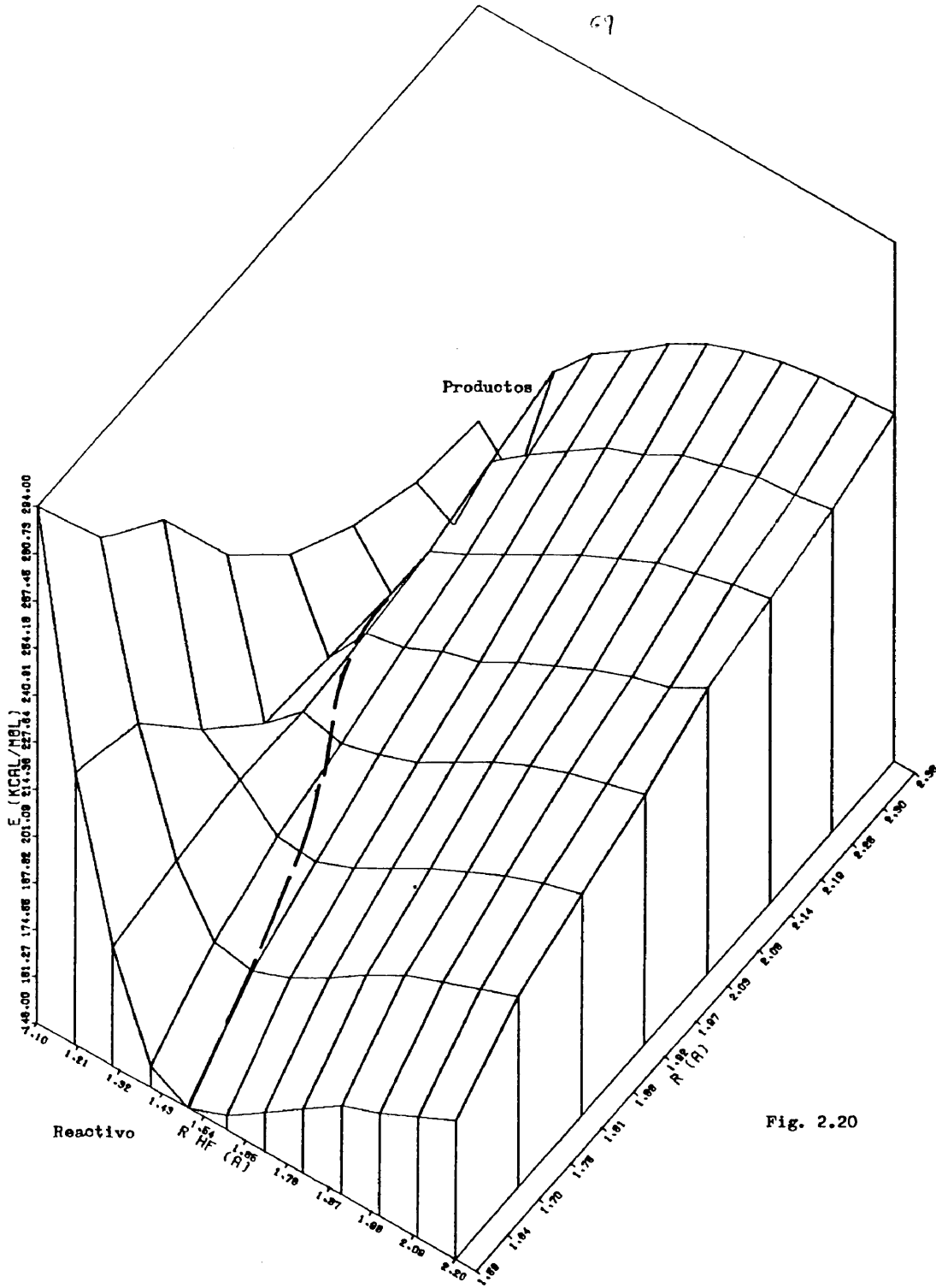


Fig. 2.20

Descripción del programa SEP.-

El programa SEP calcula la superficie de energía potencial correspondiente a la descomposición unimolecular de la molécula $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ que se ha descrito en este capítulo, optimizando los parámetros requeridos en cada punto de la superficie.

En la Fig. 2.21 se da el organigrama de este programa, donde puede observarse que consta del programa principal y de un conjunto de cinco subrutinas cuyo objeto es la variación y optimización de parámetros.

Estas subrutinas han sido extraídas del programa de cálculo GAUSSIAN-70 (36) y modificadas y adaptadas por nosotros de acuerdo a nuestras necesidades.

Las principales modificaciones introducidas en esta subrutina son :

- 1ª) El método de optimización de parámetros. El método de optimización seguido en el programa GAUSSIAN-70 es ajustar una parábola a tres puntos y evaluar su mínimo. Este método va muy bien si los puntos a los que se les ajusta la parábola están próximos al mínimo, en caso contrario este método de optimización no tendrá ningún sentido. Debido a esto hemos modificado las subrutinas de forma que evalúa la energía del sistema variando sistemáticamente los parámetros hasta que se detecta un mínimo, entonces a los tres puntos que forman éste se ajusta una parábola y se calcula su mínimo.
- 2ª) Obtención de una superficie de energía potencial optimizando parámetros en cada uno de sus puntos. Las opciones que ofrecían estas subrutinas en su versión original eran la optimización de uno o varios parámetros, o el cálculo de la energía para variaciones sistemáticas de un parámetro..

Nosotros hemos conseguido variar sistemáticamente uno o varios parámetros con objeto de obtener un mapa de puntos relativos a una superficie de energía potencial y además para cada valor de aquellos op

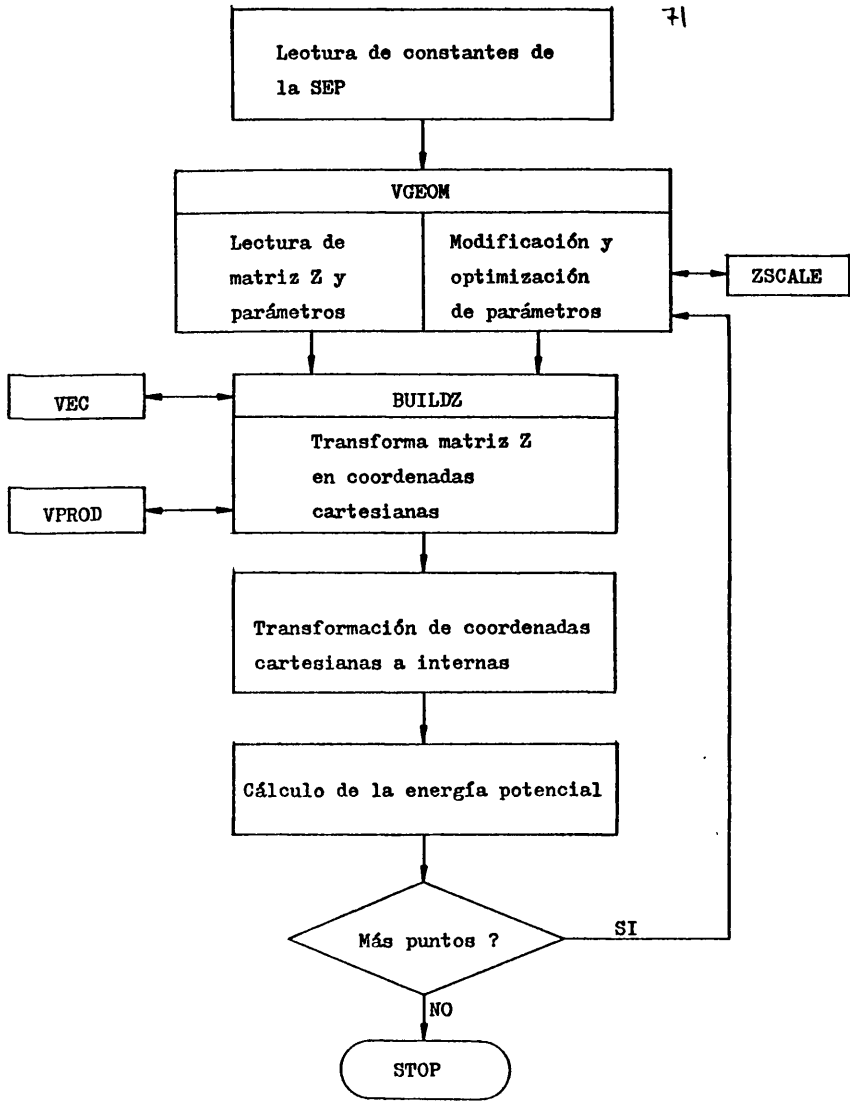


Fig. 2.21 Diagrama de flujo del programa SEP.

timizar otro conjunto de parámetros que se especifiquen.

La especificación de la geometría del sistema se da en forma de la matriz Z cuya definición es la misma que se da en el programa GAUSSIAN -70.

A continuación damos una breve descripción de cada una de estas subrutinas :

VGEOM.-

Esta subrutina controla en que fase de cálculo nos encontramos y sus misiones son :

- Lectura de la matriz Z (en la primera llamada).
- Optimización de parámetros.
- Cálculo de un punto de la superficie de energía potencial.
- Optimización de parámetros, dentro del cálculo de la superficie de energía potencial.

BUILDZ.-

Esta subrutina transforma la matriz Z (bien leída en VGEOM o modificada por ZSCALE) en la matriz de coordenadas cartesianas, para ello utiliza las subrutinas VEC y VPROD.

ZSCALE.-

Esta subrutina modifica la matriz Z en el proceso de optimización de parámetros o en el cálculo de la superficie de energía potencial.

C A P I T U L O 3

METODO DE LAS TRAYECTORIAS CLASICAS PARA EL ESTUDIO DE LA DESCOMPO
SICION UNIMOLECULAR DE $\text{CH}_3\text{-CF}_3$.

El método de las Trayectorias Clásicas fue propuesto a finales de los años cincuenta por Wall, Hiller y Mazur (1) y desarrollado en la década de los sesenta por Bunker (2), Karplus (3) y Polanyi (4) principalmente. Este método ha tenido un gran impacto en el campo de la Cinética Química (5) y ha sido descrito en la bibliografía por diversos autores (6-9).

Si bien en un principio estas técnicas se aplicaron fundamentalmente al estudio de las colisiones reactivas del tipo $A + BC$ (2,3,10, 11), también han sido utilizadas en otros campos, como por ejemplo en el estudio de las reacciones unimoleculares (12-14).

El uso de estos métodos permite seguir de una forma detallada el movimiento de cada uno de los átomos durante una reacción química. Así, los estudios por Trayectorias Clásicas constituyen un verdadero "experimento teórico" mediante el cual se puede obtener la misma información que proporcionan los métodos experimentales convencionales de la Dinámica Molecular (15-18) (haces moleculares, haces cruzados con láser, láseres químicos, quimiluminiscencia infrarroja, ionización y disociación multifotónica, etc.), e incluso proporcionan algunas magnitudes que no se pueden medir experimentalmente. Asimismo estos métodos permiten estudiar la influencia de determinados parámetros (como por ejemplo la altura y posición de la barrera de energía potencial) en la dinámica de la reacción.

Todo estudio por el método de las Trayectorias Clásicas consta de las siguientes etapas :

- 1.- Definición de la superficie de energía potencial (SEP), a través de la cual transcurre la reacción.
- 2.- Obtención del hamiltoniano clásico y las ecuaciones de movimiento del sistema en función de las coordenadas y momentos de los átomos que intervienen en la reacción.
- 3.- Selección de las condiciones iniciales (coordenadas y momentos iniciales).
- 4.- Integración de las ecuaciones del movimiento de Hamilton.
- 5.- Análisis de los resultados finales en las trayectorias reactivas obtenidas.

El cálculo de la SEP (que se ha descrito en el capítulo 2) es como ya dijimos la parte más difícil e importante. Es frecuente el uso de SEP analíticas totalmente empíricas cuya bondad se contrasta por comparación con resultados experimentales. Así el método de las Trayectorias Clásicas puede usarse para construir SEP exigiendo que los resultados de las trayectorias sean concordantes con los del experimento. La inversa también es posible. Así, en casos conflictivos los cálculos de trayectorias clásicas pueden respaldar ciertos resultados experimentales si la SEP está bien caracterizada.

La selección de las condiciones iniciales a partir de las cuales comienza una trayectoria es también importante. Dado que el número de trayectorias que se puede llevar a cabo en un tiempo de ordenador razonable es bastante reducido (1000), la selección de las mismas debe de realizarse con cuidado para que sean representativas de las condiciones experimentales que se quieren reproducir.

Debido a la complejidad de las SEP que se utilizan en estos estudios, las ecuaciones de Hamilton no se pueden resolver analíticamente, y es por tanto necesario recurrir al empleo de métodos numéricos para su integración.

El método de las Trayectorias Clásicas (como cualquier otro experimento) requiere una tecnología propia, que conlleva la escritura de un programa de cálculo para un ordenador digital de alta velocidad.

Estos métodos pueden llegar a ser muy complicados y laboriosos cuando se aplican a sistemas grandes (más de tres partículas), como ocurre en las reacciones objeto de estudio en la presente Tesis.

En este capítulo presentamos la metodología seguida en el estudio por Trayectorias Clásicas de la descomposición unimolecular del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$. Asimismo damos una descripción y el organigrama del programa de cálculo que hemos construido para el estudio de este sistema.

3.1 ECUACIONES DEL MOVIMIENTO.-

En algunos estudios de trayectorias, por ejemplo los relativos a reacciones del tipo $A + BC$, se utiliza un sistema de coordenadas cartesianas centradas en uno de los átomos. De esta forma el movimiento del centro de masas del sistema se puede separar del movimiento relativo de los átomos. En efecto, dado que las ecuaciones del movimiento de Hamilton no dependen del sistema de coordenadas elegido, y la energía potencial del sistema es independiente de la posición del centro de masas, las derivadas respecto al tiempo de las coordenadas y momentos de éste son nulas. Así el centro de masas únicamente puede trasladarse a velocidad constante, lo que no afecta a los movimientos relativos de los átomos. Esta traslación puede ignorarse (19) con la consiguiente reducción en el número de ecuaciones diferenciales a integrar.

Desafortunadamente, en este sistema de coordenadas, las expresiones que nos dan las distancias interatómicas son funciones complicadas de las nuevas coordenadas y de las masas atómicas.

Como las distancias interatómicas y sus derivadas con respecto a las coordenadas, se tienen que calcular varias veces en cada ciclo de la interacción numérica, el tiempo de cálculo aumenta cuando se utilizan este tipo de sistemas de referencia.

Debido a este segundo efecto las ventajas obtenidas al utilizar el sistema de coordenadas centradas en un átomo decrecen rápidamente al aumentar el número de átomos que intervienen en la reacción (20).

Por tanto, dado que el número de átomos que componen nuestro sistema es bastante grande, hemos optado por trabajar con coordenadas cartesianas. De esta forma tendremos que resolver un sistema de 48 ecuaciones diferenciales, en lugar de uno de 42. Sin embargo globalmente habremos ganado en cuanto a rapidez de cálculo, ya que las expresiones de las 8 distancias, los 14 ángulos de enlace y sus derivadas respecto a las coordenadas son más sencillas que en un sistema de coordenadas centradas.

Elegiremos nuestro sistema de coordenadas de tal forma que inicialmente el átomo de carbono C1 coincida con el origen, el otro átomo de carbono C8 esté situado sobre el eje Z, y por último los átomos de hidrógeno y de flúor, H4 y F7, estén situados en el plano XZ según se indica en la Fig. 3.1.

En este sistema, la energía cinética de la molécula $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ viene dada por :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad (3.1)$$

o en función de los momentos cartesianos como :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 (P_{xi}^2 + P_{yi}^2 + P_{zi}^2) / m_i \quad (3.2)$$

La energía potencial del sistema se expresa como una función de las coordenadas internas según se describió en el capítulo 2.

$$V = V(r_{ij}, \phi_{ijk}, \theta_{ijk}, \alpha_{ijkl}) = V(R_j)$$

donde R_j representa el conjunto de coordenadas internas del sistema.

Estas coordenadas se pueden expresar en función de las coordenadas cartesianas de los átomos correspondientes, y por tanto la energía potencial del sistema se puede expresar como una función exclusiva de estas últimas. Así :

$$V(R_j) = V(x_i, y_i, z_i) \quad (3.3)$$

Como las fuerzas que actúan sobre el sistema son conservativas, la energía total de éste será la suma de la energía cinética y potencial, con lo que el hamiltoniano clásico vendrá dado por :

$$H(P_{xi}, P_{yi}, P_{zi}; x_i, y_i, z_i) = T(P_{xi}, P_{yi}, P_{zi}) + V(x_i, y_i, z_i) \quad (3.4)$$

y las ecuaciones del movimiento definidas según la formulación de Hamilton, son :

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= \partial H / \partial P_{xi} = \partial T / \partial P_{xi} \\ \dot{y}_i &= \partial H / \partial P_{yi} = \partial T / \partial P_{yi} \\ \dot{z}_i &= \partial H / \partial P_{zi} = \partial T / \partial P_{zi} \end{aligned}$$

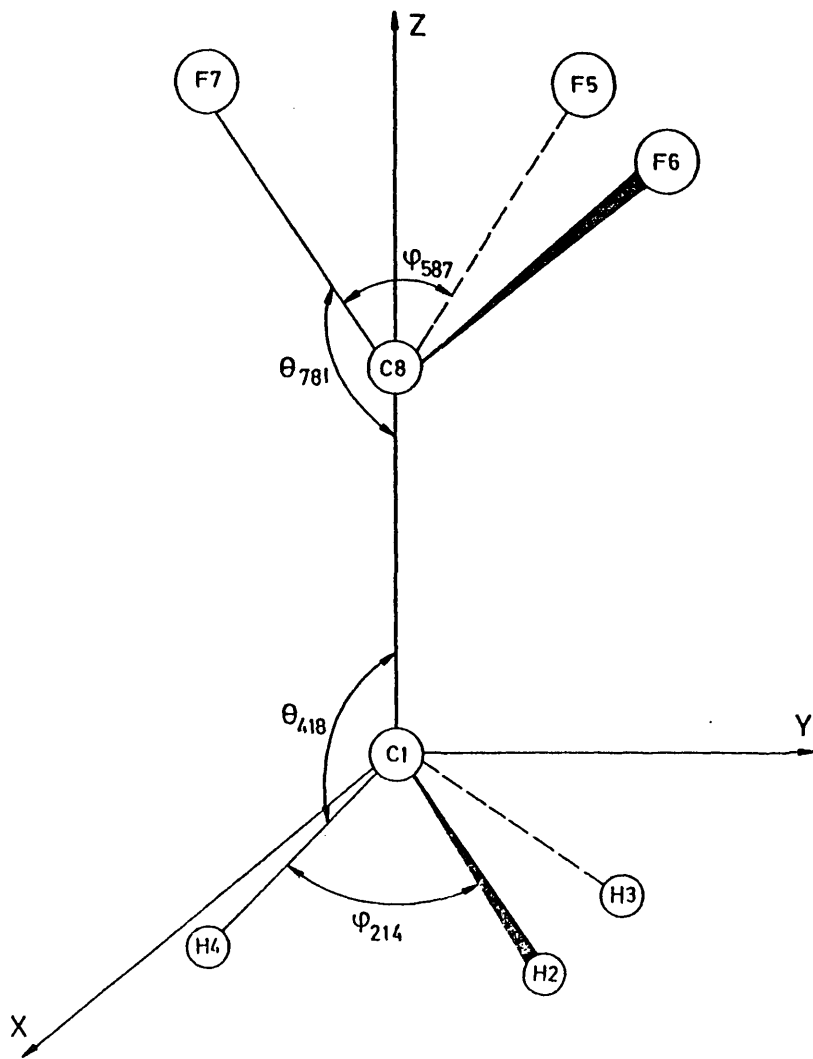


Fig. 3.1 - Sistema de coordenadas cartesianas para $\text{CH}_3\text{-Cl}_3$

$$\begin{aligned}
 \dot{p}_{x_i} &= -\partial H / \partial x_i = -\partial V / \partial x_i \\
 \dot{p}_{y_i} &= -\partial H / \partial y_i = -\partial V / \partial y_i \\
 \dot{p}_{z_i} &= -\partial H / \partial z_i = -\partial V / \partial z_i
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

donde el subíndice i varía desde 1 hasta 8.

Las ecuaciones (3.5) constituyen un sistema de 48 ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden.

Conocidas las expresiones que definen la energía cinética del sistema como función de los momentos cartesianos, ecuaciones (3.2), y la energía potencial como función de las coordenadas internas, ecuaciones (3.3), se pueden evaluar sus derivadas respecto a los momentos y coordenadas cartesianas respectivamente, obteniendo así las expresiones analíticas del sistema de ecuaciones diferenciales (3.5). Así :

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_i &= \frac{p_{x_i}}{m_i} ; \quad \dot{y}_i = \frac{p_{y_i}}{m_i} ; \quad \dot{z}_i = \frac{p_{z_i}}{m_i} \\
 \dot{p}_{x_i} &= -\sum_j \frac{\partial V}{\partial R_j} \frac{\partial R_j}{\partial x_i} ; \quad \dot{p}_{y_i} = -\sum_j \frac{\partial V}{\partial R_j} \frac{\partial R_j}{\partial y_i} ; \quad \dot{p}_{z_i} = -\sum_j \frac{\partial V}{\partial R_j} \frac{\partial R_j}{\partial z_i}
 \end{aligned}
 \tag{3.6}$$

para $i = 1, 2, \dots, 8$

donde el sumatorio en j se extiende a todas las coordenadas internas del sistema. Debido al gran número de coordenadas internas que intervienen en la definición de la energía potencial del sistema y a la complejidad de las funciones que describen dicha energía, las expresiones de las derivadas de la energía potencial respecto a las coordenadas cartesianas son excesivamente largas. Por lo que para evitar complicar innecesariamente la exposición, se dan aparte en el apéndice I.

3.2 SELECCION DE CONDICIONES INICIALES.-

En el presente trabajo se intenta simular la descomposición de una molécula en condiciones libres de colisión, mediante el muestreo de un número de reacciones comparativamente pequeño respecto al gran conjunto de candidatas posibles. Este conjunto llega a ser enormemente grande según aumenta la complejidad del sistema en reacción. Así en el espacio físico de la molécula de $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ hay 2^{48} ortantes ya que la dimensión de éste es 48 (ortantes son en el espacio n-dimensional, lo que cuadrantes y octantes en 2 y 3 dimensiones).

El número de puntos de muestreo en un conjunto de trayectorias típico, es del orden de 1000. Dado que este número es muy inferior al número de ortantes del sistema es necesario recurrir a técnicas de muestreo aproximadas.

Los métodos de muestreo que se han utilizado en este trabajo son una modificación, adaptada a nuestro caso, de las siguientes técnicas que han sido desarrolladas por Bunker y Hase (21,12,22) :

- A. Método de muestreo de los modos normales (mode sampling).
- B. Método de muestreo de los ortantes (orthant sampling).
- C. Método de muestreo progresivo (progressive sampling).
- D. Método de muestreo en la configuración crítica (barrier sampling).

A continuación damos una breve descripción de cada una de ellas.

A. Método de muestreo de los modos normales.-

En este método (12) la energía total del sistema se reparte entre los modos normales de vibración de la molécula de reactivo, y posteriormente mediante un análisis de modos normales se determinan las coordenadas y momentos cartesianos iniciales del sistema.

Este método permite realizar dos tipos de estudios diferen-

tes :

- Térmico, si disponemos la energía en los distintos modos vibracionales de acuerdo con una distribución energética térmica.
- Excitación selectiva, si disponemos la energía de forma específica en ciertos modos normales de vibración de la molécula. Este método permite estudiar qué modos favorecen que la reacción transcurra por un determinado canal y sobre todo simular situaciones experimentales donde se producen excitaciones de ciertas vibraciones (activación química, foto-excitación, absorción multifotónica, etc.).

El procedimiento seguido para obtener los valores de las coordenadas y momentos iniciales es el siguiente :

- 1º) Distribuir la energía disponible en los distintos modos normales de vibración.
- 2º) Se calculan los valores de las amplitudes de vibración de cada modo, A_i , mediante la expresión :

$$A_i = \frac{1}{w_i} (2E_i)^{\frac{1}{2}} ; i = 1, \dots, 18 \quad (3.7)$$

donde E_i es la energía correspondiente al modo i , y w_i es la frecuencia normal de vibración del modo i , expresada en radianes seg^{-1} .

Hemos de señalar que esta expresión es tan solo aproximada, debido a que no tiene en cuenta la anarmonicidad de la superficie de energía potencial.

- 3º) Se calculan los valores de las coordenadas normales y de sus derivadas respecto al tiempo :

$$Q_i = A_i \cos(2\pi \bar{v}_i t) \quad (3.8)$$

$$\dot{Q}_i = -A_i 2\pi \bar{v}_i \sin(2\pi \bar{v}_i t) ; i = 1, \dots, 18$$

Las fases $\bar{v}_i t$ se determinan eligiendo un número al azar ξ_i comprendido entre 0 y 1 de tal forma que $\xi_i = \bar{v}_i t$, y por tanto :

$$\begin{aligned} Q_i &= A_i \cos(2\pi \xi_i) \\ \dot{Q}_i &= -A_i 2\pi \bar{v}_i \sin(2\pi \xi_i) \end{aligned} \quad (3.9)$$

- 4º) Conocidos los valores de las coordenadas normales y sus derivadas, se obtienen las energías cinética y potencial mediante las fórmulas :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Q_i^2 \quad (3.10)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i (w_i Q_i)^2 \quad (3.11)$$

- 5ª) Se calculan los vectores desplazamientos de las coordenadas internas y de sus derivadas, a partir de las coordenadas normales y sus derivadas:

$$\begin{aligned} \dot{S} &= L \dot{Q} \\ S &= L Q \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde L es la matriz de transformación de coordenadas normales en coordenadas internas de desplazamiento que se calcula por el método de las matrices FG de Wilson (23) descrito en el capítulo 2.

- 6ª) Se calculan las coordenadas y momentos cartesianos a partir de las coordenadas de desplazamiento y sus derivadas. Para ello se calculan en primer lugar las coordenadas internas, R , a partir del valor de éstas en su posición de equilibrio mediante la relación:

$$R = R^0 + S \quad (3.13)$$

A partir de estas coordenadas internas se calculan las coordenadas cartesianas utilizando las expresiones que se detallan a continuación, en las cuales se ha supuesto que la molécula está situada tal como se indica en la Fig. 3.1.

$$C1 : x_1 = 0 ; y_1 = 0 ; z_1 = 0$$

$$C8 : x_8 = 0 ; y_8 = 0 ; z_8 = R_{co}$$

$$H4 : x_4 = R_{14} \operatorname{sen} \alpha ; y_4 = 0 ; z_4 = -R_{14} \operatorname{cos} \alpha$$

$$F7 : x_7 = R_{87} \operatorname{sen} \beta ; y_7 = 0 ; z_7 = R_{co} + R_{87} \operatorname{cos} \beta$$

donde $\alpha = 180^\circ - \theta_{418}$ y $\beta = 180^\circ - \theta_{781}$

Para obtener las expresiones que nos dan las coordenadas del resto de los átomos es necesario conocer el valor del ángulo que forma la proyección del vector de posición del átomo sobre el plano XY con el eje X (ϕ_1 ver Fig. 3.2).

Para calcular el valor de este ángulo consideremos dos átomos A y B, donde A está situado en el plano XZ. Sus coordenadas cartesianas serán:

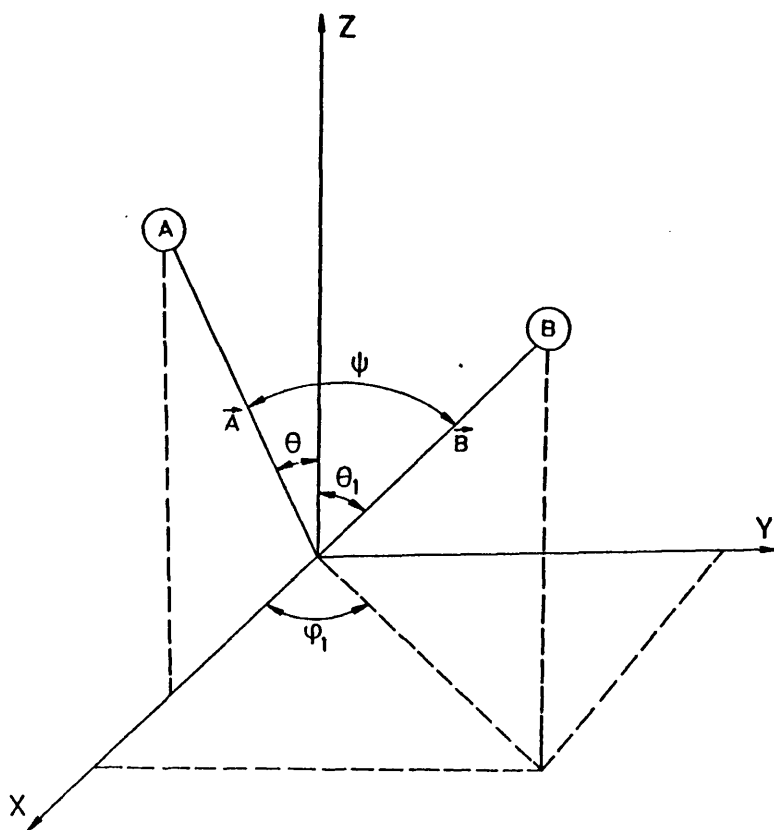


Fig. 3.2-

$$x_A = R_A \operatorname{sen} \theta ; y_A = 0 ; z_A = R_A \operatorname{cos} \theta$$

$$x_B = R_B \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{cos} \phi_1 ; y_B = R_B \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \phi_1 ; z_B = R_B \operatorname{cos} \theta_1$$

Teniendo en cuenta la definición de producto escalar, el ángulo Ψ que forman los vectores \vec{A} y \vec{B} está dado por :

$$\operatorname{cos} \Psi = \frac{x_A x_B + y_A y_B + z_A z_B}{R_A R_B} \quad (3.14)$$

Sustituyendo el valor de las coordenadas y despejando $\operatorname{cos} \phi_1$ de la expresión resultante se obtiene :

$$\operatorname{cos} \phi_1 = \frac{\operatorname{cos} \Psi - \operatorname{cos} \theta \operatorname{cos} \theta_1}{\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta_1} \quad (3.15)$$

Por tanto las coordenadas de los átomos H2, H3, F5, F6 vendrán dadas por :

$$\begin{aligned} \text{H2 : } x_2 &= R_{12} \operatorname{sen} \theta_{812} \operatorname{cos} \phi_1 ; y_2 = R_{12} \operatorname{sen} \theta_{812} \operatorname{sen} \phi_1 ; \\ z_2 &= R_{12} \operatorname{cos} \theta_{812} \\ \text{H3 : } x_3 &= R_{13} \operatorname{sen} \theta_{813} \operatorname{cos} \phi_2 ; y_3 = R_{13} \operatorname{sen} \theta_{813} \operatorname{sen} \phi_2 ; \\ z_3 &= R_{13} \operatorname{cos} \theta_{813} \\ \text{F5 : } x_5 &= R_{85} \operatorname{sen} \theta_{185} \operatorname{cos} \phi_1' ; y_5 = R_{85} \operatorname{sen} \theta_{185} \operatorname{sen} \phi_1' ; \\ z_5 &= R_{85} \operatorname{cos}(180^\circ - \theta_{815}) \\ \text{F6 : } x_6 &= R_{86} \operatorname{sen} \theta_{186} \operatorname{cos} \phi_2' ; y_6 = R_{86} \operatorname{sen} \theta_{186} \operatorname{sen} \phi_2' ; \\ z_6 &= R_{86} \operatorname{cos}(180^\circ - \theta_{816}) \end{aligned}$$

donde los ángulos ϕ_1, ϕ_2, ϕ_1' y ϕ_2' vienen dados por :

$$\begin{aligned} \operatorname{cos} \phi_1 &= \frac{\operatorname{cos} \phi_{214} - \operatorname{cos} \theta_{814} \operatorname{cos} \theta_{812}}{\operatorname{sen} \theta_{814} \operatorname{sen} \theta_{812}} \\ \operatorname{cos} \phi_2 &= \frac{\operatorname{cos} \phi_{413} - \operatorname{cos} \theta_{814} \operatorname{cos} \theta_{813}}{\operatorname{sen} \theta_{814} \operatorname{sen} \theta_{813}} \\ \operatorname{cos} \phi_1' &= \frac{\operatorname{cos} \phi_{587} - \operatorname{cos} \theta_{187} \operatorname{cos} \theta_{185}}{\operatorname{sen} \theta_{187} \operatorname{sen} \theta_{185}} \\ \operatorname{cos} \phi_2' &= \frac{\operatorname{cos} \phi_{786} - \operatorname{cos} \theta_{187} \operatorname{cos} \theta_{186}}{\operatorname{sen} \theta_{186} \operatorname{sen} \theta_{187}} \quad (3.16) \end{aligned}$$

Los valores de los momentos cartesianos se calculan por dife

renovación numérica.

- 7*) Es conocido el hecho de que al dar energía en los modos normales de una molécula, además de tener lugar los movimientos de vibración correspondientes aparece una rotación espúrea asociada (24), cuyo momento angular correspondiente puede calcularse a partir de la definición:

$$L = \sum_{i=1}^3 \vec{r}_i \times \vec{p}_i$$

Los momentos cartesianos corregidos eliminando esta rotación espúrea vienen dados por (19) :

$$P_{xi}^i = P_{xi} - m_i (w_y z_i - w_z y_i) + m_i y_i w_{int}$$

$$P_{yi}^i = P_{yi} - m_i (w_z x_i - w_x z_i) - m_i x_i w_{int}$$

$$P_{zi}^i = P_{zi} - m_i (w_x y_i - w_y x_i) \quad (3.18)$$

donde \vec{w}_{int} es la velocidad angular de la rotación interna del grupo CH_3 respecto del CF_3 que tiene la dirección del eje Z y viene dada por:

$$\vec{w}_{int} = \frac{\vec{L}_{CH_3}}{I_{z_{CH_3}}} + \frac{\vec{L}_{CF_3}}{I_{z_{CF_3}}} \quad (3.19)$$

y \vec{w} es la velocidad angular de la molécula que se obtiene a partir del tensor de inercia :

$$\vec{w} = I^{-1} \vec{L} \quad (3.20)$$

- 8*) Debido a la anarmonicidad de la superficie de energía potencial, al calcular la energía potencial del sistema, V_{SEP} , sustituyendo en ella los valores de las coordenadas de la etapa 6, se obtendrá un valor que no coincidirá en general con el dado por la ecuación (3.11). Análogamente ocurre con la energía cinética.

Una forma de corregir esta discrepancia consiste en escalar las coordenadas internas y sus derivadas, según las expresiones :

$$s^i = \left(\frac{V}{V_{SEP}} \right)^{\frac{1}{2}} s$$

$$\dot{s}^i = \left(\frac{T}{T_{KIN}} \right)^{\frac{1}{2}} \dot{s} \quad (3.21)$$

y repetir de nuevo las etapas 6-8 hasta que se obtenga una diferencia

entre las energías V y T , y las V_{SEP} y T_{KIN} inferior a un cierto valor prefijado.

- 9*) Por último se introduce la rotación de manera que se simule una distribución térmica de energías de rotación a una temperatura determinada (300 K en nuestro caso).

Los momentos cartesianos obtenidos en la etapa 8 se modifican teniendo en cuenta esta contribución rotacional :

$$P'_{xi} = P'_{xi} + m_i(w_y z_i - w_z y_i) - m_i y_i w_{int}$$

$$P'_{yi} = P'_{yi} + m_i(w_z x_i - w_x z_i) + m_i x_i w_{int}$$

$$P'_{zi} = P'_{zi} + m_i(w_x y_i - w_y x_i)$$

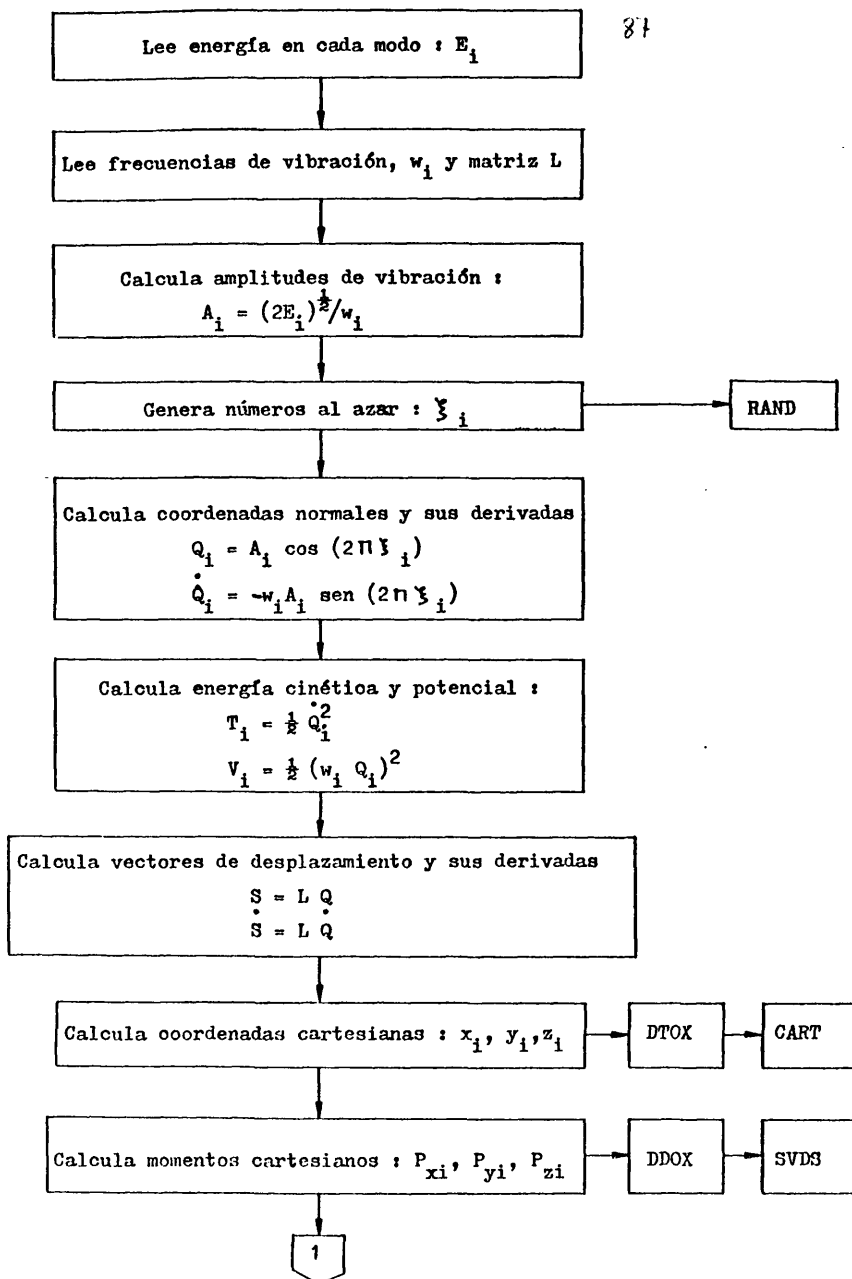
Este proceso se presenta esquematizado en la Fig. 3.3. En ella se da el diagrama de flujo del segmento correspondiente al cálculo de condiciones iniciales (método de muestreo de los modos normales) del programa de trayectorias utilizado en la presente Tesis.

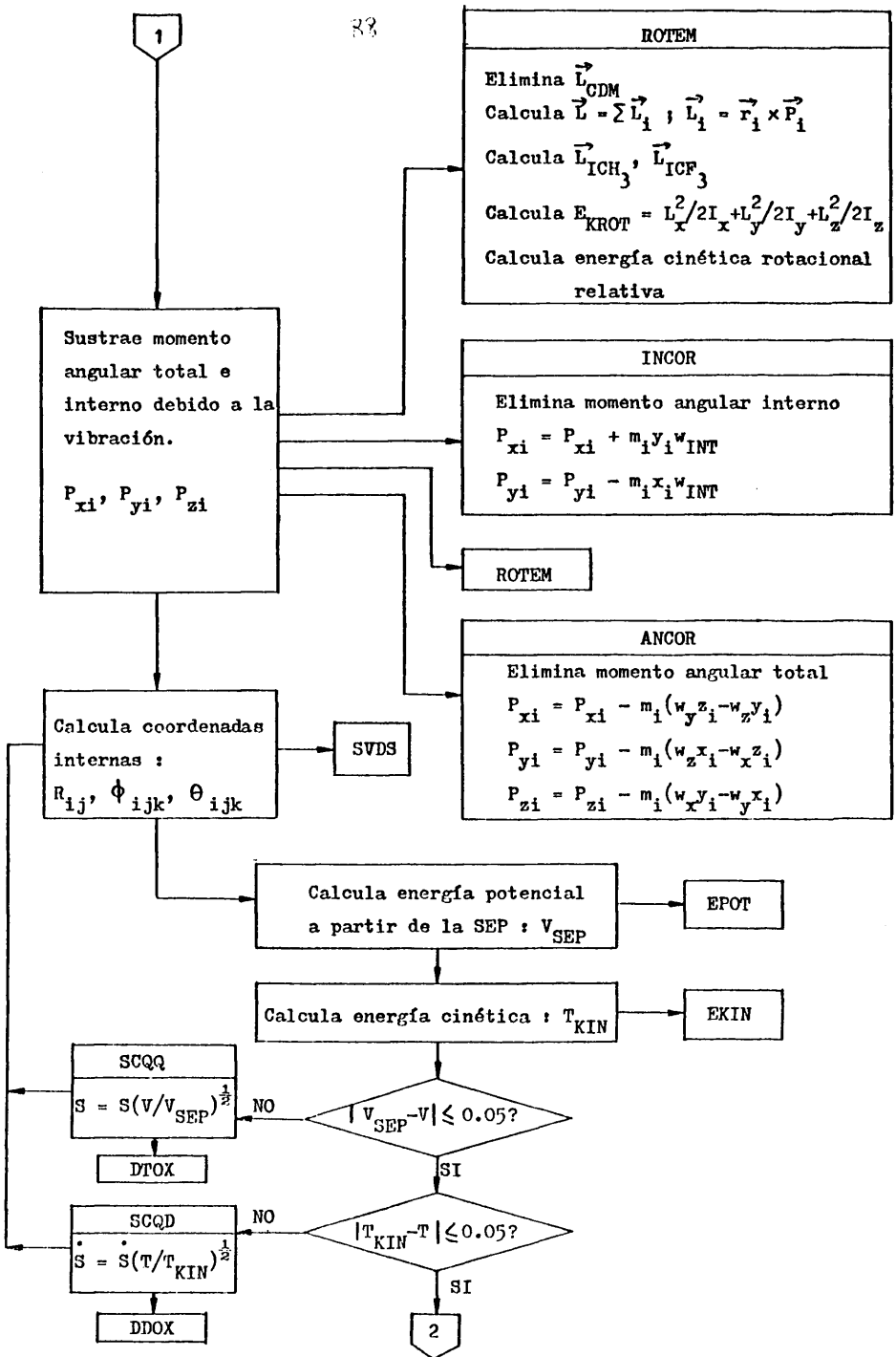
B. Método de muestreo de los ortantes.-

Este método así como el de muestreo progresivo que se describirá más adelante, trabajan en el espacio fásico de la molécula y constituyen métodos eficientes de generar vectores al azar en espacios de alta dimensionalidad.

El método de los ortantes comienza generando al azar las direcciones de los momentos de cada átomo. Para ello se genera un conjunto de números aleatorios t_i , f_i , comprendidos entre 0 y 1, a partir de los cuales se obtienen las proyecciones de los momentos según los ejes cartesianos :

$$\begin{aligned} P_{xi} &= P_i \text{sen}(\pi t_i) \cos(2\pi f_i) \\ P_{yi} &= P_i \text{sen}(\pi t_i) \text{sen}(2\pi f_i) \\ P_{zi} &= P_i \cos(\pi t_i) \end{aligned} \quad (3.22)$$





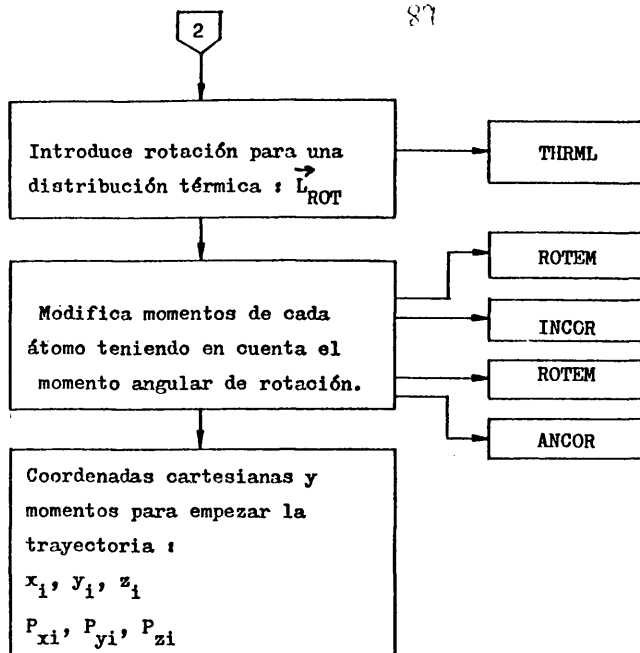


Fig. 3.3 - Diagrama de flujo correspondiente a la selección de condiciones iniciales por el método de muestreo de los modos normales.

Los módulos P_i se determinan al azar en el intervalo $(0, P_i^{\max})$, donde P_i^{\max} es el módulo del momento que tendría el átomo i , si la energía cinética disponible se repartiese por igual entre todos los átomos del sistema. De esta forma el momento global, P , de la molécula será en general distinto de cero. Como no estamos interesados en esta traslación global, se elimina este momento de acuerdo con las siguientes expresiones :

$$\begin{aligned} P'_{xi} &= P_{xi} - P_X m_i / M \\ P'_{yi} &= P_{yi} - P_Y m_i / M \\ P'_{zi} &= P_{zi} - P_Z m_i / M \end{aligned} \quad (3.23)$$

donde M es la masa total de la molécula.

Por otra parte la energía cinética, T_{KIN} , que se obtiene a partir de (3.23) es menor que la energía cinética disponible, T . Para corregir esta diferencia se escalan los momentos de la forma siguiente :

$$\begin{aligned} P''_{xi} &= P'_{xi} (T/T_{KIN})^{\frac{1}{2}} \\ P''_{yi} &= P'_{yi} (T/T_{KIN})^{\frac{1}{2}} \\ P''_{zi} &= P'_{zi} (T/T_{KIN})^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Las coordenadas iniciales del sistema se obtienen a partir de las correspondientes a la geometría de equilibrio de la molécula, sumando algebraicamente unos desplazamientos previamente definidos. Para su cálculo, se fijan en primer lugar unos desplazamientos relativos, d_i , para cada átomo que se multiplican por un conjunto de números aleatorios ξ_i , comprendidos entre 0 y 1. El sentido de estos desplazamientos se determina asignando a cada uno de ellos un signo aleatorio según se muestra en el organigrama de la Fig. 3.4. Así :

$$\begin{aligned} x_i &= x_i \pm d_i \xi_i \\ y_i &= y_i \pm d_i \xi_i \\ z_i &= z_i \pm d_i \xi_i \end{aligned} \quad (3.25)$$

Los momentos y coordenadas dados por las ecuaciones (3.23) y (3.25) son los valores iniciales a partir de los cuales comienza cada trayectoria.

En la Fig. 3.4 se da el diagrama de flujo utilizado en el programa de trayectorias para obtener las condiciones iniciales mediante el método de muestreo de los ortantes.

En algunos estudios de trayectorias (20) utilizando el método de muestreo de los ortantes se observó en la distribución de tiempos de vida un gran número de trayectorias reactivas en un tiempo muy pequeño ("transient"). Para evitar esto Wolf y Hase (25) en el estudio de la reacción $H-C-C \rightarrow H + C=C$, utilizan una modificación del método de muestreo de los ortantes que da lugar a estados iniciales con la relación correcta entre las energías potencial media y cinética media.

Debido a que la superficie de energía potencial utilizada, presenta una gran anarmonicidad, no es posible aplicar el teorema del virial para obtener la relación correcta entre los valores medios de las energías potencial y cinética.

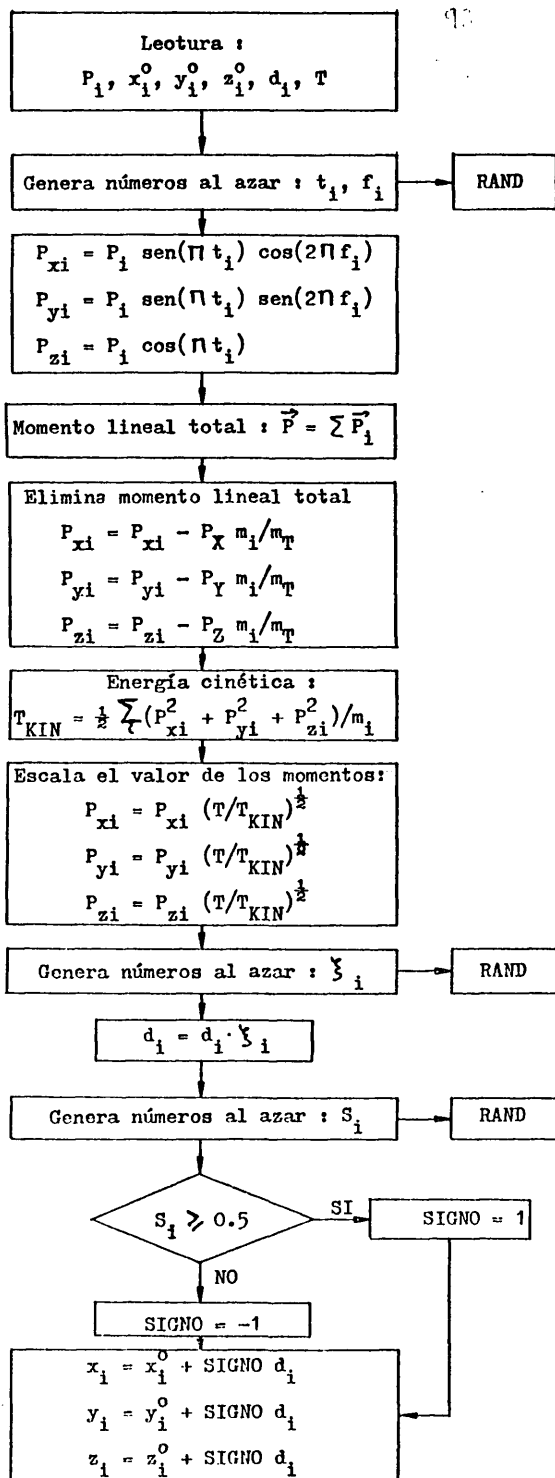
Para determinar el valor de esta relación se integraron varias trayectorias durante muchos ciclos y se guardaron los valores de las energías potencial y cinética correspondientes a intervalos de tiempo elegidos al azar.

Una vez conocida la relación entre estas energías se escalan uniformemente los momentos y coordenadas, eliminándose de esta forma el "transient".

C. Método de muestreo progresivo.

En este método las condiciones iniciales de cada trayectoria se obtienen a partir de las coordenadas e impulsos de un punto intermedio de la trayectoria anterior. La primera trayectoria tiene que ser inicializada por cualquier otro método de muestreo (el de los ortantes en

Fig. 3.4 - Diagrama de flujo correspondiente a la selección de condiciones iniciales por el método de muestreo de los ortantes.



nuestro caso).

La mecánica a seguir es la siguiente. Cuando en el curso de la integración de una trayectoria ha transcurrido aproximadamente medio periodo de vibración se archivan las posiciones y momentos de los átomos en un vector \vec{A} . Para iniciar la siguiente trayectoria se genera al azar un vector análogo \vec{R} . El ángulo que forman en el espacio fásico de la molécula estos vectores vendrá dado por :

$$\psi = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{A} \cdot \vec{R}}{|\vec{A}| \cdot |\vec{R}|} \right) \quad (3.26)$$

En sistemas de alta dimensionalidad ψ será aproximadamente 90° . Se bisecta entonces el ángulo ψ obteniendo un nuevo vector \vec{R}' :

$$\vec{R}' = \frac{\vec{A}}{|\vec{A}|} + \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|} \quad (3.27)$$

Este proceso se repite hasta que el ángulo que forma el nuevo vector con \vec{A} esté comprendido entre un cierto valor prefijado, ϕ (se suele tomar $\sim 15^\circ$) y su mitad, $\phi/2$. El vector \vec{R}' resultante se escala como se describió en el método anterior.

D. Método de muestreo en la configuración crítica.-

Uno de los canales reactivos objeto de estudio en la presente Tesis, es la eliminación de una molécula de HF a partir de una de $\text{CH}_3\text{-CF}_3$. Dado que la constante microscópica de velocidad para este proceso es del orden de 10^9 , se necesita seguir cada trayectoria hasta tiempos del orden del nanosegundo. Debido a la alta dimensionalidad del problema esto requiere un tiempo de cálculo de aproximadamente 30 horas por cada trayectoria en un ordenador UNIVAC 1100 si se utiliza un paso de integración de $2.5 \cdot 10^{-16}$ s.

Para superar esta dificultad se ha propuesto (22) recientemente la utilización de un método de muestreo que elija las condiciones iniciales en la zona del espacio fásico cercana a la configuración crítica. Esto hace que las trayectorias reactivas ocurran en un tiempo varior órde

nes de magnitud menor.

El muestreo, dentro de esta zona, se puede realizar, por ejemplo como en nuestro caso, por el método de los ortantes.

Así es válido todo lo descrito en el apartado C, excepto que en la ecuación (3.25) se deben sustituir (x_1^0, y_1^0, z_1^0) por las coordenadas en la configuración crítica :

$$x_1 = x_1^{00} \pm d_1 \xi_i$$

$$y_1 = y_1^{00} \pm d_1 \xi_i$$

$$z_1 = z_1^{00} \pm d_1 \xi_i$$

Dado que este método ha sido propuesto muy recientemente, sólo lo ha sido aplicado en dos casos (migración de un átomo de H en el radical etilo (22) y en la eliminación de una molécula de Cl_2 a partir de CF_2Cl_2 — (26) y por tanto no se dispone de experiencia suficiente). Sin embargo, se espera que la elección de condiciones iniciales en una zona del espacio físico alejada de la correspondiente a la configuración de equilibrio, no sea que los resultados finales referentes a la distribución de energía en los productos. Las razones en que nos basamos para pensar de esta forma radican en el hecho que debido a la situación de la configuración crítica en la SEP (punto de silla), la mayoría de las trayectorias reactivas van a pasar por las proximidades de este punto.

3.3 INTEGRACION DE LAS ECUACIONES DEL MOVIMIENTO.-

Como ya se ha indicado anteriormente las ecuaciones del movimiento (3.5) constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden que es preciso integrar numéricamente. Para este fin existen una variedad de métodos (9, 27) que permiten la resolución de estas ecuaciones de una forma adecuada.

En la mayor parte de los estudios de trayectorias se ha utilizado una combinación de los métodos de Runge-Kutta-Gill (RKG) y de Adams-Moulton (AM), ambos de cuarto orden. Estos dos métodos trabajan con un intervalo de integración constante.

El método AM, que es del tipo predictor-corrector, es prácticamente de la misma precisión (10) que el RKG, aunque presenta la ventaja sobre éste de ser aproximadamente dos veces más rápido. Por tanto, es preferible el uso del primero.

Sin embargo, el método AM necesita para calcular los valores de las coordenadas y momentos en cada ciclo de integración, una tabla de los valores de éstos en los cinco ciclos anteriores, y por tanto no es autoiniciador.

Por el contrario el método RKG solo necesita para calcular las coordenadas y momentos en cada ciclo, los valores en el ciclo anterior, y por tanto basta para calcular una trayectoria con conocer sus condiciones iniciales.

Debido a estos hechos, el esquema habitual de integración es el siguiente : primero se comienza a calcular la trayectoria a partir de las condiciones iniciales con el método RKG realizándose cuatro ciclos de integración. A partir de este momento se continúa la misma con el método AM ya que se dispone de la tabla de valores requerida.

Escribiendo las ecuaciones del movimiento (3.5) en forma vectorial se tiene :

$$\dot{\bar{x}} = \bar{f}(\bar{x}(t)) = \bar{f}(\bar{x}) \quad (3.28)$$

donde \bar{x} , $\dot{\bar{x}}$ y $\bar{f}(\bar{x})$ son vectores :

$$\bar{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ \vdots \\ z_8 \\ p_{x1} \\ p_{y1} \\ p_{z1} \\ \vdots \\ p_{z8} \end{pmatrix} \quad \dot{\bar{x}} = \begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{y}_1 \\ \dot{z}_1 \\ \vdots \\ \dot{z}_8 \\ \dot{p}_{x1} \\ \dot{p}_{y1} \\ \dot{p}_{z1} \\ \vdots \\ \dot{p}_{z8} \end{pmatrix} \quad \bar{f}(\bar{x}) = \begin{pmatrix} \partial T / \partial p_{x1} \\ \partial T / \partial p_{y1} \\ \partial T / \partial p_{z1} \\ \vdots \\ \partial T / \partial p_{z8} \\ -\partial V / \partial x_1 \\ -\partial V / \partial y_1 \\ -\partial V / \partial z_1 \\ \vdots \\ -\partial V / \partial z_8 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

En el método de RKG (2,27,28) el valor de las coordenadas e impulsos \bar{x}_i en el instante $t_0 + \Delta t$ viene dado por :

$$\begin{aligned} \bar{x}_a &= \bar{x}_0 + \frac{1}{2} \Delta t \bar{f}(\bar{x}_0) \\ \bar{x}_b &= \bar{x}_a + \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \Delta t (\bar{f}(\bar{x}_a) - \bar{f}(\bar{x}_b)) \\ \bar{x}_c &= \bar{x}_b + \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \Delta t (\bar{f}(\bar{x}_b) - (2 - \sqrt{2}) \bar{f}(\bar{x}_a) + \left(\frac{3\sqrt{2}}{2} - 2\right) \bar{f}(\bar{x}_0)) \\ \bar{x}(t_0 + \Delta t) &= \bar{x}_i = \bar{x}_c + \Delta t \left[\frac{1}{6} \bar{f}(\bar{x}_c) - \frac{1}{3} [(2 + \sqrt{2}) \bar{f}(\bar{x}_b) \right. \\ &\quad \left. - (2 + \frac{3\sqrt{2}}{2}) (2 - \sqrt{2}) \bar{f}(\bar{x}_a) + (\frac{3\sqrt{2}}{2} - 2) \bar{f}(\bar{x}_0)] \right] \end{aligned} \quad (3.30)$$

Se observa que en este método las derivadas de la energía — respecto a las coordenadas e impulsos, \bar{f} , se evalúan cuatro veces en cada ciclo de integración.

El método de AM (29) emplea como predictor el algoritmo :

$$\bar{x}_{m+1} = \bar{x}_m + \frac{\Delta t}{720} [1901 \overline{f(x_m)} - 2774 \overline{f(x_{m-1})} + 2616 \overline{f(x_{m-2})} - 1274 \overline{f(x_{m-3})} + 251 \overline{f(x_{m-4})}]$$

y como corrector :

$$\bar{x}_{m+1} = \bar{x}_m + \frac{\Delta t}{1440} [475 \overline{f(x_{m+1})} + 1427 \overline{f(x_m)} - 798 \overline{f(x_{n-1})} + 482 \overline{f(x_{m-2})} - 173 \overline{f(x_{m-3})} + 27 \overline{f(x_{m-4})}]$$

donde \bar{x}_{n-4} , \bar{x}_{n-3} , \bar{x}_{n-2} , \bar{x}_{n-1} , \bar{x}_n , \bar{x}_{n+1} representan los vectores de coordenadas e impulsos correspondientes a los ciclos $n-4$, $n-3$, $n-2$, $n-1$, n , y $n+1$ — respectivamente.

Se observa que solo se necesita evaluar las derivadas de la energía, \bar{f} , dos veces en cada ciclo de integración. Esto hace que este método sea aproximadamente dos veces más rápido que el de RKG.

El uso de un método numérico conlleva siempre un grado de aproximación y por tanto una cierta cota de error.

Los errores más frecuentes que pueden aparecer en los métodos de integración numérica descritos son los siguientes :

1º) Errores debidos al tamaño del intervalo de integración.

El tamaño del intervalo de integración debe ser tal que los valores de las coordenadas y momentos entre los instantes t y $t + \Delta t$ no oscilen tan rápidamente que no se pueda expresar su variación mediante un polinomio de cuarto grado. Este error es fácil de detectar ya que si el intervalo de integración es demasiado grande, la energía

total del sistema no se conserva.

2a) Errores debidos a la precisión del ordenador.

Debido al hecho de que en los ordenadores digitales cada número se representa internamente por un número finito de dígitos binarios a lo largo del cálculo se va acumulando un cierto error de truncamiento que al cabo de muchos ciclos de integración puede ser apreciable. Este error se puede disminuir considerablemente trabajando en doble precisión si la memoria del ordenador utilizado lo permite.

Descripción del procedimiento de integración utilizado.-

En la Fig. 3.5 se presenta un esquema del procedimiento de integración de las ecuaciones de Hamilton utilizado por nuestro programa de trayectorias.

La subrutina AVANTI, es la responsable del control de integración. Comienza realizando una llamada a la subrutina RK, donde a partir de las condiciones iniciales obtenidas como se indicó en el apartado 2 de este capítulo, se realizan los cuatro primeros ciclos de integración. Esta subrutina precisa de la ECSSMOV, que evalúa las ecuaciones del movimiento, es decir calcula las derivadas de la energía respecto a las coordenadas, (mediante la subrutina DSEP) y respecto a los impulsos. Una vez transcurridos los cuatro primeros ciclos de integración se vuelve a la subrutina AVANTI, la cual realiza una serie de test para comprobar si la trayectoria ha terminado o si debe realizar una impresión de resultados intermedios; en estos casos llama a las subrutinas FINAL o INTMED. Si la trayectoria no ha terminado el proceso de integración sigue mediante una llamada a la subrutina AM, donde realiza otro ciclo de integración por el método de Adams-Moulton, utilizando los valores de coordenadas e impulsos de los cinco ciclos anteriores.

Esta subrutina al igual que RK necesita evaluar las ecuaciones del movimiento a través de ECSSMOV. El control vuelve a AVANTI donde se efectúan de nuevo los test pertinentes. Se continúa el proceso hasta que la trayectoria se da por terminada.

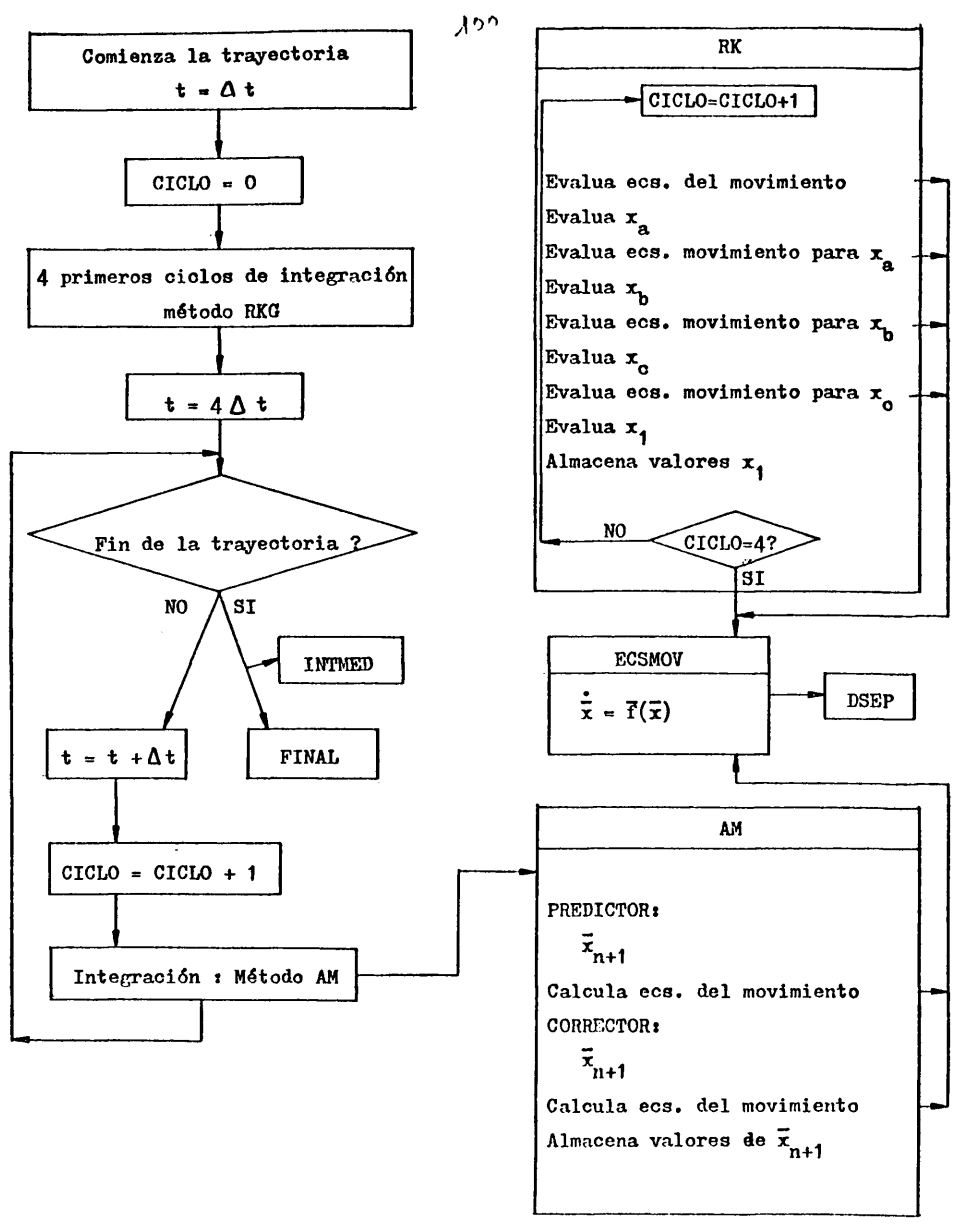


Fig. 3.5 - Diagrama de flujo correspondiente al procedimiento de integración.

3.4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS FINALES.-

Una trayectoria se considera terminada o bien cuando ha alcanzado un número máximo de ciclos fijado (tiempo máximo), en cuyo caso se estabiliza como no reactiva, o bien cuando ha resultado reactiva en cualquiera de los cuatro canales reactivos considerados.

Se entiende que una trayectoria es reactiva en un determinado canal cuando las distancias entre átomos cumplen ciertas condiciones que correspondan a la configuración de los productos de reacción en ese canal. Así por ejemplo, una trayectoria es reactiva en los canales radicales C-H, C-F ó C-C si se verifica que las distancias C-H, C-F ó C-C respectivamente exceden un cierto valor máximo, permaneciendo el resto de las distancias interatómicas en valores próximos a los de equilibrio en la molécula de reactivo.

El criterio en que nos basamos para fijar el valor de la distancia máxima a partir de la cual consideramos la trayectoria reactiva, es que la energía de interacción entre el átomo que se separa y el resto molecular sea despreciable, de forma que el enlace se pueda considerar roto.

Para que una trayectoria sea reactiva en el canal molecular, en el que se obtienen como productos una molécula de HF y una de olefina $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, se tiene que verificar que los enlaces C-H y C-F estén rotos y que además se hayan formado los enlaces H-F y C=C.

En la Fig. 3.6 se da un esquema de las condiciones que deben cumplir las distancias entre átomos para que la trayectoria resulte reactiva en cada uno de los cuatro canales reactivos.

Una vez finalizada una trayectoria se procede a calcular la distribución de la energía en los distintos grados de libertad de los productos de la reacción.

A continuación se dan para cada canal las expresiones que dan esta distribución.

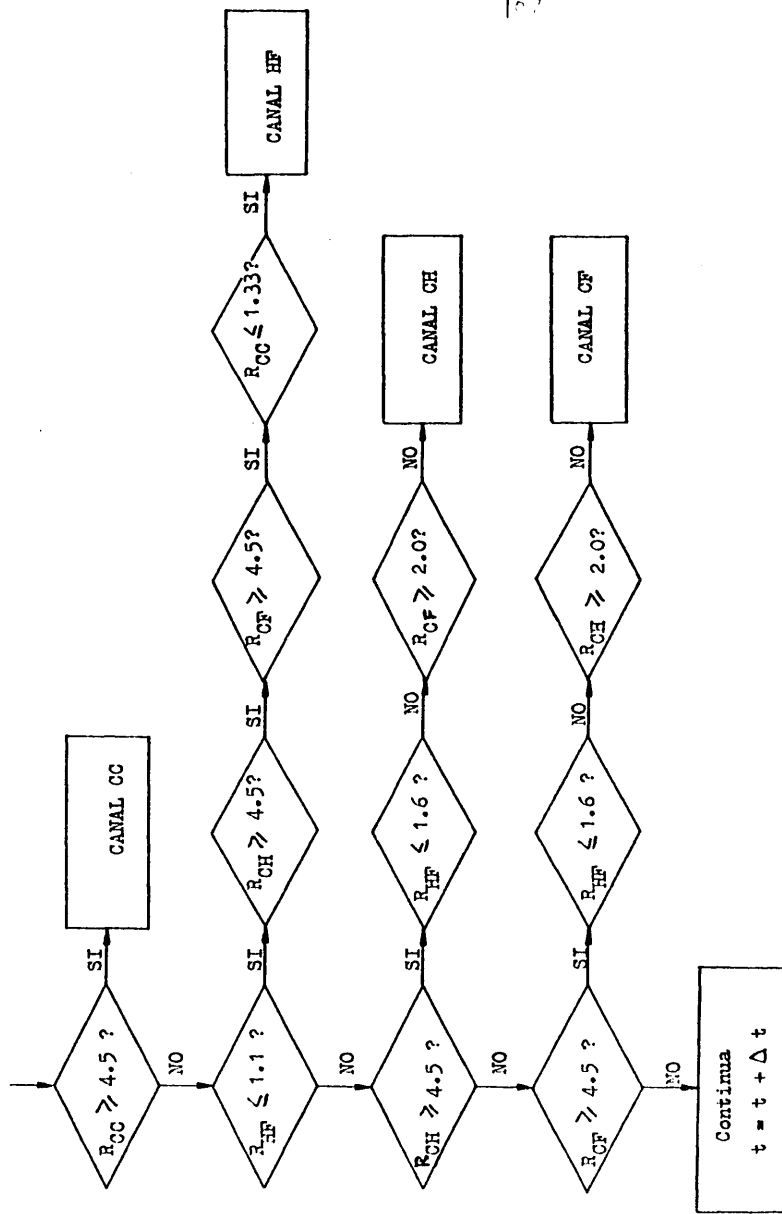


Fig. 3.6 - Condiciones que deben verificar las distancias interatómicas para que la trayectoria sea reactiva en cada uno de los cuatro canales reactivos.

A. Distribución de energía en los productos para el canal molecular.-

En el canal molecular la energía total del sistema se reparte en energía interna de las moléculas de olefina y de HF, y en energía traslacional relativa de ambos fragmentos. Estas energías se evalúan según se describe a continuación :

- Energía traslacional relativa de los fragmentos en la dirección que une sus centros de masas :

$$E_{\text{relCDM}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{HF olef}} v_{\text{relCDM}}^2 \quad (3.32)$$

donde $\mu_{\text{HF olef}}$ es la masa reducida del sistema HF-olefina considerando a cada grupo como un todo :

$$\mu_{\text{HF olef}} = \frac{m_{\text{HF}} m_{\text{olef}}}{m_{\text{HF}} + m_{\text{olef}}} \quad (3.33)$$

donde m_{HF} y m_{olef} son las masas totales de las moléculas de HF y olefina respectivamente; y v_{relCDM} la componente del vector velocidad relativa en la dirección del vector unitario \vec{u}_{CDM} que une los centros de masas de ambos fragmentos (ver Fig. 3.7) y se define como :

$$v_{\text{relCDM}} = \vec{v}_{\text{rel}} \cdot \vec{u}_{\text{CDM}} \quad (3.34)$$

donde \vec{v}_{rel} es el vector velocidad relativa que se evalúa como diferencia de los vectores velocidad del centro de masas de las moléculas de HF y \vec{v}_{HF} , y de olefina, \vec{v}_{olef} , referidos a un origen cualquiera :

$$\vec{v}_{\text{rel}} = \vec{v}_{\text{HF}} - \vec{v}_{\text{olef}} \quad (3.35)$$

$$\vec{u}_{\text{CDM}} = \frac{\vec{r}_{\text{rel}}}{|\vec{r}_{\text{rel}}|} = \frac{\vec{r}_{\text{HF}} - \vec{r}_{\text{olef}}}{|\vec{r}_{\text{HF}} - \vec{r}_{\text{olef}}|} \quad (3.36)$$

siendo \vec{r}_{HF} y \vec{r}_{olef} los vectores posición de los centros de masas de las moléculas de HF y Olefina respectivamente.

En general la dirección del vector \vec{v}_{rel} no coincidirá con la del vector \vec{r}_{rel} , y por tanto podemos hablar de una energía relativa total, la cual mide la repulsión de ambos fragmentos en cualquier dirección. Esta energía viene dada por :

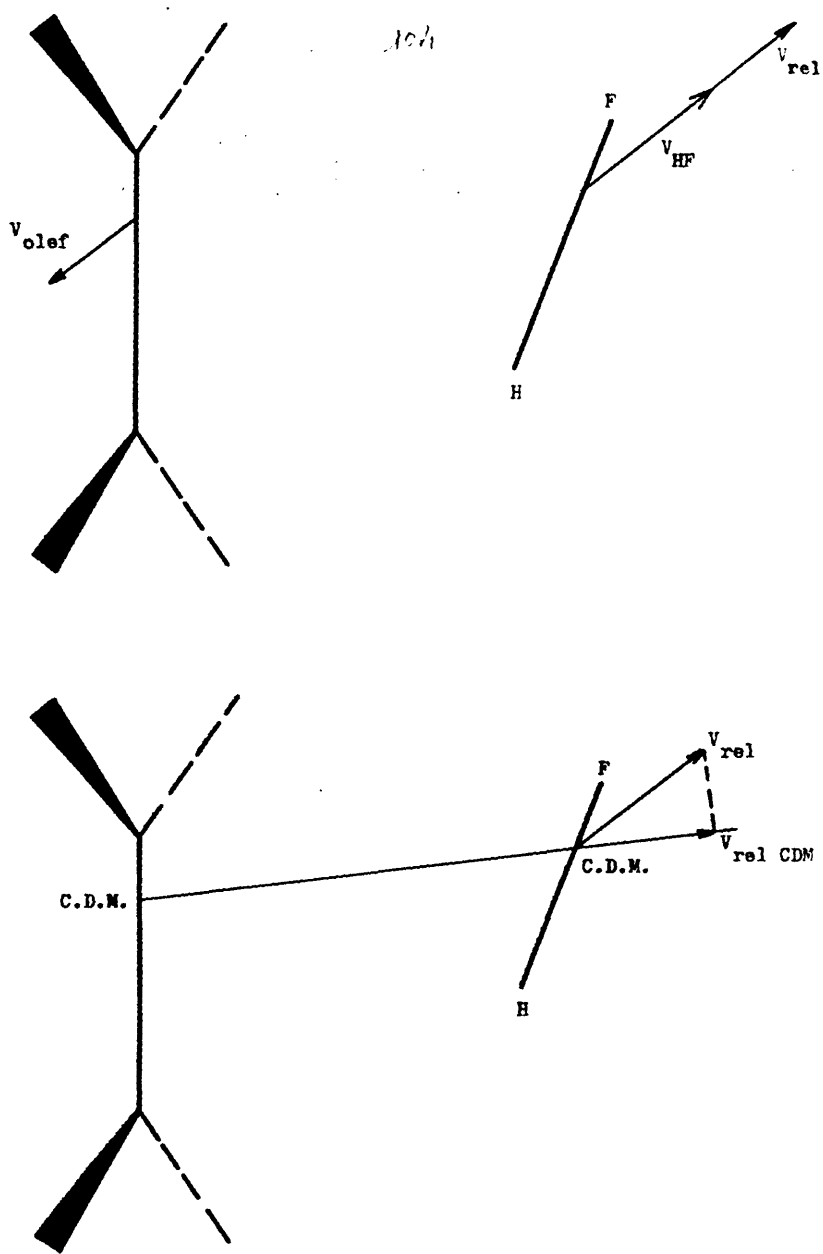


Fig. 3.7 Definición de velocidad relativa del grupo HF respecto a la olefina. Proyección sobre la dirección de ambos centros de masa.

$$E_{\text{rel}_T} = \frac{1}{2} \mu_{\text{HF-olef}} |\vec{v}_{\text{rel}}|^2 \quad (3.37)$$

- También se puede evaluar el momento angular "orbital", es decir, el momento debido a la rotación de un grupo respecto al otro, que viene dado por :

$$\vec{L} = \mu_{\text{HF olef}} (\vec{r}_{\text{rel}} \times \vec{v}_{\text{rel}}) \quad (3.38)$$

- La energía interna de la molécula de HF, se puede expresar como :

$$E_{\text{intHF}} = T_{\text{intHF}} + V_{\text{HF}} \quad (3.39)$$

donde V_{HF} es la energía potencial de interacción de la molécula HF, que se obtiene de la expresión de la SEP; y T_{intHF} es la energía cinética del HF, que será función de las velocidades de los átomos de H y F, (\vec{v}_H , \vec{v}_F) según la expresión :

$$T_{\text{intHF}} = \frac{1}{2} m_H (\vec{v}_H - \vec{v}_{\text{HF}})^2 + \frac{1}{2} m_F (\vec{v}_F - \vec{v}_{\text{HF}})^2 \quad (3.40)$$

donde m_H y m_F son las masas de los átomos de hidrógeno y flúor respectivamente, y \vec{v}_H y \vec{v}_F las velocidades de estos átomos.

Esta energía interna del HF se puede separar en sus componentes vibracional y rotacional.

La componente vibracional será la suma de la energía potencial de vibración V_{HF} , y la energía cinética de vibración :

$$T_{\text{vibrHF}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{HF}} U_{\text{HF}}^2 \quad (3.41)$$

donde μ_{HF} es la masa reducida de la molécula de HF, y U_{HF} es la proyección del vector diferencia de velocidades de los átomos de H y F según la dirección del enlace (\vec{U}_r) (véase Fig. 3.8). Es decir :

$$U_{\text{HF}} = (\vec{v}_H - \vec{v}_F) \cdot \vec{U}_r \quad (3.42)$$

$$\text{donde } \vec{U}_r = \vec{r}_H - \vec{r}_F / |r_H - r_F| \quad (3.43)$$

En general, el vector $\vec{v}_H - \vec{v}_F$ no tiene la dirección del enlace \vec{U}_r , y por tanto habrá una componente de la velocidad en dirección

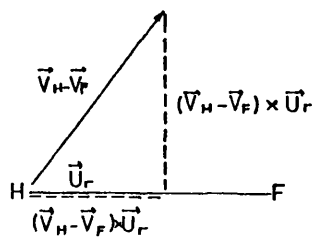
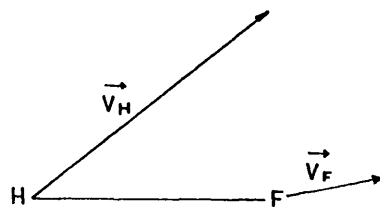


Fig. 3.8 - Definición de las componentes de la velocidad relativa del átomo de H respecto del F.

normal a dicho enlace. Esta componente hace que la molécula de HF rote y asociado a este movimiento habrá una energía de rotación dada por :

$$E_{\text{rotHF}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{HF}} U_{\text{HF}\perp}^2 \quad (3.44)$$

donde $U_{\text{HF}\perp}$ es la proyección del vector $(\vec{v}_H - \vec{v}_F)$ en la dirección perpendicular al enlace, así :

$$U_{\text{HF}\perp} = (\vec{v}_H - \vec{v}_F) \times \vec{u}_r \quad (3.45)$$

El momento angular asociado a esta rotación viene dado por :

$$\vec{J}_{\text{HF}} = \mu_{\text{HF}} (\vec{r}_H - \vec{r}_F) \times (\vec{v}_H - \vec{v}_F) \quad (3.46)$$

- La energía interna de la olefina se calcula como diferencia de la energía total disponible para los productos menos la energía relativa y la energía interna de la molécula de HF,

$$E_{\text{intolef}} = E_T - E_{\text{relT}} - E_{\text{intHF}} \quad (3.47)$$

B. Distribución de energía en los productos en el canal C-C.-

En el canal radical C-C vamos a calcular las energías relativas entre los fragmentos CH_3 y CF_3 así como la energía interna debida a cada grupo:

- La energía traslacional relativa de los fragmentos en la dirección de los centros de masas viene dada por la expresión :

$$E_{\text{relCDM}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{CH}_3, \text{CF}_3} V_{\text{relCDM}}^2 \quad (3.48)$$

siendo $\mu_{\text{CH}_3, \text{CF}_3}$ la masa reducida del sistema $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ considerando a cada grupo como un todo.

$$\mu_{\text{CH}_3, \text{CF}_3} = \frac{m_{\text{CH}_3} m_{\text{CF}_3}}{m_{\text{CH}_3} + m_{\text{CF}_3}} \quad (3.49)$$

donde m_{CH_3} y m_{CF_3} son las masas totales de los grupos CH_3 y CF_3 respectivamente; y V_{relCDM} tiene el mismo significado que en la ecuación (3.34) definiéndose en este caso \vec{v}_{rel} y \vec{u}_{CDM} como :

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_{CH_3} - \vec{v}_{CF_3} \quad (3.50)$$

$$\vec{u}_{CDM} = \frac{\vec{r}_{rel}}{r_{rel}} = \frac{\vec{r}_{CH_3} - \vec{r}_{CF_3}}{|\vec{r}_{CH_3} - \vec{r}_{CF_3}|} \quad (3.51)$$

donde \vec{v}_{ox_3} y \vec{r}_{ox_3} son los vectores velocidad y posición del centro de masas del grupo ox_3 ($x = H, F$).

- La energía relativa total se expresa como :

$$E_{rel_T} = \frac{1}{2} \mu_{CH_3, CF_3} |\vec{v}_{rel}|^2 \quad (3.52)$$

- El momento angular "orbital" debido a la rotación del grupo CH_3 respecto al CF_3 se define como :

$$\vec{L} = \mu_{CH_3, CF_3} (\vec{r}_{rel} \times \vec{v}_{rel}) \quad (3.53)$$

- La energía interna de los grupos ox_3 ($x = H, F$) viene dada por la expresión :

$$E_{intox_3} = T_{intox_3} + V_{ox_3} \quad (3.54)$$

donde V_{ox_3} es la energía potencial del grupo ox_3 que se calcula a partir de las expresiones de la SEP del sistema, y T_{intox_3} es la energía cinética interna del grupo ox_3 que se calcula mediante la ecuación :

$$T_{intox_3} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 m_{xi} (\vec{v}_{xi} - \vec{v}_{ox_3})^2 + \frac{1}{2} m_o (\vec{v}_o - \vec{v}_{ox_3})^2 \quad (3.55)$$

siendo \vec{v}_{xi} y \vec{v}_o las velocidades del átomo xi (H2, H3, H4) y del átomo de carbono respectivamente; y \vec{v}_{ox_3} la velocidad del centro de masas del grupo ox_3 .

C. Distribución de energía en los productos del canal CH.-

En el canal radical C-H, se obtienen como productos el radical CH_2-CF_3 y un átomo de hidrógeno. Por tanto la energía entre estos se distribuye como energía interna del CH_2-CF_3 y energía traslacional relativa del radical respecto del átomo.

- La energía traslacional relativa en la dirección de los centros de masas de ambos fragmentos se define como :

$$E_{\text{relCDM}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{rad,H}} v_{\text{relCDM}}^2 \quad (3.56)$$

donde $\mu_{\text{rad,H}}$ es la masa reducida del sistema $\text{CH}_2\text{-CF}_3\text{-H}$:

$$\mu_{\text{rad,H}} = \frac{m_{\text{rad}} m_{\text{H}}}{m_{\text{rad}} + m_{\text{H}}} \quad (3.57)$$

donde m_{rad} es la masa total del radical; y v_{relCDM} es la componente del vector velocidad relativa en la dirección que une los centros de masa de los grupos $\text{CH}_2\text{-CF}_3$ y H, definido mediante la ecuación (3.34) en la que :

$$\vec{v}_{\text{rel}} = \vec{v}_{\text{rad}} - \vec{v}_{\text{H}} \quad (3.58)$$

$$\vec{u}_{\text{CDM}} = \frac{\vec{r}_{\text{rel}}}{|\vec{r}_{\text{rel}}|} = \frac{\vec{r}_{\text{rad}} - \vec{r}_{\text{H}}}{|\vec{r}_{\text{rad}} - \vec{r}_{\text{H}}|} \quad (3.59)$$

siendo \vec{v}_{rad} y \vec{r}_{rad} los vectores velocidad y posición del centro de masas del radical $\text{CH}_2\text{-CF}_3$.

- La energía relativa total se calcula mediante la expresión :

$$E_{\text{relT}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{rad,H}} v_{\text{rel}}^2 \quad (3.60)$$

- El momento angular "orbital" debido a la rotación del grupo $\text{CH}_2\text{-CF}_3$ respecto al átomo de hidrógeno es :

$$\vec{L} = \mu_{\text{rad,H}} (\vec{r}_{\text{rel}} \times \vec{v}_{\text{rel}}) \quad (3.61)$$

D. Distribución de energía en los productos en el canal C-F.-

Si la trayectoria resulta reactiva según el canal C-F, los productos son el radical $\text{CH}_3\text{-CF}_2$ y un átomo de flúor. La distribución de energía en los productos viene dada por expresiones análogas a las del canal C-H. Así :

- La energía traslacional relativa en la dirección de separación de los centros de masas de ambos fragmentos está dada por :

$$E_{\text{rel,CDM}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{rad,F}} v_{\text{rel,CDM}}^2 \quad (3.62)$$

donde,

$$\mu_{\text{rad,F}} = \frac{m_{\text{rad}} m_{\text{F}}}{m_{\text{rad}} + m_{\text{F}}}$$

y $v_{\text{rel,CDM}}$ viene dado por la expresión (3.34) siendo :

$$\vec{v}_{\text{rel}} = \vec{v}_{\text{rad}} - \vec{v}_{\text{F}} \quad (3.63)$$

$$U_{\text{CDM}} = \frac{r_{\text{rel}}}{|r_{\text{rel}}|} = \frac{r_{\text{rad}} - r_{\text{F}}}{|r_{\text{rad}} - r_{\text{F}}|} \quad (3.64)$$

- La energía relativa total se calcula mediante la expresión :

$$E_{\text{relT}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{rad,F}} v_{\text{rel}}^2 \quad (3.65)$$

- El momento angular "orbital" debido a la rotación del grupo $\text{CH}_3\text{-CF}_2$ respecto al átomo de F es :

$$\vec{L} = \mu_{\text{rad,F}} (\vec{r}_{\text{rel}} \times \vec{v}_{\text{rel}}) \quad (3.66)$$

3.5 DESCRIPCION DEL PROGRAMA DE CALCULO UTILIZADO.-

En la Fig. 3.9 se presenta el diagrama de flujo de nuestro programa TRAYEC.

Cada llave recoge el conjunto de procesos que se realizan en una subrutina. TRAYEC es un programa original escrito por nosotros para el cálculo de la descomposición unimolecular de la molécula $\text{CH}_3\text{-CF}_3$. Hay que hacer notar que este programa se podría utilizar sin apenas modificaciones para el estudio de la descomposición unimolecular de cualquier derivado del etano, siempre que de lugar a canales reactivos análogos, y que la superficie de energía potencial se pueda representar mediante las mismas expresiones que las del sistema $\text{CH}_3\text{-CF}_3$, variando por supuesto el valor de los parámetros.

A la hora de construir el programa se consideró importante que cada tarea específica se realizase en una subrutina independiente de forma que una vez finalizada la misma el control vuelva al programa principal. Esta forma de programar presenta la ventaja de que se pueden introducir modificaciones o variantes al programa de forma sencilla mediante el cambio de un bloque o conjunto de subrutinas por otro. Así se pueden probar nuevas formas de energía potencial, procedimientos de selección de condiciones iniciales o algoritmos de integración, cambiando simplemente las subrutinas que realizan esa función por las nuevas.

A continuación pasamos a describir cada una de las subrutinas que constituyen el programa.

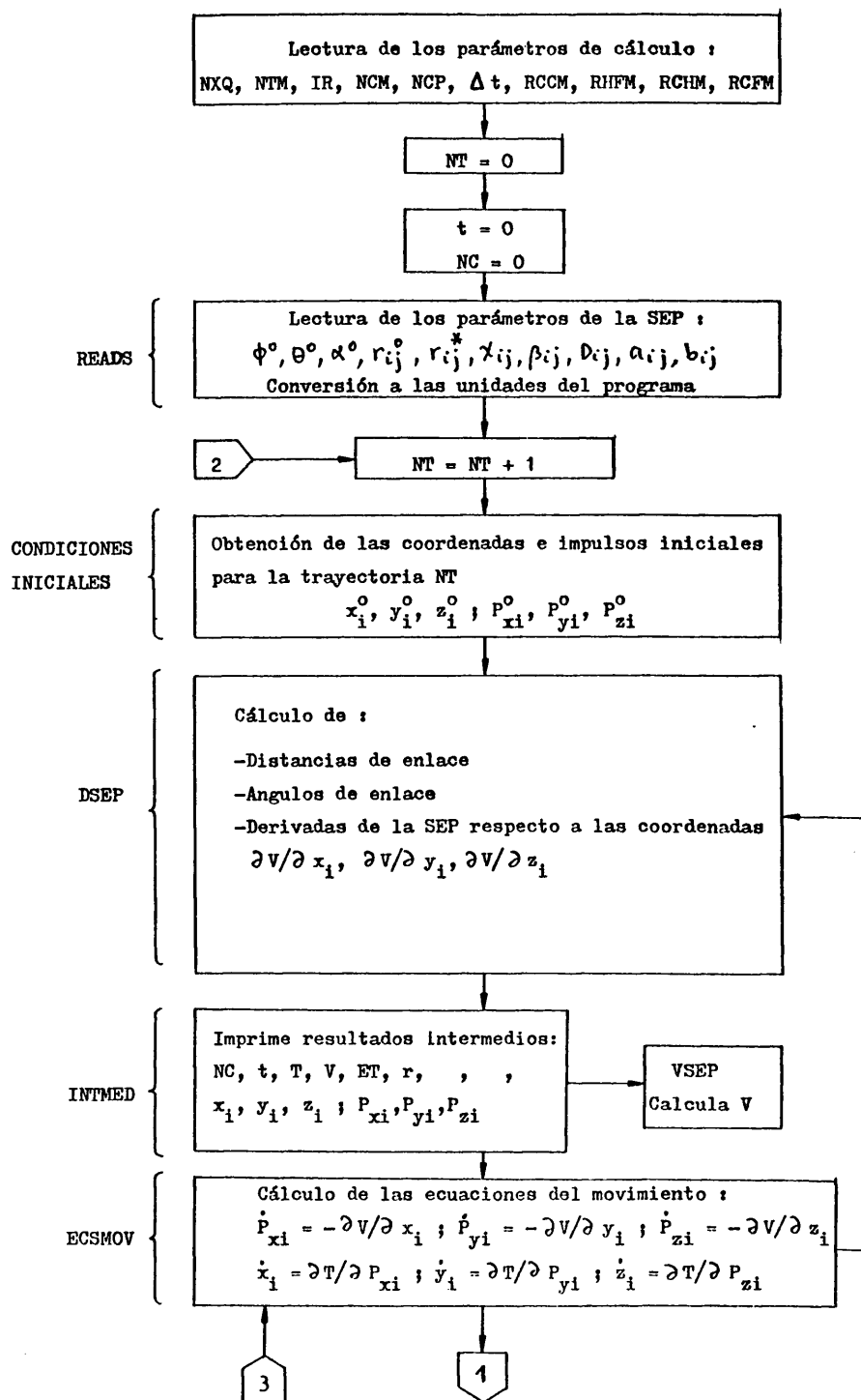
MAIN

Es el programa principal que lleva a cabo la lectura de los parámetros que definen las características de las trayectorias. Asimismo da control a las distintas subrutinas que se encargan de realizar las tareas requeridas por las condiciones especificadas.

Realiza la lectura de los siguientes parámetros: NXQ, IN



112-



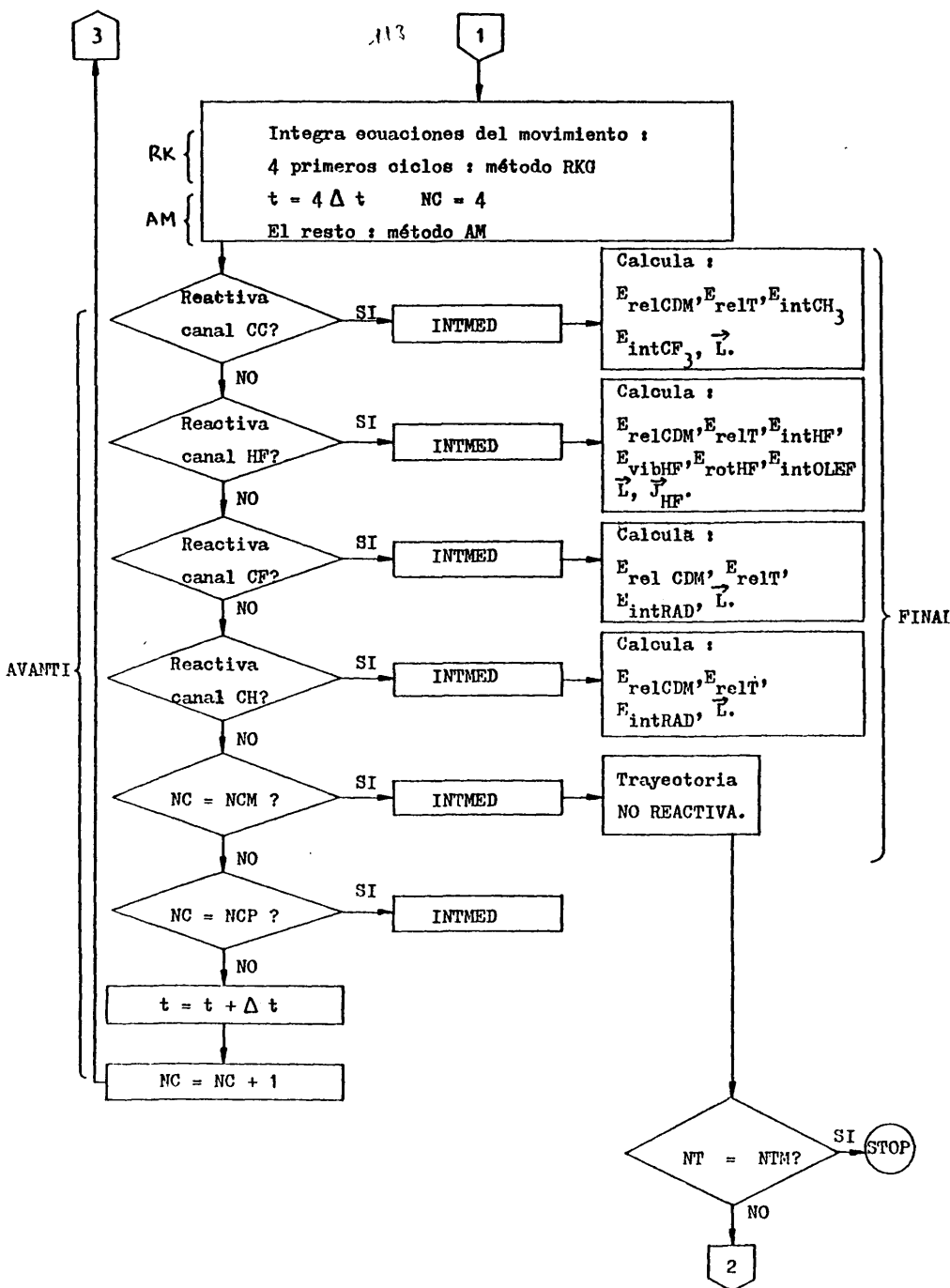


Fig. 3.9 Diagrama de flujo del programa TRAYEC.

el procedimiento a seguir en la selección de las condiciones iniciales; *NTM* número máximo de trayectorias; *IR*, iniciador de los números al azar; *TITULO* del cálculo; *NCM*, número máximo de ciclos de integración en cada trayectoria; *NCP*, número de ciclos entre las impresiones intermedias; Δt , intervalo de tiempo de integración; *RCCM*, *RHFM*, *RCHM* y *RCFM*, distancias de enlace C-C, H-F, C-H y C-F respectivamente que determinan si la trayectoria ha sido reactiva en cada uno de los cuatro canales reactivos.

Según el procedimiento de selección de condiciones iniciales se efectúa la lectura de :

- Energía en cada modo normal de vibración (muestreo en los modos normales).
- Coordenadas e impulsos de partida (muestreo progresivo y muestreo de los ortantes).

READS

Efectúa la lectura de todos los parámetros que intervienen en la expresión de la SEP :

ϕ_i , θ_i , α_i ángulos de equilibrio en grados; r_i^o y r_i^* , distancias de enlace de equilibrio y críticas respectivamente en Å; D_i energías de disociación de enlace en Kcal/mol; β_i parámetros de la función Morse; X_i parámetros que intervienen en la función que define el orden de enlace y a_i y b_i parámetros que intervienen en los términos repulsivos SCH y SCF. (ver capítulo 2)

También se realiza en esta subrutina el cambio a las unidades en que trabaja el programa, y que se describirán en la sección 6 de este capítulo.

CONDICIONES INICIALES

Mediante este nombre se designa el conjunto de subrutinas que intervienen en la selección de las condiciones iniciales, y cuyo organigrama se presentó en la sección 2.

DSEP

Esta subrutina evalúa en primer lugar a partir de los valores de las coordenadas cartesianas correspondientes a un tiempo t , los valores de todas las distancias y ángulos de enlace del sistema. A continuación obtiene el valor de las derivadas de la energía potencial respecto a las coordenadas cartesianas.

Debido al gran número de átomos que intervienen en el sistema en estudio y a la complejidad de la SEP, en esta subrutina se consume la mayor parte del tiempo de cálculo requerido en cada trayectoria.

VSEP

Esta subrutina calcula el valor de la energía potencial del sistema mediante las expresiones que se dan en el capítulo 2.

INTMED

El objeto de esta subrutina es proporcionar información de como transcurre la trayectoria. Así realiza una impresión de resultados intermedios cada NCP ciclos de integración. Imprime el valor de las siguientes variables: NC, número de ciclos realizados; t , tiempo transcurrido; T , energía cinética total; V , energía potencial total; ET , energía total; r_{ij} valores de las distancias de enlace; ϕ_i , θ_i , α_i valores de los ángulos; x_i , y_i , z_i y P_{xi} , P_{yi} , P_{zi} coordenadas y momentos cartesianos de cada átomo..

ECSMOV

Evalúa las expresiones de las ecuaciones del movimiento. Para ello calcula las derivadas de la energía cinética respecto a los momentos lineales cartesianos de cada átomo y las derivadas de la energía potencial respecto a las coordenadas cartesianas (mediante la subrutina DSEP).

RK

Realiza los cuatro primeros ciclos de integración mediante

el método RKG, según se describió en el apartado 3 de este capítulo.

AM

Integra las ecuaciones de movimiento a partir del quinto ciclo por el método AM, (ver apartado 3 de este capítulo).

AVANTI

Esta subrutina dirige el proceso de integración y determina el final de cada trayectoria, según se describió en el apartado 3 de este capítulo.

Una versión modificada de esta subrutina se utilizó en algunas trayectorias, en las que estábamos interesados en calcular la distribución de energía en la configuración crítica.

La modificación consiste simplemente en añadir una serie de tests que permitan detectar el paso por la configuración crítica. En este caso se realiza una llamada a FINAL y se continúa la trayectoria hasta su terminación.

FINAL

Esta subrutina calcula la distribución de la energía total entre los productos de la reacción, según se indicó en el apartado 4 de este capítulo.

Calcula tanto las energías como sus porcentajes para la traslación relativa de un grupo con respecto al otro y para los grados de libertad internos de cada grupo. También evalúa el valor del momento angular relativo de un grupo respecto al otro y el momento angular rotacional de la molécula de HF en el canal molecular.

En la versión que detecta el paso por la configuración crítica se calculan los mismos resultados en esta configuración guardando dichos valores en un vector aparte.

3.6 DETALLES COMPUTACIONALES.-

Los estudios de trayectorias de sistemas poliatómicos son necesariamente complejos, y la mayor parte del trabajo, una vez que se dispone de la superficie de energía potencial, consiste en la construcción del programa de cálculo y otros detalles computacionales.

El trabajo de atender a estos detalles computacionales es bastante duro y oscuro, pero sin embargo constituye una función esencial, la cual trataremos aquí brevemente.

El programa de cálculo TRAYEC está escrito en FORTRAN IV en doble precisión y se ha puesto a punto en el UNIVAC 1100 de la Junta de Energía Nuclear. Consta de unas 4000 instrucciones y utiliza una memoria de 24Kpalabras de 36 bytes.

El tiempo de cálculo requerido para calcular una trayectoria típica (2000 ciclos) es un minuto en el UNIVAC 1100, y aproximadamente 10 minutos en el HP F1000.

Precisa de una lectora de tarjetas, una impresora, y unidades de disco y cinta donde almacenar los resultados de cada trayectoria.

Una vez puesto a punto el programa, es sumamente importante seleccionar el valor del intervalo de integración óptimo, Δt , de forma que se obtenga un equilibrio entre exactitud y tiempo de cálculo. Evidentemente cuanto más pequeño sea el intervalo de tiempo del integrador la precisión de los resultados será mayor, pero también serán necesarios muchos más ciclos de integración para simular un mismo período de tiempo, con el consiguiente incremento en el tiempo de cálculo. Para determinar el valor de Δt adecuado hemos hecho varias pruebas que se detallan a continuación.

En primer lugar para un intervalo de tiempo de 2.5×10^{-16} se calcularon varias trayectorias, encontrándose que después de 2000 ciclos de integración la energía se conservaba dentro de un 0,03%.

A continuación se realizaron las mismas trayectorias reduciendo el intervalo de integración a la mitad ($1,25 \times 10^{-16}$) y se obtuvo después de 4000 ciclos equivalentes a los 2000 anteriores que el error en la conservación de la energía era del 0,01%.

La discrepancia entre los resultados finales en los dos cálculos fue del 0.03% en la energía total, del 0.03% en la energía traslacional relativa de los productos en el canal molecular y del 0.05% en la energía interna y energía vibracional de la molécula de HF.

También se efectuaron algunas trayectorias integrando hacia atrás en el tiempo. Es decir, partiendo de las coordenadas e impulsos finales de otra trayectoria y con el mismo intervalo de tiempo pero negativo. La discrepancia con las condiciones iniciales de la trayectoria primitiva nunca fue mayor de un 0.03% para 2000 ciclos de integración.

Estos resultados indican que un intervalo de integración de 2.5×10^{-16} s es adecuado para los propósitos de la presente Tesis.

El sistema de unidades utilizado en este programa es el siguiente :

Longitud : Angstrom (\AA)
 Masa : unidades atómicas de masa (u.a.m.)
 Tiempo : 10^{-14} s.

Por tanto la energía viene dada en u.a.m. $\text{\AA}^2/10^{-28} \text{ s}^2$, que equivale a 23.889 Kcal/mol.

La ventaja de utilizar este sistema de unidades es que evita los problemas de cálculo que surgen cuando se trabaja con números muy pequeños, ya que por ejemplo se trabajó con intervalos de tiempo de 0.025 s en lugar de 2.5×10^{-16} s.

C A P I T U L O 4

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo presentamos y discutimos los resultados obtenidos por el método de las Trayectorias Clásicas en el estudio de la descomposición unimolecular del 1,1,1 trifluoroetano.

Como ya indicamos en el capítulo 3 de esta Tesis, al finalizar cada trayectoria reactiva se procede a evaluar la partición de energía en los productos. Cuando se ha realizado un número suficiente de trayectorias, se realiza una estadística de los resultados. De esta forma se obtienen distribuciones de tiempos de vida, energía relativa de los fragmentos, energía interna de éstos, momento angular orbital, etc., así como los valores medios de estas magnitudes.

Debido a que el canal molecular es el más interesante, y a que estamos interesados en el estudio de la dinámica de reacciones de cuatro centros, la mayor parte de los resultados que presentamos se refieren a este canal.

Así se ha estudiado la dinámica de la eliminación de la molécula de HF para diferentes SEP, cuyas características se describieron en el apartado 3 del capítulo 2. El objeto de este estudio es el intentar obtener una relación entre la topología de la SEP y los resultados dinámicos a que conducen.

Asimismo se ha estudiado la influencia de la energía de exceso en la dinámica de la reacción. Para ello se han realizado cálculos de Trayectorias a diferentes energías de exceso para una misma SEP.

También se ha realizado un estudio dinámico en la configuración crítica para algunas SEP. El objeto de este estudio es intentar establecer correlaciones entre el valor del momento angular orbital del sistema al pasar por este punto y su valor en los productos.

En el estudio referente al canal molecular se ha utilizado para todas las superficies excepte para la SEP 5 el método de muestreo de los ortantes en la configuración crítica. En la SEP 5, y a efectos comparativos se ha empleado el método de muestreo progresivo.

Por otro lado se han realizado algunos cálculos de trayectorias utilizando el método de muestreo de los modos normales. Esto permite excitar de forma selectiva determinados modos normales que conducen a trayectorias reactivas en el canal radical C-H y C-C.

El número total de trayectorias realizadas en este estudio es de 7821, lo que supone un tiempo de cálculo de aproximadamente 130 horas en el ordenador UNIVAC 1100 de la Junta de Energía Nuclear de Madrid.

4.1 ESTUDIO DE LOS RESULTADOS PARA EL CANAL MOLECULAR.-

En este apartado se presentan y discuten los resultados de Trayectorias Clásicas correspondientes al canal molecular para cada una de las SEP estudiadas. Se deja para el siguiente apartado una discusión comparativa de los resultados obtenidos con las diferentes SEP.

Para cada una de las SEP se da :

- distribución de tiempos de vida.
- distribución de la energía traslacional relativa de los fragmentos.
- distribución de la energía vibracional en el fragmento HF.
- distribución de la energía rotacional en el fragmento HF.
- distribución de la energía interna en el fragmento HF.
- distribución de la energía interna en la olefina.
- distribución del momento angular del fragmento HF.
- distribución del momento angular orbital del fragmento HF respecto a la olefina.

4.1.1.- Resultados para la SEP 1 .-

Se han realizado cálculos de trayectorias a tres energías de exceso distintas : 48, 28 y 18 Kcal/mol.

En la Fig. 4.1 se dan las distribuciones de tiempos de vida a las tres energías de exceso estudiadas, representando el número de trayectorias reactivas frente al tiempo de reacción.

A energías de exceso altas (48 Kcal/mol) la distribución de tiempos de vida presenta un máximo (74 trayectorias) muy pronunciado para un tiempo de reacción de 0.1 ps, otro mucho más pequeño (18 trayectorias) para 0.4 ps, y a partir de aquí presenta una caída.

La explicación de este comportamiento es la siguiente. Dado que la energía disponible para la reacción es grande, esta puede

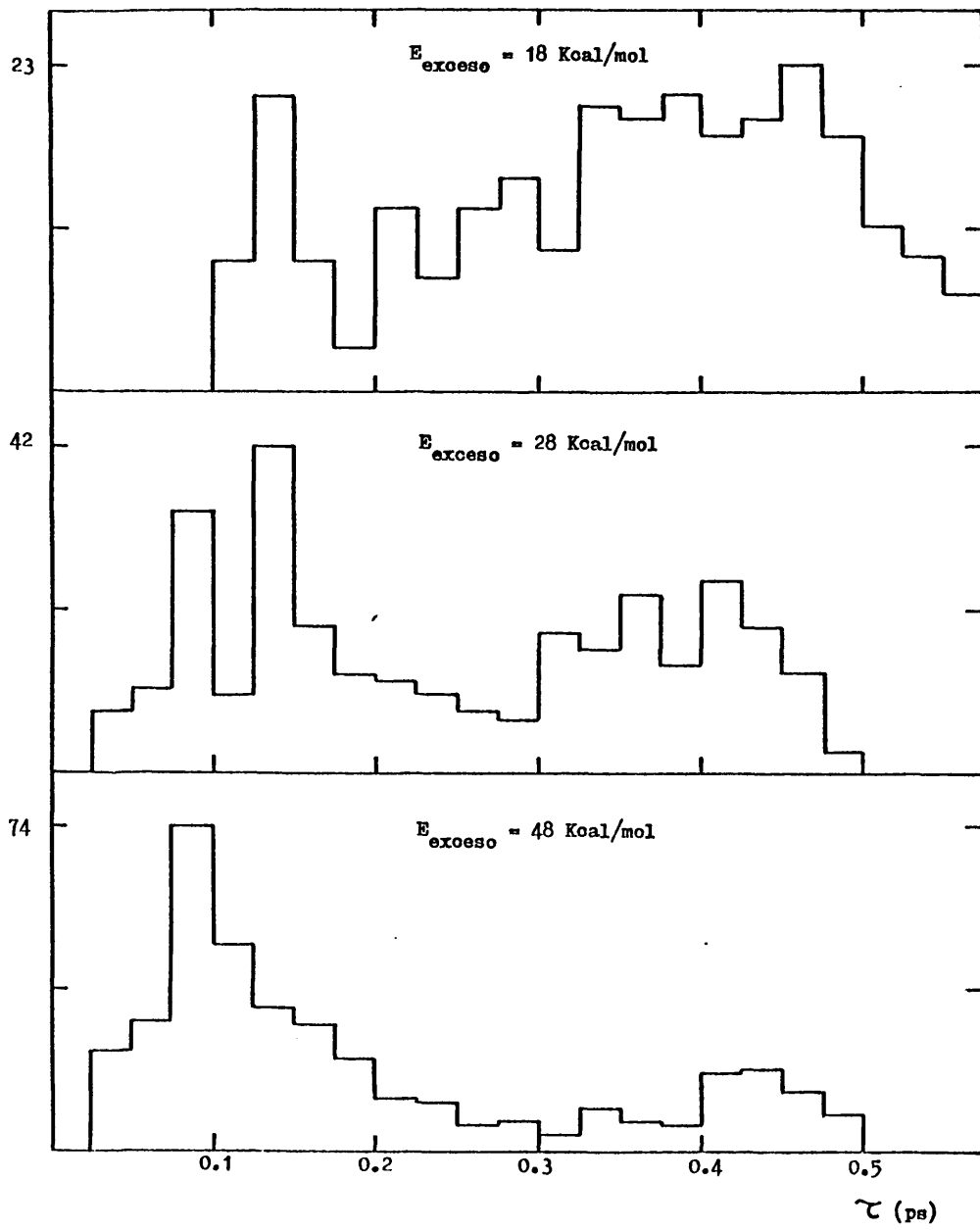


Fig. 4.1 Distribución de tiempos de vida para la SEP 1

en un tiempo relativamente corto localizarse en los modos normales adecuados que lleven al sistema de la configuración crítica de que se parte a los productos. Esto daría lugar a que un gran número de trayectorias resulten reactivas en un tiempo muy corto explicando la existencia del primer máximo de la Fig. 4.1 inferior. El segundo máximo corresponde al caso en que la energía disponible se localiza en modos normales, que aunque no son los adecuados para producir la reacción, no alejan excesivamente al sistema de la configuración crítica. Entonces al cabo de un cierto tiempo, la energía puede fluir a los modos adecuados y producirse la reacción. La tercera posibilidad, en la que el sistema inicialmente se aleja bastante de la configuración crítica, da lugar a trayectorias que no son reactivas.

En las partes medias y superior de la Fig. 4.1 se muestran las distribuciones de tiempos de vida para energías de exceso inferiores (28 y 18 Kcal/mol respectivamente). En ellas se observa como se modifica la forma de la distribución a medida que disminuye la energía de exceso. El primer máximo se desplaza a tiempos cada vez mayores y va perdiendo importancia, de tal forma que la distribución de tiempos de vida va haciéndose cada vez más ancha y tienden a confundirse los dos máximos. También hay que resaltar que a medida que la energía disminuye hay muy pocas moléculas que reaccionan en tiempos de vida cortos, así para 18 Kcal/mol no se han encontrado trayectorias reactivas a tiempos inferiores de 0.1 ps.

En la Tabla 4.I se presenta el número total de trayectorias realizadas, N_T , número de trayectorias reactivas, N_R , y el porcentaje de las mismas para las tres energías de exceso utilizadas. Aunque sería posible calcular el valor de la constante cinética a altas presiones, no se presenta su valor ya que al comenzar en nuestro estudio las trayectorias en la zona próxima a la configuración crítica no es directamente comparable con la constante experimental.

=====

TABLA 4.I

Exceso (Kcal/mol)	NT	NR	% Reactivas
48	827	379	45.8
28	1336	328	24.5
18	1623	269	16.6

=====

En la Fig. 4.2 se presenta la distribución de energía traslacional relativa de los fragmentos para las tres energías de exceso estudiadas. En ellas se observa que al aumentar la energía de exceso la distribución se hace más ancha y su valor máximo se desplaza a energías mayores. Superpuesta a la distribución obtenida por trayectorias clásicas se ha representado en línea discontinua la distribución de energías traslacional que predice la teoría RRKM. Se observa para todas las energías de exceso calculadas que los valores que predice esta teoría son inferiores a los obtenidos por trayectorias. Dado que la teoría RRKM calcula la energía traslacional en la configuración crítica, esto indica que la interacción entre los fragmentos es apreciable una vez pasada dicha configuración, y que la teoría RRKM no es aplicable para esta reacción.

La distribución de energía vibracional en la molécula de HF para las tres energías de exceso estudiadas se presenta en la Fig. 4.3. Las tres distribuciones presentan un máximo que está centrado a energías ligeramente mayores según aumenta la energía de exceso. Asimismo la anchura de la distribución aumenta ligeramente con esta energía. Por otra parte hay que destacar que estas distribuciones no se ajustan a la forma de una distribución térmica.

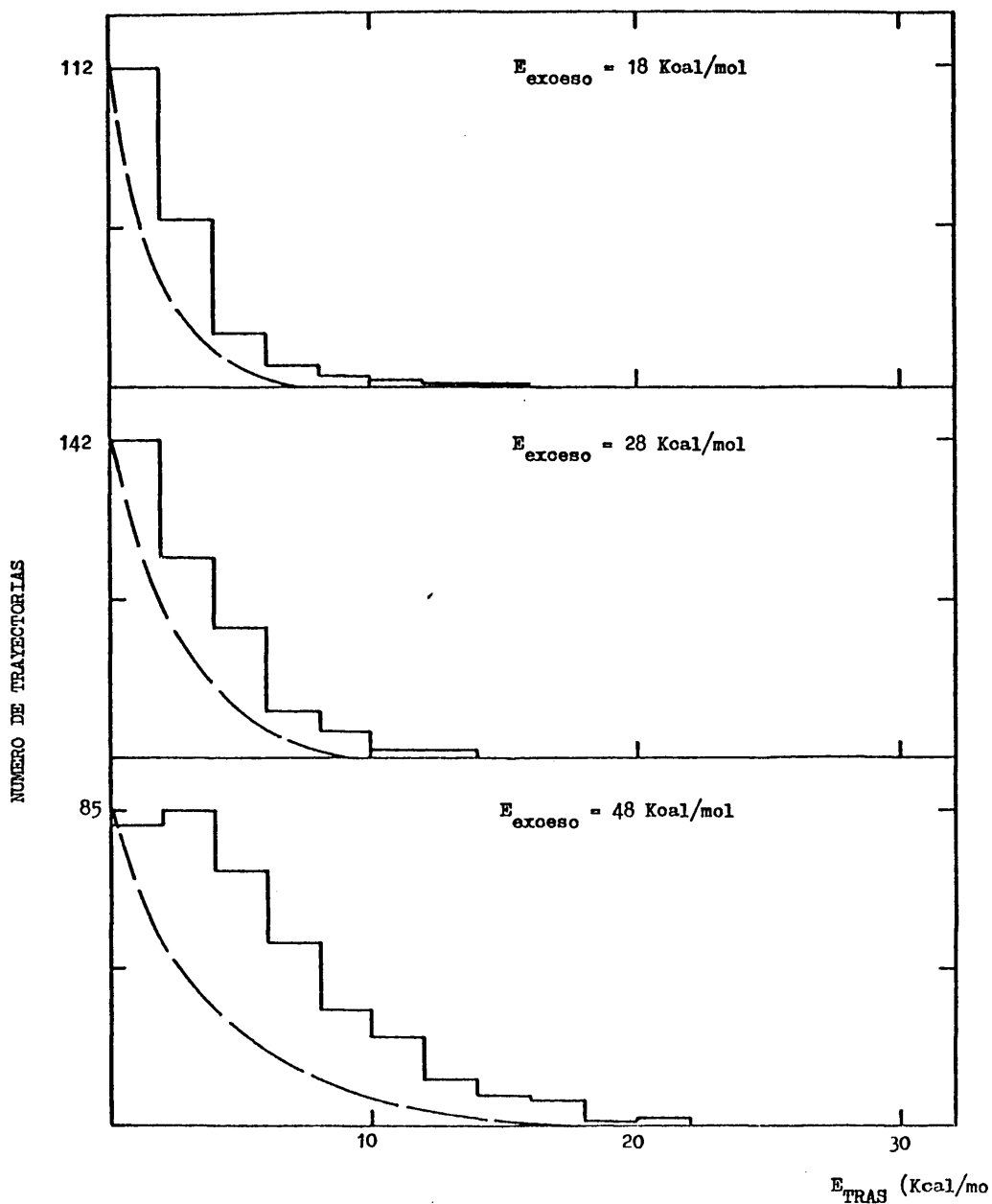


Fig. 4.2 Distribución de energía traslacional relativa de los fragmentos.
Para la SEP 1.

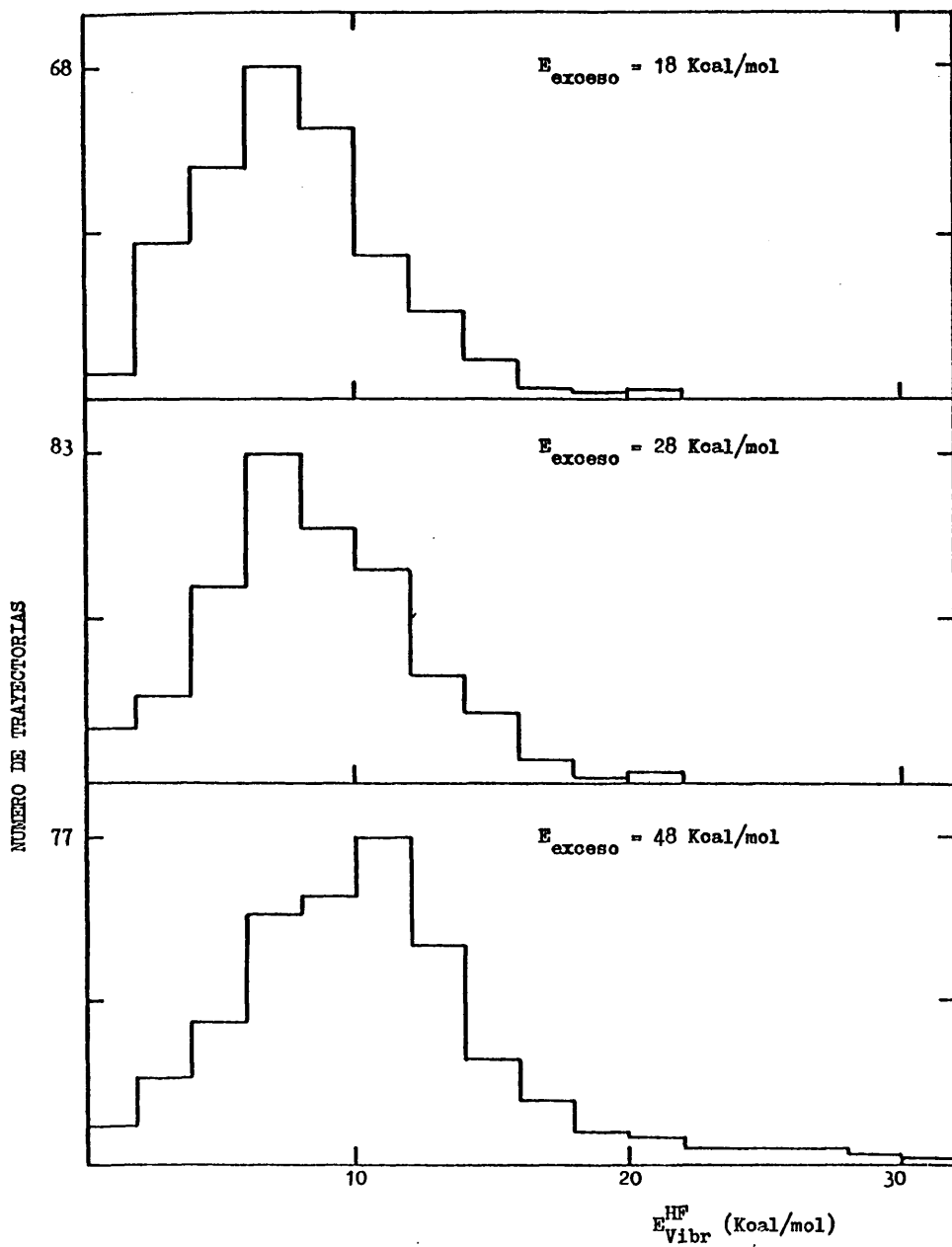


Fig. 4.3 Distribución de energía vibracional de HF. Para la SEP 1

En la distribución correspondiente a Exceso = 18 Kcal/mol se observan moléculas con una energía vibracional superior a la de exceso. Esto indica que a la hora de explicar la excitación vibracional es necesario tener en cuenta la contribución de la energía fija. Como la teoría RRKM calcula la partición de energía en los productos a partir de la energía de exceso, esto indica de nuevo que esta teoría no es aplicable a esta reacción.

La distribución de energía rotacional en el HF se presenta en la Fig. 4.4. Se observa que la excitación es muy pequeña, por lo que podemos decir que el HF que aparece en la reacción está frío rotacionalmente. Esto está de acuerdo con las predicciones hechas por Clough y otros(1) a partir de medidas indirectas de esta reacción. Asimismo hemos calculado la distribución del impulso angular rotacional del HF, que se presenta en la Fig. 4.5. En ella se observa que esta distribución se hace cada vez más ancha y su valor máximo se desplaza a valores más altos a medida que aumenta la energía de exceso.

En las Figs. 4.7 y 4.8 se presentan las distribuciones de energía interna en la olefina y en el HF. Se observa en ellas que la distribución en la olefina es bastante estrecha.

En la Fig. 4.6 se presenta la distribución del impulso angular orbital del HF relativo a la olefina. Esta magnitud está relacionada con el carácter atractivo o repulsivo de la SEP. Si la SEP es muy repulsiva una vez formados los fragmentos éstos se separan radialmente sin apenas rotar uno respecto al otro. En cambio para SEP atractivas cabe esperar la situación contraria.

En la Tabla 4.II se presentan los valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos, junto con sus correspondientes valores porcentuales referidos a la energía total disponible.

TABLA 4.II

Valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos y sus valores porcentuales.
 Todas las energías se dan en Kcal/mol.

E_{EXCESO}	E_{INT}^{HF}	$\%_{INT}^{HF}$	E_{VIBR}^{HF}	$\%_{VIBR}^{HF}$	E_{ROT}^{HF}	$\%_{ROT}^{HF}$	E_{INT}^{OLEF}	$\%_{INT}^{OLEF}$	E_{CDM}^{CDM}	$\%_{CDM}^{CDM}$	E_{rel}^{T}	$\%_{rel}^{T}$
48	13.5	16	10.2	12	3.3	4	66.8	77	3.8	4	5.6	7
28	10.6	16	8.6	13	2.1	3	52.3	79	2.1	3	3.1	5
18	9.4	17	7.6	14	1.8	3	44.3	79	1.8	3	2.3	4

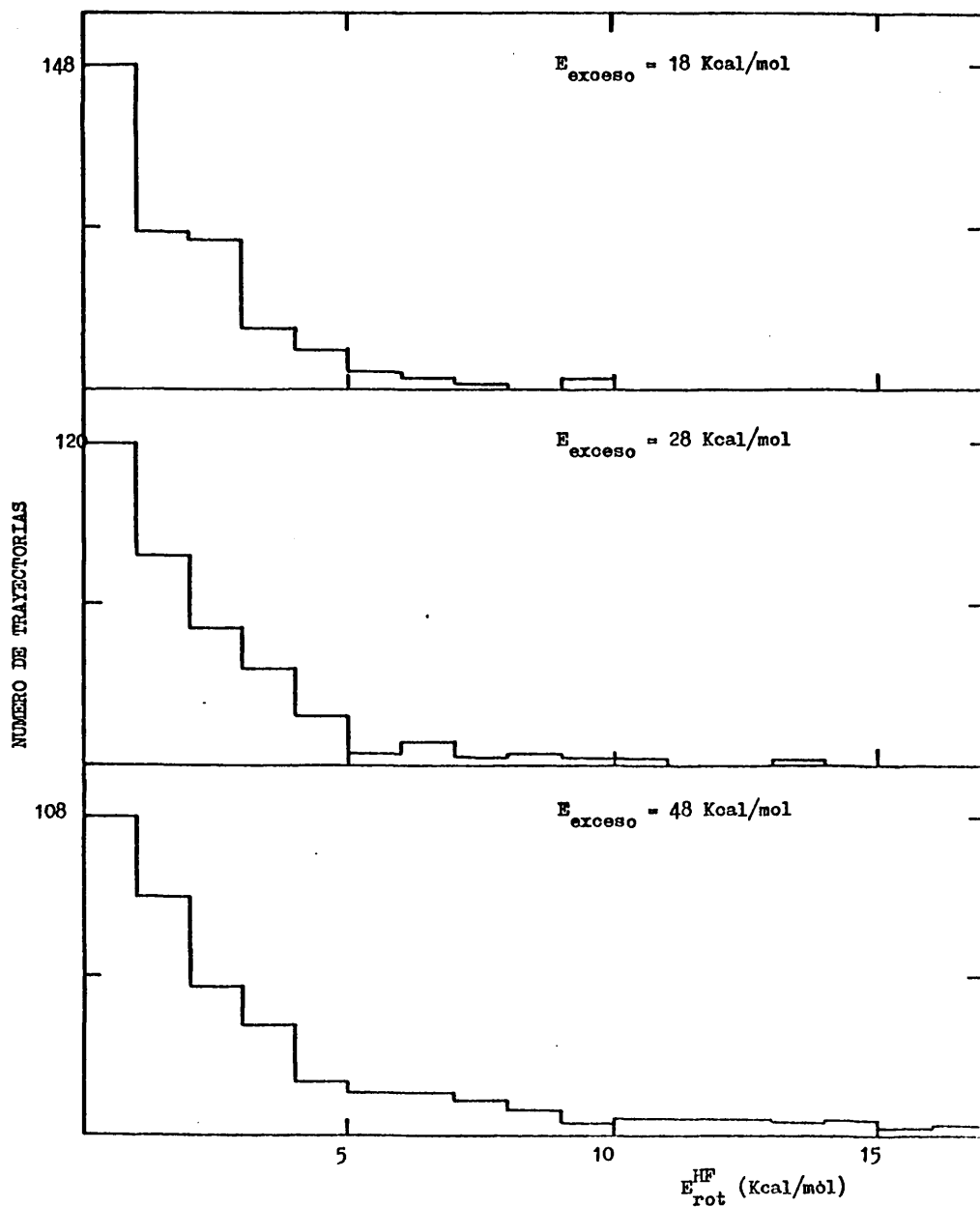


Fig. 4.4 Distribución de energía rotacional de HF. Para la SEP 1

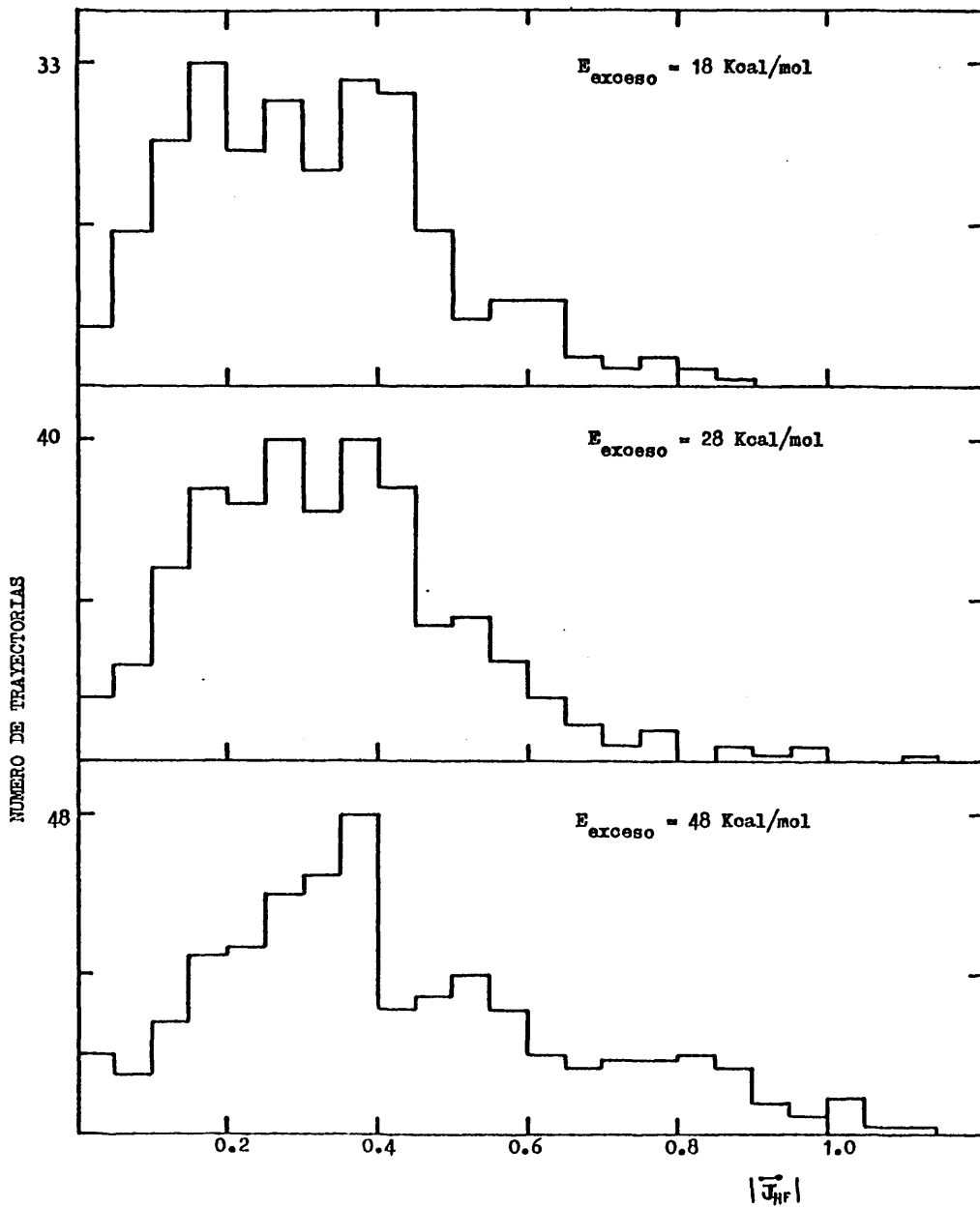


Fig. 4.5 Distribución del momento angular rotacional del HF. Para la SEP 1

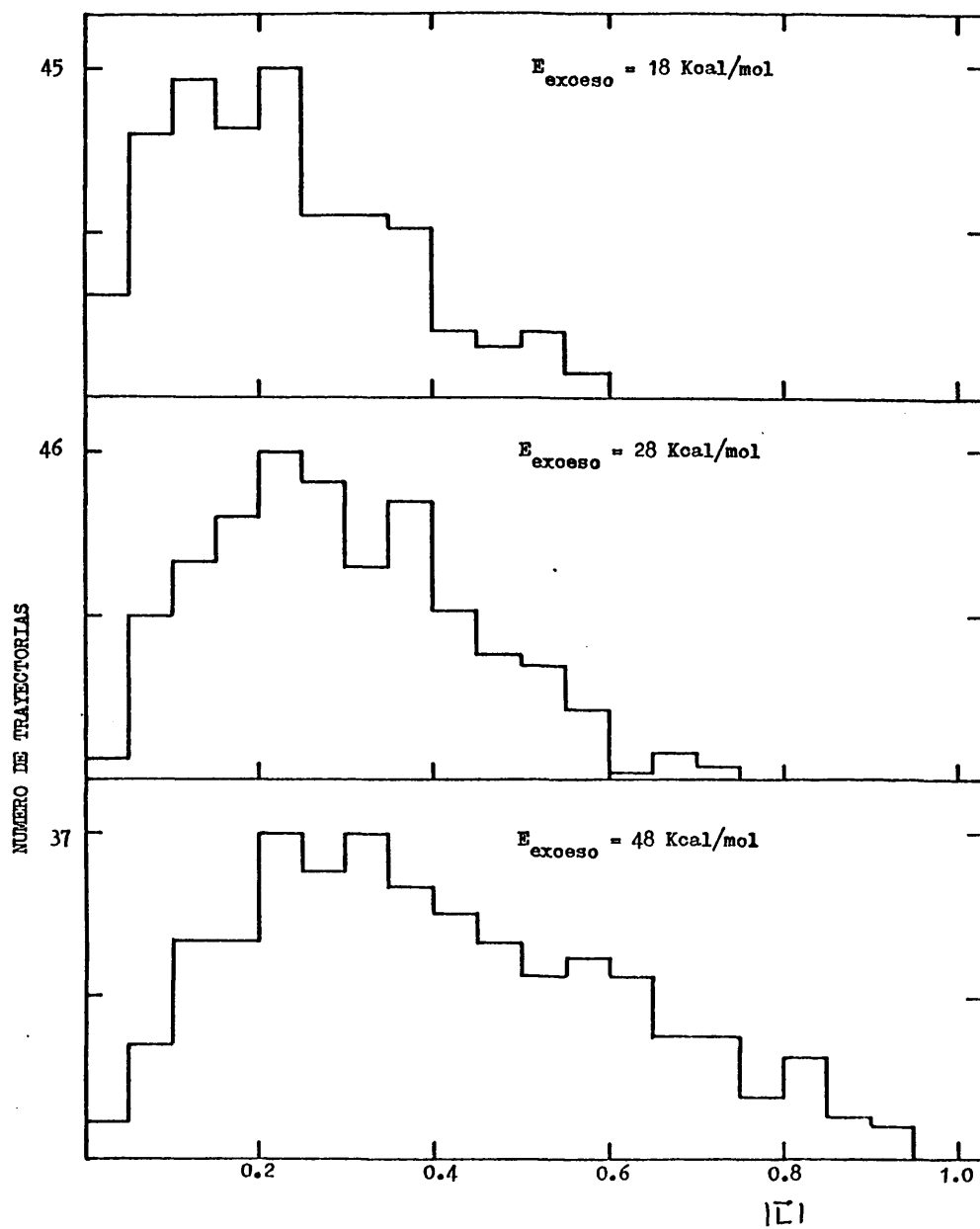


Fig. 4.6 Distribución del momento angular orbital del HF relativo a la olefina. Para la SEP 1

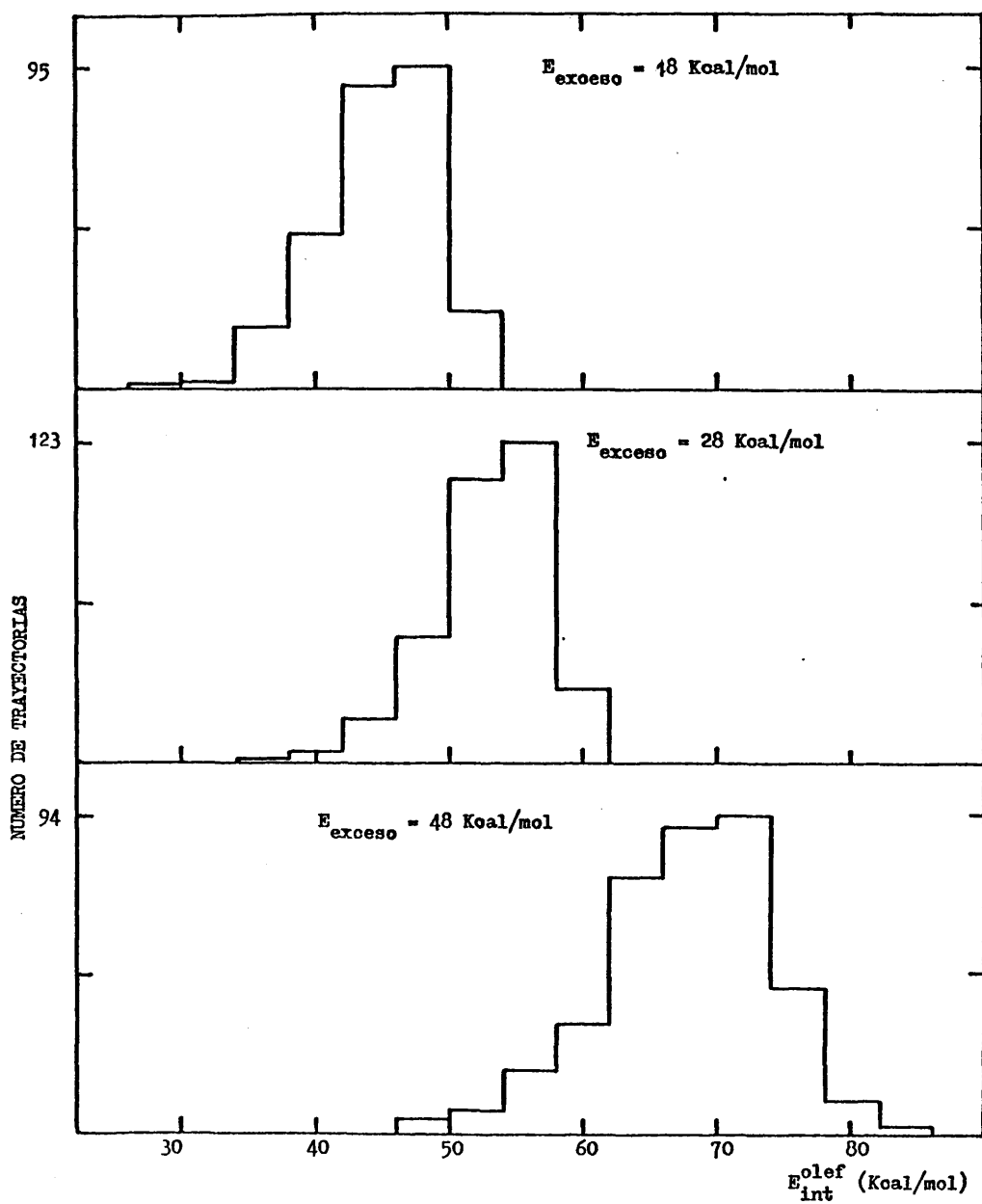


Fig. 4.7 Distribución de energía interna en la olefina. Para la SEP 1

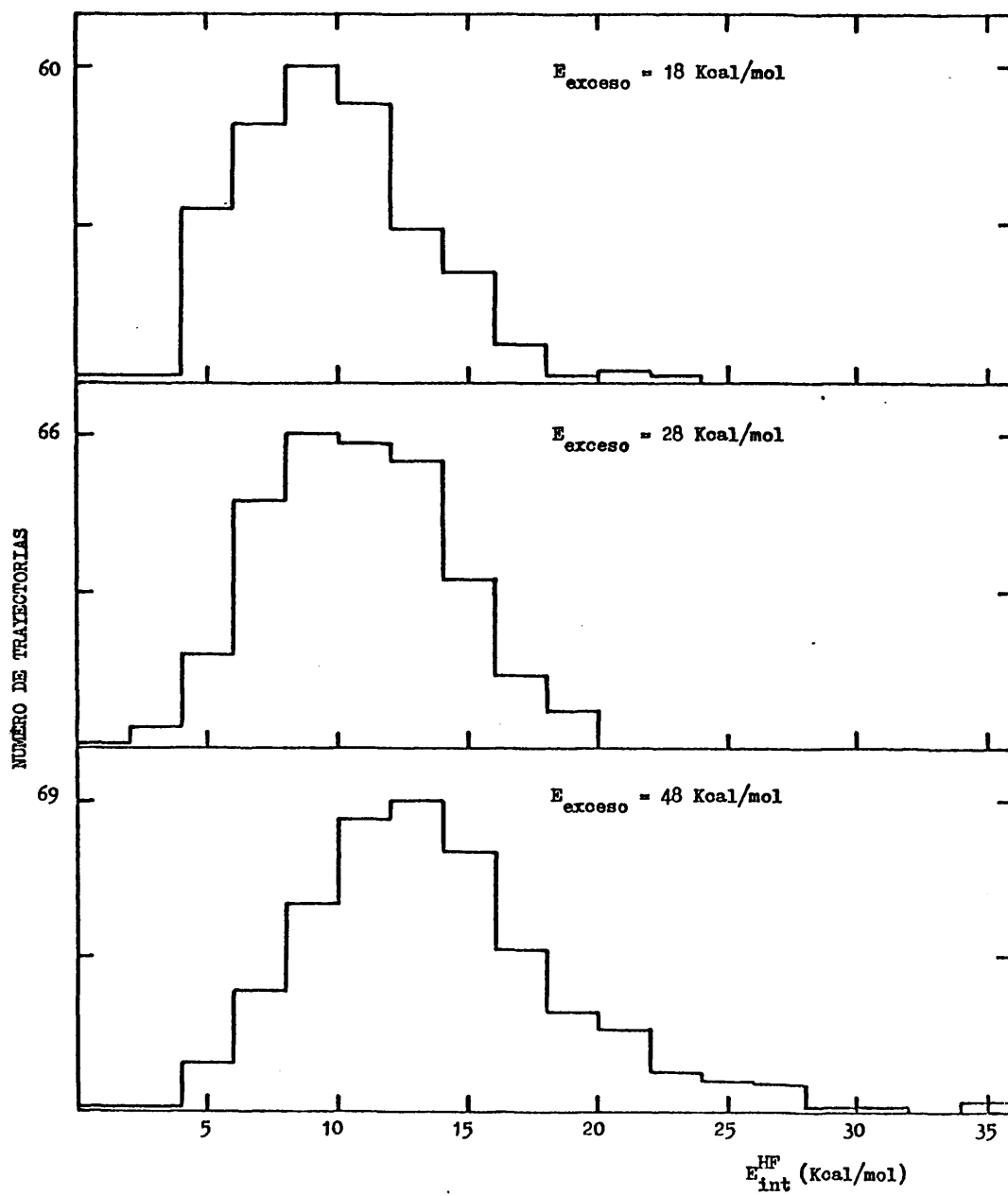


Fig. 4.8 Distribución de energía interna del HF. Para la SEP 1

Se observa que la mayor parte de la energía disponible para los productos aparece como energía interna de la olefina. La molécula de HF presenta una excitación vibracional apreciable, y el porcentaje de energía que va a la traslación relativa de los fragmentos es muy pequeña.

El hecho de que vaya poca energía a la traslación indica que la liberación de energía no se produce a lo largo de la coordenada de separación de los fragmentos HF y $\text{CH}_2=\text{CF}_2$. Por tanto, la SEP a través de la cual transcurre la reacción, puede considerarse más bien de tipo atractivo que repulsivo. En este tipo de reacciones la formación de los productos no se produce por repulsión de los fragmentos, sino que más bien se debe a la formación de un nuevo enlace. En nuestro caso, dado que la energía interna almacenada en la olefina es bastante mayor que la almacenada en el HF, es más lógico admitir que la reacción transcurre por una coordenada de reacción, que consiste fundamentalmente en el paso de la distancia C-C de su valor en el enlace simple a su valor en el doble.

Estas conclusiones están de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos mediante quimiluminiscencia infrarroja por Clough y col para la descomposición unimolecular del CH_3-CF_3 activado químicamente hasta una energía de 100 Kcal/mol. Esto corresponde a una energía de exceso de 30 Kcal/mol. Estos autores obtienen una energía vibracional media en el HF de 9.1 Kcal/mol que está en buen acuerdo con nuestro resultado para una energía de exceso de 28 Kcal/mol.

4.1.2.- Resultados para la SEP 2.-

Se ha trabajado con una energía de exceso de 35 Kcal/mol, de tal forma que la energía total disponible para los productos es la misma que la utilizada en los cálculos de la SEP 1 para una energía de exceso de 48 Kcal/mol, dado que ambas superficies tienen distinta barrera de energía (79 Kcal/mol frente a 65 Kcal/mol de la SEP 1).

En la Tabla 4.III se presentan el número total de trayectorias calculadas, el número de trayectorias reactivas, y el porcentaje de las mismas.

=====
TABLA 4.III

NT	NR	% reactivos
934	197	21.1

=====

En la Fig. 4.9 se ha representado la distribución de tiempos de vida. En ella se observa que la mayor parte de las trayectorias resultan reactivas en un tiempo muy corto, correspondiente al intervalo comprendido entre 0.05 y 0.125 ps. A partir de este punto se observa una caída brusca, hasta $t \sim 0.425$ ps, donde aparece un pequeño máximo.

En líneas generales este comportamiento es similar al obtenido para la SEP 1 a Exce = 48 Kcal/mol. En la Fig. 4.10 se presentan las distribuciones de energía traslacional relativa de los fragmentos, de energía vibracional del fragmento HF, y de energía rotacional del fragmento HF.

En ellos se observa que el fragmento HF aparece bastante excitado vibracionalmente, pero rotacionalmente frío.

La distribución de energía traslacional es bastante ancha y presenta un máximo para ~ 8 Kcal/mol. Superpuesta a esta distribución se ha representado en línea discontinua la distribución de energía traslacional que predice la teoría RRKM para la misma energía de exceso. Este valor es muy inferior al obtenido en nuestro

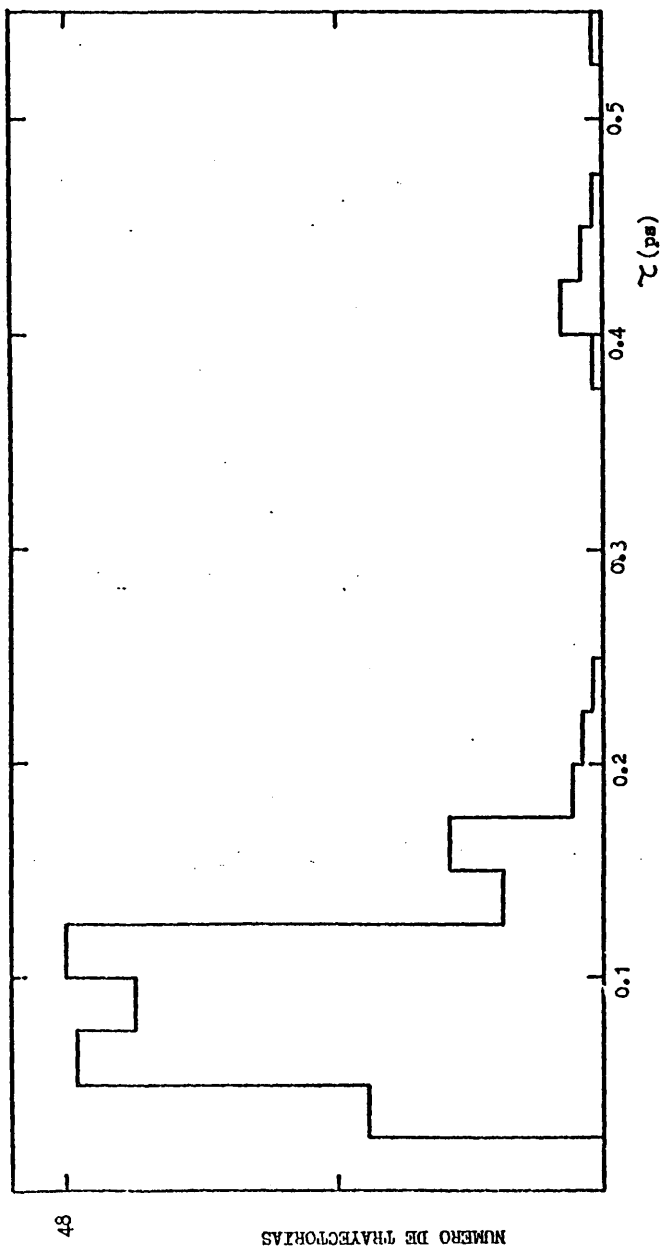


Fig. 4.9 Distribución de tiempos de vida. Para la SEP 2.

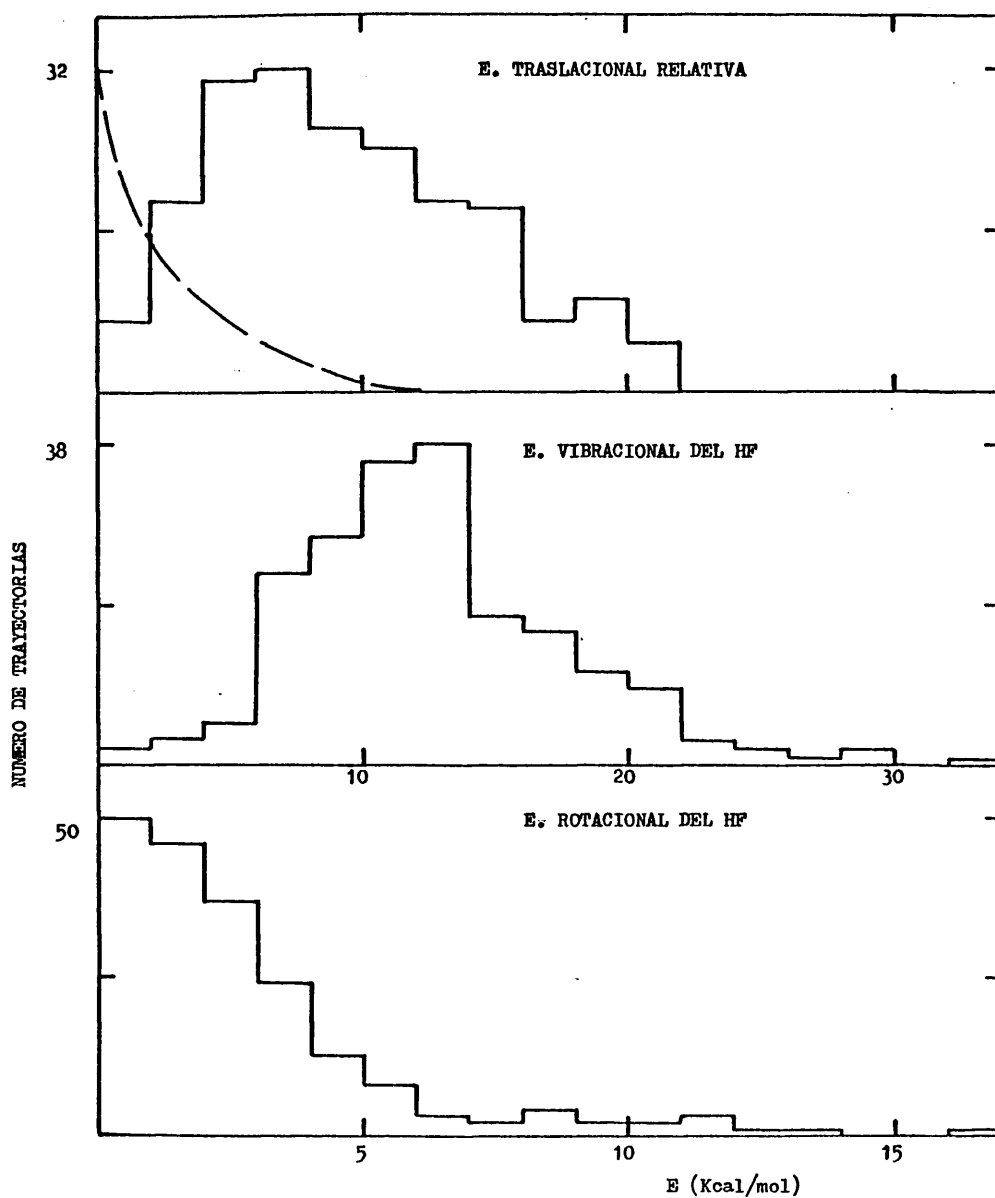


Fig. 4.10 Distribuciones de energía traslacional relativa, vibracional del HF y rotacional del HF. Para la SEP 2

estudio, lo cual indica como ya dijimos anteriormente, que la interacción entre los fragmentos HF y $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ más allá de la configuración crítica es apreciable.

Las distribuciones de la energía interna en la olefina y en el HF se presentan en la Fig. 4.11. Se observa una distribución bastante estrecha para la energía interna de la olefina.

En la Fig. 4.12 se han representado las distribuciones del momento angular rotacional del HF y del momento angular orbital del fragmento HF respecto a la olefina.

En la Tabla 4.IV se presentan los valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos, junto con sus correspondientes valores porcentuales referidos a la energía total disponible.

Se observa que la mayor parte de la energía disponible para los productos aparece como energía interna de la olefina, siendo bastante menor la energía interna almacenada en el HF. La excitación interna del HF se debe prácticamente a la vibración, ya que la contribución rotacional es solo de un 3%.

El porcentaje de energía traslacional es solamente de un 11%, lo que equivale a un 18% de la energía fija. Estos valores están en buen acuerdo con los obtenidos por Y. T. Lee (2) en la disociación multifotónica del $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$, para la que obtuvieron una energía traslacional media de ~ 8 Kcal/mol. Este valor corresponde a un porcentaje del 10 - 15 % de la energía total disponible y del 20 % de la energía fija.

Por otro lado la excitación vibracional que hemos obtenido es superior a la obtenida por Clough y otros(1). Una posible causa de esta discrepancia es el hecho de que la energía de activación en nuestra superficie es alrededor de 10 Kcal/mol superior a la experimental. Este detalle se discutirá más ampliamente en el apar-

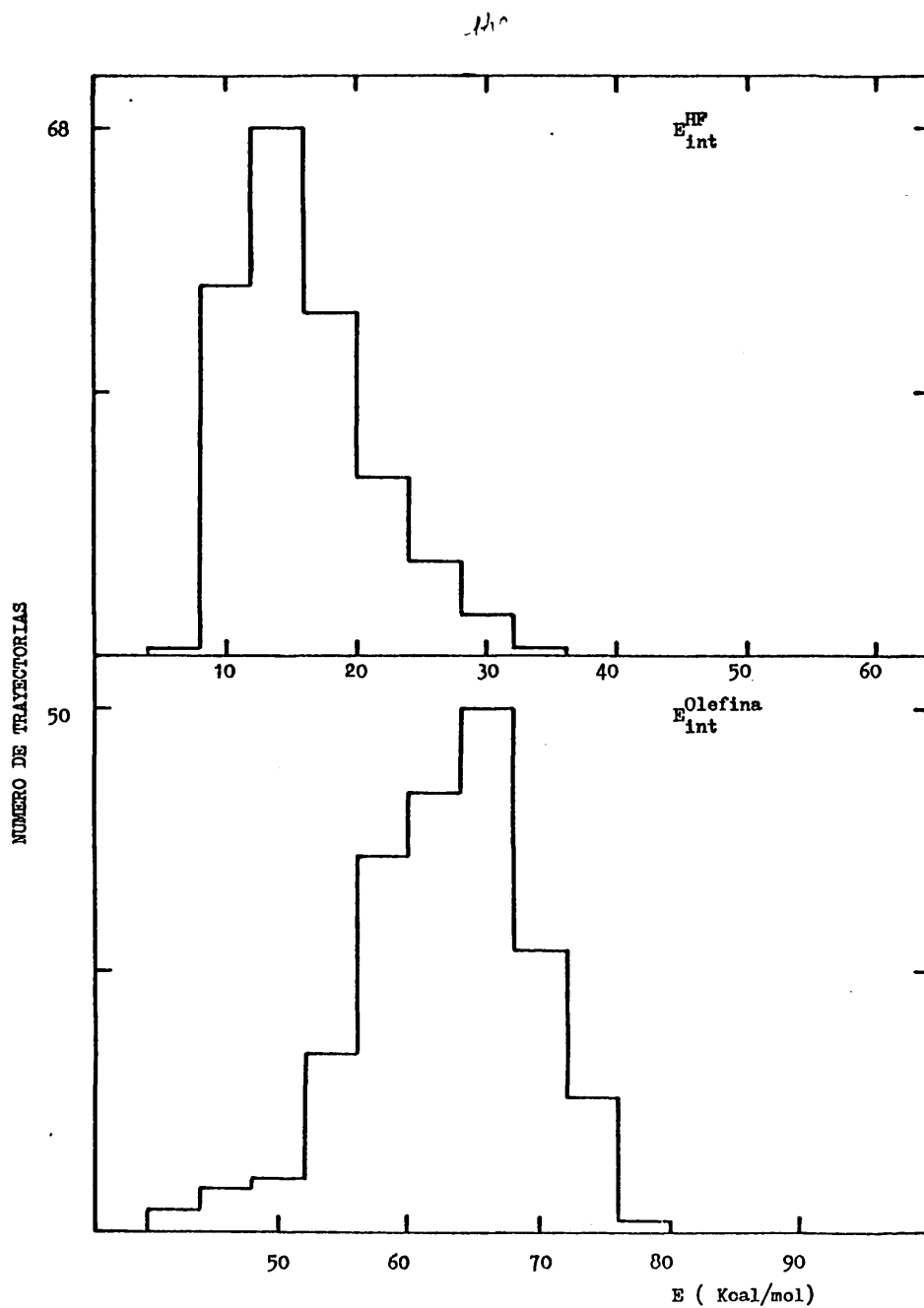


Fig. 4.11 Distribuciones de energía interna del HF y de la Olefina. Para la SEP 2

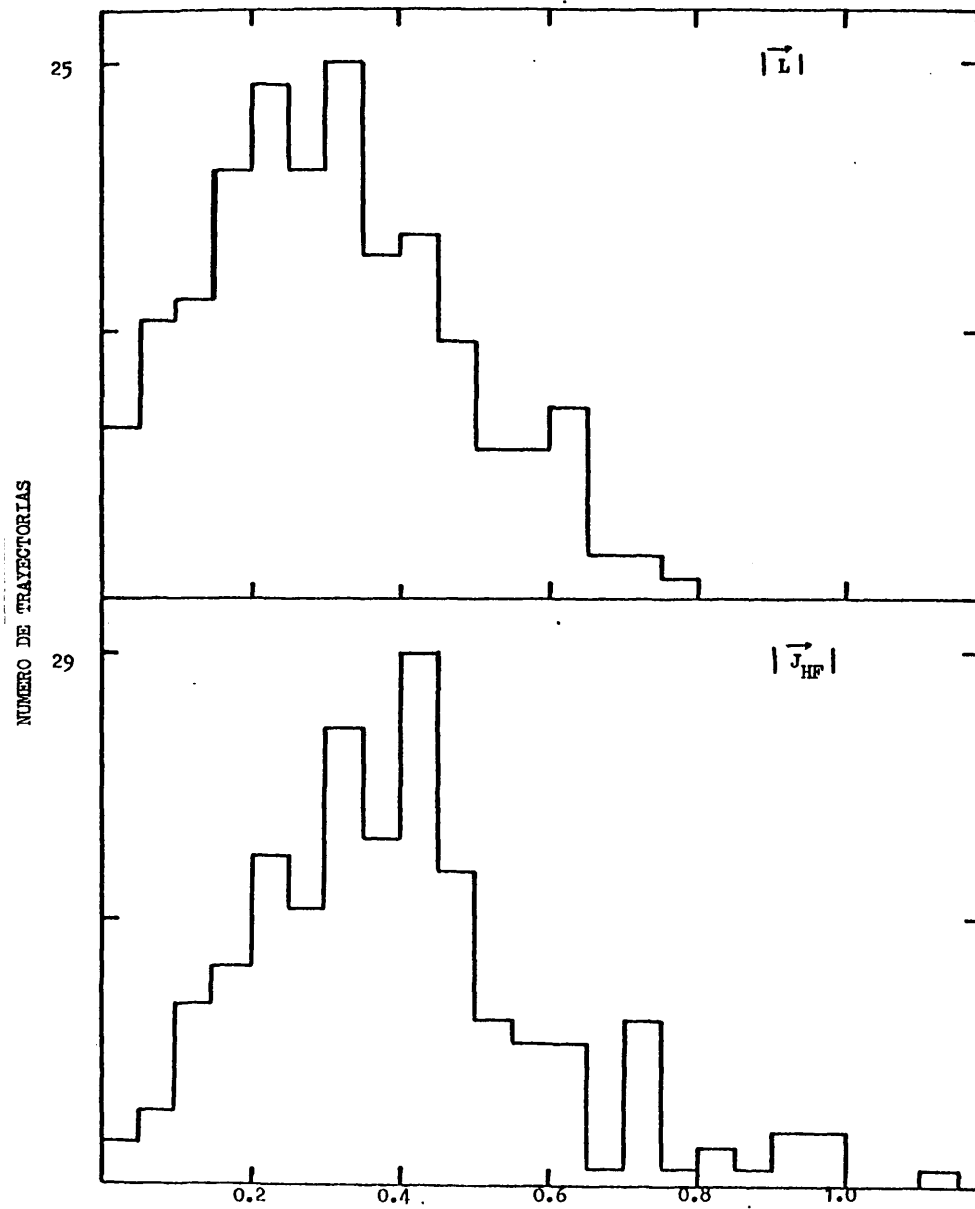


Fig. 4.12 Distribuciones del impulso angular orbital del HF respecto a la olefina y del impulso angular rotacional del fragmento HF. Para la SEP 2

TABLA 4.IV

Valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos y sus valores porcentuales.
 Todas las energías se dan en Kcal/mol.

E_{INT}^{HF}	$\%E_{INT}^{HF}$	E_{VIBR}^{HF}	$\%E_{VIBR}^{HF}$	E_{ROT}^{HF}	$\%E_{ROT}^{HF}$	E_{INT}^{OLEF}	$\%E_{INT}^{OLEF}$	E_{rel}^{CIDM}	$\%E_{rel}^{CIDM}$	E_{rel}^T	$\%E_{rel}^T$
15.6	18	12.7	14	2.9	3	62	71	8.4	10	9.5	11

tado 4.2.

4.1.3.- Resultados para la SEP 3.-

Se ha trabajado a una energía de exceso de 40 Kcal/mol.

El número total de trayectorias realizadas así como el número de ellas que resultaron reactivas, y el porcentaje de las mismas se dan en la Tabla 4.V.

=====

TABLA 4.V

NT	NR	% Reactivas
855	364	42.6

=====

En la Fig. 4.13 se presenta la distribución de tiempos de vida. En ella se observa un máximo muy pronunciado a 0.15ps, lo cual indica que la mayor parte de las trayectorias que dan lugar a reacción, lo hacen en un tiempo muy corto (comprendido entre 0.05 y 0.15 ps).

En la Fig. 4.14 se presentan las distribuciones de energías traslacional relativa de los fragmentos, vibracional del fragmento HF y rotacional del HF.

La energía traslacional relativa de los fragmentos es bastante pequeña aunque superior a la que predice la teoría RRKM, que se ha representado en línea discontinua superpuesta a la obtenida por Trayectorias Clásicas.

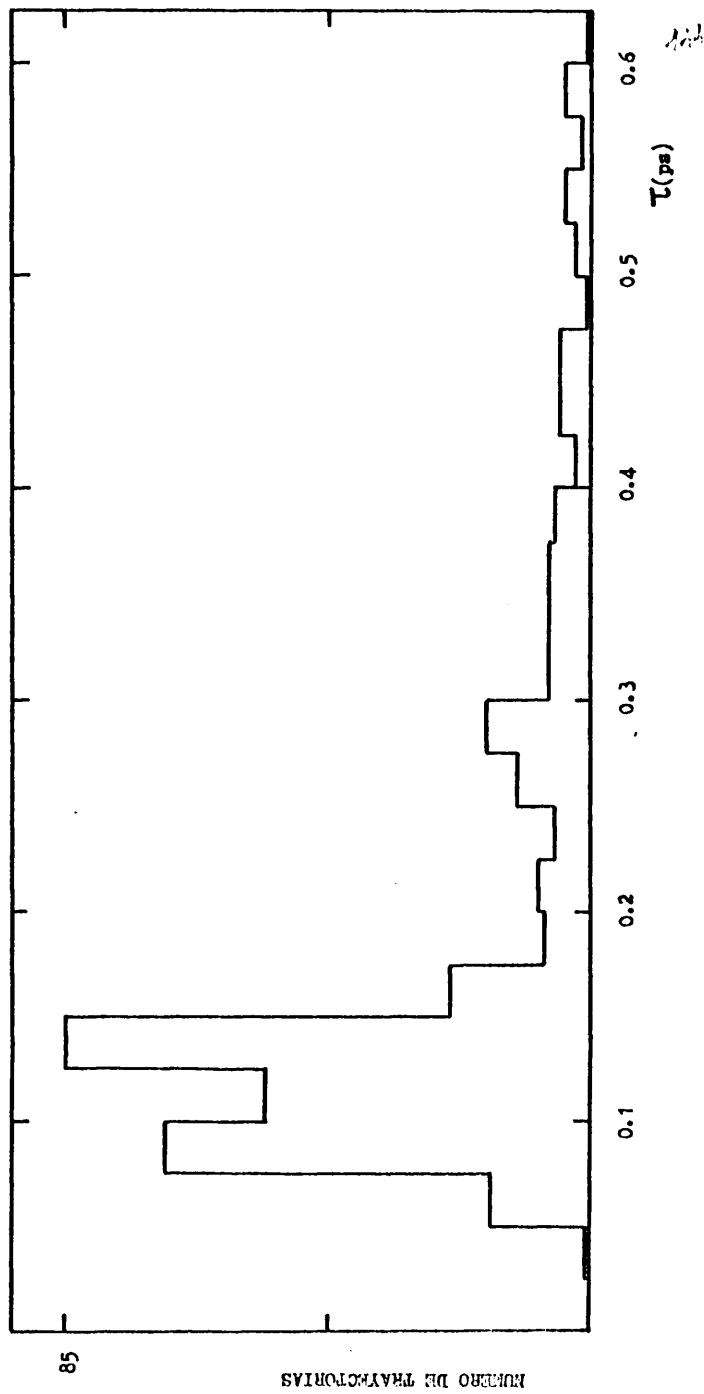


Fig. 4.13 Distribución de tiempos de vida. para la SEP 3.

115

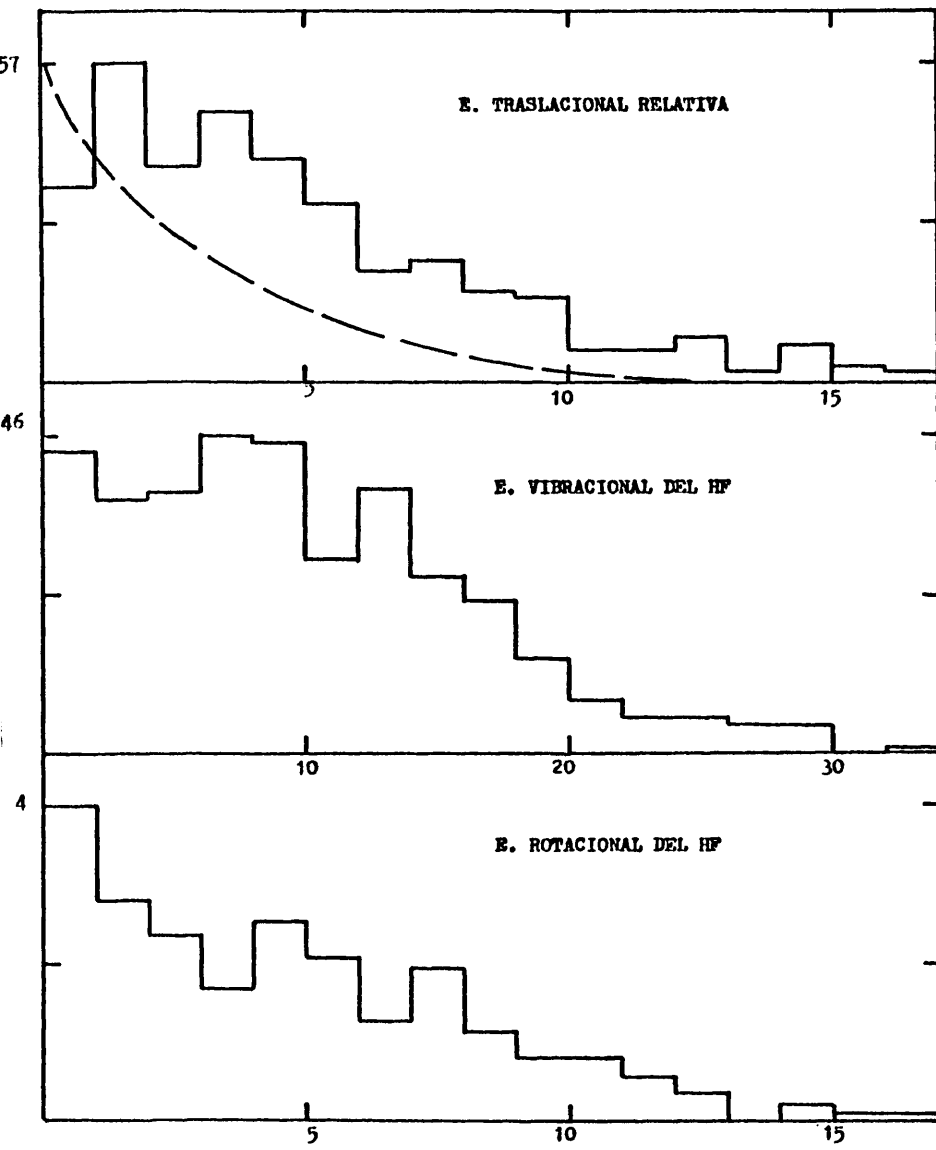


Fig. 4.14 Distribuciones de energía traslacional relativa, vibracional del HF y rotacional del HF. Para la SEP 3

Se observa una excitación vibracional y rotacional apreciables. La distribución de energía rotacional presenta un máximo a energías rotacionales inferiores a 2 Kcal/mol, siendo el hábito de la distribución decreciente.

Las distribuciones de energía interna en la olefina y en el HF se dan en la Fig. 4.15. La distribución de energía interna del HF presenta un máximo bastante ancho con una subida y caída muy rápidas. Así la mayor parte de las moléculas de HF tienen una energía rotacional comprendida entre 8 y 32 Kcal/mol.

Por otro lado la distribución de energía interna en la olefina también presenta un solo máximo pero más estrecho.

En la Fig. 4.16 se presentan las distribuciones del momento angular orbital del fragmento HF respecto a la olefina y del momento angular rotacional del fragmento HF en $\text{uam } \text{Å}^2/10^{-14} \text{s}$.

La distribución correspondiente al momento angular rotacional del HF es bastante ancha y presenta un máximo para $|\vec{J}_{\text{HF}}| = 1.0$.

Este resultado se corresponde con el obtenido para la energía rotacional del HF.

En la Tabla 4.VI se presentan en valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos, junto con sus correspondientes valores porcentuales referidos a la energía total disponible.

Se observa que la mayor parte de la energía disponible para los productos va a la energía interna de la olefina.

El porcentaje de energía que aparece como excitación interna en el HF, aunque bastante menor que el de la olefina, es impor-

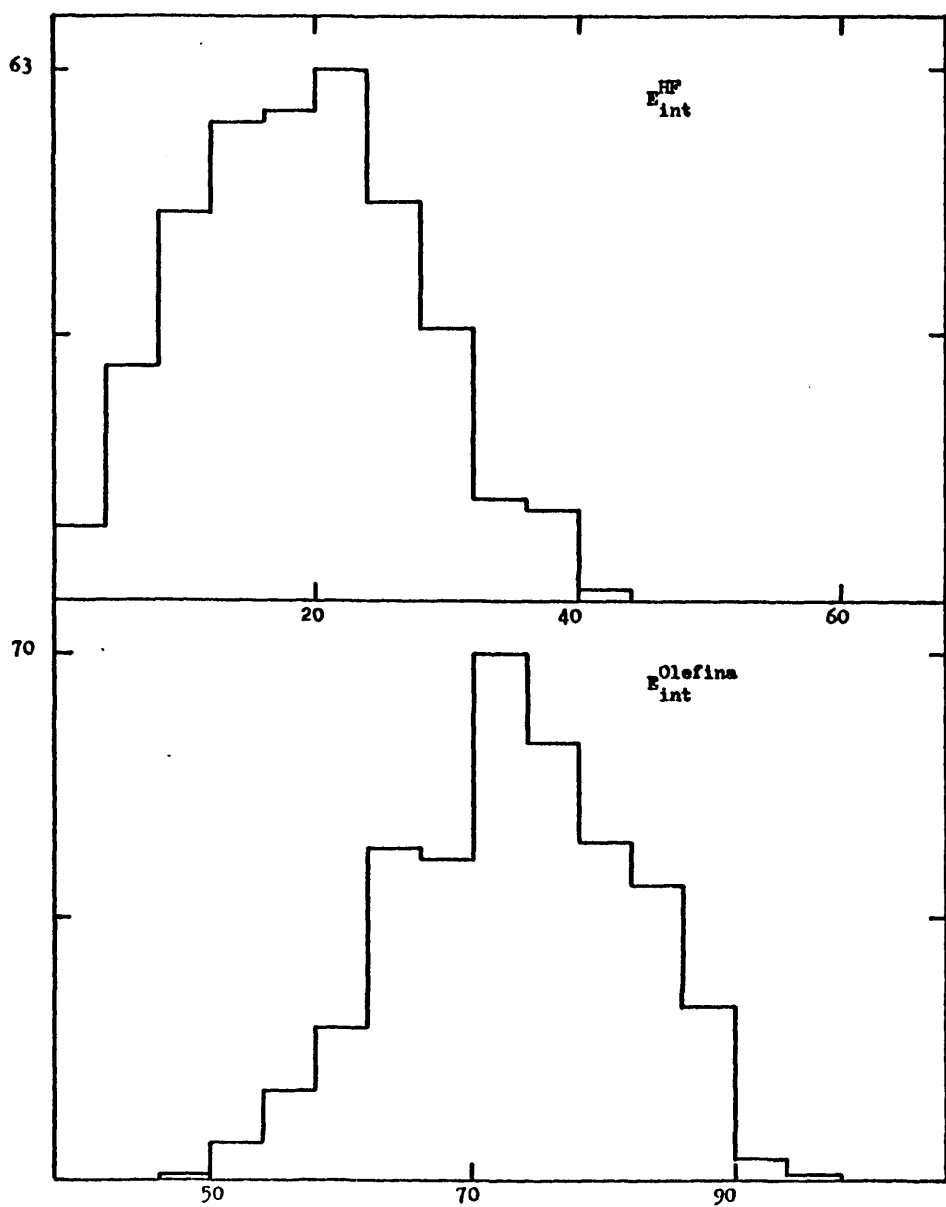


Fig. 4.15 Distribución de energía interna en el HF y en la Olefina. Para la SEP 3.

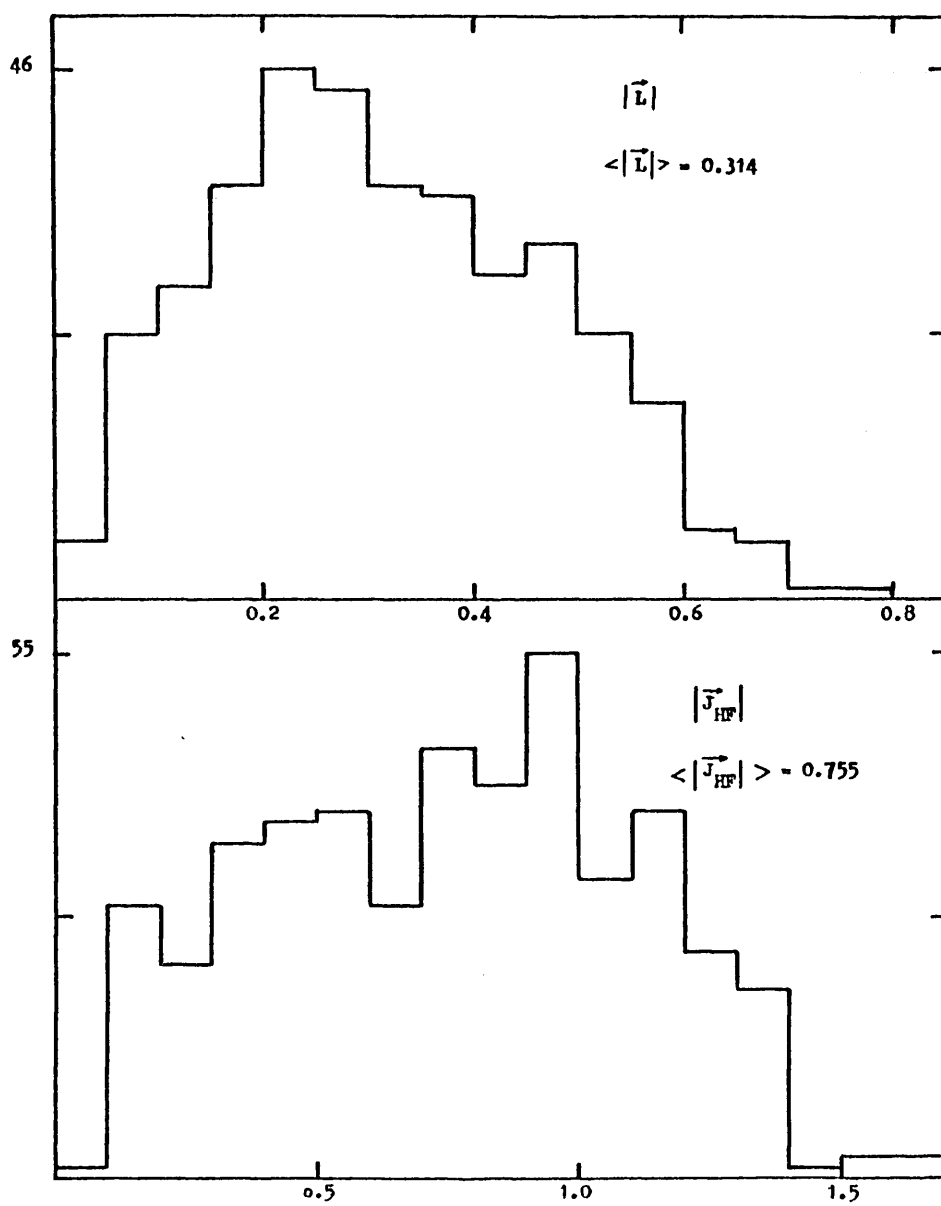


Fig. 4.16 Distribuciones del momento angular orbital del HF respecto a la olefina y del momento angular rotacional del HF. Para la SVP 3 .

TABLA 4.VI

Valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos y sus valores porcentuales para la SEP 3. Todas las energías se dan en Kcal/mol.

$\frac{E_{HF}}{E_{INT}}$	$\frac{E_{HF}}{E_{INT}}$	$\frac{E_{HF}}{E_{VIBR}}$	$\frac{E_{HF}}{E_{ROT}}$	$\frac{E_{OLEF}}{E_{INT}}$	$\frac{E_{OLEF}}{E_{INT}}$	$\frac{E_{CDM}}{E_{rel}}$	$\frac{E_{CDM}}{E_{rel}}$	$\frac{E_{T}}{E_{rel}}$	$\frac{E_{T}}{E_{rel}}$		
18.5	20	9.5	10	9	10	69	76	4.1	4	4.5	5

119

tante ($\sim 20\%$).

Hay que hacer notar que la excitación interna de la molécula de HF se debe a partes iguales a la vibración y a la rotación. Por tanto, podemos decir que el fragmento HF está rotacional y vibracionalmente "templado".

La energía que se libera como traslación relativa de un fragmento respecto al otro es muy pequeña (5%). Este valor es aproximadamente la mitad que el que obtiene Y. T. Lee (2) para la eliminación de HCl a partir de CH_3CCl_3 .

El valor medio de la energía vibracional del HF está en buen acuerdo con el que obtienen Clough y otros(1).

4.1.4.- Resultados para la SEP 4 .-

Se ha trabajado a una energía de exceso de 30 Kcal/mol.

El número total de trayectorias realizadas, el número de trayectorias reactivas y el porcentaje de las mismas se dan en la Tabla 4.VII.

=====

TABLA 4.VII

NT	NR	% Reactivas
750	382	50.9

=====

En la Fig. 4.17 se presenta la distribución de tiempos de vida.

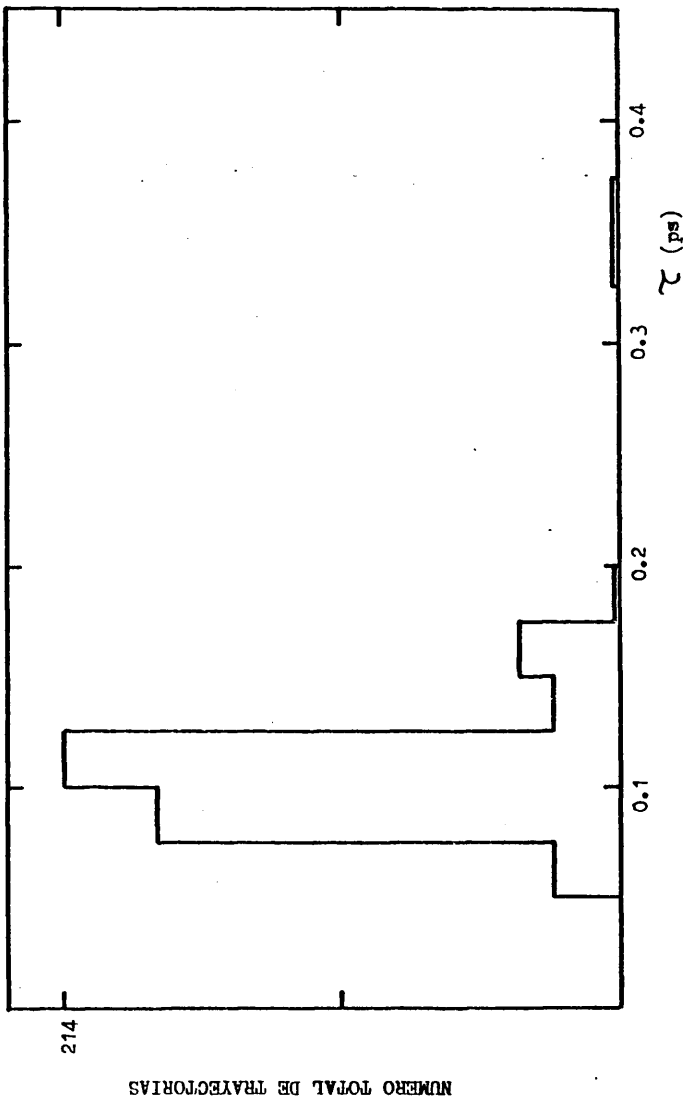


Fig. 4.17 Distribución de tiempos de vida. Para la SEP 4.

Se observa una distribución muy estrecha, con la que la mayor parte de las trayectorias resultan reactivas en el intervalo 0.075 - 0.125 ps.

Las distribuciones de energía traslacional relativa de los fragmentos, de energía vibracional y rotacional del fragmento HF se dan en la Fig. 4.18. En ella se observa que existe una excitación vibracional y rotacional apreciables, siendo ligeramente mayor la excitación vibracional que la rotacional.

La distribución de energía traslacional presenta un máximo de anchura aproximadamente 6 Kcal/mol a una energía traslacional de 6 Kcal/mol.

En la Fig. 4.19 se presentan las distribuciones de energía interna en los fragmentos HF y olefina. La distribución de energía interna de HF presenta un máximo bastante pronunciado para ~ 14 Kcal/mol seguido por una caída rápida al principio, que posteriormente se hace bastante suave.

En la distribución de energía interna de la olefina se puede observar que la mayor parte de las moléculas poseen una energía interna comprendida entre 48 y 60 Kcal/mol.

En la Fig. 4.20 se presentan las distribuciones del momento angular orbital del fragmento HF respecto a la olefina y del momento angular del HF.

En la Tabla 4.VIII se presentan los valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos, junto con sus correspondientes valores porcentuales referidos a la energía total disponible.

Se observa que la mayor parte de la energía disponible se almacena como energía interna en la molécula de olefina.

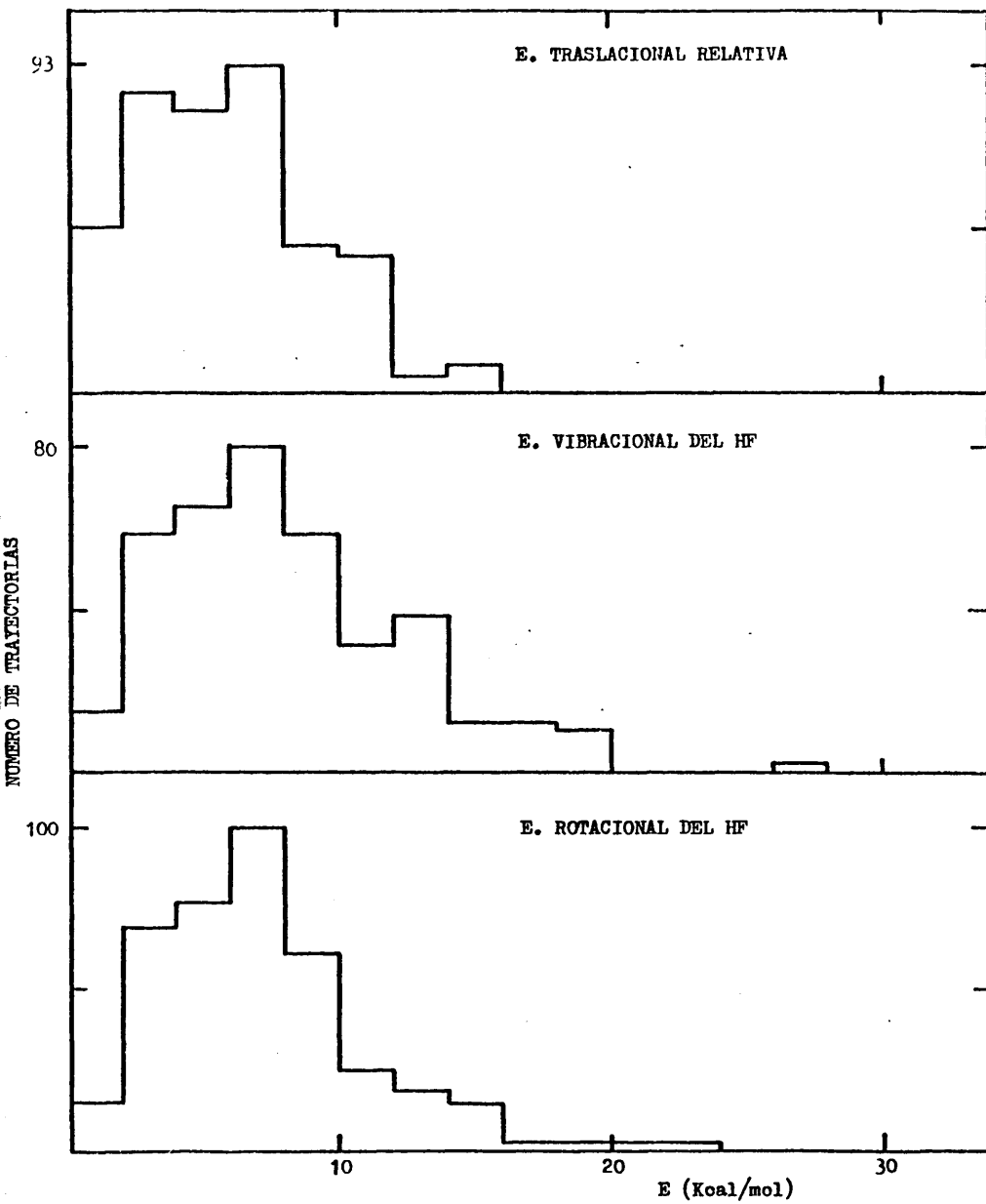


FIG. 4.18 Distribuciones de energía traslacional relativa, vibracional del HF y rotacional del HF. Para la SEP 4

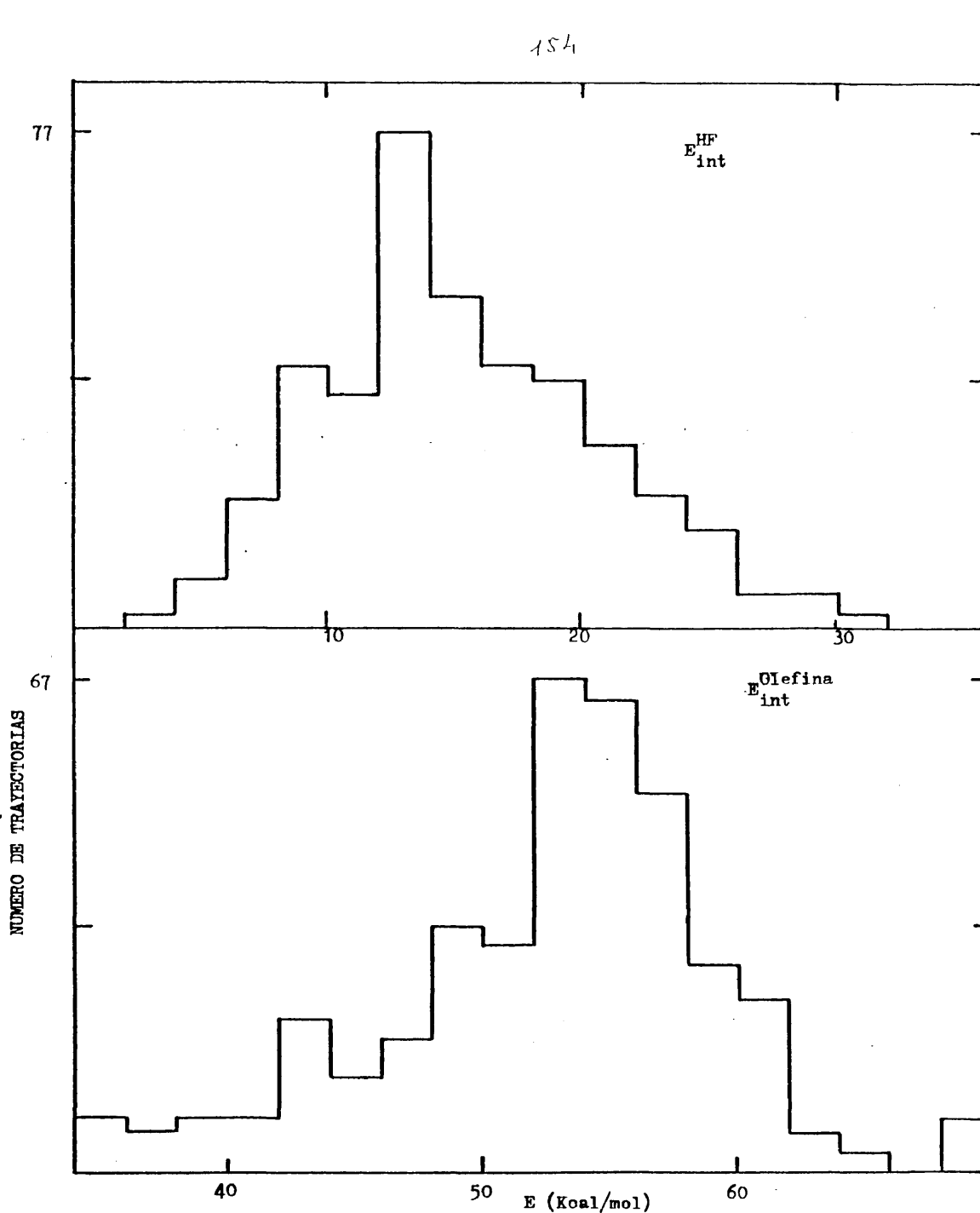


Fig. 4.19 Distribuciones de la energía interna en la olefina y en el HF. Para la SEP 4

155

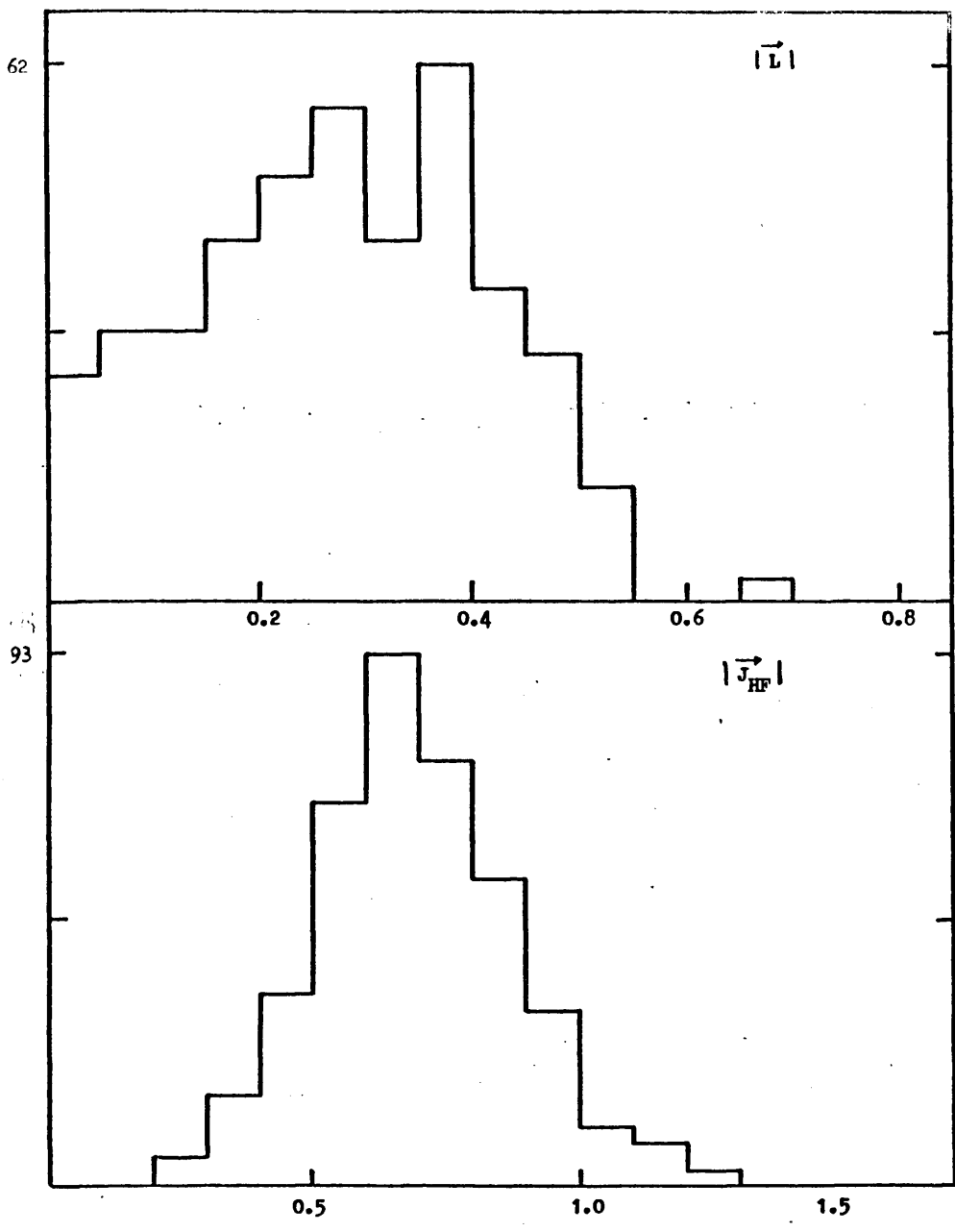


Fig. 4.20 Distribuciones del momento angular orbital del fragmento HF respecto a la olefina y del momento angular rotacional del HF. Para la SEP 4.

TABLA 4.VIII

Valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos y sus valores porcentuales para la SEP 4. Todas las energías se dan en Kcal/mol.

E_{INT}^{HF}	$\%_{E_{INT}^{HF}}$	E_{VIBR}^{HF}	$\%_{E_{VIBR}^{HF}}$	E_{ROT}^{HF}	$\%_{E_{ROT}^{HF}}$	$E_{OLEFINA}^{HF}$	$\%_{E_{OLEFINA}^{HF}}$	$E_{OLEFINA}^{INT}$	$\%_{E_{OLEFINA}^{INT}}$	E_{CDM}^{rel}	$\%_{E_{CDM}^{rel}}$	E_{rel}^{T}	$\%_{E_{rel}^{T}}$
14.8	21	7.8	11	6.9	10	51.5	71	4.4	6	5.7	8		

La energía liberada en la traslación relativa de ambos fragmentos es pequeña, aproximadamente 6Kcal/mol que corresponde a un 14% de la energía fija. Este valor es inferior al que obtiene Y. T. Lee que es de ~20% de la energía fija.

El porcentaje de energía interna en el HF es importante (21%) y se debe por igual a excitación vibracional (11%) y rotacional (10%).

Aunque no existen medidas experimentales directas de la excitación rotacional, existe una evidencia indirecta que su valor debe ser muy pequeño, ya que de lo contrario se habría podido detectar su influencia en los experimentos de Clough y otros.

Como resumen podemos decir que esta SEP da una partición de la energía disponible correcta aunque sobrestima ligeramente la excitación rotacional, subestimando por tanto la vibracional.

4.1.5.- Resultados para la SEP 5.-

Se ha trabajado a una energía de exceso de 48 Kcal/mol utilizando el método de muestreo progresivo en la zona de la configuración crítica.

En la Tabla 4.IX se da el número total de trayectorias realizadas, número de trayectorias reactivas y el porcentaje de las mismas.

=====

TABLA 4.IX

NT	NR	% Reactivas
596	202	34

=====

En la Fig. 4.21 se representa la distribución de tiempos de vida. En ella se observa que un gran número de trayectorias resultan reactivas en el intervalo comprendido entre 0 y 0.25 ps. Este máximo se debe al método de muestreo utilizado. Como en el método de muestreo progresivo se obtienen las condiciones iniciales de cada trayectoria a partir de los valores de las coordenadas y momentos de la trayectoria anterior, cuando una trayectoria resulta reactiva en un tiempo muy corto puede inducir una cadena de trayectorias reactivas cuyo tiempo de vida es excesivamente corto también.

A tiempos mayores se observan tres máximos (a 0.1, 0.2 y 0.36 ps) cada vez menos importante que en conjunto marca el comportamiento típicamente decaiente de este tipo de distribuciones. Se puede decir que esta distribución es bastante ancha.

Este comportamiento es distinto al obtenido para las SEP 1, 2 y 3 en los que se observó un máximo muy pronunciado a ~ 0.1 ps. Esta diferencia se puede explicar si tenemos en cuenta que en el método de muestreo progresivo, si bien para la primera trayectoria se parte de una situación próxima a la configuración crítica, en el resto de las trayectorias puede muy bien comenzar en situaciones ligeramente apartadas de ésta. Esto tiene como consecuencia que el tiempo necesario para que la trayectoria resulte reactiva será mayor que la primera, como muestra la Fig. 4.17.

Las distribuciones de energía traslacional relativa de los fragmentos, de energía vibracional del HF y de energía rotacional del HF se representan en la Fig. 4.22.

Se observa que la distribución de energía traslacional es claramente no-RRKM.

En la distribución de energía vibracional se observa que la mayor parte de las moléculas tienen una energía inferior a 8 Kcal/mol.

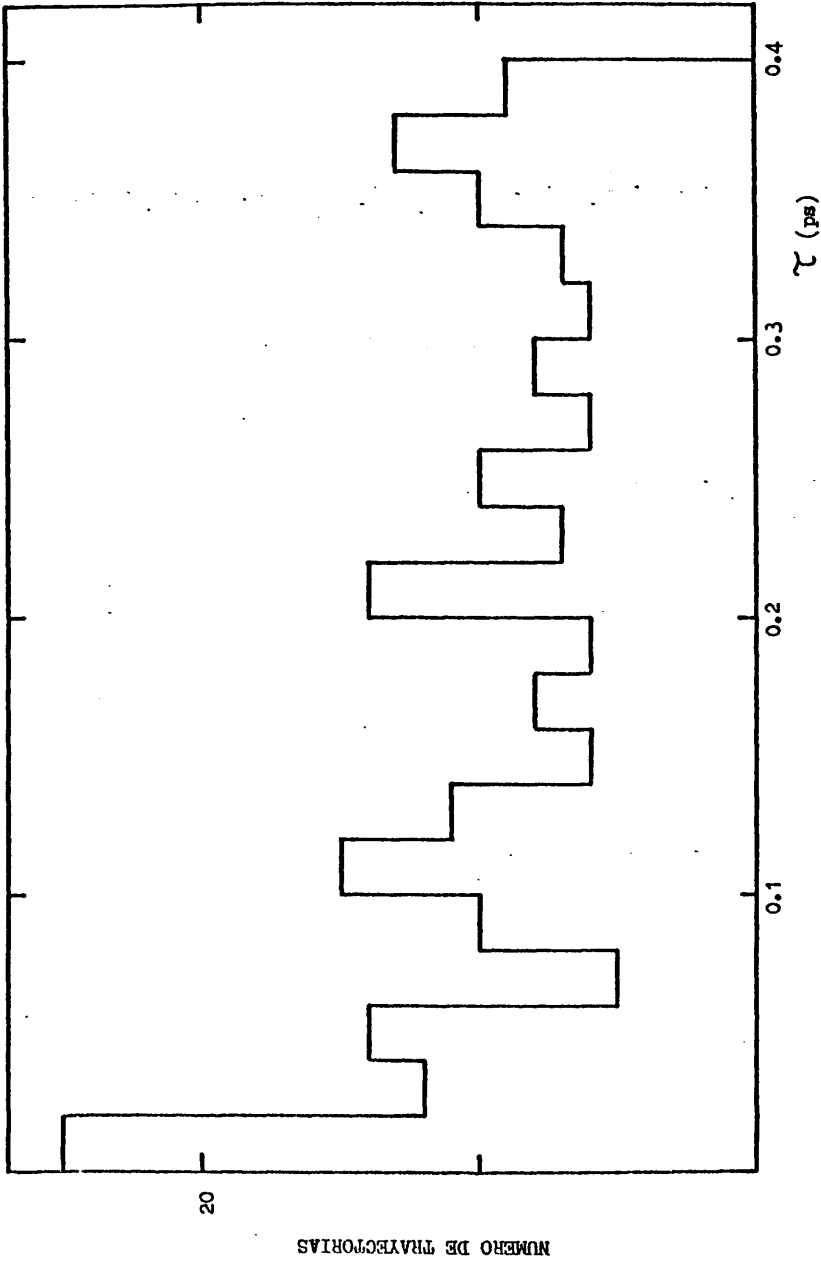


Fig. 4.21 Distribución de tiempos de vida. Parala SEP 5

40

E. TRASLACIONAL RELATIVA

29

E. VIBRACIONAL DEL HF

22

0 0

E. ROTACIONAL DEL HF

5 10 E (Kcal/mol) 15

Fig. 4.22 Distribuciones de energía traslacional relativa de los fragmentos, de energía vibracional del HF y de energía rotacional del HF.

La distribución de energía rotacional presenta hasta 4 Kcal/mol un comportamiento de decreciente, a partir de este punto aparece otro máximo de magnitud considerable y luego decrece lentamente.

En la Fig. 4.23 se presentan las distribuciones de energía interna del fragmento HF y de la olefina. En ella se observa que la distribución de energía interna en la olefina es bastante ancha.

En la Fig. 4.24 se representan las distribuciones correspondientes al momento angular orbital de un grupo respecto al otro y al momento angular del fragmento HF. Esta última es bastante ancha.

En la Tabla 4.X se dan los valores medios de las distintas contribuciones a la energía de los productos, así como de sus valores porcentuales referidos a la energía total disponible.

Al igual que en las SEP anteriores la mayor parte de la energía disponible va a la energía interna de la olefina. En esta SEP el porcentaje de energía traslacional relativa de los fragmentos es pequeño. La excitación rotacional del HF es grande comparado con lo que se espera para este tipo de reacciones. Y la energía vibracional del fragmento HF es algo inferior a la obtenida por Clough y otros.

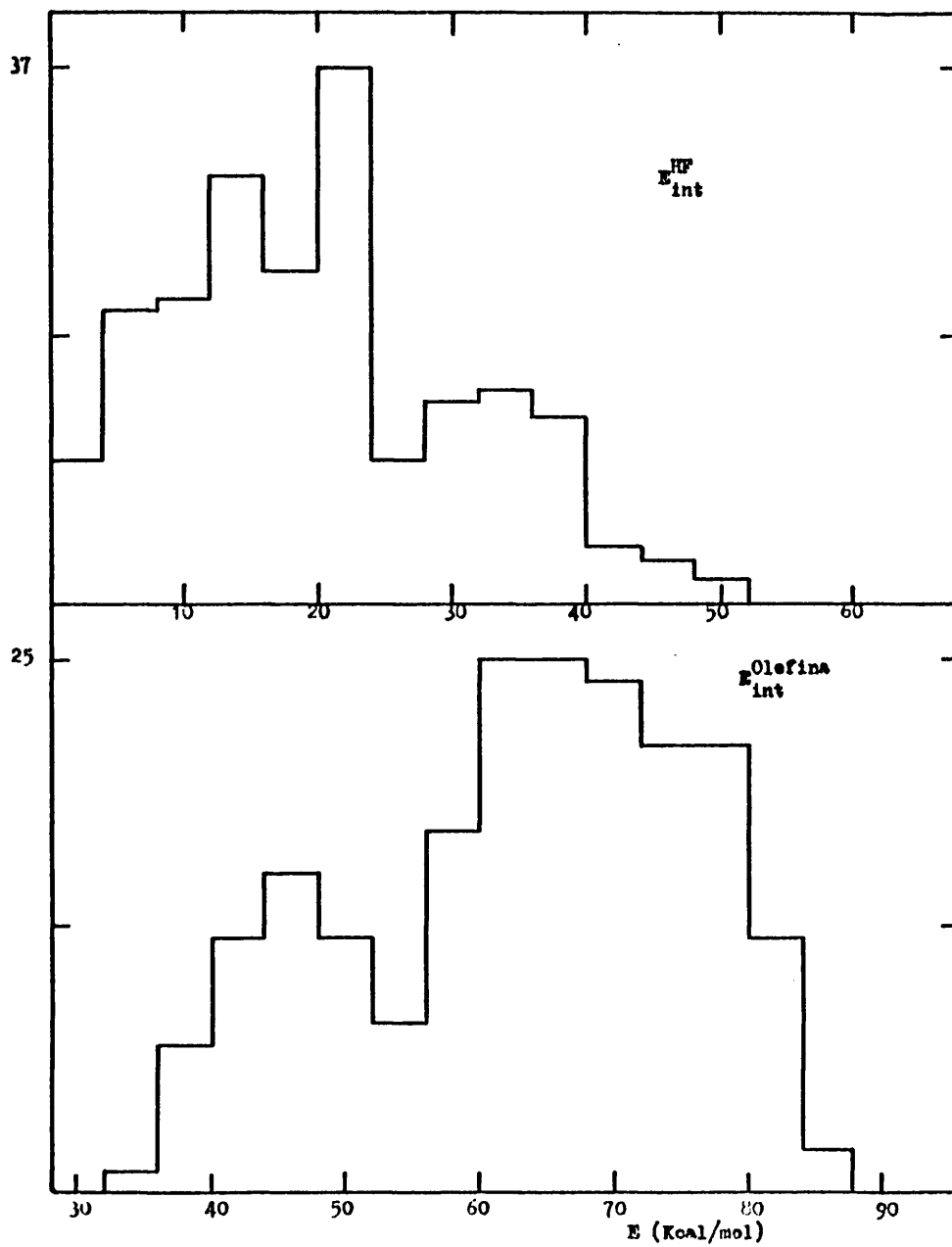


Fig. 4.2) Distribuciones de energía interna del HF y de la olefina.

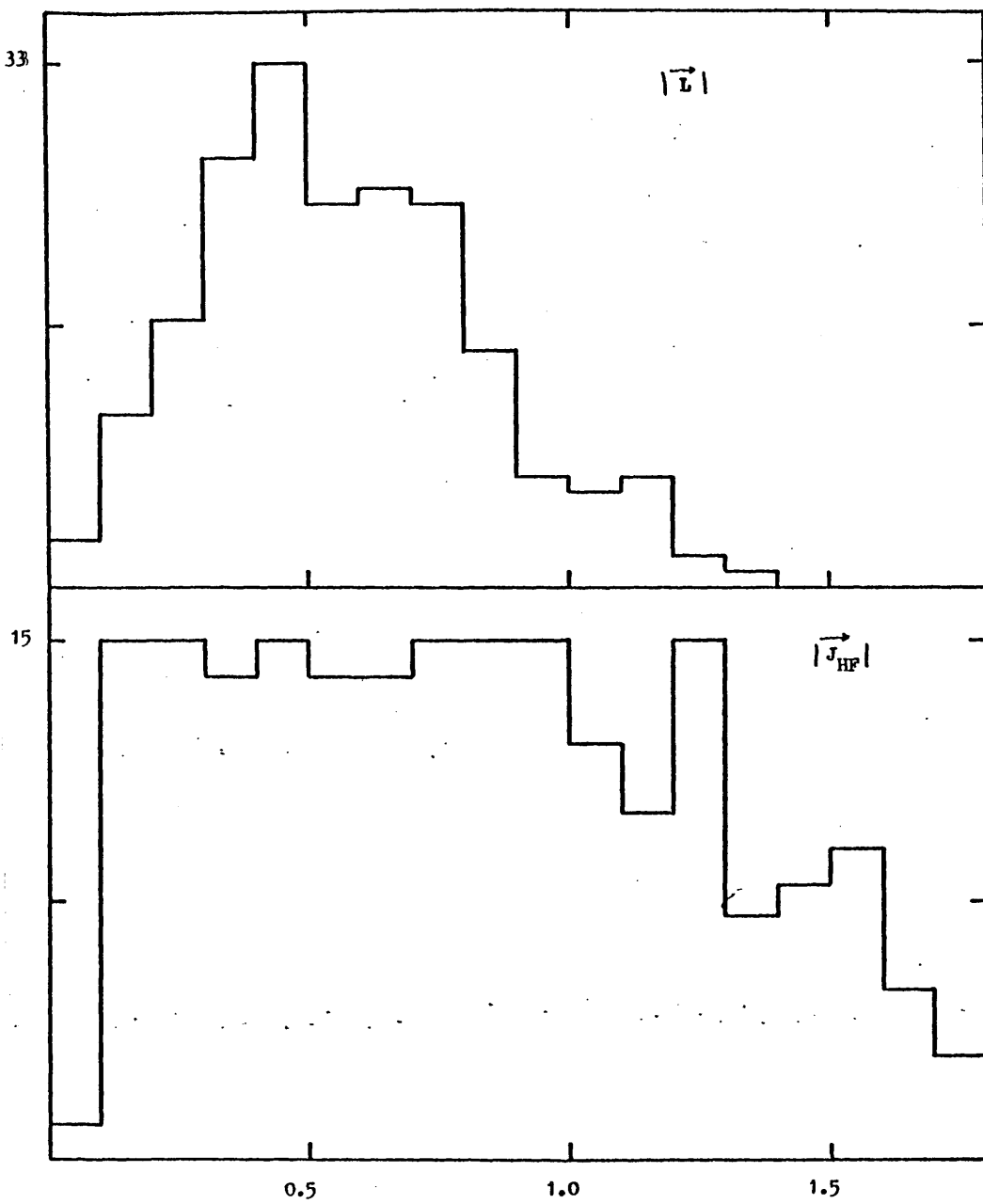


Fig. 4.24 Distribuciones del momento angular orbital del HF respecto a la olefina y del momento angular rotacional del HF. Para la SEP 5

TABLA 4.X

Valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos y sus valores porcentuales para la SEP 5. Todas las energías se dan en Kcal/mol.

E_{INT}^{HF}	$\%_{INT}^{HF}$	E_{VIBR}^{HF}	$\%_{VIBR}^{HF}$	E_{ROT}^{HF}	$\%_{ROT}^{HF}$	$E_{OLEFINA}^{INT}$	$\%_{OLEFINA}^{INT}$	$E_{OLEFINA}^{INT}$	$\%_{OLEFINA}^{INT}$	E_{CJM}^{rel}	$\%_{CJM}^{rel}$	E_{rel}^{rel}	$\%_{rel}^{rel}$
16.8	19.5	7.0	8.1	9.8	11.4	63.7	74.1	4.3	5	5.5	6.4		

4.2 ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LAS DIFERENTES SEP.

Las SEP 1 y 2 solo se diferencian en el valor del parámetro C asignado a cada una de ellas. La consecuencia práctica de esta diferencia es que los términos repulsivos en la SEP 2 son mayores que los correspondientes en la SEP 1. Al ser más repulsiva la SEP 2 presenta un complejo activado a un valor de R ligeramente superior que el obtenido para la SEP 1, y un valor de la barrera de energía mayor. Por otro lado, las distancias HF y C-C en el complejo activado son las mismas.

Los resultados obtenidos por Trayectorias Clásicas para la SEP 2 a una energía de exceso de 35 Kcal/mol son comparables con los obtenidos para la SEP 1 a 48 Kcal/mol, ya que en ambos casos la energía total disponible para los productos es la misma.

En la Tabla 4.XI se dan los valores medios, obtenidos con ambas SEP, para las distintas contribuciones a la energía en los productos.

Se observa que la energía traslacional relativa de los fragmentos es mayor para la SEP 2 que para la 1, debido a que la primera es más repulsiva. Como consecuencia la energía interna de la olefina obtenida en la SEP 2 es menor que la obtenida con la SEP 1.

La energía rotacional de HF es prácticamente la misma para las dos SEP. El valor de esta magnitud está relacionado con el del ángulo \hat{A} en el complejo activado (ver Fig. 2.5), que es aproximadamente el mismo en los dos casos.

La energía vibracional obtenida con la SEP 2 es mayor que la obtenida con la SEP 1. Dado que la distancia HF en la configuración crítica es la misma para ambas superficies, esto indica que la energía fija, que es mayor en la SEP 2 que en la 1, contribuye en mayor proporción que la de exceso a la vibración del HF.

Pasamos ahora a comparar los resultados obtenidos para las SEP 1 y 5. Estas superficies presentan el complejo activado para el mismo

valor de la distancia R ($\approx 2.03 \text{ \AA}$), siendo el valor de la distancia HF menor en la SEP 5 (1.35 \AA) que en la 1 (1.49 \AA). Por tanto los resultados con estas dos superficies permiten estudiar la influencia de la distancia H-F en el complejo activado en la partición de energía en los productos. Hay que hacer notar que la altura de la barrera en estas dos SEP es la misma.

En la Tabla 4.XI se observa que la energía vibracional del HF obtenida con la SEP 5 es inferior a la obtenida con la SEP 1. Esto indica que para una misma posición y altura de la barrera de energía potencial, el porcentaje de energía vibracional en el HF es menor para la SEP que transcurra a través del complejo activado que posee una distancia HF menor. Por otro lado hay que hacer notar que si bien las distancias C-H y C-F son prácticamente las mismas, la estructura del anillo de cuatro centros que forman el complejo activado será mucho más tensa para aquel complejo que tenga la distancia H-F más pequeña (SEP 5). Por tanto la ruptura de este anillo dará lugar a una molécula de HF más excitada rotacionalmente.

La tensión de este anillo se puede relacionar con el valor del ángulo \hat{A} , ya que cabe esperar que cuanto menor sea \hat{A} se produzca una mayor excitación rotacional. Así nuestros resultados para la SEP 5 ($\hat{A} = 37^\circ$) dan una excitación rotacional del HF considerable, mientras que con la SEP 1 ($\hat{A} = 52^\circ$) se obtienen moléculas de HF rotacionalmente frías.

La energía traslacional relativa de los fragmentos que se obtiene para estas dos SEP es aproximadamente la misma, ya que esta magnitud depende fundamentalmente de la posición (R) y altura de la barrera.

En la Fig. 4.25 se presenta un esquema de las geometrías y energías de los complejos activados de las SEP 1, 2 y 5.

Comparamos ahora las SEP 2 y 3. Estas superficies presentan unos complejos activados tales (Tabla 2.V) que corresponden a superficies con barrera "tardía" y "temprana" respectivamente (3). En la Fig. 4.26 se presenta un esquema de estas dos situaciones.

TABLA 4.XI

Valores medios de las distintas contribuciones a la energía de los productos para las SEP 1, 2 y 5, junto con la geometría del complejo activado.

167

SEP	R	R _{HF}	A	E ^T _{rel}	E _{VIER} ^{HF}	E _{ROT} ^{HF}	E _{INT} ^{Olefina}	E _{FIJA}	E _{EXCESO}
1	2.03	1.49	52	5.6	10.2	3.3	66.8	38	48
2	2.14	1.49	51	9.5	12.7	3.0	62	52	35
5	2.03	1.35	37	5.5	7.0	9.8	64	38	48

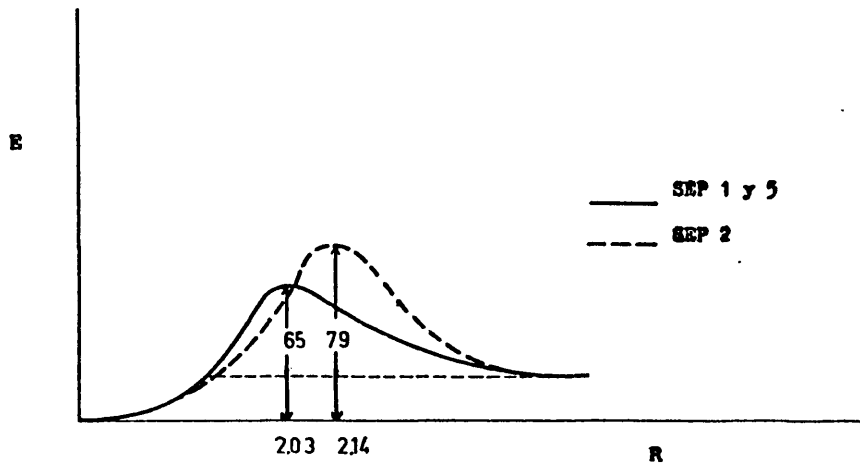
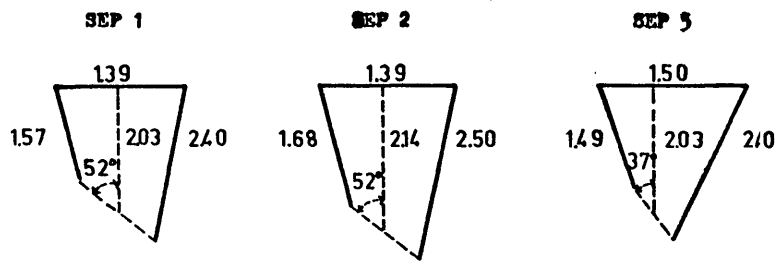


Fig. 4.25 Esquema de la geometría de los complejos activados de las SEP 1, 2 y 5

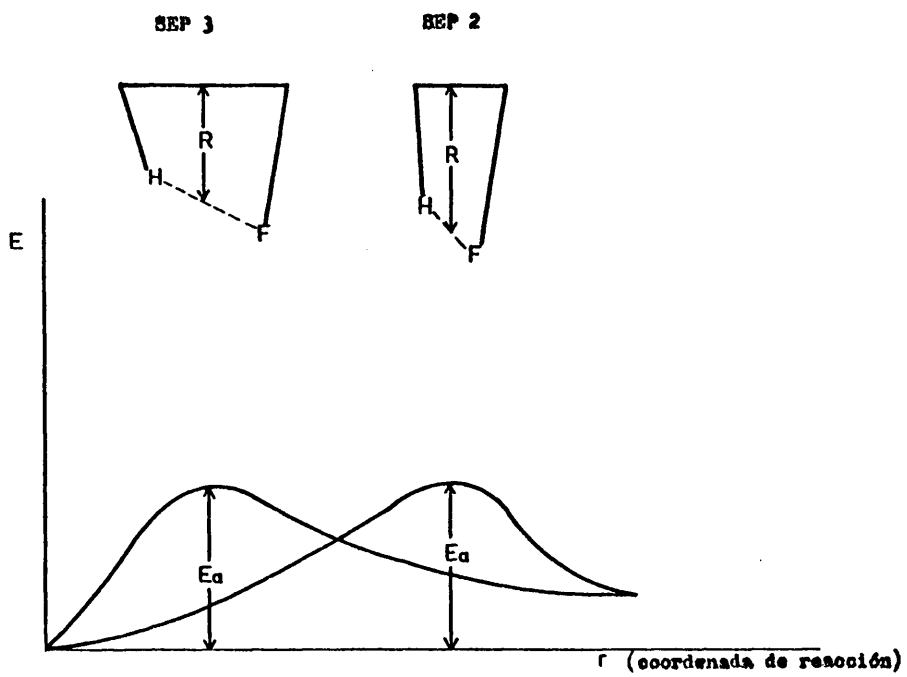


Fig. 4.26 - Esquema de los complejos activados de las SEP 2 y 3

En la Tabla 4.XIII se presentan los valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos.

La energía traslacional relativa de los fragmentos que se obtiene para la SEP 2 es mayor que la obtenida para la SEP 3. Este resultado es lógico si se tiene en cuenta que la SEP 2 presenta una barrera tardía mientras que la de la SEP 3 es temprana.

Asimismo se observa que la excitación interna de la molécula de HF es mayor para la SEP 3 que para la 2. Esto, está de acuerdo con una distancia HF en el complejo activado mayor para la primera superficie que para la segunda.

Por último, hemos estudiado una superficie, la SEP 4, que presenta un complejo activado próximo al obtenido mediante cálculos "ab initio" para una reacción similar por Morokuma (4). La energía de activación de esta SEP es prácticamente igual a la experimental y se ha trabajado a una energía de exceso (30 Kcal/mol) igual a la utilizada en los experimentos de Clough y otros.

A pesar de lo que se podría esperar a priori, la partición de energía que resulta de este cálculo (ver Tabla 4.XII) no es la que mejor concuerda con la experimental. Esto parece indicar que la geometría del complejo no es directamente transferible de la reacción estudiada por Morokuma a la nuestra.

TABLA 4.XII

Valores medios de las distintas contribuciones a la energía de los productos para las SEP 2, 3 y 4 junto con la geometría del complejo activado.

SEP	R	R _{HF}	A	$\frac{T}{E_{Rel}}$	$\frac{HF}{E_{Int}}$	$\frac{HF}{E_{Vibr}}$	$\frac{HF}{E_{Rot}}$	$\frac{Oiefina}{E_{Int}}$	E _{Fija}	E _{Exceso}
2	2.14	1.49	51°	9.5	15.5	12.7	2.9	62	52	35
3	1.81	1.72	79°	4.5	18.5	9.5	9.0	69	52	40
4	1.81	1.47	77°	5.7	14.8	7.8	6.9	51	41	30

4.3 ESTUDIO DINAMICO EN LA CONFIGURACION CRITICA.-

Una de las características dinámicas más importantes de una reacción unimolecular es la partición de la energía disponible en los productos (5). Si la reacción unimolecular tiene lugar a través de una configuración crítica "suelta" (loose), de forma que los efectos de acoplamiento en el canal de salida no sean importantes, las distribuciones de energía en los productos pueden generalmente ser predichas de forma adecuada por teorías estadísticas. Sin embargo si la configuración crítica es "tensa" (tight) los efectos de acoplamiento en el canal de salida son importantes lo que hace que la partición de energía en los productos difiera de forma significativa de la predicción estadística.

Con objeto de comprender mejor los efectos del canal de salida en la partición de energía en los productos se han evaluado la energía traslacional relativa de los productos así como el momento angular orbital del HF respecto a la olefina en la configuración crítica para algunas de las superficies estudiadas en el apartado anterior.

En la Tabla 4.XIII se presentan los valores medios de la energía traslacional relativa y del momento angular orbital en la configuración crítica. También se dan los porcentajes de la magnitud correspondiente en la configuración crítica relativos al valor de la magnitud en los productos.

Se encuentra que el módulo del momento angular orbital no se conserva en promedio al pasar de la configuración crítica a los productos. Se observa que según aumenta la energía de exceso la concordancia entre los valores medios del momento angular orbital en la configuración crítica y en los productos es mayor.

Este resultado no es concordante con el que obtienen Wolf y Hase (6) para el estudio del modelo $H-C-C \rightarrow H + C=C$ que tiene lugar a través de un complejo activado "tenso", siendo la barrera de energía para la reacción inversa de aproximadamente 3.5 Kcal/mol. La razón es que en nuestro caso la barrera de energía para la reacción inversa es de aproximadamente de 42 Kcal/mol y el modelo de Wolf y Hase de dos centros no puede ser vá-

TABLA 4.XIII

Valores medios de la energía traslacional relativa y del momento angular "orbital" en la configuración crítica.

SEP	E exceso	L^F	L^{oo}	%	$E^F_{rel\ CDM}$	$E^{oo}_{rel\ CDM}$	%	E^F_{relTOT}	E^{oo}_{relTOT}	%
1	48	0.41	0.38	93	4.28	1.28	30	6.13	5.39	88
	28	0.29	0.24	83	2.33	0.76	33	3.35	2.31	69
	18	0.17	0.12	70	1.74	0.22	13	2.14	0.60	28
2	36	0.31	0.29	93	8.59	1.17	14	9.6	3.48	36
4	30	0.29	0.21	72	4.32	0.67	15	5.76	2.22	38

lido para un sistema en el que los acoplamientos en el canal de salida y la liberación de energía que supone la caída desde el punto de silla a los productos es importante.

Un estudio de la energía traslacional relativa, en la configuración crítica pone de manifiesto que ésta es inferior en la configuración crítica que la disipada por los productos.

Se ha examinado también la energía traslacional relativa de los fragmentos según se separan en la dirección que une sus centros de masas. Se observa que la discrepancia entre los valores de esta energía en la configuración crítica y en la zona de los productos es mayor que la obtenida para la energía relativa total.

Para la SEP 1 se observa que al aumentar la energía de exceso la concordancia entre el valor de la energía traslacional relativa total en la configuración crítica y en los productos es mayor. Esto era de esperar ya que al aumentar la energía de exceso la energía en la configuración crítica será mayor y la contribución a la energía relativa de la energía fijada será cada vez menor.

Así cuanto mayor sea la energía de exceso, menor es la influencia de las características de la SEP sobre la dinámica de la reacción. Por tanto a energías de exceso muy altas los acoplamientos en el canal de salida son comparativamente despreciables y la distribución de energía traslacional relativa en los productos será aproximadamente igual a la que predicen las teorías estadísticas.

En las Figs. 4.27 - 4.31 se han representado las distribuciones del momento angular orbital en la configuración crítica, en el estado final (productos) y el valor de ΔL definido como $\Delta L = |L^F - L^{00}|$ para las SEP 1, 2 y 4.

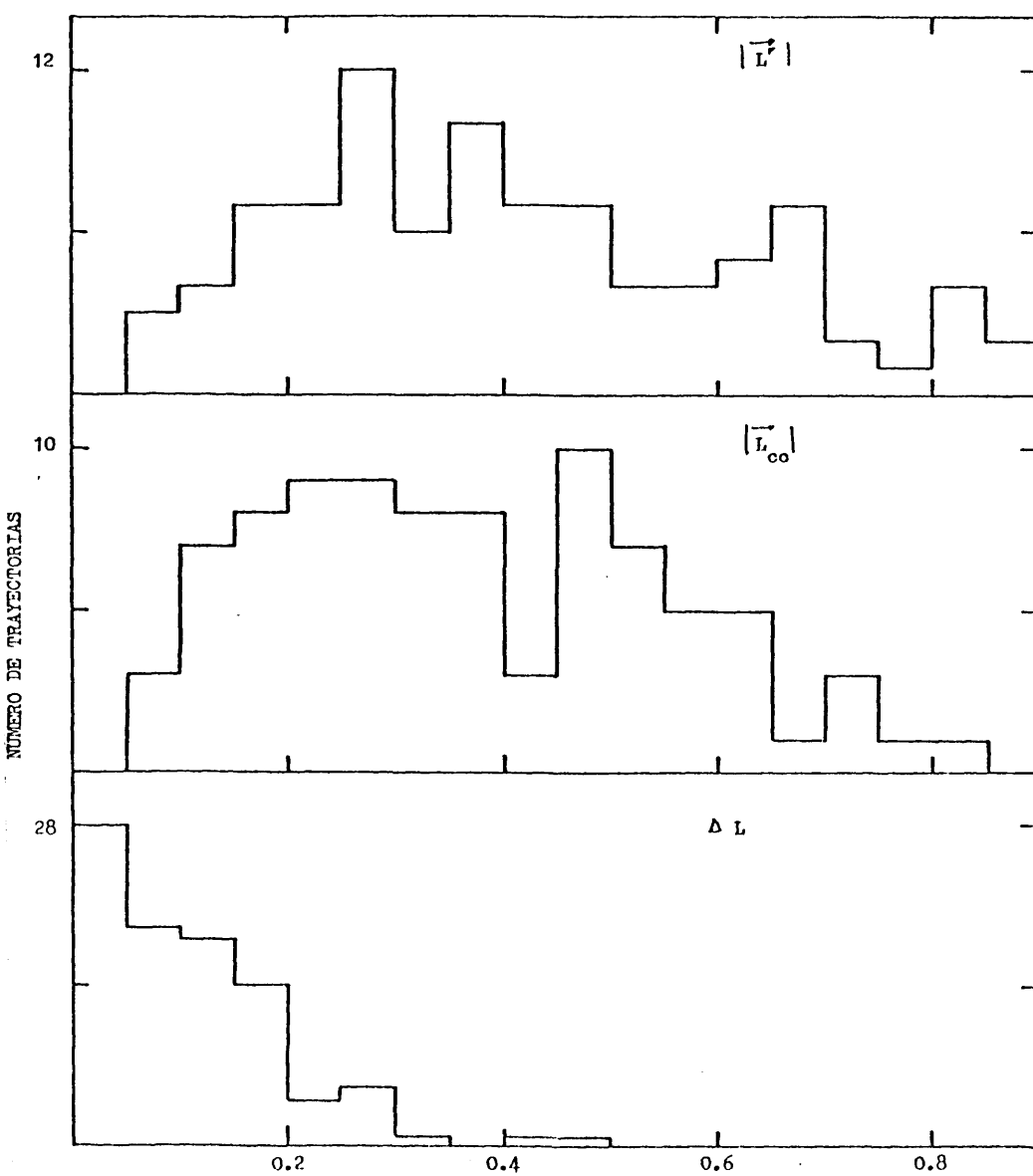


FIG. 4.27 Distribuciones del momento angular orbital en los productos, en la configuración crítica y de $\Delta L = |L^P - L^{CO}|$. Para la SEP 1 a la energía de exceso de 48 Kcal/mol.

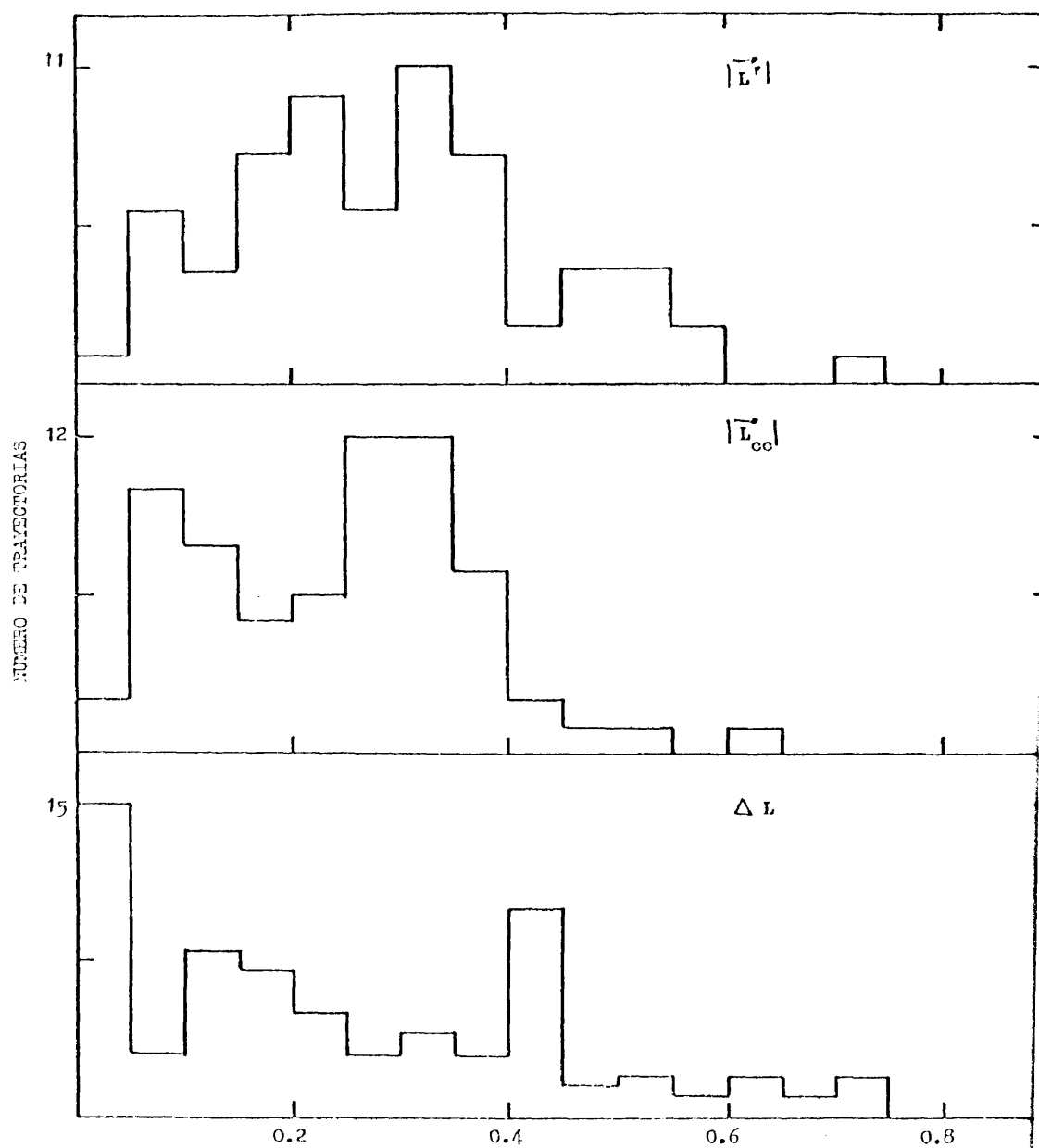


Fig. 4.28 Distribuciones del momento angular orbital en los productos, en la configuración crítica y de $\Delta L = |L^P - L^{CO}|$. Para la SEP 1, a la energía de exceso de 28 Kcal/mol.

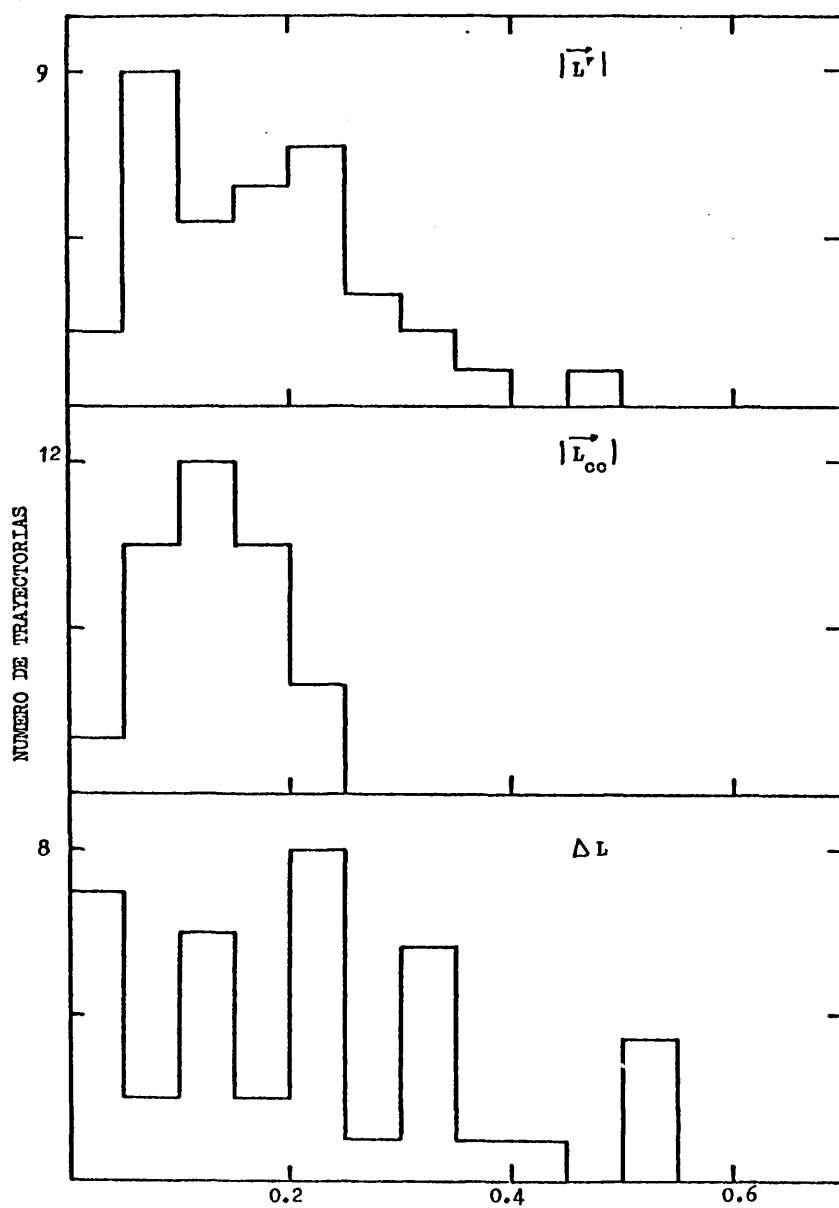


Fig. 4.29 Distribución del momento angular orbital en los productos, en la configuración crítica y de $\Delta L = |\vec{L}^F - \vec{L}^{CO}|$. Para la SEP 1, a una energía de exceso de 18 Kcal/mol.

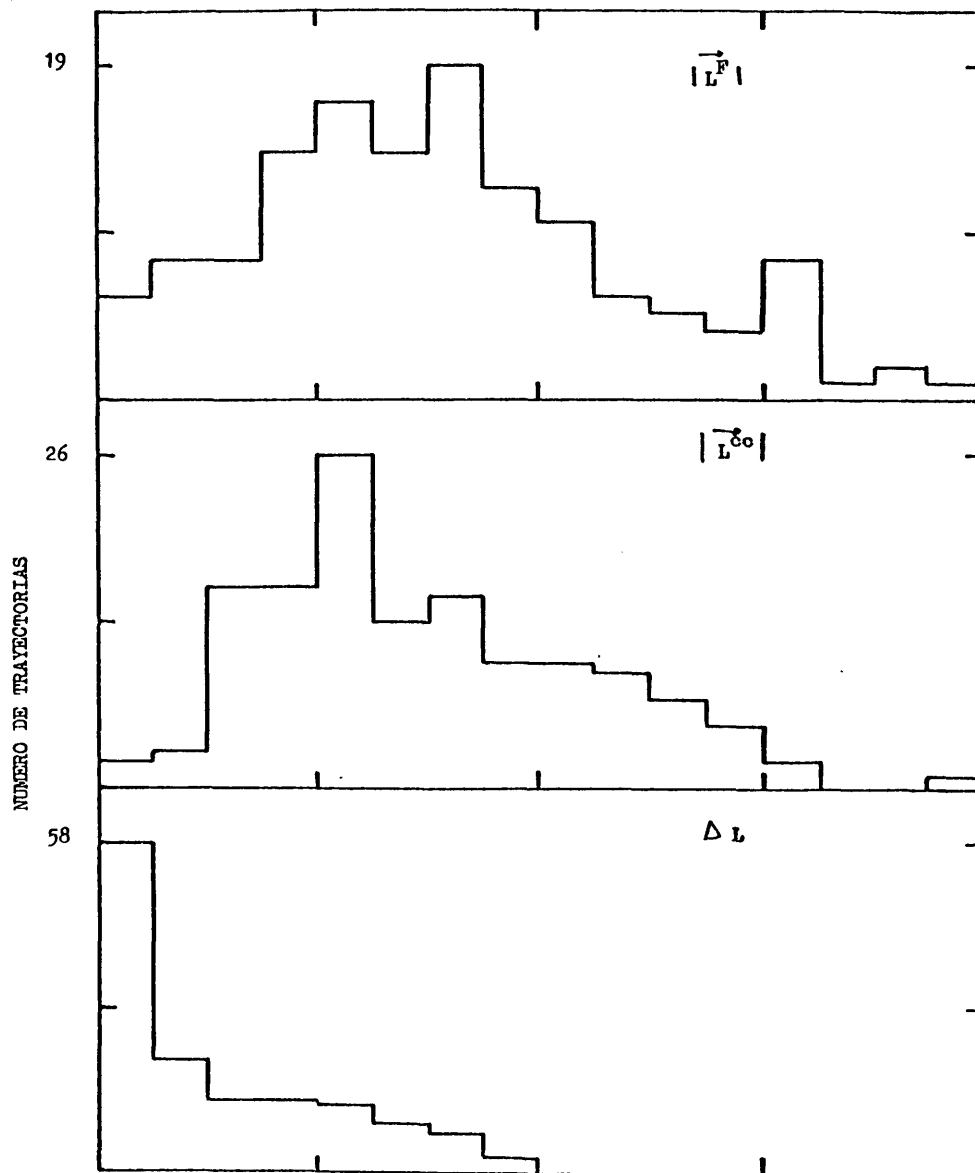


Fig.4.30 Distribuciones del momento angular orbital en los productos, en la configuración crítica y de $\Delta L = |\vec{L}^F - \vec{L}^{C0}|$. Para la SEP 2.

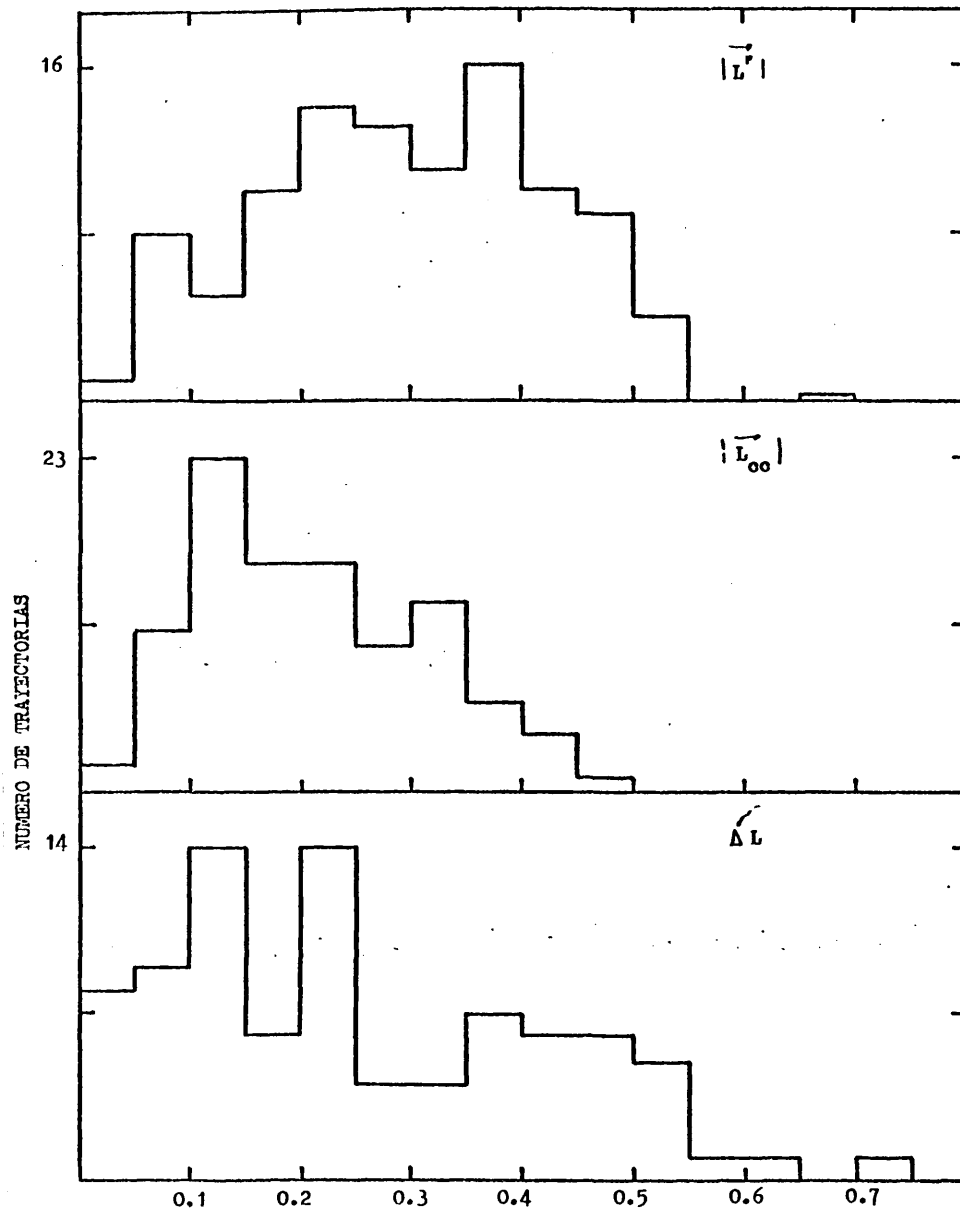


Fig. 4.31 Distribuciones del momento angular orbital en los productos, en la configuración crítica y de $\Delta L = |L^F - L^{OO}|$. Para la SEP 4.

4.4 PARTICION DE ENERGIA EN LOS PRODUCTOS. COMPARACION CON EL EXPERIMENTO

En este apartado presentamos un resumen de los resultados obtenidos en este trabajo para la partición de la energía en los productos del canal molecular, junto con los correspondientes valores experimentales y los obtenidos para reacciones similares a la nuestra.

En la Tabla 4.XIV se dan los valores medios porcentuales de las distintas contribuciones a la energía de los productos referidos a la energía total disponible.

Se observa para las cinco SEP estudiadas en nuestro trabajo, que la mayor parte de la energía disponible aparece como excitación interna de la olefina, siendo esta contribución de un 75% aproximadamente.

Aunque no existe ningún resultado experimental que dé directamente esta magnitud, puede estimarse su valor a partir de los datos sobre la excitación vibracional de Polanyi y col.(1), y los de energía traslacional relativa de Y.T.Lee y col.(2), suponiendo (como indican los resultados de la ref.(1)) que la excitación rotacional es pequeña. A partir de estos resultados se obtiene un valor para la energía interna de la olefina de 67-72%, que está en buen acuerdo con el encontrado por nosotros.

El porcentaje de energía traslacional relativa obtenida en nuestro trabajo es, en general, bastante inferior a la que obtienen Y.T.Lee y col. para un sistema similar. Sólo los resultados obtenidos con la SEP 2 están de acuerdo con los obtenidos por estos autores.

El porcentaje de energía que va a la vibración del HF está en buen acuerdo con el que obtienen Polanyi y col.. Esto parece indicar que los valores de Sirkin y col. sobreestiman la excitación vibracional.

Los valores obtenidos con el modelo de partición de la energía de Morokuma y col. sobre una SEP ab initio (ver cap.1) están en clara discordancia

TABLA 4.XIV - Valores medios porcentuales correspondientes a la partición de energía en los productos para la descomposición del reactivo por el canal molecular.

SISTEMA	METODO*	E_{TOTAL}	% E_{int}^{HX}	% E_{vib}^{HX}	% E_{rot}^{HX}	% E_{int}^{olef}	% E_{rel}^{CDM}	% E_{rel}^T	Referencia
CH_3CF_3	TC SEP1	86	16	12	4	77	4	7	Este trabajo
		66	16	13	3	79	3	5	
		56	17	14	3	79	3	4	
	TC SEP2	87	18	14	3	71	10	11	
	TC SEP3	92	20	10	10	76	4	5	
CH_3CCl_3	TC SEP4	71	21	11	10	71	6	8	
	TC SEP5	86	19	8	11	74	5	6	
CH_3CF_3	Q IR	72		13					Polanyi y col. (1)
CH_3CCl_3	DMF							10-15	Y.T.Lee y col. (2)
CH_3CF_3	LQ			25					Sirkin y col. (7)
CH_3CH_2F	MM			17		48		35	Morokuma y col. (8)

(+) TC trayectorias clásicas; Q IR quimiluminiscencia infrarroja; DMF disociación multifotónica; LQ láser químico; MM modelo de Morokuma y col. (ver Ref. 8).

con nuestros resultados, así como con los datos experimentales disponibles. Esto indica que este modelo no es adecuado.

En la Tabla 4.XV se presenta la población relativa de los niveles vibracionales del HF obtenida en este trabajo, y se compara con las obtenidas experimentalmente.

La población de los niveles vibracionales varía apreciablemente con la energía total disponible. Así se observa para la SEP 1 un apreciable aumento en la población de los niveles más altos al aumentar la energía de exceso.

Para todas las superficies estudiadas excepto la SEP 2, se observa que el nivel fundamental $v=0$ es el más poblado, decreciendo rápidamente la población de los niveles al aumentar v . Este comportamiento está cualitativamente de acuerdo con los resultados experimentales de Polanyi y col. y Sirkin y col, si bien en nuestro caso la población del nivel $v=0$ es superior a la obtenida por estos autores.

En la SEP 2 se observa inversión de población, siendo el nivel $v=1$ el más poblado.

El modelo de aproximación súbita propuesto por Wittig y col.(9), da una población de niveles vibracionales acorde con la experimental (Polanyi y col.) si se considera una distancia HF de 1.04 \AA en el complejo activado. Hay que hacer notar que esta distancia es prácticamente la de equilibrio de la molécula de HF (0.92 \AA) por lo que consideramos que el modelo no es realista.

TABLA 4.XV - Población de los niveles vibracionales del HF relativa al nivel $v = 1$.

Método de + excitación	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	Referencia
MCC SEP1 E _{ex} =48	1.73	1	0.07	0.007		Este trabajo
E _{ex} =28	3.15	1				
E _{ex} =18	5.11	1				
MCC SEP2	0.71	1	0.07	0.009		
MCC SEP3	1.85	1	0.15	0.008		
MCC SEP4	4.10	1	0.02			
MPS SEP5	2.23	1	0.17	0.02		
A Q		1	0.43	0.13	0.033	Polanyi y col.(1)
A Q	1.25	1	0.55			Sirkin y col.(7)
MAS	1.15	1	0.437	0.126	0.028	Wittig y col.(9)

(+) MCC método de muestreo en la configuración crítica; MPS método de muestreo progresivo
A Q activación química; MAS modelo de aproximación súbita.

4.5 ESTUDIO DE LOS RESULTADOS PARA LOS CANALES RADICALES.-

Además del canal molecular ya estudiado la SEP que hemos construido es capaz de dar cuenta de los procesos de disociación de los enlaces CH, CF y CC. Para llevar a cabo el estudio de estos procesos se ha utilizado el método de muestreo de los modos normales.

Se han realizado un total de 900 trayectorias disponiendo la energía inicial del sistema en los modos normales correspondientes a las tensiones de enlace CH : 2992 cm^{-1} y 2873 cm^{-1} .

Los valores medios de la energía total disponible a la que se ha trabajado son de 45 y 55 Kcal/mol.

En la Fig. 4.32 se presenta la distribución de tiempos de vida para la disociación del enlace CH a las dos energías estudiadas. Se observa que ambas distribuciones presentan un máximo muy pronunciado para tiempos de vida muy cortos ($0.0125 - 0.04\text{ ps}$) seguidos de una caída muy rápida. Esto indica que las trayectorias o bien dan lugar a la ruptura de enlace CH en un tiempo muy breve o bien no son reactivas.

Las distribuciones de energía interna del radical $\text{CH}_2\text{-CF}_3$ se presentan en la Fig. 4.33. Las distribuciones que se obtienen para las dos energías estudiadas tienen un máximo centrado a energías cada vez mayores según aumenta el valor medio de la energía disponible.

En la Fig. 4.34 se han representado las distribuciones de energía traslacional de los productos.

En la Tabla 4.XVI se dan los valores medios de las distintas contribuciones a la energía en los productos junto con sus valores medios porcentuales referidos a la energía media disponible. En ella se observa que al aumentar la energía total disponible, el porcentaje de ésta se va a la excitación interna del radical CH_2CF_3 aumenta de forma con-

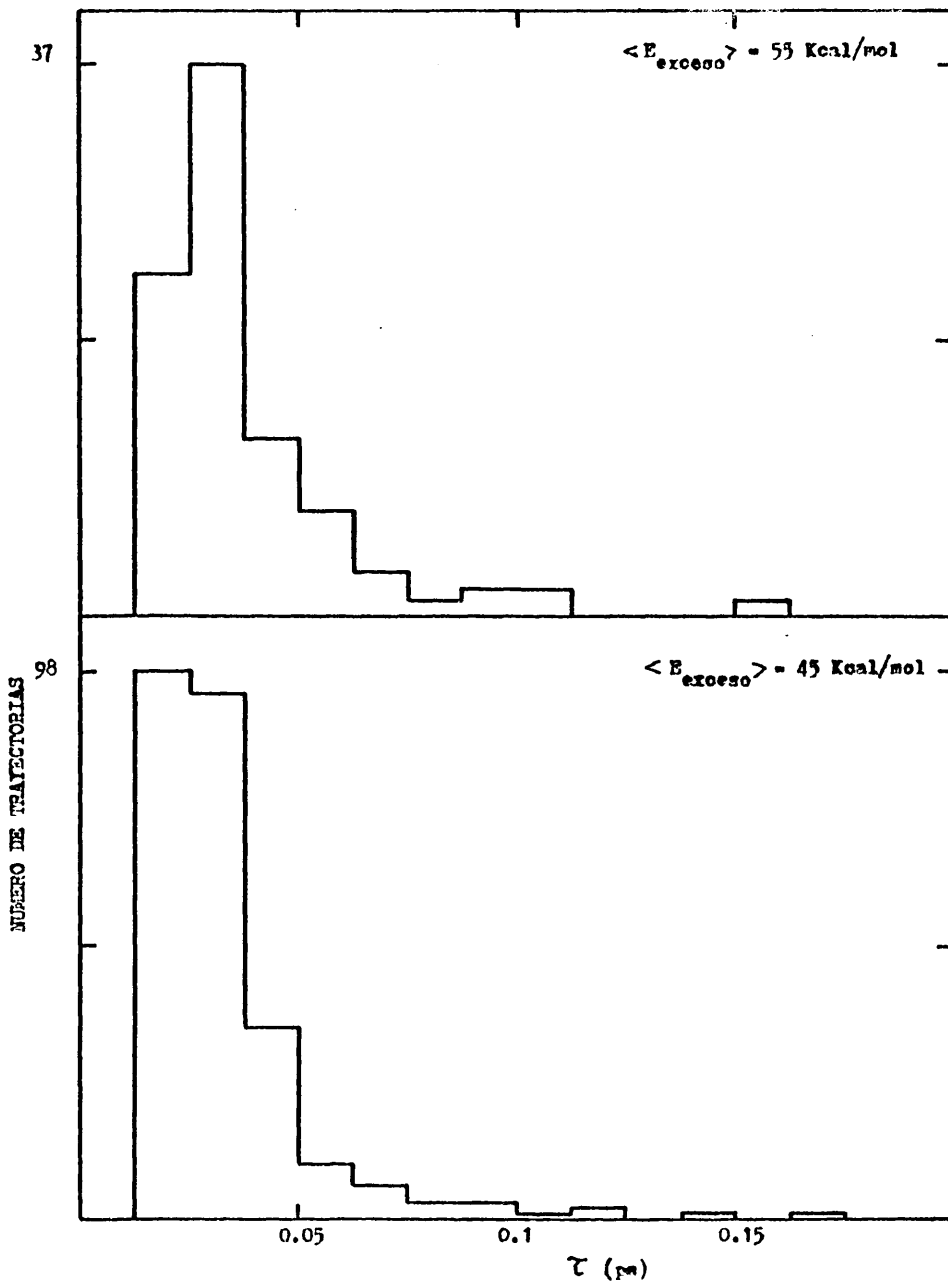


Fig. 4.32 Distribución de tiempos de vida. Canal CH. Energía inicial en los modos correspondientes a las tensiones CH : 2292 cm^{-1} , y 2873 cm^{-1} .

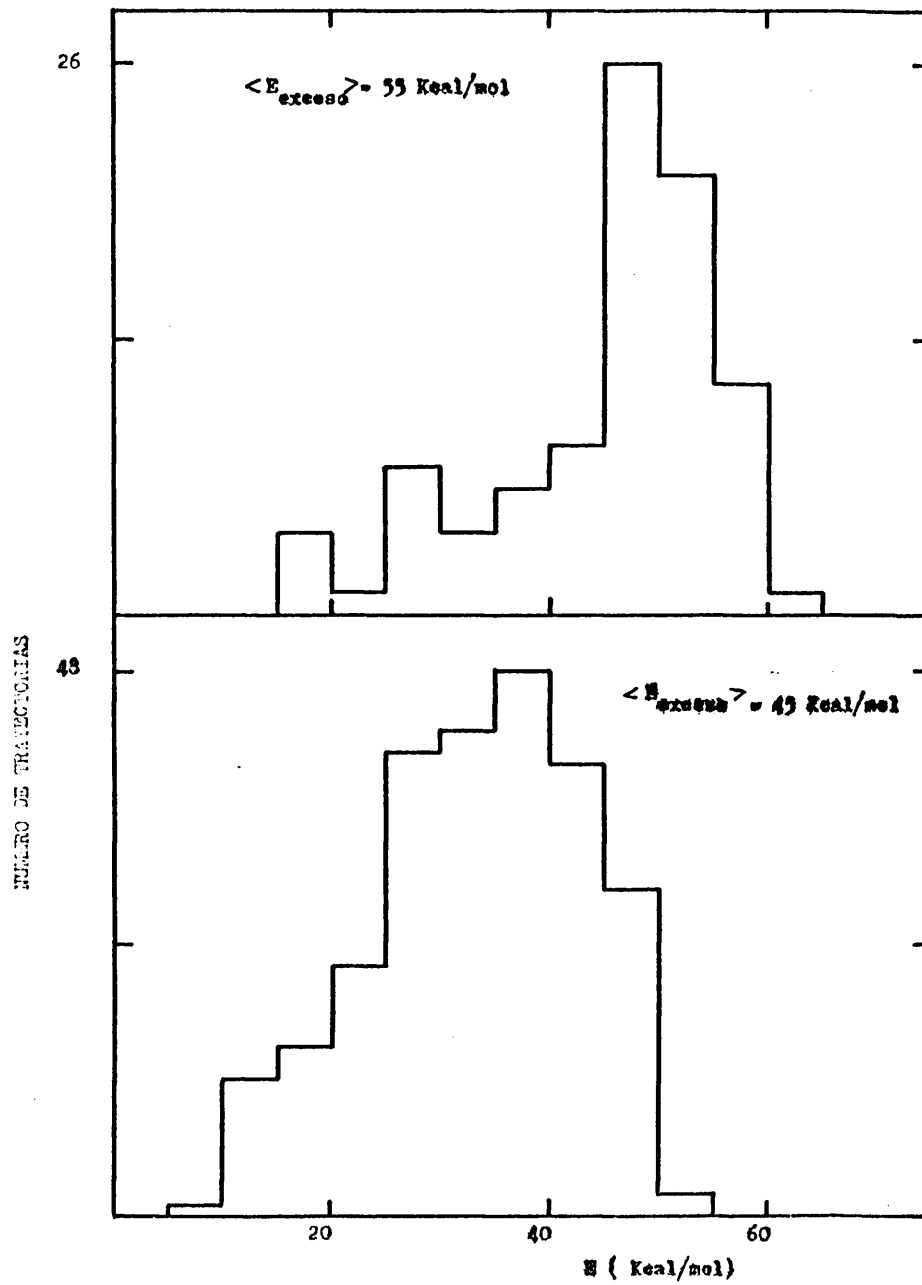


Fig. 4.33 Distribución de energía interna en $\text{CH}_2=\text{CF}_3$. Canal CH. Energía inicial en los modos correspondientes a las tensiones CH a 2992 cm^{-1} y 2873 cm^{-1} .

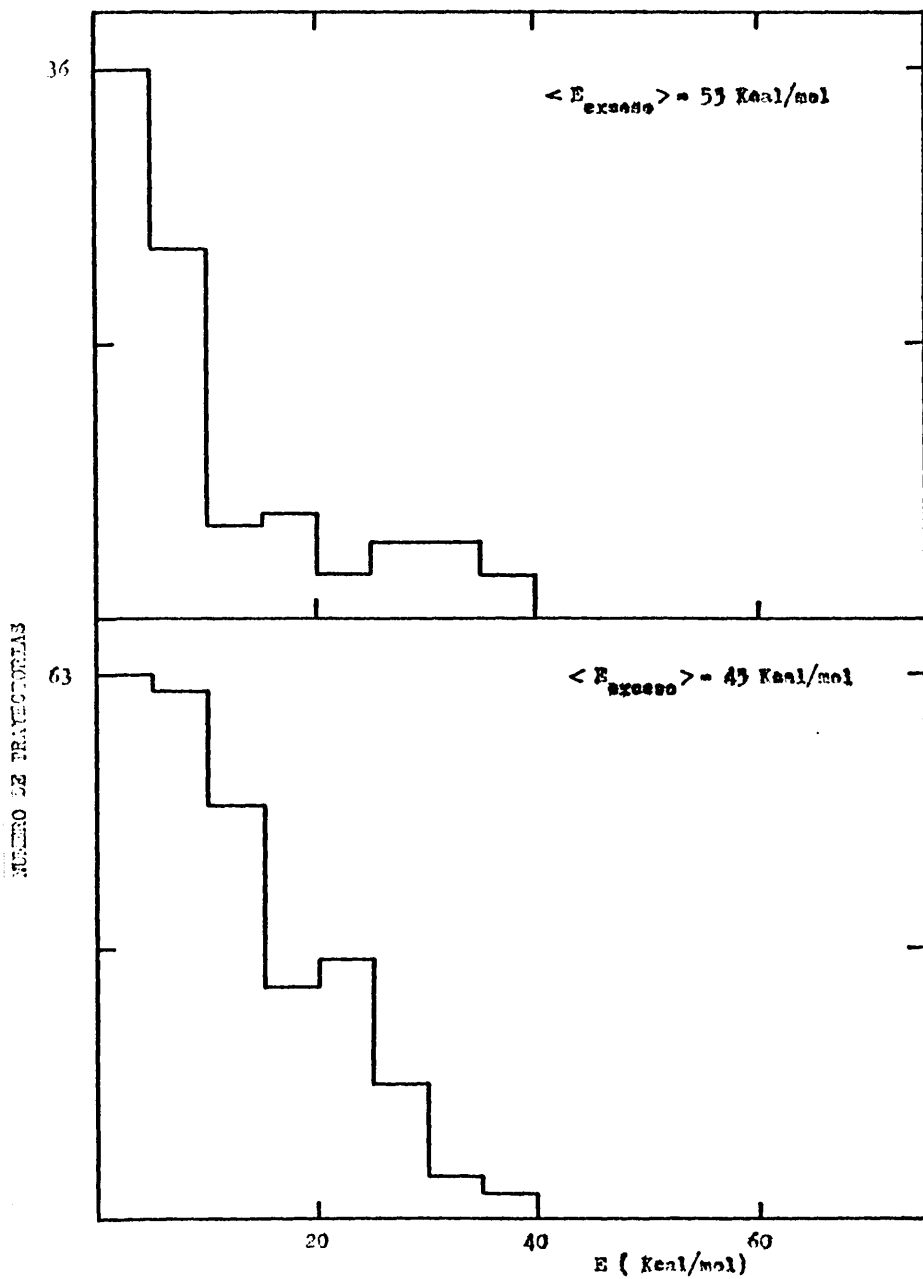


Fig. 4.34 Distribución de energía traslacional relativa del H respecto a $\text{CH}_2\text{-CF}_3$. Energía inicial en los modos de tensión CH_2 a 2992 cm^{-1} y 2873 cm^{-1} .

TABLA 4.XVI

Valores medios de la distintas contribuciones a la energía de los productos junto con sus valores medios porcentuales para la resonación de disociación del enlace C-H. Todas las energías se expresan en Kcal/mol.

E _{exceso}	E _{int} ^{CH-CF}	% _{int} ^{CH-CF}	E _{relCDM}	% _{relCDM}	E _{rel} ^{Tot}	% _{rel} ^{Tot}
45	33.3	73	9.5	21	11.9	27
55	45.1	81	9.2	16	10.5	19

siderable. Consecuentemente el porcentaje de energía traslacional relativa del H respecto al radical disminuye.

Por otro lado, se observa en dicha Tabla que alrededor del 80% de la energía traslacional relativa de los fragmentos se debe a la separación de éstos en la dirección que une sus centros de masa.

120

R E S U M E N

Esta memoria recoge el estudio dinámico de la descomposición unimolecular del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$. El sistema en reacción se ha descrito mediante diferentes superficies de energía potencial, y se ha empleado el método de las Trayectorias Clásicas considerando a cada uno de los ocho átomos como una entidad dinámica.

Se han considerado diversos canales de reacción dedicando mayor atención al estudio de la eliminación de una molécula de HF, proceso que tiene lugar a través de un complejo activado de cuatro centros.

Se ha dedicado especial interés al estudio de la influencia de las características de las superficies de energía potencial (geometría del complejo activado y altura de la barrera de energía potencial) sobre la dinámica del proceso.

Como primer paso de este estudio se ha obtenido una superficie de energía potencial analítica basada en la aproximación de fuerzas de valencia, y que incluye términos de repulsión de tres cuerpos para reproducir la barrera de energía potencial para la reacción inversa. Esta superficie es lo suficientemente flexible para permitir la obtención de diferentes topologías, que van desde "tempranas" (complejo activado que recuerda a los reactivos) hasta "tardías" (complejo activado que recuerda a los productos) según la localización de la barrera de energía potencial.

El siguiente paso ha consistido en el diseño y puesta a punto de un programa de cálculo de Trayectorias Clásicas, que a partir de diferentes condiciones iniciales permita obtener una información exhaustiva y detallada de la dinámica de la reacción.

Esta etapa es de una gran importancia, por dos razones. En primer lugar por ser la tarea que mayor cantidad de trabajo ha necesitado, dada su natural complejidad y la limitación en los recursos computacionales

disponibles, y en segundo lugar por las posibilidades de aplicación que abre, ya que permite con ligeras modificaciones estudiar un gran número de sistemas similares.

Hay que resaltar que el trabajo que se presenta en esta memoria constituye el primer estudio que se realiza por Trayectorias Clásicas para una reacción de ocho átomos que transcurre a través de un complejo activado de cuatro centros.

Las magnitudes dinámicas que se han estudiado para cada una de las superficies de energía potencial son las siguientes:

- Distribución de tiempos de vida de la molécula de reactivo hasta su descomposición.
- Distribución de energía traslacional relativa de los fragmentos.
- Distribución de energía vibracional del fragmento HF.
- Distribución de energía rotacional del fragmento HF.
- Distribución de energía interna del fragmento HF.
- Distribución de energía interna de la olefina.
- Distribución del impulso angular rotacional del fragmento HF.
- Distribución del impulso angular orbital del fragmento HF respecto a la olefina.

También se ha realizado un estudio de las magnitudes anteriores a diferentes energías de exceso del reactivo.

Los resultados obtenidos para cada una de las superficies se han contrastado con los resultados experimentales (13% de energía vibracional del HF a una energía de exceso de ~ 30 Kcal/mol). Finalmente se discuten las principales teorías (RRKM) y modelos dinámicos existentes (aproximación súbita, modelo de tres etapas, etc.).

11

C O N C L U S I O N E S

Las conclusiones principales que se pueden extraer de este trabajo son las siguientes:

PRIMERA.-

Hemos realizado un estudio dinámico detallado de un sistema de ocho átomos para la reacción de eliminación unimolecular de cuatro centros $\text{CH}_3\text{-CF}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$, sobre una superficie de energía potencial analítica que es capaz de explicar de forma adecuada la partición de energía en los productos.

SEGUNDA.-

Se ha encontrado una superficie de energía potencial para la cual el 13% de la energía disponible aparece como excitación vibracional del HF. Este resultado está en buen acuerdo con el que obtienen Polanyi y col. en el estudio por quimiluminiscencia infrarroja de la misma reacción estudiada por nosotros. Asimismo la excitación rotacional del HF que se obtiene con esta superficie es muy pequeña (3%). Hay que hacer notar que aunque no existen medidas experimentales directas de la excitación rotacional, existe una evidencia indirecta de que su valor debe ser muy pequeño, ya que de lo contrario se habría podido detectar su influencia en los experimentos de Polanyi y col.

El tanto por ciento de energía disponible que va a la traslación relativa de los fragmentos ($\sim 7\%$) es algo inferior al obtenido por Y.T.Lee ($\sim 10\%$) para una reacción similar, no existiendo información experimental de esta magnitud para nuestro sistema.

TERCERA.-

La distribución de energía traslacional relativa de los fragmentos no es estadística, siendo más ancha y desplazada a energías más altas que la que predice una teoría estadística como la RRKM. Esto pone de manifiesto la importancia en la partición de energía de los acoplamientos dinámicos entre los grados de libertad internos en el canal de salida, y la influencia de la barrera centrífuga en el canal de salida.

CUARTA.-

Utilizando el método de muestreo de los ortantes en la zona de la configuración crítica se obtiene que la distribución de tiempos de vida presenta un máximo pronunciado aproximadamente 0.2 ps, lo que indica el tiempo que tardan las moléculas en disociarse una vez alcanzada la configuración crítica. Este tiempo está en concordancia con el que predice el modelo de tres etapas de Setser.

QUINTA.-

Se ha estudiado el efecto de la topología de la superficie de energía potencial en la partición de energía en los productos realizando cálculos de Trayectorias Clásicas para cinco superficies distintas. Así,

-Para un mismo valor de la distancia entre centros de masas de los fragmentos HF y olefina se observa que la energía vibracional del HF es menor para la superficie que posee el complejo activado con la distancia H-F menor.

-Para un mismo valor de la distancia entre centros de masas de los fragmentos HF y olefina en el punto de silla, la energía rotacional del HF es función directa de la distorsión del anillo de cuatro centros.

-Para un mismo valor de la energía disponible para los productos y aproximadamente la misma geometría del anillo de cuatro centros, la energía vibracional es mayor cuanto mayor es la barrera de energía, indicando que la energía fija contribuye en mayor proporción a la vibración del fragmento HF que la energía de exeso.

-Para una superficie de barrera "tardía" (complejo activado que recuerda a los productos) el porcentaje de energía que va a la traslación relativa de los fragmentos es mayor que para superficies de barrera "temprana" (complejo activado que recuerda a los reactivos).

-Para las diferentes superficies de energía potencial estudiadas que van de tempranas a tardías el porcentaje de energía que va a la energía interna de la olefina es de un 70% aproximadamente.

SEXTA.-

Al aumentar la energía de exceso (aunque aumentan todas las energías de los productos, sin embargo) el porcentaje de energía interna de cada fragmento disminuye, mientras que el porcentaje de energía traslacional relativa aumenta. Esto es debido al fuerte acoplamiento entre la energía fija (barrera de energía de la reacción inversa) y los grados internos de libertad de los fragmentos. La aproximación de la teoría de información de Levine y col., da el mismo comportamiento en cuanto a la vibración del HF. Este resultado es justamente el opuesto de lo que ocurre en las reacciones de eliminación de tres centros (p.e. $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{Cl}_2$).

SEPTIMA.-

El modelo de aproximación súbita propuesto por Wittig y Quick no es adecuado para el estudio de este sistema, ya que obtiene que en la configuración crítica la distancia H-F es aproximadamente igual a la de equilibrio para esta molécula. Nuestros resultados de Trayectorias Clásicas ponen de manifiesto que el valor de esta distancia es superior ($\sim 1.4 \text{ \AA}$) al que predice este modelo para explicar la excitación vibracional observada en el fragmento HF.

OCTAVA.-

El modelo de partición de energía que proponen Kato y Morokuma para una reacción similar a la nuestra ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HF}$), no es adecuado para el estudio de este tipo de reacciones. Este modelo para el complejo activado obtenido por métodos ab initio predice un 17% de energía vibracional, 35% de energía traslacional y 48% de energía interna en la olefina; resultados en claro desacuerdo con los obtenidos por nosotros para la superficie 4, (11% de energía vibracional del HF, 71% de energía interna de la olefina y 8% de energía traslacional relativa) para la que el complejo activado es parecido al obtenido por estos autores.

111

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 1

- (1) A. S. Sudbo, P. A. Schulz, Y. R. Shen y Y. T. Lee
J. Chem. Phys., 69, 2312 (1978)
- (2) J. C. Stephenson y D. S. King,
J. Chem. Phys., 69, 1485 (1978)
- (3) M. J. Berry y G. C. Pimentel
J. Chem. Phys., 49, 5190 (1968)
- (4) G. R. Quick, jr. y C. Wittig,
J. Chem. Phys., 72, 1694 (1980)
- (5) P. N. Clough, J. C. Polanyi y R. T. Taguchi
Can. J. Chem., 48, 2912 (1970)
- (6) M. J. Berry
J. Chem. Phys., 61, 3114 (1974)
- (7) Robinson y Holbrook
"Unimolecular Reactions", (Wiley; New York; 1972)
- (8) R. D. Levine y J. L. Kinsey
En "Atom-Molecule Collision Theory : A guide for the Experimentalist",
ed. R. B. Bernstein, (Plenum; New York; 1979)
- (9) E. Zamir y R. D. Levine
Chem. Phys. Lett., 67, 237 (1979);
Chem. Phys., 52, 253 (1980)
- (10) L. I. Schiff
"Quantum Mechanics", ed. Mc Graw-Hill Kogakusha Ltd. Tokyo; 1968
- (11) M. J. Berry
J. Chem. Phys., 61, 3114 (1974)
En "Molecular Energy Transfer", ed. R. Levine y J. Jortner (Wiley; New
York; 1976)

- (12) B. E. Holmes y D. W. Setser,
J. Phys. Chem., 82, 246 (1978)
- (13) Shigeki Kato y Keiji Morokuma,
J. Chem. Phys., 73, 3900 (1980)

200

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 2

- (1) K. J. Laidler
"Theories of Chemical Reaction Rates", (Mc Graw-Hill; New York; 1969)
- (2) J. C. Polanyi
Accts. Chem. Res. 5, 161, (1972)
- (3) R. N. Porter
Winter Course in Gas Kinetics. Lecture nº 4. Universidad de California
Irvine 1970.
- (4) Frank L. Pilar
"Elementary Quantum Chemistry", (Mc Graw-Hill; New York; 1968) sec 15-1
- (5) D. B. Cook
"Ab initio Valence Calculations in Chemistry", (Butterworths, 1974)cap 5
- (6) H. F. Schaefer III
"The Electronic Structure of Atoms and Molecules" (Addison-Wesley; Reading; 1972)
- (7) W. L. Hase
"Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations", Ed. D. G. Truhlar
(Plenum; New York; 1981)
- (8) J. D. Goddard y H. F. Schaefer III
J. Chem. Phys., 70, 5117 (1979)
- (9) L. T. Redmon, G. D. Purvis III, y R. J. Bartlett
J. Chem. Phys., 72, 986 (1980)
- (10) L. T. Redmon, G. D. Purvis y R. J. Bartlett
J. Chem. Phys., 69, 5386 (1978)
- (11) P. Saxe, Y. Yamaguchi, P. Pulay y H. F. Schaefer III
J. Amer. Chem. Soc., 102, 3718 (1980)

- (12) D. T. Clark, I. W. Soanlon y J. C. Walton
Chem. Phys. Lett., 55, 102 (1978)
- (13) W. L. Hase, G. Mrowka, R. J. Brudzynski y C. S. Sloane
J. Chem. Phys., 69, 3548 (1978)
- (14) S. Kato y K. Morokuma
J. Chem. Phys., 72, 206 (1980)
- (15) S. Kato y K. Morokuma
J. Chem. Phys., 73, 3900 (1980)
- (16) R. N. Porter
Winter Course in Gas Kinetics. Lecture n^o 3. Universidad de California
Irvine 1970.
- (17) P. J. Kuntz
En "Dinamios of Molecular Collisions", Parte B, Capitulo 2, Ed. W. H.
Miller (Plenum; New York - London; 1976)
- (18) P. J. Kuntz, Nemeth, J. Polanyi, S. Rosner y C. Young
J. Chem. Phys., 44, 1168 (1966)
- (19) P. J. Kuntz
En "Atom-Molecule Collision Theory : A Guide of the experimentalist",
ed. R. B. Bernstein, (Plenum; New York; London; 1979), cap. 3
- (20) J. N. Murrell
En "Gas Kinetics and Energy Transfer", Vol III, eds. P. G. Ashmore y
R. J. Donovan, (London; 1978), Cap. 5
- (21) D. L. Bunker y W. L. Hase
J. Chem. Phys., 59, 4621 (1973); 69, 4711 (E) (1978)
- (22) E. R. Grant y D. L. Bunker
J. Chem. Phys., 68, 628 (1978)

- (23) R. M. Benito, A. Bañón y J. Santamaría
Anales de Química, 77, 235 (1981)
- (24) Herzberg, G.
"Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", (Van Nostrand
Reinhold, New York; 1945)
- (25) A. S. Johnston
"Gas Phase Reaction Theory", (Ronald; New York; 1966), pgs. 80-83
- (26) P. J. Robinson y K. A. Holbrook
"Unimolecular Reactions", (Wiley; New York; 1972)
- (27) E. B. Wilson, jr.
J. Chem. Phys., 7, 1047 (1939); 9, 36 (1941)
- (28) E. B. Wilson, jr., J. C. Decius, P. C. Cross
"Molecular Vibrations", (Mc. Graw-Hill; New York; 1955)
- (30) Nielsen, Claassen y Smith
J. Chem. Phys., 18, 1471 (1950)
- (31) Nielsen y Claassen
J. Chem. Phys., 18, 326, (1950)
- (32) W. Forst
"Theory of Unimolecular Reactions", (Academic; New York; 1973)
- (33) H. W. Chang, N. L. Craig y D. W. Setser;
J. Phys. Chem., 76, 954 (1972)
- (34) W. L. Hase
J. Chem. Phys., 64, 2442 (1976)
- (35) D. L. Bunker y M. D. Pattengill
J. Chem. Phys., 48, 772 (1968)

- (36) Programa del QCPE n° 234, que se puede conseguir del Quantum Chemistry Program Exchange. Department of Chemistry, University of Indiana.
- (37) P. C. Hiberty
J. Amer. Chem. Soc., 97, 5975 (1975)
- (38) Programa del QCPE n° 236

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 3

- (1) F. T. Wall, L. A. Hiller y J. Mazur
J. Chem. Phys., 29, 255 (1958)
- (2) D. L. Bunker
Methods in Computational Physics, 10, 287 (1971)
- (3) M. Karplus, R. N. Porter y R. D. Sharma
J. Chem. Phys., 40, 2033 (1964)
J. Chem. Phys., 43, 3259 (1965)
- (4) J. C. Polanyi y J. L. Schreiber
En "Physical Chemistry : An Advanced Treatise", vol. VI A,
"Kinetics of Gas Reactions", ed. W. Jost, (Academic Press; New York; 1974)
p. 383
- (5) D. L. Bunker
Scientific American, 211, 100 (1964)
- (6) R. N. Porter y L. M. Raff
En "Modern Theoretical Chemistry", vol. 2
"Dynamics of Molecular Collisions, Part B", ed. W. H. Miller, (Plenum
Press; New York; 1976), p. 1
- (7) R. N. Porter
Ann. Rev. Phys. Chem., 25, 317 (1974)
- (8) M. D. Pattengill
En "Atom-Molecule Collision Theory", ed. R. B. Bernstein, (Plenum
Press; New York; London; 1979), cap. 3
- (9) D. G. Truhlar y J. T. Muckerman
En "Atom-Molecule Collision Theory", ed. R. B. Bernstein, (Plenum
Press; New York; London; 1979)
- (10) D. L. Bunker y N. C. Blais
J. Chem. Phys., 41, 2377 (1964)

- (11) D. L. Bunker y J. Santamaría
Chem. Phys., 23, 243 (1977)

- (12) E. R. Grant y D. L. Bunker
J. Chem. Phys., 68, 628 (1978)

- (13) J. Santamaría, D. L. Bunker y E. R. Grant
Chem. Phys. Lett., 56, 170 (1978)

- (14) W. L. Hase
En "Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations", ed. D. G. Truhlar, (Plenum; New York; 1981)

- (15) J. Nicholas
En "Chemical Kinetics : A Modern Survey of Gas Reactions", ed. Harper y Row, (London; New York; 1976)

- (16) Levine y Bernstein
"Molecular Reaction Dynamics", (Oxford University Press; New York; 1974).

- (17) R. B. Bernstein
En "Advances in Laser Chemistry" ed. A. H. Zewail, (Springer; Berlin 1978)

- (18) G. Porter y M. A. Wert
En "Techniques of Chemistry", vol. 6, Parte 2, ed. G. G. Hammes (Wiley Interscience, 1974)

- (19) H. Goldstein
En "Mecánica Clásica", ed. Aguilar (Madrid, 1977)

- (20) L. M. Raff
J. Chem. Phys., 60, 2220 (1974)

- (21) D. L. Bunker y W. L. Hase
J. Chem. Phys., 59, 4621 (1973)

- (22) W. L. Hase y R. J. Wolf
J. Chem. Phys., 71, 2911 (1979)
- (23) Wilson, E. B., jr, J. C. Decius y P. C. Cross
"Molecular Vibrations", (Mc Graw-Hill; New York; 1955)
- (24) S. Chapman y D. L. Bunker
J. Chem. Phys., 62, 2890 (1975)
- (25) R. J. Wolf y W. L. Hase
J. Chem. Phys., 72, 316 (1980)
- (26) E. R. Grant
Comunicación privada
- (27) A. Palston y H. S. Wilf
"Mathematical Methods for Digital Computers", (Wiley; New York; 1960)
- (28) S. Gill
Proc. Cambridge Phil. Soc., 47, 96 (1951)
- (29) J. B. Scarborough
"Numerical Mathematical Analysis", p. 318, (Hopkins; Press; Baltimore; Maryland; 1962)

209

BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO 4

- (1) P.N.Clough, J.C. Polanyi y R.T. Taguchi
Can. J. Chem., 48, 2912, (1970)
- (2) A.S.Sudbo, P.A. Schulz, Y.R. Shen y Y.T.Lee
J. Chem. Phys., 69,2312, (1978)
- (3) K.J.Laidler
"Theories of Chemical Reaction Rates", (Mc Graw-Hill; New York; 1969)
- (4) S. Kato y K. Morokuma
J. Chem. Phys., 73,3900, (1980)
- (5) W.L. Hase
En "Dynamics of Molecular Collisions", Parte B, ed. W. H. Miller, (Plenum; New York; 1976), P. 121
- (6) R.J. Wolf y W. L. Hase
J. Chem. Phys. Lett. (1980)
- (7) E.R.Sirkin y M.J.Berry
IEEE J.Quantum Electron. QE-10,701,(1974)
- (8) S.Kato y K.Morokuma
J.Chem.Phys.,73, 3900, (1980)
- (9) C.R.Quick,Jr. y C.Wittig
J.Chem.Phys., 72, 1694, (1980)

A P E N D I C E I

ECUACIONES DEL MOVIMIENTO. DERIVADAS DE LOS MOMENTOS CARTESIANOS
RESPECTO AL TIEMPO.

ECUACIONES DEL MOVIMIENTO. DERIVADAS DE LOS MOMENTOS CANONICOS RESPECTO AL TIEMPO.

La energía potencial del sistema en reacción se expresa como una suma de términos que dependen de las distancias R_{li} y de los ángulos ϕ_{ilj} , θ_{i18} , α_{ijlk} como se indica en el apartado 2.2. Por tanto, las derivadas de los momentos respecto al tiempo se calculan mediante:

$$\begin{aligned} \dot{P}_i = & \sum_{li} \frac{\partial V}{\partial R_{li}} \frac{\partial R_{li}}{\partial q_i} + \sum_{ilj} \frac{\partial V}{\partial \phi_{ilj}} \frac{\partial \phi_{ilj}}{\partial q_i} + \sum_i \frac{\partial V}{\partial \theta_{i18}} \frac{\partial \theta_{i18}}{\partial q_i} + \\ & + \sum_{ijlk} \frac{\partial V}{\partial \alpha_{ijlk}} \frac{\partial \alpha_{ijlk}}{\partial q_i} \end{aligned}$$

donde $q=x,y,z$. Los sumatorios se extienden a todas las distancias y ángulos que intervienen en la definición de la SEP.

Definiendo:

$$\begin{aligned} T_1 = & 2D_{li} \beta_{li} \exp(-\beta_{li}(R_{li}-R_{li}^0)) \{1-\exp(-\beta_{li}(R_{li}-R_{li}^0))\} \\ & - \frac{1}{2} X_{li} n_{li} \sum_{j \neq i} n_{lj} K_{\phi_{ilj}} (\phi_{ilj} - \phi_{ilj}^*)^2 \\ & - \frac{1}{2} X_{li} n_{li} K_{\theta_{i18}} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*)^2 \end{aligned}$$

Para $l=1$ e $i=2,3$ ó $l=8$ e $i=5,6$:

$$\frac{\partial V}{\partial R_{li}} = T_1$$

Para $l=1$ e $i=4$ ó $l=8$ e $i=7$:

$$\frac{\partial V}{\partial R_{li}} = T_1 - \frac{1}{2} \left[(D_{li} \exp(-\beta_{li}(R_{li} - R_{li}^{\circ})) + C D_{47} \exp(-\beta_{47}(R_{47} - R_{47}^{\circ}))) \right. \\ \left. \times a_{li} / \cosh^2(a_{li} R_{li} + b_{li}) + \beta_{li} D_{li} \exp(-\beta_{li}(R_{li} - R_{li}^{\circ})) \right. \\ \left. \times \{1 - \tanh(a_{li} R_{li} + b_{li})\} \right] \{1 - \tanh(a_{47} R_{47} + b_{47})\}$$

Para $l=4$ e $i=7$ se tiene:

$$\frac{\partial V}{\partial R_{47}} = 2 D_{47} \beta_{47} \exp(-\beta_{47}(R_{47} - R_{47}^{\circ})) \{1 - \exp(-\beta_{47}(R_{47} - R_{47}^{\circ}))\} \\ - \frac{1}{2} X_{47} n_{47} \sum_{i=1}^2 (\alpha_i - \alpha_i^*)^2 K_{\alpha i} \\ + \frac{1}{2} \frac{a_{47}''}{\cosh^2(a_{47}'' R_{47} + b_{47}'')} \left(\sum_{li, lj} n_{li} n_{lj} K_{\phi_{lij}} (\phi_{lij} - \phi_{lij}^*) \right. \\ \left. \times (\phi_{lij}^P - \phi_{lij}^{\circ}) + n_{18} \sum_{i=2}^7 n_{li} K_{\theta_{i18}} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*) (\theta_{i18}^P - \theta_{i18}^{\circ}) \right) \\ - \frac{1}{2} \sum_{14, 87} \{1 - \tanh(a_{li} R_{li} + b_{li})\} \left[C D_{47} \beta_{47} \exp(-\beta_{47}(R_{47} - R_{47}^{\circ})) \right. \\ \left. \times \{1 - \tanh(a_{47} R_{47} + b_{47})\} + (D_{li} \exp(-\beta_{li}(R_{li} - R_{li}^{\circ})) \right. \\ \left. + C D_{47} \exp(-\beta_{47}(R_{47} - R_{47}^{\circ}))) \frac{a_{47}}{\cosh^2(a_{47} R_{47} + b_{47})} \right] \\ - \frac{1}{2} \frac{a_{47}'(R_{cd}^{\circ} - R_{18}^{\circ})}{\cosh^2(a_{47}' R_{47} + b_{47}')} D \exp(-\beta_{18}(R_{18} - R_{18}^*)) \\ \times \left(-X_{18} P(\exp(-\beta_{18}(R_{18} - R_{18}^*)) - 2) + 2\beta_{18}(\exp(-\beta_{18}(R_{18} - R_{18}^*)) - 1) \right)$$

donde el sumatorio en li, lj comprende las siguientes cuaternas

de números: 12,13;12,14;13,14;85,86;85,87;86,87.

Para $l=1$ e $i=8$ se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial R_{18}} = & 2D\beta_{18} \exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*)) \{1 - \exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*))\} \\ & - \frac{1}{2} n_{18} X_{18} \sum_{li} n_{li} K_{\theta_{i18}} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*)^2 \\ & - 2v(1-R_v+R_{18})^{-3} \left[\sum_{li,lj} n_{li} n_{lj} K_{\phi_{ilj}} (\phi_{ilj} - \phi_{ilj}^*) (\phi_{CX_3}^P - \phi_{ilj}^o) \right. \\ & \left. + n_{18} \sum_{i=2}^7 n_{li} K_{\theta_{i18}} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*) \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{i18}^o \right) \right] \end{aligned}$$

donde el sumatorio en li, lj comprende las mismas cuaternas de números indicadas anteriormente.

Por otra parte para las distancias $i=12,13,14,85,86,87,47,18$ se tiene:

$$\frac{\partial R_{li}}{\partial q_i} = \frac{q_i - q_l}{|\vec{R}_{li}|}$$

Para los ángulos $ilj=213,214,314,586,587,687$ se tiene:

$$\frac{\partial V}{\partial \phi_{ilj}} = n_{li} n_{lj} K_{\phi_{ilj}} (\phi_{ilj} - \phi_{ilj}^*)$$

y para $l=1$ e $i=2,3,4$ ó $l=8$ e $i=5,6,7$:

$$\frac{\partial V}{\partial \theta_{i18}} = n_{18} n_{li} K_{\theta_{i18}} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*)$$

Si definimos:

$$u = \frac{\vec{R}_{li} \cdot \vec{R}_{lj}}{|\vec{R}_{li}| |\vec{R}_{lj}|}$$

las derivadas de los ángulos ϕ_{ilj} respecto a las coordenadas q vendrán dadas por:

$$\frac{\partial \phi_{ilj}}{\partial q_i} = - \left\{ (q_j - q_l) / (|\vec{R}_{li}| |\vec{R}_{lj}|) - (q_i - q_l) u / |\vec{R}_{li}|^2 \right\} / \sqrt{1 - u^2}$$

Una expresión análoga se obtiene para $\frac{\partial \phi_{ilj}}{\partial q_j}$ intercambiando los subíndices i y j .

$$\frac{\partial \phi_{ilj}}{\partial q_l} = \left\{ ((q_i - q_l) + (q_j - q_l)) / (|\vec{R}_{li}| |\vec{R}_{lj}|) - ((q_i - q_l) / |\vec{R}_{li}|^2 + (q_j - q_l) / |\vec{R}_{lj}|^2) u \right\} / \sqrt{1 - u^2}$$

Las derivadas de los ángulos θ respecto a las coordenadas q vienen dadas por expresiones análogas a las anteriores.

Por otro lado:

$$\frac{\partial V}{\partial \alpha_i} = n_{47} K_{\alpha_i} (\alpha_i - \alpha_i^*)$$

para $i = \begin{cases} 1 & 6 \frac{2}{3} 1-8 \\ 2 & 6 \frac{5}{6} 8-1 \end{cases}$

Definiendo:

$$v = \frac{\cos \theta_{ilk}}{\cos(\phi_{ilj}/2)}$$

$$\frac{\partial \alpha_{ilk}}{\partial q_i} = - \left[-\text{sen} \theta_{ilk} \frac{\partial \theta_{ilk}}{\partial q_i} / \cos(\phi_{ilj}/2) + \text{sen} \phi_{ilj} \cos \theta_{ilk} \frac{\partial \phi_{ilj}}{\partial q_i} \right]$$

$$\left(4\sqrt{(1+\cos\phi_{ilj})/2} \cos^2(\phi_{ilj}/2)\right) / \sqrt{1-v^2}$$

La derivada de α respecto a q_j es análoga a la anterior.

$$\frac{\partial \alpha_{ilk}}{\partial q_j} = -\cos\theta_{ilk} \operatorname{sen}\phi_{ilj} \frac{\partial \phi_{ilj}}{\partial q_j} / (4\cos^3(\phi_{ilj}/2)\sqrt{1-v^2})$$

$$\frac{\partial \alpha_{ilk}}{\partial q_k} = \operatorname{sen}\theta_{ilk} \frac{\partial \theta_{ilk}}{\partial q_k} / (\cos(\phi_{ilj}/2)\sqrt{1-v^2})$$

A P E N D I C E II

CONSTANTES DE FUERZA, DERIVADAS SEGUNDAS DEL POTENCIAL RESPECTO
A LAS COORDENADAS INTERNAS.

CONSTANTES DE FUERZA. DERIVADAS SEGUNDAS DEL POTENCIAL RESPECTO A LAS COORDENADAS INTERNAS.

Definiendo:

$$T_2 = 2 D_{li} \beta_{li}^2 \exp(-\beta_{li}(R_{li} - R_{li}^0)) \{2 \exp(-\beta_{li}(R_{li} - R_{li}^0)) - 1\} \\ + \frac{1}{2} X_{li}^2 K_{\theta_{i18}} n_{18} n_{li} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*)^2 \\ + \frac{1}{2} X_{li}^2 n_{li} \sum_j K_{\phi_{ij}} n_{lj} (\phi_{ij} - \phi_{ij}^*)^2$$

para $l=1$ e $i=2,3$ ó $l=8$ e $i=5,6$ se tiene:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_{li}^2} = T_2$$

y para $l=1$ e $i=4$ ó $l=8$ e $i=7$:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_{li}^2} = T_2 + \frac{1}{2} \left\{ D_{li} \exp(-\beta_{li}(R_{li} - R_{li}^0)) + CD_{47} \exp(-\beta_{47}(R_{47} - R_{47}^0)) \right\} \\ \times a_{li}^2 \frac{\sinh(2(a_{li}R_{li} + b_{li}))}{\cosh^4(a_{li}R_{li} + b_{li})} \\ + D_{li} \beta_{li} \exp(-\beta_{li}(R_{li} - R_{li}^0)) \\ \times \left\{ \{1 - \tanh(a_{li}R_{li} + b_{li})\} \beta_{li} + 2a_{li} / \cosh^2(a_{li}R_{li} + b_{li}) \right\} \\ \times \{1 - \tanh(a_{47}R_{47} + b_{47})\}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 V}{\partial R_{47}^2} &= 2 D_{47} \beta_{47}^2 \exp(-\beta_{47}(R_{47}-R_{47}^{\circ})) \{2 \exp(-\beta_{47}(R_{47}-R_{47}^{\circ})) - 1\} \\
&\quad - \frac{D}{2} \frac{(R_{cd}^{\circ} - R_{18}^{\circ}) a_{47}^2 \exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*))}{\cosh(a_{47}' R_{47} + b_{47}')} \\
&\quad \times \left\{ -\frac{1}{2} (R_{cd}^{\circ} - R_{18}^{\circ}) (2\beta_{18} - X_{18}^P) \beta_{18} \exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*)) \right. \\
&\quad \left. + \left\{ \frac{1}{2} (R_{cd}^{\circ} - R_{18}^{\circ}) (X_{18}^P - \beta_{18}) + \sinh(2(a_{47}' R_{47} + b_{47}')) \right\} \right. \\
&\quad \left. \times \left\{ 2\beta_{18} \{ \exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*)) - 1 \} + X_{18}^P \{ 2 - \exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*)) \} \right\} \right\} \\
&\quad + \sum_{\ell i} \left\{ \frac{1}{2} (1 - \tanh(a_{\ell i} R_{\ell i} + b_{\ell i})) \{ D_{47} \beta_{47} \exp(-\beta_{47}(R_{47}-R_{47}^{\circ})) C \right. \\
&\quad \times \left\{ (1 - \tanh(a_{47}' R_{47} + b_{47}')) \beta_{47} + 2a_{47}' / \cosh^2(a_{47}' R_{47} + b_{47}') \right\} \\
&\quad \left. + a_{47}^2 \{ D_{\ell i} \exp(-\beta_{\ell i}(R_{\ell i}-R_{\ell i}^{\circ})) + D_{47} \exp(-\beta_{47}(R_{47}-R_{47}^{\circ})) C \} \right. \\
&\quad \left. \times \sinh(2(a_{47}' R_{47} + b_{47}')) / \cosh^4(a_{47}' R_{47} + b_{47}') \right\} \\
&\quad + a_{47}''^2 \left\{ \sum_{\ell i, \ell j} K_{\phi_{i \ell j}} n_{\ell i} n_{\ell j} (\phi_{\ell j}^P - \phi_{\ell j}^{\circ}) \left\{ \frac{1}{2} (\phi_{i \ell j}^P - \phi_{i \ell j}^{\circ}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - (\phi_{i \ell j} - \phi_{i \ell j}^*) \sinh(2(a_{47}'' R_{47} + b_{47}'')) \right\} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{i=2}^7 K_{\theta_{i 18}} n_{\ell i} n_{18} (\theta_{i 18}^P - \theta_{i 18}^{\circ}) \left\{ \frac{1}{2} (\theta_{i 18}^P - \theta_{i 18}^{\circ}) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - (\theta_{i 18}^P - \theta_{i 18}^*) \sinh(2(a_{47}'' R_{47} + b_{47}'')) \right\} \right\} / \cosh^4(a_{47}'' R_{47} + b_{47}'')
\end{aligned}$$

El sumatorio en $\ell i, \ell j$ se extiende a las siguientes

cuaternas: 12,13;12,14;13,14;85,86;85,87;86,87.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 V}{\partial R_{18}^2} = & 2 D\beta_{18}^2 \exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*)) \{2\exp(-\beta_{18}(R_{18}-R_{18}^*)) - 1\} \\
& + \frac{1}{2} X_{18}^2 n_{18} \sum_{i=2}^7 K_{\theta_{i18}} n_{\ell i} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*)^2 \\
& + 2v(1-R_v+R_{18})^{-3} \left\{ 4 \sum_{\ell i, \ell j} n_{\ell i} n_{\ell j} K_{\phi_{i\ell j}} (\phi_{i\ell j} - \phi_{i\ell j}^*) (\phi_{CX_3}^P - \phi_{i\ell j}^*) \right. \\
& + n_{18} \sum_{i=2}^7 n_{\ell i} K_{\theta_{i18}} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*) \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{i18}^* \right) \Big/ (1-R_v+R_{18}) \\
& \left. + X_{18} n_{18} \sum_{i=2}^7 n_{\ell i} K_{\theta_{i18}} (\theta_{i18} - \theta_{i18}^*) \left(\frac{\pi}{2} - \theta_{i18}^* \right) \right\}
\end{aligned}$$

donde el sumatorio en $\ell i, \ell j$ comprende las cuaternas dadas anteriormente.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \phi_{i\ell j}^2} = K_{\phi_{i\ell j}} n_{\ell i} n_{\ell j}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \theta_{i18}^2} = K_{\theta_{i18}} n_{18} n_{\ell i} \quad \text{para } i=2, \dots, 7$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_i^2} = K_{\alpha_i} n_{47} \quad \text{para } i=1, 2$$

