

Tesi doctoral presentada per En/Na

Margarida ALBERTÍ I WIRSING

amb el títol

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

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

QUÍMICA

Barcelona, 30 de març del 1990.

Facultat de Química
Departament de Química Física



UNIVERSITAT DE BARCELONA



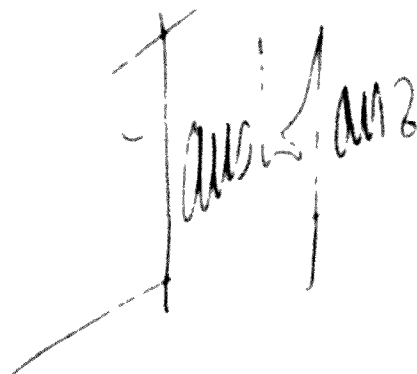
**ANTONI AGUILAR I NAVARRO, Professor Titular del Departament de
Química Física de la Universitat de Barcelona**

CERTIFICA : que el treball que es presenta, titulat "Reaccions d'oxidació del bor: $B(^2P) + OH(^2\Pi)$ i $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$ ", ha estat realitzat sota la seva direcció per la Llicenciada Margarida Albertí Wirsing i que constitueix la seva Memòria de Tesi Doctoral.

Barcelona, Gener del 1990

FAUSTO SANZ I CARRASCO, Catedràtic i Director del Departament de
Química Física de la Universitat de Barcelona

CERTIFICA : que el treball que es presenta, titulat "Reaccions d'oxidació del bor: $B(^2P) + OH(^2\Pi)$ i $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$ ", ha estat dut a terme sota la direcció del Dr. Antoni Aguilar i Navarro i que aquest treball constitueix la Memòria de Tesi Doctoral , la presentació de la qual autoritza, de la Llicenciada Margarida Albertí i Wirsing.



Barcelona, Gener del 1990

Quan un emprèn un camí llarg i en bona part desconegut, i aconsegueix arribar al final és perquè en el recorregut s'ha trobat amb un conjunt de persones que l'hi han fet la travessia molt més plana i agradable, per tot això vull donar el meu sincer agraïment:

A l'Antoni Aguilar i Navarro, director d'aquesta tesi, per els seu ajut constant i desinteressat en tot moment i per l'entusiasme i dedicació que posa en el seu treball. Mai no oblidaré que si no m'hagués donat la seva confiança en un moment en què gairebé no em conceixia, aquesta memòria no s'hagués dut a terme.

A Albert Solé i Josep M. Lucas, amics i companys del grup de recerca. A tots dos els hauria d'agrair tantes i tantes coses que només se m'acudeix dir-lis: "Gràcies per ser com sou".

A Ramon Sayós, també company de grup, per haver obert un camí davant meu fent-me la tasca molt més fàcil.

A la resta de companys de grup Jaime de Andrés, Miguel González, Xavier Giménez i Miquel Gilibert per haver estat disposats a discutir sobre qualsevol dupte que es presentés en qualsevol moment.

A Santiago Olivella i Josep M. Bofill per haver posat a punt desinteressadament el programa MOPAC a disposició del Departament de Química Física i per estar disposats a donar un cop de ma sempre que es necessités.

A la CIEMAT per deixar-me utilitzar temps de càlcul en el seu ordenador IBM 3090.

A Fausto Sanz, Fernando Mota, Juan Novoa, Francesc Mas, Juan Carlos Paniagua, Jaime Puy, Eudald Vilaseca, Francesc Illas i Jaime Rubio per totes les bones estones que hem passat plegats.

A la meva mare per haver-me ensenyat a mirar sempre cap endavant, sense rumiar en les coses que s'havien deixat enrera i sí pensant sempre en les que encara es podien fer.

A la meva família per la paciència demostrada durant aquests darrers anys.

INDEX

I .- INTRODUCCIÓ	1
II .- SUPERFÍCIES d'ENERGIA POTENCIAL.FONAMENT TEÒRIC	7
II.1 .- Descripció del sistema	9
II.1.1 .- Separació del moviment del centre de masses	11
II.1.2 .- Separació dels moviments nuclear i electrònic	13
II.2 .- Superfícies d'energia potencial (SEP'S)	16
II.2.1 .- Resolució de l'equació d'Schrödinger	17
II.2.1.1 .- <i>Mètodes ab initio</i>	17
II.2.1.2 .- <i>Mètodes semiempírics</i>	21
II.2.2 .- Representacions funcionals	22
II.2.2.1 .- <i>Mètodes d'interpolació local (splines)</i>	23
II.2.2.2 .- <i>Mètodes d'interpolació global</i>	24
II.2.3 .- Representacions gràfiques	24
II.2.4 .- Regions de màxima influència del potencial	28
II.2.4.1 .- <i>Punts estacionaris</i>	28
II.2.4.2 .- <i>Camins de reacció</i>	29
II.3 .- Bibliografia	30
III .- DESCRIPCIÓ DE LA METODOLOGIA EMPRADA EN EL CÀLCUL DE LA SEP	33
III.1.- Mètode semiempíric MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)	35
III.1.1 .- Aproximacions bàsiques	35
III.1.2 .- Parametrització	40
III.1.3 .- Realització dels càlculs semiempírics	41

III.2. - Mètode ab initio Hartree-Fock (HF). Introducció	42
III.2.1. - Elecció de la base	42
III.2.2. - Inclusió de l'energia de correlació	43
III.2.3. - Realització dels càlculs ab initio	46
III.3. - Bibliografia	47
IV .- MODEL PROPOSAT PER A LA SUPERFÍCIE DE POTENCIAL DEL SISTEMA $B(^2P) + H_2O$.	49
IV.1. - Introducció	51
IV.2. - Esquema de dissociació del sistema H_2BO	55
IV.3. - Esquemes de dissociació per als fragments triatòmics	57
IV.3.1. - Triatòmica HBO	57
IV.3.2. - Triatòmica BH_2	59
IV.3.3. - Triatòmica H_2O	60
IV.4. - Replantejament de la superfície de potencial de l'H_2BO	62
IV.5. - Bibliografia	63
V .- CÀLCULS CORRESPONENTS AL SISTEMA H_2BO	65
V.1.- Introducció	67
V.2.- Test MNDO	68
V.3.- Estudi del sistema $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$	73
V.3.1 .- Punts estacionaris de la SEP i camins de mínima energia. Càlculs MNDO	74
V.3.2 .- Punts estacionaris de la SEP. Càlculs ab initio	79
V.4.- Discussió dels resultats	90

V.5.- Bibliografia	92
VI .- AJUST DE LA FUNCIO D'ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DE LES DADES OBTINGUDES A NIVELL MP3/6-31G**//HF/6-31G**	95
VI.1.- Potencials diatòmics	97
VI.2.- Potencials triatòmics	98
VI.2.1 .- Determinació de la funció d'energia potencial corresponent al BH ₂	98
VI.2.2 .- Determinació de la funció d'energia potencial corresponent a l'H ₂ O. Representació mono-avaluada	105
VI.2.1 .- Determinació de la funció d'energia potencial corresponent a l'HBO	109
VI.3.- Estructura de referència del sistema tetratòmic H₂BO	116
VI.4.- Funcions g(ρ_i) i h(ρ_i)	118
VI.5.- SEP del sistema H₂BO sense terme d'interacció	119
VI.6.- SEP del sistema H₂BO	122
VI.7.- Discussió dels resultats	131
VI.8.- Bibliografia	132
VII .- CÀLCUL DE TRAJECTÒRIES B(²P)+OH(²Π)	133
VII.1 .- Introducció	135
VII.2 .- Consideracions sobre la superfície d'energia potencial	136
VII.2.1 .- Càlculs realitzats	136
VII.2.2 .- Característiques de la SEP	139

VII.3 .-	Mètode de trajectòries clàssiques	143
VII.3.1 .-	De la superfície de potencial a la dinàmica de reacció	143
VII.3.2 .-	Inicialització de variables	145
VII.4 .-	Càlcul de trajectòries	147
VII.4.1 .-	Seccions eficaces de reacció i dependència de la constant de velocitat amb la temperatura	147
VII.4.1.1 .-	Efectes de les excitacions vibracionals i rotacionals sobre la secció eficaç	150
VII.4.2 .-	Distribució angular dels productes	153
VII.4.3 .-	Període rotacional del complex de col·lisió i temps mig de les trajectòries reactives	161
VII.4.4 .-	Distribució energètica dels productes	177
VII.4.5 .-	Inserció vs abstracció	189
VII.4.6 .-	Inserció: "Osculating Complex Model (OCM)"	193
VII.4.7 .-	Recopilació de resultats	198
VII.5 .-	Bibliografia	199
VIII .-	CÀLCUL DE TRAJECTÒRIES $B(^2P)+H_2O(X^1A_1)$	203
VIII.1 .-	Introducció	205
VIII.2 .-	Consideracions sobre la superfície d'energia potencial analítica	206
VIII.3 .-	Mètode de trajectòries clàssiques	211
VIII.3.1 .-	Equacions del moviment	211
VIII.3.2 .-	Inicialització de les variables	213
VIII.4 .-	Càlcul de trajectòries clàssiques	222
VIII.4.1 .-	Seccions eficaces de reacció	232
VIII.4.2 .-	Distribució angular de productes	240
VIII.4.3 .-	Distribució energètica de productes	250
VIII.5 .-	Mode de reacció	257

VIII.6 .-Bibliografia	272
IX .- CONCLUSIONS	275
APÈNDIX 1	281
APÈNDIX 2	285

I.- INTRODUCCIÓ.

Es ben conegut que, d'entre altres, un dels problemes que presenta la investigació en Cinètica Macroscòpica, radica en que les molècules implicades en el procés reactiu es troben en un cert interval d'estats energètics, de manera que és del tot impossible obtenir informació dels fets que tenen lloc a nivell molecular. Només amb això, pot intuir-se la importància de la Dinàmica Química ja que a més de proporcionar nous coneixements sobre els processos químics elementals, enriqueix el treball de la Cinètica Macroscòpica permetent-nos fer-ne la seva interpretació detallada.

L'interès de la Dinàmica Química, i més àmpliament de la Dinàmica Molecular, ha anat creixent dia a dia des dels seus inicis i aquest interès ha estat dirigit tant pel que fa a la part experimental com a la teòrica. S'han dut a terme nombrosos estudis de reaccions elementals en fase gas, importants tant per ells mateixos com des del punt de vista de les seves posteriors aplicacions. Entre els primers, podem citar processos directament relacionats amb problemes de contaminació, combustió, o bé que tenen lloc a l'alta o baixa atmosfera i entre els segons, els relacionats amb el làser químic.

Un procés reactiu bimolecular està condicionat per el bescanvi o reagrupament dels àtoms dels reactius, i resulta evident que la condició indispensable per a què es produeixi aquest canvi, és la trobada entre les dues espècies reactives, és a dir que ha de tenir lloc una col·lisió. Una prova que aquesta s'ha produït l'obtidrem de l'observació de la dispersió de les partícules després de la trobada. Precisament un estudi d'aquest tipus va permetre a Rutherford suggerir un model d'àtom en què tota la carrega positiva estava concentrada en un petit nucli central. Evidentment, aquesta dispersió és conseqüència de la interacció entre les espècies involucrades en el procés de col·lisió, les característiques del qual estan determinades pel moviment relatiu de les partícules que constitueixen el sistema.

Degut a la gran diferència de masses entre els nuclis i els electrons i, per tant, a la diferència de velocitat dels seus moviments, pot suposar-se que la distribució electrònica s'ajusta instantàniament a la geometria nuclear, amb la qual cosa el moviment electrònic només afecta al nuclear en forma d'un potencial promig que tan sols depèn de la posició dels nuclis. La separació dels moviments electrònic i nuclear (aproximació de Born-Oppenheimer) fa, doncs, que moltes vegades podem considerar a la reacció química com

una reordenació dels nuclis dintre del potencial determinat per les interaccions electròniques i les repulsions nuclears, és a dir, dins d'una superfície de potencial. Per tant, el primer pas en un estudi de tipus dinàmic serà la resolució de l'equació d'Schrödinger electrònica per a cadascuna de les configuracions nuclears i una vegada resolt aquest problema es tractarà el moviment nuclear.

Una possible via directa de connexió entre les superfícies d'energia potencial i la dinàmica de la col·lisió, consisteix en escollir un conjunt de condicions inicials i resoldre, mitjançant els mètodes de la Mecànica Clàssica, les equacions del moviment de les partícules sota la influència del potencial calculat. Per a cada conjunt de condicions inicials es calcula la variació en el temps de les coordenades de cada partícula, en el centre de masses del sistema, i el resultat és una trajectòria. Cadascuna d'aquestes correspon a una elecció particular dels valors inicials de les coordenades i dels moments dels àtoms participants, de manera que serà necessari promitjar sobre diferents conjunts de condicions inicials per tal de poder trobar valors de magnituds amb interès físic com les que s'obtenen a partir dels estudis experimentals de les reaccions químiques.

En aquest sentit, la química del bor, ha estat una fructífera àrea de recerca durant força anys. No obstant això, la major part d'aquests estudis han estat encaminats cap al coneixement d'estructures inorgàniques i cap a la síntesi de compostos orgànics.

La informació existent sobre la química en fase gas del bor, fins fa relativament poc temps, ha estat molt minça. Darrerament, l'interès en aquest camp ha augmentat considerablement, potser degut a la importància del coneixement de la química dels àtoms no metàl·lics. La posició estratègica que ocupa el bor a la Taula Periòdica, situat entre els metalls i els no metalls, fa que sigui un element interessant d'estudiar. Algunes de les seves propietats s'assemblen força a les dels metalls; per exemple, té un sol electró desaparellat a la capa de valència i forma uns enllaços fortament exoèrgics amb no metalls com l'oxigen i els halògens. Tanmateix, mentre els compostos que formen els metalls amb aquests elements són altament iònics, els corresponents al bor no ho són pas.

Les reaccions en fase gas dels àtoms metàl·lics han estat estudiades extensivament. Les principals característiques d'aquestes reaccions, s'expliquen en base d'una transferència electrònica a causa dels creuaments de corbes de potencial iòniques i covalents a llargues separacions internuclears. Això no obstant, degut a l'elevat potencial de ionització de l'àtom de bor, és d'esperar que el mecanisme de reacció, en aquest cas, sigui completament diferent.

Aquest treball, degut a la importància dels processos d'hidratació, està centrat principalment en l'estudi teòric del sistema $B(^2P)+H_2O(^1A_1)$ tant pel que fa referència a la seva caracterització en quant al comportament estàtic (superfície d'energia potencial) com pel que fa a la dinàmica de reacció. A més, degut a l'interès, de les reaccions d'oxidació del bor, s'ha completat l'estudi amb el del procés $B(^2P)+OH(^2\Pi)$.

II.- SUPERFÍCIES D'ENERGIA POTENCIAL. FONAMENT TEÒRIC

II.1.- Descripció del sistema.

Considerem un sistema col·lionant format per dues espècies P i Q, que poden ser àtoms o molècules, i que està constituït per M nuclis i N electrons, la posició dels quals es descriu, en un sistema de coordenades fix a l'espai mitjançant els vectors de posició R_A i r_i respectivament. És a dir, tenim un conjunt de vectors R que defineixen les posicions dels M nuclis:

$$\{R_A\} = R \quad A = 1, 2, \dots, M \quad (\text{II.1})$$

i un conjunt de vectors r que defineixen les posicions dels n electrons:

$$\{r_i\} = r \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II.2})$$

Un sistema de referència d'aquest tipus per al cas particular en què $M = N = 2$ es pot veure a la Figura II.1.

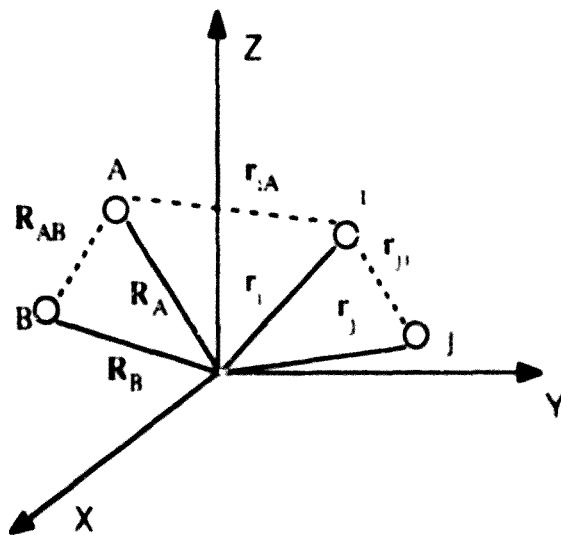


FIGURA II.1.- Sistema de coordenades de referència per al cas de dos nuclis i dos electrons.

Si es torna a considerar el cas general d'un sistema col·lionant constituït per M nuclis i N electrons, l'operador hamiltonià corresponent s'expressarà mitjançant:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (11.3)$$

equació en què no s'han tingut en compte les interaccions del tipus spin-òrbita. Els dos primers termes fan referència als operadors energia cinètica corresponents als electrons i nuclis i els tres darrers a les interaccions electró-nucli, electró-electró, i nucli-nucli respectivament. L'equació anterior pot representar-se de manera simplificada per mitjà de:

$$\hat{H} = \hat{T}(r) + \hat{T}(R) + U(r, R) + U(r) + U(R) \quad (11.4)$$

En un instant donat, el sistema col·lionant considerat com un tot, estarà descrit per una funció d'ona $\Psi(r, R, t)$ que haurà d'acomplir:

$$\hat{H} \Psi(r, R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, R, t) \quad (11.5)$$

A la vista de l'equació (11.3) és fàcil preveure la dificultat que suposa resoldre l'equació d'Schrödinger dependent del temps (equació (11.5)). Això no obstant degut a la gran diferència de masses entre els electrons i els nuclis, poden dur-se a terme dues importants simplificacions:

- a) El centre de masses del sistema, pràcticament, només està determinat per els nuclis.
- b) A energies de col·lisió no massa elevades, els electrons es mouen molt més ràpidament que no pas els nuclis i es pot suposar que la distribució electrònica s'ajusta instantàniament a la geometria nuclear, amb la qual cosa el moviment dels nuclis només es veurà afectat pel moviment electrònic en forma d'un potencial promig.

II.1.1.- Separació del moviment del centre de masses.

Considerem altra vegada un sistema amb n electrons i M nuclis, la posició dels quals es descriu en un sistema de coordenades fix a l'espai mitjançant els vectors de posició r_i' i R_A' , respectivament. En aquest sistema de referència l'operador hamiltonià ve donat per:

$$\widehat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i'^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M (M_A)^{-1} \nabla_A'^2 + U \quad (\text{II.6})$$

amb

$$U = U_{ee} + U_{NN} + U_{eN} \quad (\text{II.7})$$

on U_{ee} , U_{NN} , i U_{eN} fan referència, respectivament, als termes d'energia potencial corresponents a les interaccions electró-electró, nucli-nucli i electró-nucli

Ja que les característiques del procés de col·lisió estan determinades per el moviment relatiu de les partícules que componen el sistema, es convenient dur a terme un canvi del sistema de coordenades de referència que permeti eliminar la contribució deguda al moviment de translació del sistema en conjunt

Entre els possibles sistemes de coordenades que fan viable aquesta separació hi ha l'anomenat sistema del centre de masses dels nuclis, CMN^[1], amb les coordenades definides mitjançant les expressions següents

$$S = \left(\sum_{A=1}^M M_A R_A' + \sum_{i=1}^n m_e r_i' \right) / M \quad (\text{II.8})$$

$$r_i = r_i' - \left(\frac{1}{M_0} \right) \sum_{A=1}^M M_A R_A' \quad (\text{II.9})$$

$$R_B = R_B' - \left(\frac{1}{M_0} \right) \sum_{A=1}^M M_A R_A' \quad B \neq C \quad (\text{II.10})$$

$$R_C = - \left(\frac{1}{M_C} \right) \sum_{A=1, A \neq C}^M M_A R_A' \quad (\text{II.11})$$

on M és la massa total del sistema:

$$M = \sum_{A=1}^M M_A + n m_e \quad (\text{II.12})$$

i M_0 la massa total dels nuclis:

$$M_0 = \sum_{A=1}^M M_A \quad (\text{II.13})$$

En el nou sistema de referència, equacions (II.8)-(II.10), es fan servir tres coordenades per a definir la posició del centre de masses (S), $3n$ per a definir la posició dels electrons respecte del centre de masses dels nuclis (r_j) i $3M-3$ per a definir la posició d' $M-1$ nuclis també respecte del seu centre de masses.

Amb aquest canvi de coordenades, l'operador hamiltonià del sistema ve donat per la següent equació:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_S^2 - \frac{\hbar^2}{2} (m_e^{-1} + M_0^{-1}) \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_0} \sum_{i,j} \nabla_i \nabla_j - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1, A \neq C}^M (M_A^{-1} + M_0^{-1}) \nabla_A^2 + \\ & + \frac{\hbar^2}{2M_0} \sum_{A, B \neq C}^M \nabla_A \nabla_B + U_{ee} + U_{NN} + U_{eN} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

on els termes d'energia potencial no varien perquè només depenen de les distàncies entre les partícules.

En l'equació anterior es fa evident la separació de l'energia cinètica del moviment de translació del sistema en conjunt:

$$\hat{T}(S) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_S^2 \quad (\text{II.15})$$

Comparant les equacions (II.6) i (II.14) es pot veure que el canvi de coordenades dóna lloc a la substitució de les masses electròniques i nuclears per masses reduïdes i també a l'aparició de termes del tipus $\nabla_i \nabla_j$ i $\nabla_A \nabla_B$, anomenats de polarització de masses electrònica i nuclear respectivament. Cal assenyalar que a l'equació (II.14) no apareixen

termes creuats del tipus $\nabla_A \nabla_i$, la qual cosa facilita la separació dels moviments nuclear i electrònic.

II.1.2.- Separació dels moviments nuclear i electrònic.

En el tractament teòric d'un procés elemental de col·lisió entre dues espècies, fonamentalment el problema consisteix en seguir el moviment dels nuclis acompanyats dels electrons que els rodegen. Després de feta la separació del moviment del centre de masses, l'evolució del sistema ve regida per l'equació:

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (\text{II.16})$$

on ara el hamiltonià està representat per:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{T}_N \quad (\text{II.17})$$

amb:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{T}_e + U_{ee} + U_{eN} + U_{NN} \quad (\text{II.18})$$

i:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} (m_e^{-1} + M_0^{-1}) \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_0} \sum_{i,j} \nabla_i \nabla_j \quad (\text{II.19})$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A \neq C}^M (M_A^{-1} + M_0^{-1}) \nabla_A^2 + \frac{\hbar^2}{2M_0} \sum_{A, B \neq C}^M \nabla_A \nabla_B \quad (\text{II.20})$$

Ja que en l'equació corresponent al hamiltonià electrònic, equació.(II.18), hi ha el terme U_{eN} que depèn tant de les coordenades nuclears com de les electròniques, és impossible pensar en una factorització de la funció d'ona total com el producte d'una part electrònica i d'una nuclear.

Una manera de fer possible la resolució de l'equació (II.16) consisteix en utilitzar un

conjunt de funcions d'ona electròniques que depenguin paramètricament de les coordenades nuclears, $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, tals que:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}, t) \quad (\text{II.21})$$

i per tant l'equació a resoldre és:

$$(\hat{H}_{\text{elec}} + \hat{T}_N) \sum_n \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}, t) = [i\hbar \sum_n \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}, t) \quad (\text{II.22})$$

Si multipliquem l'equació anterior, per l'esquerra, per $\Phi_n^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ i integrem sobre totes les coordenades electròniques tot tenint en compte l'ortonormaltat de les funcions de base, arribem a l'equació següent:

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{\text{elec}} | \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \chi_n(\mathbf{R}, t) + \left\langle \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{\text{elec}} | \sum_{n \neq n} \Phi_{n'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle \chi_{n'}(\mathbf{R}, t) + \\ & + \langle \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_N | \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \chi_n(\mathbf{R}, t) + \left\langle \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{T}_N | \sum_{n \neq n} \Phi_{n'}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle \chi_{n'}(\mathbf{R}, t) = \\ & = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}, t) \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

on tenint en compte que:

$$\langle \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{H}_{\text{elec}} | \Phi_n(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = E_{nn} \quad (\text{II.24})$$

i substituint explícitament a l'equació (II.23) l'expressió de \hat{T}_N donada en l'equació (II.20), porta a:

$$[E_{nn} + \hat{a}_{nn} + \hat{b}_{nn} + \hat{T}_N] \chi_n(\mathbf{R}, t) + \sum_{n \neq n} \hat{C}_{nn} \chi_n(\mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}, t) \quad (\text{II.25})$$

amb:

$$\hat{C}_{nn'} = \hat{a}_{nn'} + \hat{b}_{nn'} + E_{nn'} \quad (\text{II.26})$$

on:

$$\hat{a}_{nn'} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A \neq C}^M (M_A^{-1} - M_C^{-1}) \langle \Phi_n | \nabla_A^2 | \Phi_{n'} \rangle + 2 \langle \Phi_n | \nabla_A | \Phi_{n'} \rangle \nabla_A \quad (\text{II.27})$$

$$\hat{b}_{nn'} = \frac{\hbar^2}{2M_0} \sum_{A, B \neq C}^M \langle \Phi_n | \nabla_A \nabla_B | \Phi_{n'} \rangle + 2 \langle \Phi_n | \nabla_A | \Phi_{n'} \rangle \nabla_B \quad (\text{II.28})$$

Als elements diagonals E_{nn} se'ls anomena superfícies d'energia potencial. E_{nn} és el valor esperat de l'energia per a l'estat electrònic Φ_n que depèn paramètricament de les coordenades nuclears. Els termes a_{nn} i b_{nn} que apareixen en l'equació (II.25) són correccions, normalment molt petites, a aquestes superfícies, degudes a la influència del moviment nuclear.

\hat{C}_{nn} és l'anomenat operador acoblament, amb els termes no-diagonals E_{nn} , representant les interaccions entre diferents estats electrònics i els termes a_{nn} i b_{nn} , que donen compte dels acoblaments, deguts al moviment nuclear, entre estats electrònics diferents.

El sistema d'equacions diferencials acoblades obtingut, equació (II.25), és impossible de resoldre de manera exacta per a sistemes d'interès químic i, per tant, cal introduir certes aproximacions. Com sol ser habitual, es comença per utilitzar un conjunt de funcions electròniques $\{\Phi_n\}$ finit, amb la qual cosa es redueix la dimensionalitat del sistema i el problema és, en principi, tractable, justificant-se aquesta reducció^[3] en base a la gran diferència de masses entre els electrons i els nuclis. Tot i amb això, l'existència dels termes d'acoblament \hat{C}_{nn} , compliquen substancialment la matemàtica del procés, sobretot quan la base electrònica és prou extesa.

Pel que fa referència a la base de funcions electròniques Φ_n , pot ésser escollida de manera que les funcions siguin pròpies del hamiltonià electrònic (representació adiabàtica). En aquest cas, la representació de H_{elec} és diagonal i els valors propis corresponents, $E_{nn}=E_n$, proporcionen les anomenades superfícies de potencial adiabàtiques. D'aquesta manera:

$$\hat{H}_{elec} \Phi_n(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = E_n \Phi_n(\mathbf{R}; \mathbf{r}) \quad (\text{II.29})$$

A partir de les equacions (II.25) i (II.26), s'observa que els termes \hat{C}_{nn} són els responsables de l'acoblament entre estats electrònics diferents ($n \neq n'$), fins i tot en el cas

d'emprar una representació adiabàtica. Es tracta dels anomenats termes d'acoblament no-adiabàtic.

En la representació adiabàtica i suposant inapreciables tots els termes d'acoblament (aproximació adiabàtica o de Born-Oppenheimer), el sistema d'equacions diferencials acoblades es transforma en un conjunt d'equacions diferencials sense acoblar que descriuen, cadascuna d'ells, el moviment nuclear en una superfície d'energia potencial, $E_n(\mathbf{R})$:

$$[T(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(\mathbf{R}; t) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{II.30})$$

equació en què s'han despreciat els termes a_{nn} i b_{nn} perquè, tal i com hem dit, són correccions molt petites a la superfície [1-3].

Encara que fins aquí hem parlat només de la representació electrònica adiabàtica, hi ha altres tipus de representacions electròniques, com per exemple l'anomenada diabàtica [2]. Sigui quin sigui el tipus de representació electrònica elegit, un dels problemes més difícils amb què ens trobarem serà l'elecció de les funcions de base.

II.2.- Superfícies d'energia potencial. (SEP's)

La separació dels moviments nuclear i electrònic, fa que podem visualitzar la reacció química com una reordenació dels nuclis dins del potencial determinat per les interaccions electròniques i les repulsions nuclears, és a dir, dins d'una superfície de potencial.

En la majoria dels casos, l'energia potencial $E_n(\mathbf{R})$ no es pot obtenir de manera exacta, i s'han de buscar solucions aproximades de l'equació d'Schrödinger electrònica per a un número discret de configuracions nuclears que caldrà o bé interpolar, o bé ajustar a alguna expressió analítica, de manera que es pugui utilitzar en estudis de processos de col·lisió.

Una superfície d'energia potencial és una funció que proporciona l'energia electrònica en cadascuna de les possibles configuracions geomètriques dels nuclis, amb un número de variables igual al número d'elles que cal especificar per tal que la geometria del sistema de nuclis quedi perfectament determinada. En el cas més senzill d'un sistema diatòmic serà funció d'una sola variable: la distància internuclear. En el cas d'un sistema triatòmic,

l'energia potencial serà funció de tres variables (per exemple, dues distàncies interatòmiques i un angle) i en el cas d'un sistema amb M àtoms serà funció de $3M-6$ variables. Les sis variables que es resten del conjunt de les $3M$ coordenades nuclears considerades inicialment, corresponen als tres graus de llibertat translacionals i als tres rotacionals que deixen inalterat el valor de l'energia potencial on s'efectua el moviment nuclear. En el cas d'un sistema amb dos àtoms com que només hi ha dos graus de llibertat rotacionals, el nombre de variables a especificar es redueix a una.

L'elecció d'aquestes variables és arbitrària, mentre siguin linealment independents. Normalment solen utilitzar-se coordenades internes (distàncies i angles d'enllaç i diedres o les seves combinacions lineals).

Fins aquest punt només hem parlat de dos aspectes referents a la construcció de les SEP's: la resolució de l'equació d'Schrödinger i el possible tractament de les dades obtingudes, però també n'hi ha un altre que cal considerar i que fa referència a la representació gràfica de la SEP obtinguda, ja que la seva descripció en termes topològics^[4] ajudarà a visualitzar el procés reactiu.

II.2.1.- Resolució de l'equació d'Schrödinger.

La resolució analítica de l'equació d'Schrödinger electrònica, només és possible en el cas monoelèctronic i per tant s'han hagut de buscar vies alternatives que, encara que menys rigoroses, permeten calcular l'energia electrònica. Aquest estudi ha donat lloc al desenvolupament de dos tipus de mètodes basats en concepcions diferents: els mètodes *ab initio* i els semiempírics.

II.2.1.1.- Mètodes *ab initio*.

Les funcions d'ona electròniques es poden representar de manera exacta mitjançant combinacions lineals dels aromenats determinants d'Slater ϕ_i :

$$\Phi_n = \sum_{i=1}^{\infty} C_{ni} \phi_i \quad (\text{II.31})$$

que són productes antisimetrizats d'un conjunt de funcions monoelèctriques que representen a cadascun dels electrons del sistema:

$$\Phi_1 = |\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N| \quad (\text{II.32})$$

La majoria dels mètodes ab initio estan basats en el mètode de Hartree-Fock^[5], (HF), que fa servir un model de l'estructura elèctrica de les molècules en què cada electró es mou en el camp de potencial promig creat per tots els altres electrons. Això s'acompleix assignant a cada electró una funció d'ona monoelèctrica, que s'anomena spin-orbital pel fet de constar d'una part espacial i d'una d'espina.

Suposant que l'estat fonamental del sistema es pot descriure amb un sol determinant d'Slater (aproximació monodeterminantal) i aplicant el mètode variacional, s'arriba a les equacions de Fock:

$$f(i) \varphi_a(i) = \epsilon_a \varphi_a(i) \quad (\text{II.33})$$

on $f(i)$ és l'anomenat operador de Fock:

$$f(i) = h(i) + \sum_b J_b(i) - K_b(i) \quad (\text{II.34})$$

expressió en què $h(i)$ és l'operador hamiltonià monoelèctric i $J(i)$ i $K(i)$ són els anomenats operadors de Coulomb i de bescanvi, respectivament. El primer d'ells, fa referència a l'energia potencial d'interacció entre un electró i tots els altres considerats com un núvol elèctric i el segon, prové del requeriment que la funció d'ona ha de ser antisimètrica respecte del bescanvi dels dos electrons.

Si apliquem el mètode Hartree-Fock a un sistema amb capes tancades (RHF), és a dir, amb tots els orbitals doblement ocupats, el determinant d'Slater per a un sistema amb N electrons, es representa per mitjà de:

$$\left| \varphi_1 \bar{\varphi}_1, \varphi_2 \bar{\varphi}_2, \dots, \varphi_{\frac{N}{2}} \bar{\varphi}_{\frac{N}{2}} \right| \quad (\text{II.35})$$

on φ_i i $\bar{\varphi}_i$ són dos spin-orbitals corresponents a un mateix orbital però amb la part d'espina diferent.

L'operador de Fock, seguint el formalisme RHF, ve donat per:

$$f(i) = h(i) + \sum_J [2 J_J(i) - K_J(i)] \quad (\text{II.36})$$

on el factor 2 apareix perquè els orbitals estan doblement ocupats.

La dificultat que es presenta a l'hora de resoldre les equacions de Fock (equació II.33), es pot reduir representant els orbitals mitjançant combinacions lineals d'un conjunt de funcions de base. Aquesta idea és la que va proposar Roothaan^[6] l'any 1951. Llavors:

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (\text{II.37})$$

i, en conseqüència, el sistema d'equacions de Fock es transforma en un sistema d'equacions lineals (equacions de Roothaan):

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (f_{j\mu} - \epsilon_i S_{j\mu}) = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II.38})$$

on:

$$f_{j\mu} = \langle \chi_j | f | \chi_{\mu} \rangle \quad (\text{II.39})$$

i:

$$S_{j\mu} = \langle \chi_j | \chi_{\mu} \rangle \quad (\text{II.40})$$

Per tal d'obtenir solucions diferents de la trivial, per al sistema d'equacions de Roothaan, cal que:

$$\det (f_{j\mu} - \epsilon_i S_{j\mu}) = 0 \quad (\text{II.41})$$

equació secular, les arrels de la qual donen les energies orbitals.

S'ha de tenir en compte que en l'expressió de l'operador de Fock intervenen les funcions a trobar i aquest fet fa que sigui necessari un procés iteratiu. A partir del determinant anterior i fent ús d'unes funcions φ_i inicials, s'obté un conjunt de valors de les

energies ϵ_i que, una vegada substituït a les equacions (II.38), permeten calcular els coeficients c_{ij} , proporcionant unes noves funcions d'ona i , en conseqüència, uns valors millorats de les energies ϵ_i . Aquest procés es repeteix fins arribar a l'autoconsistència.

Finalment l'energia Hartree-Fock (RHF) es calcula a partir de l'equació següent:

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) + U_{\text{NN}} \quad (\text{II.42})$$

En l'altra variant del mètode HF, anomenat UHF (Unrestricted Hartree Fock), útil per a tractar els sistemes amb capes obertes, no hi ha cap restricció pel que fa a que els orbitals han d'estar doblement ocupats. Les funcions UHF, en general, no són funcions pròpies de l'operador \hat{S}^2 . Això no obstant, també podria seguir-se un altre camí per a estudiar aquests tipus de sistemes, basat en un formalisme semblant al seguit en el mètode RHF però amb algunes modificacions^[7] i que fa que les funcions que s'obtenen siguin pròpies de l'operador \hat{S}^2 , però la seva resolució és força complexa i laboriosa, per la qual cosa, fins als darrers anys, no ha estat massa utilitzada.

Una funció d'ona UHF, està formada per un conjunt de funcions φ_i^α i φ_i^β que descriuen els electrons d'spin α i β respectivament. Aplicant a aquestes funcions les equacions de Fock, s'obtenen dos sistemes d'equacions que no es poden resoldre de manera independent:

$$f^\alpha(1) \varphi_i^\alpha(1) = \epsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha(1) \quad (\text{II.43})$$

$$f^\beta(1) \varphi_i^\beta(1) = \epsilon_i^\beta \varphi_i^\beta(1) \quad (\text{II.44})$$

on ara els operadors de Fock s'expressen mitjançant:

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{n_a} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{n_b} J_a^\beta \quad (\text{II.45})$$

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{n_b} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{n_a} J_a^\alpha \quad (\text{II.46})$$

De la mateixa manera que en el formalisme RHF, la utilització d'un conjunt de funcions de base porta a l'obtenció de dos sistemes d'equacions lineals^[8], la resolució

iterativa de les quals permet arribar a la solució buscada.

Fins aquí, hem seguit el mètode HF, basant-nos en l'aproximació monodeterminantal, és a dir, suposant que la funció d'ona està representada per un únic determinant d'Slater, amb la qual cosa estem considerant una sola configuració electrònica. Fins i tot en el límit que suposaria la utilització d'una base infinita, l'energia HF que obtindriem es diferenciaria de la que el sistema té en realitat en l'anomenada energia de correlació, deguda a la correlació en el moviment electrònic. Una de les maneres de recuperar l'energia de correlació perduda és mitjançant un càlcul CI^[9] en què es consideren diferents configuracions electròniques a l'hora de construir la funció d'ona. Depenent del número de configuracions que es facin servir el resultat del càlcul serà més o menys acurat. També hi ha un altre mètode per a recuperar l'energia de correlació perduda que es basa en la Teoria de Pertorbacions^[10], en què el hamiltonià s'expressa com a suma de dues parts, d'una de les quals se'n coneixen les seves funcions i valors propis i l'altre s'inclou com una petita pertorbació. L'energia i la funció d'ona exactes s'expressen mitjançant un desenvolupament infinit de termes de complexitat creixent en què intervenen les solucions del hamiltonià sense pertorbar i la pròpia pertorbació.

L'elecció entre un tipus de mètode o un altre vindrà marcada tant per la consideració de les característiques pròpies del sistema que es vulgui estudiar com per la disponibilitat dels recursos de càlcul.

11.2.1.2.- Mètodes semiempírics

Aquests mètodes es plantegen d'entrada per a obtenir solucions aproximades de l'equació d'Schrödinger electrònica, intentant reduir al màxim el temps de càlcul. Ja que la gran part del cost, en la resolució de les equacions de Roothaan, és degut a l'avaluació de les integrals mono i bielectròniques sobre les funcions de base, no és gens estrany que molts mètodes semiempírics es basin o bé en la reducció del número d'integrals a calcular, eliminant aquelles que semblin tenir menys importància, o bé intentant rebaixar el temps de càlcul al màxim, avaluant algunes de les integrals mitjançant paràmetres que s'hauran optimitzat per tal de reproduir resultats experimentals o de càlculs acurats.

En un principi, en els mètodes semiempírics, es varen ajustar els paràmetres en base a la reproducció dels resultats de càlculs ab initio, però com que la majoria d'aquests

s'havien dut a terme utilitzant una base mínima, els resultats obtinguts varen ser molt pobres. Dewar i col.laboradors, varen ser dels primers en desenvolupar mètodes semisimpírics en què els paràmetres s'ajustaven a fi de reproduir resultats obtinguts experimentalment (MINDO/3[11-14], MNDO[15-16] i AM1[17]). Tots tres mètodes utilitzen una base mínima d'orbitals atòmics d'Slater i suposen que no hi ha interacció entre els electrons interns i els de la capa de valència, a més cadascun d'ells incorpora noves simplificacions que principalment fan referència al càlcul de les integrals.

La utilització d'aquests mètodes està limitada a l'estudi de sistemes, per als que els paràmetres dels àtoms participants hagin estat determinats prèviament.

II.2.2.- Representacions funcionals.

Per tal de poder resoldre les equacions del moviment, pas necessari en estudis de dinàmica de col·lisió, hem de ser capaços de calcular de la manera més ràpida possible el valor del potencial i de les seves derivades en qualsevol punt. Ja hem parlat que, en un sistema amb M nuclis, la funció de potencial depèn de $3M-6$ variables, és a dir, que fins i tot en l'estudi de sistemes no massa complicats, el número de càlculs a realitzar es pot convertir en un problema intractable. Afortunadament, a una energia total fixada, no totes les zones de la SEP tenen la mateixa importància i els càlculs es poden limitar a les zones més significatives, amb la qual cosa, en la majoria dels casos, el coneixement de la superfície d'energia potencial es reduirà al càlcul d'un conjunt discret de punts que s'hauran d'interpol·lar o bé ajustar a alguna expressió analítica que, lògicament, haurà d'acomplir una sèrie de requisits per tal de poder ser acceptada com a funció representativa de la SEP:

- a) Les zones asimptòtiques hauran d'estar ben descrites.
- b) Aquelles zones d'interacció sobre les què disposem d'informació, la reflectiran el més acuradament possible.
- c) Si no disposem d'informació de determinades zones de la SEP, almenys exigirem que presentin un comportament físicament raonable.
- d) Les asímptotes estaran connectades de manera suau amb les zones d'interacció.

e) Les propietats de simetria que pugui presentar el sistema han de quedar adequadament reflectides.

Per tal de poder obtenir una representació analítica de la SEP, hi ha dues maneres d'ajustar els resultats, mitjançant els mètodes d'interpolació local o per mitjà dels mètodes d'interpolació global.

II.2.2.1.-Mètodes d'interpolació local (splines).

Resulta evident que si un cert problema dinàmic està localitzat en una zona relativament reduïda de l'espai de configuracions, no és necessari que intentem dur a terme un ajust acurat sobre l'espai complet. Tanmateix, la funció augmentarà la seva complexitat en ampliar el seu domini de validesa. Per tal d'evitar aquest conflicte, es pot dividir l'espai de configuracions en intervals i assignar, a cadascun d'ells, una funció diferent que doni compte de les característiques de la zona. En la majoria dels casos es fan servir funcions polinòmiques i ja que la funció de potencial i les seves derivades han de ser contínues en tot l'espai de configuracions, s'hauran d'imposar una sèrie de condicions límit que seran les que permetran calcular els coeficients dels esmentats polinomis.

En aquests tipus d'ajust, els polinomis més utilitzats han estat els de tercer ordre, i els coeficients, tal i com hem dit, s'han calculat assegurant la continuïtat de la funció i de les seves derivades primeres i segones en els límits de cada interval (anomenats nodes). Una vegada finalitzat l'ajust, si es vol conèixer l'energia en un punt, primer cal saber a quin interval pertany, i després s'ha d'aplicar el polinomi corresponent.

En aquesta línia s'han fet estudis molt extensos de superfícies d'energia potencial mono, di i tridimensionals^[18]. L'avantatge d'aquest tipus de mètodes és que l'exactitud de la representació del potencial en qualsevol dels intervals, només depèn de la forma que adopta la funció en ells i per tant es tracta d'un tipus de representació molt flexible que permet aconseguir un ajust força precís només amb la utilització d'expressions polinòmiques senzilles. Com a desavantatge, podem indicar que encara que aquest mètode s'hagi aplicat a l'estudi de sistemes amb més de dues dimensions, solen aparèixer problemes, no massa fàcils de resoldre, relacionats amb el tipus de coordenades emprat, amb els límits de definició o bé de duplicitat a l'hora de descriure un mateix punt^[19], apart de la necessitat de considerar un número molt gran de punts.

II.2.2.2.- Metodes d'interpolació global.

Encara que, generalment, un ajust d'aquest tipus serà menys exacte que el que s'obtidria aplicant un mètode d'interpolació local, moltes vegades cal utilitzar-lo ja sigui per manca d'informació del sistema o pel fet d'estudiar un sistema poliatòmic sense restriccions en la dimensionalitat, la qual cosa implica realitzar un gran número de càlculs, incrementant notablement la carestia de l'estudi.

Els mètodes d'interpolació global, no han d'utilitzar necessàriament funcions analítiques del potencial, sino que es podrà emprar qualsevol procediment o algorisme que porti a estimacions acurades del mateix. Això no obstant, la majoria d'aquests tipus de mètodes estan basats en la utilització de funcions analítiques per a representar la SEP, gairebé sempre es tracta de fer servir funcions relativament senzilles, construïdes a partir de funcions analítiques conegudes, procurant que donin una bona descripció de la zona d'interacció així com una connexió suau entre aquestes zones i les asimptòtiques. És evident que, diferents tipus de funcions de potencial, tindran diferents graus de flexibilitat.

En aquests tipus d'ajust, s'han utilitzat des de funcions totalment arbitràries fins a d'altres destinades a representar superfícies d'una forma determinada, els paràmetres de les quals estan directament relacionats amb les característiques topològiques de la SEP, com per exemple, alçada de barreres, existència de pous, etc.

Les funcions de potencial semiempíriques, són solucions aproximades de l'equació d'Schrödinger electrònica i, generalment, satisfan gran part dels criteris desitjables per a una bona funció de potencial. Malgrat la seva cruessa, tenen un fonament teòric i, per tant, poden representar millor les característiques de la interacció física que no pas un potencial arbitrari. Per altra banda, són una mica restrictives i no són pas prou flexibles per a representar superfícies de formes arbitràries, siguent més aptes per a l'estudi d'uns determinats tipus de sistemes que no pas d'altres.

II.2.3.- Representacions gràfiques.

Les corbes d'energia potencial de la majoria de molècules diatòmiques són molt senzilles, en el cas d'estats enllaçants presenten un únic mínim o si són repulsives mostren un mínim superficial a llargues distàncies d'enllaç (mínim de van der Waals). Es molt

estrany trobar corbés amb més d'un punt estacionari i quan se'n troben sol ser degut a un creuament evitat amb alguna altra superfície.

Quan el sistema està constituït per més de dos àtoms, la funció $V(R)$ mai no es pot representar mitjançant un diagrama bidimensional, fins i tot en el cas més senzill d'un sistema amb tres cossos A, B, i C, ja que la funció depèn de $3M-6$ variables, no és possible visualitzar, almenys de manera exacta, la funció $V_{ABC}(R_1, R_2, R_3)$ en l'espai tridimensional.

La manera més usual de representar gràficament les funcions multidimensionals d'energia potencial, és mitjançant els anomenats mapes de contorn. Un mapa d'aquest tipus es construeix considerant només dues de les $3M-6$ variables, mentre que les altres es mantenen fixes. Les dues variables triades es poden representar com a distàncies d'enllaç al llarg dels eixos x i y ; llavors, el potencial $V(x,y)$ es pot calcular a qualsevol punt del pla xy i els contorns s'obtinguen unint totes les parelles de punts (x,y) amb el mateix valor del potencial V . Si es dibuixen els contorns d'una sèrie d'energies adequadament espaciades, s'obté una representació en què poden apreciar-se els diferents gradients de l'energia en cada zona. Està clar que el potencial V depèn de més de dues variables i, per tant, la superfície bidimensional obtinguda serà només un tall de la superfície multidimensional. A mesura que augmenti el número d'àtoms del sistema es necessitaran més d'aquests talls per tal d'aconseguir una acurada descripció de la hipersuperfície de potencial i, evidentment, també serà més difícil la seva interpretació.

En el cas més senzill d'un sistema triatòmic solen utilitzar-se dos tipus de representacions gràfiques, en una d'elles es manté fixat l'angle A-B-C i en l'altra es fixa alguna distància, o bé la distància d'equilibri de la diatòmica reactiva o bé alguna altra corresponent a algun punt estacionari de la superfície.

Exemples dels dos tipus de representacions es poden veure a les Figures II.2 i II.3. A la primera d'elles corresponent al sistema CHF, es manté constant el valor de l'angle C-H-F i a la segona, que fa referència al sistema CH₃-H-H on es considera el CH₃ com a una única partícula, es manté constant la distància de separació entre els dos hidrogens, variant el valor de l'angle i la distància CH₃-H.

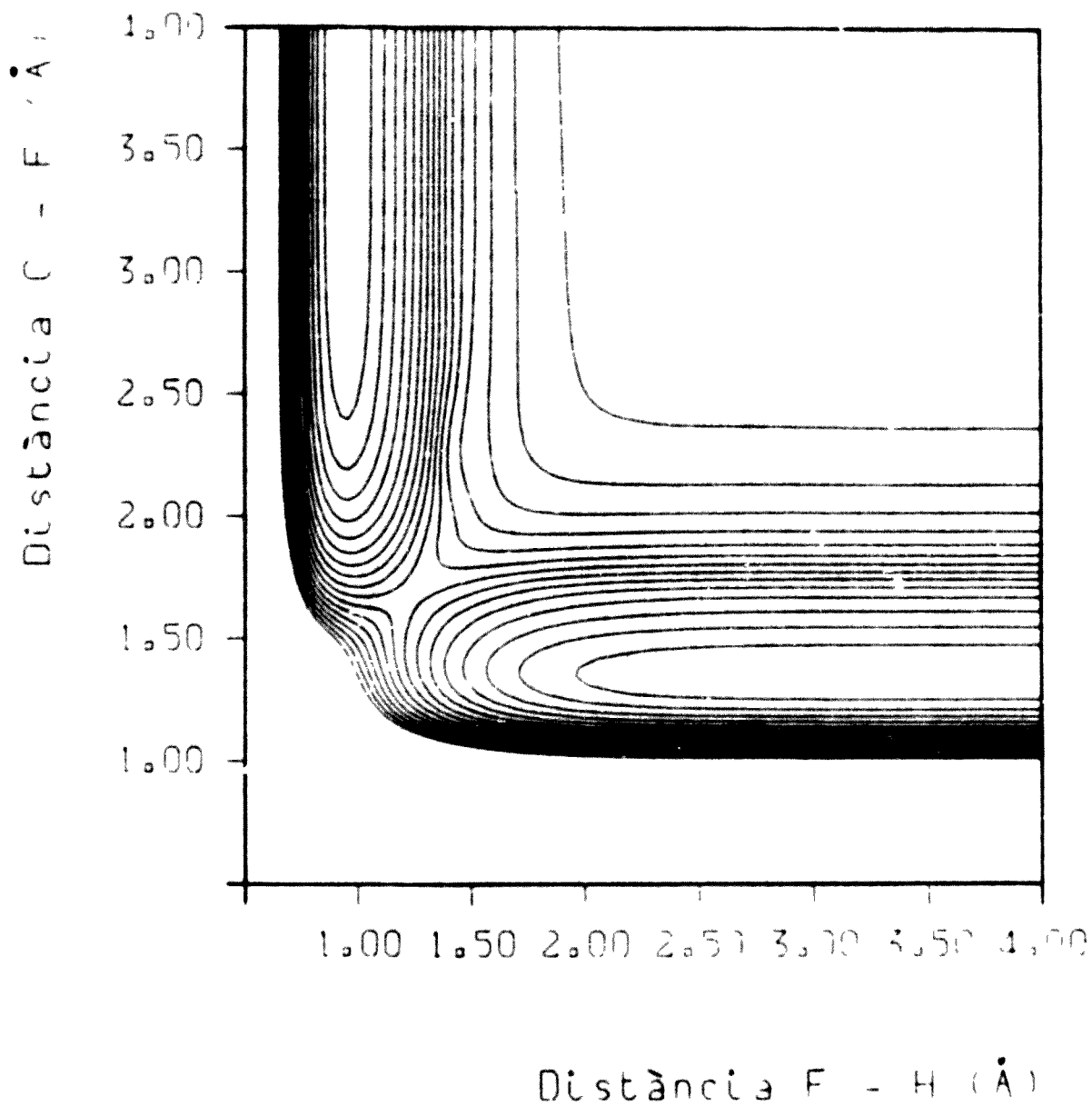


Figura II.2.- Mapa de corbes equipotencials del sistema C + HF ($\alpha = 150^\circ$). La separació entre corbes consecutives és igual a 0.01 a.u.[20]

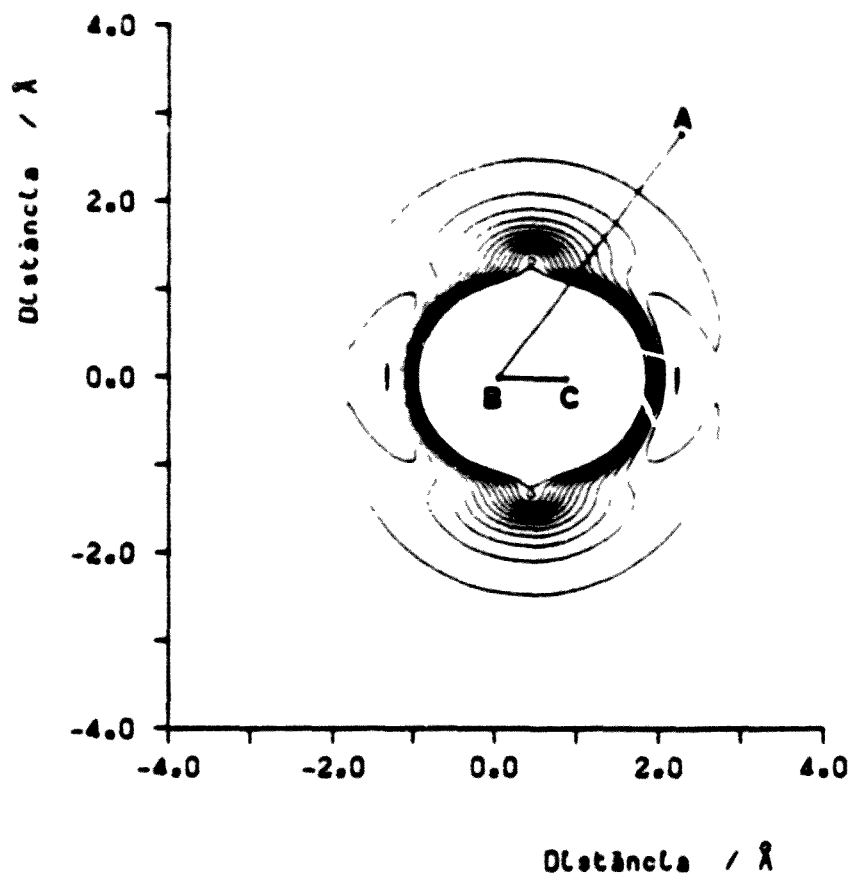
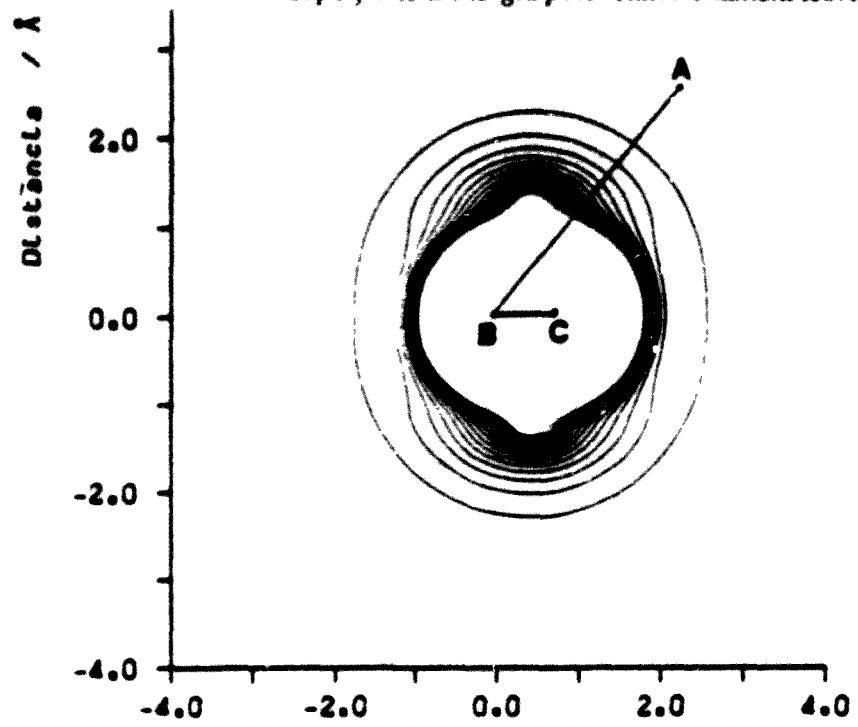


Figura II.3.- Mapa de corbes equipotencials del sistema $\text{CH}_3\text{-H-H}$. Superfície LEPS. Separació H-H igual a 0.830 \AA (figura superior) i 0.900 \AA [21]. (figura inferior).

En aquest cas més senzill d'un sistema triatòmic, els diagrames permeten fer una bona interpretació del sistema reactiu en termes de les característiques topològiques de la superfície.

II.2.4.- Regions de màxima influència del potencial.

Ja que la funció d'energia potencial ha de ser contínua i derivable amb continuïtat, es pot estudiar la seva forma d'acord amb el comportament de les derivades de l'energia respecte de les coordenades triades per a definir la funció.

Considerem el vector gradient, les components del qual són les derivades primeres de la funció de potencial:

$$\vec{\nabla} v = \left(\frac{\partial v}{\partial x_1}, \frac{\partial v}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial v}{\partial x_n} \right) \quad (\text{II.44})$$

i la matriu hessiana, les components de la qual són les derivades segones de la funció d'energia potencial:

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla}v) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 v}{\partial x_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 v}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 v}{\partial x_n \partial x_1} & \dots & \frac{\partial^2 v}{\partial x_n^2} \end{pmatrix} \quad (\text{II.45})$$

on n és igual al número de variables de les que depèn la funció: 3M-6.

II.2.4.1.- *Punts estacionaris.*

Els punts estacionaris es defineixen com aquells en què el vector gradient és nul, és a dir, amb totes les components iguals a zero. Segons les components de la matriu hessiana, es poden classificar en dos tipus diferents:

a) Estructures d'equilibri.

Són mínims de la SEP, i com a tals representen estructures moleculars estables, que poden correspondre a molècules en les seves estructures d'equilibri o a intermedis de llarga vida. Aquestes estructures es caracteritzen perquè, a més de ser nul el vector gradient, la matriu hessiana és definida positiva, és a dir que tots els seus valors propis són més grans que zero.

b) Estructures de transició.

Són punts d'energia màxima situats en un camí de mínima energia i que connecta les estructures d'equilibri entre sí. Degut a la forma geomètrica de la zona de la SEP en què es troben, s'anomenen punts de cadira. Són mínims respecte de totes les direccions de l'espai de configuracions menys d'una: la del camí de mínima energia. Són estructures que es caracteritzen perquè, a més de ser nul el vector gradient, la matriu hessiana té un únic valor propi negatiu.

Potser, les característiques més importants dels punts estacionaris són les freqüències vibracionals, els modes normals que descriuen el moviment nuclear associat i l'energia del punt zero.

El procediment més senzill per a calcular els modes normals^[22], és a partir dels elements de la matriu hessiana, mitjançant una transformació de coordenades cartesianes a coordenades ponderades^[23]. Diagonalitzant la matriu, expressada en les noves coordenades, s'obtenen els modes normals de vibració. Per a una molècula no lineal, sis dels valors propis de la matriu seran iguals a zero i els $3N-6$ que queden són proporcionals als quadrats de les freqüències dels modes normals. Així, per a les estructures d'equilibri, com que tots els valors propis diferents de zero són positius, totes les freqüències seran reals, en canvi per als estats de transició, amb un valor propi negatiu, els correspondrà una freqüència imaginària.

II.2.4.2.- Camins de reacció.

Es defineix un camí de reacció com el que seguiria un sistema, amb energia cinètica nul·la, mitjançant increments infinitesimals de les coordenades. La direcció d'aquest camí,

coincidirà amb la del vector gradient, quan les coordenades emprades siguin les que diagonalitzen l'expressió clàssica de l'energia cinètica del sistema. En aquest cas, l'evolució del sistema és la mateixa que tindria un punt movent-se, de forma infinitament lenta, sobre la superfície de potencial.

Normalment, per a determinar el camí de reacció es fa servir el mètode anomenat de la *coordenada de reacció*, c_R . Elegint com a coordenada de reacció, c_R , una de les coordenades internes, es minimitza l'energia respecte de totes les altres amb la qual cosa es determinen els punts del camí del gradient que correspondran a una sèrie de valors fixats de c_R . D'aquesta manera, es poden obtenir configuracions geomètriques properes a la dels punts de cadira que serviran com a punt de partida per a aplicar un algorisme de minimització del gradient.

Podria ocórrer que la coordenada triada no permetés estudiar la zona més enllà del punt de cadira pel fet que la minimització del gradient portés directament a productes. A vegades, serà difícil que una coordenada de reacció, descrita per una única distància o un sol angle d'enllaç, ens permeti estudiar el camí de reacció, fent-se necessari l'ús de coordenades de reacció mixtes, expressades normalment mitjançant combinacions lineals de diferents coordenades internes.

II.3.- Bibliografia

- [1] .- Anders Fröman. *J. Chem. Phys* **36**, 1962, 1490.
- [2] .- E.E. Nikitin, L. Zulficke. "Theory of Chemical Elementary Processes".
Spring-Verlag, 1978.
- [3] .- J.C. Tully. "Non-adiabatic Processes in Molecular Collisions" a "Dynamics of Molecular Collisions, Part B". Ed. W.H. Miller, Plenum Press., 1976.
- [4] .- P.J. Kuntz. "Features of Potential Energy Surfaces and Their Effect on Collisions" a "Dynamics of Molecular Collisions, Part B". Ed. W.H. Miller, Plenum Press., 1976.
- [5] .- I.N. Levine. *Química Cuántica*. Ed. AC. Madrid (Espanya)
- [6] .- C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 1951, 69.

- [7] .- C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., 32, 1960, 179.
- [8] .- J.A. Pople, R.K. Nesbet. J. Chem. Phys., 22, 1954, 571.
- [9] .- I. Shavitt. "The Method of Configuration Interaction" a "Methods of Electronic Structure Theory", Ed. H. Shaeffer. Plenum. Press.
- [10] .- Albert Messiah "Mecánica Cuántica". Editorial Tecnos. Madrid.
- [11] .- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. J. Am. Chem. Soc., 77, 1975, 1285.
- [12] .- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. J. Am. Chem. Soc., 77, 1975, 1294.
- [13] .- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. J. Am. Chem. Soc., 77, 1975, 1302.
- [14] .- R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. J. Am. Chem. Soc., 77, 1975, 1307.
- [15] .- M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 4899.
- [16] .- M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 4907.
- [17] .- M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 1985, 3902.
- [18] .- N. Sathyamurthy, L.M. Raff. J. Chem. Phys., 63, 1975, 464.
- [19] .- S. Chapman, M. Dupuis, S. Green. Chem. Phys., 78, 1983, 93.
- [20] .- J.M^a Lucas. Tesis Doctoral. Departament de Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona, 1986.
- [21] .- A.Solé Tesi Doctoral. Departament de Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona, 1987.
- [22] .- "Theory of Chemical Reaction Dynamics". Vol.I. Ed. M. Baer. CRC Press, Inc. Boca Raton (Florida).
- [23] .- I. Levine. Espectroscopia Molecular. Editorial AC. Madrid, 1980.

**III.- DESCRIPCIÓ DE LA METODOLOGIA EMPRADA EN EL
CÀLCUL DE LA SEP**

III.1.- Mètode semiempíric MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap).

Aquest mètode, igualment que altres mètodes semiempírics, utilitza com a conjunt de funcions de base una base mínima d'orbitals atòmics d'Slater a la vegada que presuposa que no hi ha interacció entre els electrons interns i els de la capa de valència. Amb aquesta aproximació, ja s'aconsegueix una bona reducció del temps de càlcul, que encara es millora amb el tractament de les integrals que s'han d'avaluar.

En l'MNDO^[1], s'utilitzen funcions que només contenen paràmetres atòmics (no moleculars) per a calcular diferents termes de la matriu de Fock. A continuació s'indiquen les aproximacions més importants, així com el procediment de parametrització.

III.1.1.- Aproximacions bàsiques.

Els orbitals moleculars de la capa de valència, ψ_i , es representen mitjançant combinacions lineals d'orbitals atòmics de la capa de valència:

$$\psi_i = \sum_v C_{v,i} \Phi_v \quad (\text{III.1})$$

Per tal de determinar l'energia electrònica d'un sistema amb capes tancades, s'utilitzen les equacions de Roothaan - Hall^[1] que, dins de l'aproximació emprada, són iguals a:

$$\sum_v (f_{\mu v} - \epsilon_i \delta_{\mu v}) C_{v,i} = 0 \quad (\text{III.2})$$

on $f_{\mu v}$ és l'operador de Fock i ϵ_i és el valor propi de l'energia de la funció ψ_i . Suposant que els orbitals Φ_ν i Φ_μ estan centrats en l'àtom A i els orbitals Φ_λ i Φ_σ en l'àtom B ($A \neq B$), els elements de la matriu de Fock s'expressen mitjançant:

$$f_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_v^A P_{\mu\mu} [(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu, \lambda\sigma) \quad (\text{III.3})$$

$$f_{\mu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (\text{III.4})$$

$$f_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\sigma\nu}(\mu\nu, \lambda\sigma) \quad (\text{III.5})$$

on $U_{\mu\mu}$ és l'energia monoelèctronica monocèntrica, que és la suma de l'energia cinètica d'un electró en l'orbital Φ_{μ} de l'àtom A i l'energia potencial deguda a l'atracció entre l'electró i el core de l'àtom A, $(\mu\mu, \nu\nu)$ són les integrals bielectròniques i monocèntriques de Coulomb i $(\mu\nu, \mu\nu)$ les de bescanvi. $P_{\mu\nu}$ són els elements de la matriu densitat i $\beta_{\mu\lambda}$ representen les integrals monoelèctroniques i bicèntriques de ressonància i $(\mu\nu, \lambda\sigma)$ les bielectròniques i bicèntriques de repulsió i $V_{\mu\nu,B}$ fa referència a les atraccions monoelèctroniques i bicèntriques que hi ha entre un electró en la distribució de càrrega Φ_{ν} de l'àtom A i el core de l'àtom B.

En el mètode MNDO, els diferents termes que apareixen en els elements de la matriu de Fock, no es calculen analíticament sino que es determinen o bé a partir de dades experimentals o bé mitjançant expressions semiempíriques que contenen paràmetres ajustables. Aquest fet fa que es pugui pensar en la compensació de les aproximacions introduïdes. Encara que, en un principi, es pretenia avaluar els termes monocèntrics $U_{\mu\mu}$ i les integrals de Coulomb $(\mu\mu, \nu\nu)$ i de bescanvi $(\mu\nu, \mu\nu)$ utilitzant un procediment basat en el mètode d'Oleari^[2], segons el qual les energies teòriques atòmiques s'ajusten a valors espectroscòpics, finalment aquest tractament només es va emprar en l'avaluació de les integrals de Coulomb i de bescanvi, mentre que els termes $U_{\mu\mu}$ es varen tractar com a paràmetres variables. Les integrals de repulsió bicèntriques $(\mu\nu, \lambda\sigma)$, que representen l'energia d'interacció entre les distribucions de càrrega $e\Phi_{\mu}\Phi_{\nu}$ de l'àtom A i $e\Phi_{\lambda}\Phi_{\sigma}$ de l'àtom B, vénen donades per una expansió en termes d'interaccions multipol-multipol $[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$. Els elements M_{lm} són els moments multipolars de les dues distribucions de càrrega i "l" i "m" especificuen l'ordre i l'orientació dels multipols:

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] \quad (\text{III.6})$$

Cada multipol, M_{lm} , està representat per una configuració $[M_{lm}]$ de 2^l càrregues puntuals de magnitud $e/2^l$ amb una separació entre elles igual a D_l . La interacció entre dos multipols es pot calcular mitjançant:

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{(l_1 + l_2)}} \sum_{i=1}^{2l_1} \sum_{j=1}^{2l_2} f_1(R_{ij}) \quad (\text{III.7})$$

equació en què R_{ij} fa referència a la separació entre dues càrregues interactuants "i" i "j" dels àtoms A i B i $f_1(R_{ij})$, en principi, pot ser qualsevol funció semiempírica que aconseguixi una bona descripció en els límits $R_{AB} \rightarrow 0$ i $R_{AB} \rightarrow \infty$. Si cal conèixer la distància de separació R_{ij} entre dues càrregues interactuants per a una distància interatòmica R_{AB} donada, s'han de definir aquelles configuracions de càrregues puntuals que siguin més rellevants. Aquestes es poden observar a la Figura.III.1.

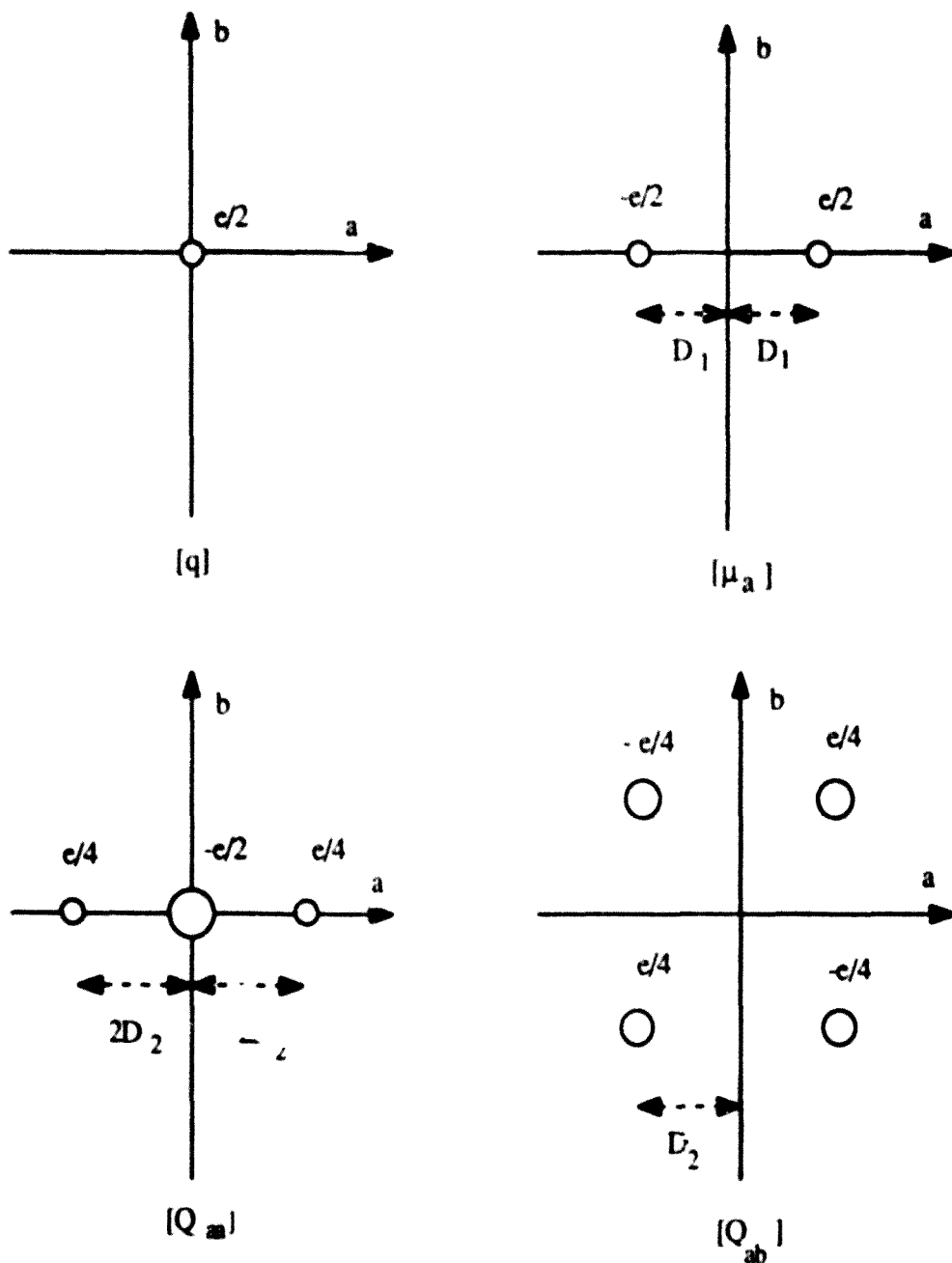


Figura III.1.- Configuracions multipolars de càrregues puntuals.

Considerant una base sp mínima per als electrons de valència, només es tenen en compte quatre configuracions; $[q]$ representa un monopol per a les distribucions de càrregues i $p_a p_a$, $[\mu_a]$ és el dipol de la distribució sp_a , $[Q_{aa}]$ el quadrupol lineal de la distribució $p_a p_a$ i $[Q_{ab}]$ el quadrupol quadrat de les distribucions $p_a p_b$ (amb $a, b = x, y, \text{ ó } z$). No cal considerar més configuracions ja que els moments dipolars d'ordre més elevat desapareixen per simetria.

Les sepcions D_1 en les configuracions di i quadrupolars es calculen de manera que el moment multipolar de cada configuració sigui igual a la de la corresponent distribució de càrrega. Així, per als àtoms de les dues primeres files de la Taula periòdica, es té:

$$D_1 = \frac{5(4\xi_{2s}\xi_{2p})^{\frac{5}{2}}}{3^{\frac{1}{2}}(\xi_{2s} + \xi_{2p})^6} \quad (\text{III.8})$$

$$D_2 = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \xi_{2p} \quad (\text{III.9})$$

on ξ_{2s} i ξ_{2p} són els exponents dels orbitals d'Slater $2s$ i $2p$, respectivament.

Pel que fa referència a les funcions semiempíriques $f_1(R_{ij})$, encara que inicialment es varen assajar les dues expressions que es donen a continuació:

$$f_1(R_{ij}) = \left[R_{ij}^2 + (\rho_{i_1}^A + \rho_{i_2}^B)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.10})$$

i:

$$f_1(R_{ij}) = \left[R_{ij} + \frac{1}{\rho_{i_1}^A + \rho_{i_2}^B} \right]^{-1} \quad (\text{III.11})$$

on els termes additius ρ_i es trien de manera que l'equació (III.7) doni un comportament correcte en els límits $K_{AB} \rightarrow 0$ i $R_{AB} \rightarrow \infty$; a la fi, en el mètode MNDO, la funció utilitzada és la corresponent a l'equació (III.10).

Les integrals de ressonància monoelectròniques $\beta_{\mu\lambda}$, que són les que més contribueixen a l'energia d'enllaç de les molècules, igualment que en la gran majoria de mètodes semiempírics, es suposa que són proporcionals a les integrals de solapament $S_{\mu\lambda}$:

$$\beta_{\mu\lambda} = f_2(R_{AB})S_{\mu\lambda} \quad (\text{III.12})$$

Les integrals de solapament, $S_{\mu\lambda}$, són avaluades analíticament i els exponents dels orbitals d'Slater es tracten com a paràmetres ajustables. La funció $f_2(R_{AB})$ es pren igual a:

$$f_2(R_{AB}) = \frac{(\beta_{\mu}^A + \beta_{\lambda}^B)}{2} \quad (\text{III.13})$$

on β_{μ}^A és un paràmetre ajustable característic de l'orbital atòmic Φ_{μ} de l'àtom A.

L'anàlisi del tractament donat als elements de la matriu de Fock s'acaba especificant l'avaluació dels termes $V_{\mu\mu,B}$, que tal i com hem dit, representen les atraccions electrò-core. Aquests termes vénen donats per :

$$V_{\mu\mu,B} = -Z_B (\mu^A v^A, s^B s^B) + f_3(R_{AB}) \quad (\text{III.14})$$

on Z_B fa referència a la càrrega electrònica de l'àtom B i de la funció $f_3(R_{AB})$ se'n parlarà més endavant.

L'energia total d'una molècula ve donada per la suma de l'energia electrònica i les repulsions entre els cores dels àtoms A i B.

$$E_{\text{tot}}^{\text{mol}} = E_{\text{el}} + \sum_A \sum_B E_{AB}^{\text{core}} \quad (\text{A} < \text{B}) \quad (\text{III.15})$$

i l'entalpia de formació ΔH_f^{mol} s'obté a partir de l'equació:

$$\Delta H_f^{\text{mol}} = E_{\text{tot}}^{\text{mol}} - \sum_A E_{\text{el}}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (\text{III.16})$$

on E_{el}^A és l'energia electrònica de l'àtom A i ΔH_f^A l'entalpia de formació dels àtoms A que constitueixen la molècula.

Igual al que passa amb els termes de la matriu de Fock, els termes E_{AB}^{core} tampoc s'avaluen analíticament sino que es determinen ajustant els paràmetres de les expressions semiempíriques escollides per a representar-los:

$$E_{AB}^{\text{core}} = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B) + f_4(R_{AB}) \quad (\text{III.17})$$

Cal tenir en compte que si $f_3(R_{AB})$ i $f_4(R_{AB})$, equacions (III.14) i (III.17), són ambdues iguals a zero, la interacció electrostàtica neta entre dos àtoms neutres serà gairebé igual a zero per a qualsevol valor de la distància de separació entre ells, ja que les repulsions bicèntriques bielectròniques, les atraccions core-electró i les repulsions core-core són pràcticament nul·les (la interacció electrostàtica no és ben bé igual a zero com passa en altres aproximacions pel fet que les integrals estan avaluades independentment unes d'altres). Aquest fet no és gaire realístic ja que es pot esperar que la repulsió electrostàtica neta entre dos àtoms neutres s'incrementi lleugerament quan la distància interatòmica decreixi. Això no obstant, aquest efecte pot aconseguir-se mitjançant una adequada elecció de les funcions.

Els estudis preliminars es varen orientar considerant una de les dues funcions igual a zero i incloent a l'altra una funció exponencial del tipus $\exp(-\alpha R_{AB})$, on α és un paràmetre ajustable. Tal i com s'explicarà més endavant, finalment es va considerar que:

$$f_3(R_{AB}) = 0 \quad (\text{III.18})$$

Pel que fa a la repulsió electrostàtica neta entre dos àtoms neutres, la funció $f_4(R_{AB})$ s'expressa mitjançant:

$$f_4(R_{AB}) = Z_A Z_B (s^A s^A, s^B s^B) (e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad (\text{III.19})$$

on α és un paràmetre atòmic ajustable. La funció anterior, totalment empírica, dona una bona descripció en el límit $R_{AB} \rightarrow \infty$. Els valors dels paràmetres α són els mateixos per a tots els elements^[1], encara que per a parelles N - H i O - H, la funció emprada és lleugerament diferent a l'anterior.

III.1.2.- Parametrització.

Fins ara només hem indicat la forma de les funcions implicades en la resolució de les equacions de Roothan segons el mètode MNDO, però encara no hem parlat ni dels criteris seguits a l'hora de triar una determinada funció enfront d'una altra ni de quins són els millors valors dels paràmetres que apareixen en les seves expressions. Els principals

factor que es tenen en compte, en el procediment de parametrització, són la capacitat d'un conjunt de funcions i dels paràmetres corresponents per a reproduir tota la sèrie de propietats investigades, i l'observació d'una certa uniformitat en els errors que s'obtenen per a les molècules estudiades.

En realitat es tracta de trobar els millors valors per a un conjunt de paràmetres X_k ($k = 1, 2, \dots, K$) a partir de la comparació entre els valors calculats i observats Y_l ($l = 1, 2, \dots, L$) d'un conjunt d' L propietats.

$$Y = \sum_{l=1}^L (\Delta Y_l)^2 = \sum_{l=1}^L [Y_l(\text{calculat}) - Y_l(\text{observat})]^2 W_l \quad (\text{III.20})$$

on W_l és un factor de pes que permet donar més o menys importància als errors de les diferents magnituds calculades. Cal doncs trobar el mínim d' Y en funció dels paràmetres i encara que aquest fet suggereixi minimitzar les derivades de la funció respecte de totes les variables, per raons de cost, en l'MNDO es fa servir un mètode de mínims quadrats no lineal basat en l'algorisme de Bartels^[3] que no necessita realitzar el càlcul de derivades per al procés de minimització i, en conseqüència, redueix considerablement el número d'avaluacions a fer. Com que el principal inconvenient d'aquest algorisme és la utilització d'una direcció de recerca inicial, cada quart cicle es fa servir per a explorar en una direcció ortogonal a la que prediu.

Per a l'elecció dels millors paràmetres, es varen escollir un conjunt de molècules standard per a les que varen considerar-se un conjunt de propietats: entalpies de formació, variables geomètriques, moments dipolars i primers potencials de ionització. Encara que la selecció de les molècules i les funcions emprades sigui arbitrària, l'elecció sembla ser força representativa ja que els paràmetres obtinguts, porten a resultats raonables fins i tot per a molècules no incloses en la parametrització.

III.1.3.- Realització dels càlculs semiempírics.

Els càlculs s'han dut a terme utilitzant el mètode MNDO descrit abans, amb els paràmetres standard^[4,5], i fent servir una versió modificada^[6] del paquet de programes MOPAC^[7], implementada a l'IBM 3090 / 170 del C.I.U.B.

Per tal de localitzar els intermedis de la SEP, es minimitza l'energia respecte de totes les coordenades internes mitjançant l'aplicació de l'algorisme de Davidon-Fletcher-Powell^[8,9] i la recerca dels punts de cadira s'inicia de manera aproximada, utilitzant el mètode de la coordenada de reacció per a procedir, després, amb una minimització de la norma del gradient, emprant els algorismes de McIver i Komornicki^[10,11] i Bartels^[3].

III.2.- Mètode ab initio Hartree-Fock (HF). Introducció.

En el capítol II ja hem dit que en el mètode HF les funcions orbital molecular s'expressen mitjançant combinacions lineals d'un conjunt de funcions de base i, evidentment, la qualitat dels resultats dependrà de l'elecció que es faci.

Normalment, els orbitals atòmics es representen per mitjà de combinacions lineals de funcions gaussianes. El conjunt de funcions de base utilitzat en un càlcul ab initio implica un cert compromís entre el cost i la rigorositat del mateix. Encara que conjunts petits puguin ésser vàlids per a tractar un ampli interval de problemes químics, sempre donaran lloc a una pèrdua de flexibilitat dels orbitals moleculars calculats.

Resulta evident que els resultats del càlcul milloren amb l'elecció d'una bona base però encara hi ha un fet a tenir en compte en els càlculs ab initio i que fa referència a la inclusió de l'energia de correlació electrònica ja que si es fa servir una base mínima i s'utilitzen mètodes perturbacionals, aquesta energia resulta ser aproximadament un 65% de la que s'obtidria mitjançant un càlcul full-CI sobre la mateixa base, mentre que amb l'elecció d'una bona base, com per exemple la 6-31G**^[12], està al voltant d'un 95%^[13].

III.2.1.- Elecció de la base.

El nivell més senzill de conjunt de base, anomenat de base mínima, correspon a una única funció de base per a cada orbital atòmic. En el següent nivell, "split-valence", es fan servir dues funcions de base per a cada orbital atòmic de valència. És conegut que aquest segon nivell de descripció millora els resultats de les energies relatives així com les d'algunes característiques geomètriques de les molècules^[14]. Una millora addicional la proporciona el fet d'incloure funcions corresponents a valors més elevats del moment

angular orbital, anomenades funcions de polarització.

Apart de tot el que hem dit fins ara, cal assenyalar un aspecte relacionat amb la incompletitud de la base, i que es posa de manifest en aquells càlculs d'alguns tipus d'energia d'interacció intermolecular fets a base de diferències de les energies corresponents al sistema global i de les dels fragments, ja que en aquests darrers no s'utilitzen les mateixes funcions de base que en el sistema global. Encara que es coneixen mètodes per a corregir aquests defectes^[15], no són pas fàcils d'aplicar, almenys de manera senzilla i uniforme a tota la superfície d'energia potencial. Això no obstant, si tenim en compte la magnitud de l'error ($\approx 2 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[16], sembla que aquest serà inapreciable enfront de les altes barreres energètiques que solen haver-hi en els processos reactius, i si a més, es considera que aquest error té tendència a disminuir en augmentar la qualitat de la base, sembla que el fet de no tenir en compte la superposició de base, no serà una aproximació massa dràstica.

Generalment, les funcions de base utilitzades es prenen com combinacions lineals de funcions gaussianes fixes, fet que es coneix amb el nom de contracció de la base.

La base 6-31G**, que és la que farem servir per a dur a terme els càlculs, utilitza dues funcions per a descriure als electrons de la capa de valència (contracció de 3 i 1 gaussianes) i una única funció que representa als electrons de les capes internes (contracció de 6 gaussianes). Els dos asteriscs signifiquen que l'addició de funcions de polarització s'ha dut a terme amb un conjunt de funcions de tipus d centrades sobre els àtoms pesats i de tipus p sobre els àtoms d'hidrogen.

En tots els càlculs que durem a terme, i per tot el que hem exposat en línies anteriors, no tindrem en compte l'efecte de superposició de base.

III.2.2.- Inclusió de l'energia de correlació.

La millor energia HF no és tant baixa com l'energia real del sistema. Matemàticament es pot dir que el fet que la funció sigui monodeterminantal és restrictiu, però també hi ha una raó física que dona compte de l'energia HF massa elevada i que està connectada amb la independència dels electrons en aquesta representació ja que condueix a que la probabilitat de trobar a l'electró, en un cert instant, en un element de volum dv_1 , no es veu influenciada

per la presència d'un altre electró de diferent spin en un element de volum dv_2 en el mateix instant^[17]. Això és consistent amb el fet que l'operador de Fock tracia a cada electró com si s'estés movent en un camp de potencial, degut als altres electrons, promitjat en ϵ . temps.

Considerant dos electrons amb spins antiparal·lels, i tenint en compte el que s'ha exposat, es veu que la probabilitat que dos elements de volum estiguin ocupats simultàniament pels dos electrons és igual al producte de probabilitats dels fets individuals, llavors es diu que no hi ha correlació entre la posició de dos electrons amb spins oposats. Aquesta absència de correlació és clarament un defecte del mètode ja que degut a la repulsió electrònica, cal esperar que la probabilitat de trobar-los un a la vora de l'altre ha de ser menor que la de trobar-los més allunyats. En canvi, per als electrons amb spins paral·lels hi ha una certa correlació degut a l'antisimetrització de la funció d'ona.

En aquest treball, principalment per raons de disponibilitat, la inclusió de l'energia de correlació l'hem dut a terme en base a la Teoria de Pertorbacions.

L'aplicació de la teoria de perturbacions de Rayleigh-Schrödinger per a tractar el problema de la correlació electrònica va ser proposat per primera vegada per Moller i Plesset^[18].

En línies generals, el mètode Moller-Plesset, consisteix en utilitzar inicialment el hamiltonià del sistema, considerant-el format per dues parts:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (\text{III.21})$$

amb $\hat{H}_0 = \sum f_i$, on f_i és l'operador de Fock corresponent a l' i -èssim electró. Les funcions pròpies de \hat{H}_0 són els determinants d Slater:

$$\Phi_0^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n| \quad (\text{III.22})$$

per a l'estat fonamental i els que resultaran de substituir els orbitals ocupats φ_i per altres de virtuals $\varphi_a : \varphi_{i \rightarrow a}^0$, etc.

L'equació d'Schrödinger corresponent a l'estat fonamental del sistema que s'ha de resoldre és:

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{H}') \phi_0 = E \phi_0 \quad (\text{III.23})$$

i ja que el hamiltonià total depèn del paràmetre λ , tant la funció com l'energia també hi dependran:

$$\phi_0 = \phi_0(\lambda, q) \quad (\text{III.24})$$

$$E = E(\lambda) \quad (\text{III.25})$$

on q representa a les coordenades espacials del sistema. Desenvolupant ϕ_0 i E en sèrie de Taylor de potències de λ , resulta:

$$\phi_0 = \phi_0^{(0)} + \lambda \phi_0^{(1)} + \lambda^2 \phi_0^{(2)} + \dots \quad (\text{III.26})$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (\text{III.27})$$

i substituint els desenvolupaments anteriors en l'equació (III.21):

$$(\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{H}')(\phi_0^{(0)} + \lambda \phi_0^{(1)} + \lambda^2 \phi_0^{(2)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\phi_0^{(0)} + \lambda \phi_0^{(1)} + \lambda^2 \phi_0^{(2)} + \dots) \quad (\text{III.28})$$

Agrupant l'expressió anterior segons potències del paràmetre λ i suposant una bona convergència de les dues sèries, poden igualar-se els coeficients, amb la qual cosa:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_0 \phi_0^{(0)} &= E^{(0)} \phi_0^{(0)} \\ \widehat{H}_0 \phi_0^{(1)} + \widehat{H}' \phi_0^{(0)} &= E^{(0)} \phi_0^{(1)} + E^{(1)} \phi_0^{(0)} \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{III.29})$$

Multiplicant per l'esquerra per $\phi_0^{(0)}$, i integrant tot tenint en compte les relacions d'ortonormalitat, s'arriba a:

$$E^{(0)} = \langle \phi_0^{(0)} | \widehat{H}_0 | \phi_0^{(0)} \rangle$$

$$E^{(1)} = \langle \phi_0^{(0)} | \widehat{H}' | \phi_0^{(0)} \rangle$$

$$E^{(2)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{H} | \phi_0^{(1)} \rangle$$

...

$$E^{(n)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{H} | \phi_0^{(n-1)} \rangle \quad (\text{III.30})$$

A partir de la suma dels dos primers termes de l'energia:

$$E^{(0)} + E^{(1)} - \langle \phi_0^{(0)} | \hat{H}_0 + \hat{H} | \phi_0^{(0)} \rangle = E^{\text{HF}} \quad (\text{III.31})$$

s'obté l'energia Hartree-Fock, amb la qual cosa la primera correcció de l'energia la dona el terme de segon ordre:

$$E(\text{UMP2}) = E(\text{UHF}) + E^{(2)}$$

$$E(\text{UMP3}) = E(\text{UHF}) + E^{(2)} + E^{(3)} \quad (\text{III.32})$$

expressions que donen la correcció a l'energia de segon i tercer ordre, respectivament, segons el mètode de Moller-Plesset.

En aquest treball, els càlculs de l'energia Hartree-Fock es corregiran mitjançant l'aplicació del mètode Moller-Plesset.

III.2.3.- Realització dels càlculs ab initio.

Els càlculs ab initio s'han dut a terme utilitzant una versió modificada^[19] del paquet de programes Gaussian 80^[20]. Els estats singulets s'han calculat a nivell SCF amb una funció d'ona monoconfiguracional del tipus RHF^[21], mentre que els dobles serà del tipus UHF^[22]. Les optimitzacions de geometria s'han efectuat amb la base 6-31G**^[12], emprant mètodes analítics per a calcular el gradient^[23,24]. La correlació electrònica, mitjançant càlculs perturbacionals, s'inclourà a nivell Moller-Plesset^[18], fins a tercer ordre.

III.3.- Bibliografia.

- [1] .- M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 4899.
- [2] .- L. Oleari, L. DiSipio, G. DeMichelis. Mol. Phys., 10, 1966, 97.
- [3] .- R.H. Bartels. University of Texas Center for Numerical Analysis, Report. CNA-44, Austin, Texas, 1972.
- [4] .- M.J.S. Dewar, W. Thiel. J. Am. Chem. Soc., 99, 1977, 4907.
- [5] .- M.J.S. Dewar, C.H. Reynolds. J. Comp. Chem., 7, 1986, 140.
- [6] .- S. Olivella. QCPE Bull., 4, 1984, 10. Extesa per S. Olivella i J. M^o Bofill (1987).
- [7] .- J.J.P. Stewart, QCPE Bull., 3, 1983, 101.
- [8] .- R. Fletcher, M.J.D. Powell. Computer.J., 6, 1963, 163.
- [9] .- W.C. Davidon. Computer.J., 10, 1968, 406.
- [10] .- A. Komornicki, J.W. McIver. Chem. Phys. Lett., 10, 1971, 303.
- [11] .- A. Komornicki, J.W. McIver. J. Am. Chem. Soc., 94, 1971, 2625.
- [12] .- W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople. J. Chem. Phys., 51, 1969, 2657.
- [13] .- J.M^o Lucas. Tesis Doctoral. Departament de Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona, 1986.
- [14] .- J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre. J. Am. Chem. Soc., 102, 1980, 939.
- [15] .- S.F. Boys, F. Bernardi. Mol. Phys., 19, 1970, 553.
- [16] .- J.M. Leclerq, M. Allavena, Y. Bouteiller. J. Chem. Phys., 78, 1983, 4606.
- [17] .- J.P. Lowe. Quantum Chemistry. Academic Press, Inc (London) Ltd., 1978.
- [18] .- C. Moller, M.S. Plesset. Phys. Rev, 46, 1934, 618.
- [19] .- A. Solé. (Versió no publicada).
- [20] .- J.S. Binkley, R.A. Whiteside, P. Krishnan, R. Seeger, D.J. DeFrees, H. B. Schlegel, S. Topiol, L.R. Kahn, J.A. Pople. QCPE, 13, 1981, 406.
- [21] .- C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 1951, 69.
- [22] .- J.A. Pople, R.K. Nesbet. J. Chem. Phys., 22, 1954, 571.
- [23] .- H.B. Schlegel. J. Comput. Chem., 3, 1982, 214.
- [24] .- B.A. Murtagh, R.W.H. Sargent. Comput. J., 13, 1970, 185.

**IV.- MODEL PROPOSAT PER A LA SUPERFÍCIE D'ENERGIA
POTENCIAL DEL SISTEMA $B(2P) + H_2O$.**

IV.1.- Introducció.

El model que hem triat per tal de poder representar, mitjançant una expressió analítica, la funció d'energia potencial del sistema H_2BO , ha estat el que varen proposar inicialment Sorbie i Murrell^[1,2]. Aquest mètode, ja ha estat aplicat amb èxit en la descripció de sistemes de tamany similar^[3-7] al que volem estudiar, fins i tot duent-se a terme càlculs de tipus dinàmic sobre les superfícies en qüestió^[3,7].

Segons aquest model de SEP, la funció d'energia potencial corresponent a una molècula tetratòmica V_{ABCD} s'expressa mitjançant:

$$V_{ABCD} = \sum_A V_A^{(1)} + \sum_{AB} V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum_{ABC} V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) + V_{ABCD}^{(4)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{AD}, R_{BC}, R_{BD}, R_{CD}) \quad (IV.1)$$

En l'equació anterior, el terme V_A , representa l'energia potencial de l'àtom A referida a la del seu estat electrònic fonamental i per tant, si en el límit de dissociació l'àtom A es troba precisament en aquest estat, V_A serà igual a zero.

Els termes representats per $V_{AB}^{(2)}$ en l'equació (IV.1), es defineixen de manera que l'energia potencial de la diatòmica AB sigui igual a:

$$V_{AB}(R_{AB}) = V_A^{(1)} + V_B^{(1)} + V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) \quad (IV.2)$$

on $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ és el terme que corregeix el valor de l'energia potencial de la diatòmica AB en aquelles regions de la SEP en què, pel fet d'estar allunyades de les zones de dissociació, l'esmentada energia no és igual a la suma de l'energia dels dos àtoms separats. Lògicament, l'expressió que triem per a representar al terme d'interacció entre els dos àtoms A i B, haurà de tendir cap a zero quan la distància de separació entre els àtoms A i B sigui prou gran. Si considerem el zero d'energia igual a la dels àtoms separats en el seu estat fonamental, cosa que farem a partir d'ara, tindrem que $V_{AB}^{(2)} = V_{AB}$.

En l'estudi que hem realitzat, com a terme d'interacció dels fragments diatòmics del sistema H_2BO implicats, utilitzem la funció suggerida per primera vegada per Rydberg^[8] que, a més de donar una bona descripció dels potencials diatòmics, ha estat utilitzada amb

èxit en la construcció de potencials^[9-11] del tipus representat per l'equació (IV.1).

Segons Rydberg, el terme d'interacció és igual a:

$$V_{AB}^{(2)} = -D_e(1 + ap) \exp(-ap) \quad (\text{IV.3})$$

on ρ representa el desplaçament de la distància interatòmica entre A i B, R_{AB} , respecte de la corresponent a l'equilibri, R_{AB}^0 :

$$\rho = R_{AB} - R_{AB}^0 \quad (\text{IV.4})$$

La funció de Rydberg, equació (IV.3), dona un mínim d'energia potencial, D_e , quan el desplaçament ρ és igual a zero i a més tendeix cap a zero quan la distància interatòmica és prou gran.

El coeficient "a" es pot calcular a partir del valor de la derivada segona de la funció corresponent avaluada a la geometria d'equilibri de la diatòmica AB, ja que:

$$\frac{dV_{AB}}{d\rho} = D_e a^2 \rho \exp(-ap) \quad (\text{IV.5})$$

i:

$$\frac{d^2V_{AB}}{d\rho^2} = D_e a^2(1 - ap) \exp(-ap) \quad (\text{IV.6})$$

amb la qual cosa:

$$\left(\frac{d^2V_{AB}}{d\rho^2} \right)_{\rho=0} = D_e a^2 \quad (\text{IV.7})$$

i, si per tal de simplificar, utilitzem la notació:

$$\left(\frac{d^2V_{AB}}{d\rho^2} \right)_{\rho=0} = f_2 \quad (\text{IV.8})$$

llavors:

$$a = \left(\frac{f_2}{D_e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (IV.9)$$

Amb els valors de D_e i f_2 coneguts, a partir de resultats experimentals o calculats teòricament, el potencial d'interacció d'una molècula diatòmica AB qualsevol, queda perfectament determinat.

Els termes d'interacció a tres cossos, $V_{ABC}^{(3)}$, definits de manera molt semblant als $V_{AB}^{(2)}$, són els encarregats de corregir el valor de l'energia potencial en aquelles zones en què no es pot expressar com una suma de termes energètics corresponents a àtoms i molècules diatòmiques.

La funció d'energia potencial corresponent a una espècie triatòmica ABC, V_{ABC} , segons el raonament anterior, es defineix de manera que l'energia total, per a qualsevol de les distàncies interatòmiques, sigui igual a:

$$V_{ABC} = V_A^{(1)} + V_B^{(1)} + V_C^{(1)} + V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + V_{AC}^{(2)}(R_{AC}) + V_{BC}^{(2)}(R_{BC}) + V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) \quad (IV.10)$$

Igualment que en el cas dels potencials diatòmics, el terme d'interacció haurà de tendir cap a zero en qualsevol dels possibles límits de dissociació.

En el model de SEP que hem triat, el terme d'interacció $V_{ABC}^{(3)}$ es representa mitjançant:

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = T(\rho_{AB}, \rho_{AC}, \rho_{BC}) P(\rho_{AB}, \rho_{AC}, \rho_{BC}) \quad (IV.11)$$

on $P(\rho_i)$ és un polinomi en les coordenades de desplaçament, el grau del qual depèn de les dades que es vulguin ajustar. En aquest estudi, i seguint la mateixa línia que en el cas dels potencials diatòmics, ajustem la geometria del mínim, l'energia de dissociació, D_e , i les constants de força harmòniques. Amb aquestes dades, obtenim el valor de 10 coeficients del polinomi, la qual cosa equival a poder utilitzar un polinomi de segon grau del tipus:

$$P(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = V_0(1 + C_1\rho_1 + C_2\rho_2 + C_3\rho_3 + C_{11}\rho_1^2 + C_{12}\rho_1\rho_2 + C_{13}\rho_1\rho_3 + C_{22}\rho_2^2 + C_{23}\rho_2\rho_3 + C_{33}\rho_3^2) \quad (IV.12)$$

equació en què les ρ_i tenen el següent significat:

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \rho_{AB} = R_{AB} - R_{AB}^0 \\ \rho_2 &= \rho_{AC} = R_{AC} - R_{AC}^0 \\ \rho_3 &= \rho_{BC} = R_{BC} - R_{BC}^0\end{aligned}\quad (\text{IV.13})$$

i on ara, R_{AB}^0 , R_{AC}^0 , R_{BC}^0 representen les distàncies d'equilibri de la triatòmica ABC.

$T(\rho_i)$ és, segons el model proposat, una funció del tipus tangent hiperbòlica que decau exponencialment cap a zero quan qualsevol dels tres àtoms A, B, o C s'allunya cap a l'infinit, fet que ens assegura una correcta dissociació:

$$T(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = (1 - \tanh \gamma_1 \rho_1 / 2) (1 - \tanh \gamma_2 \rho_2 / 2) (1 - \tanh \gamma_3 \rho_3 / 2) \quad (\text{IV.14})$$

on els γ_i són paràmetres ajustables de la SEP de la triatòmica ABC.

És a dir, que per una banda tenim:

$$\begin{aligned}V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) &= V_{ABC}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) - V_A^{(1)} - V_B^{(1)} - V_C^{(1)} - V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) - \\ &\quad - V_{AC}^{(2)}(R_{AC}) - V_{BC}^{(2)}(R_{BC})\end{aligned}\quad (\text{IV.15})$$

i per l'altre:

$$\begin{aligned}V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) &= V_0(1 + C_1 \rho_1 + C_2 \rho_2 + C_3 \rho_3 + C_{11} \rho_1^2 + C_{12} \rho_1 \\ &\quad + C_{22} \rho_2^2 + C_{23} \rho_2 \rho_3 + C_{33} \rho_3^2) [T(\rho_1, \rho_2, \rho_3)]\end{aligned}\quad (\text{IV.16})$$

per tant, és fàcil observar la relació 1 : 1 que hi ha entre les derivades:

$$\frac{\partial^n V_{ABC}^{(3)}}{\partial R_1^\alpha \partial R_2^\beta \partial R_3^\lambda} \quad (\text{amb } \alpha + \beta + \lambda = n) \quad (\text{IV.17})$$

de la funció representada per l'equació (IV.15) i els coeficients del polinomi $P(\rho_i)$ i, per tant, a partir dels valors experimentals o calculats de l'energia de dissociació, la geometria i les constants de força harmòniques de la triatòmica ABC, podrem trobar V_0 i els coeficients C_i i C_{ij} en funció dels paràmetres ajustables γ_i .

En el cas d'una molècula tetratòmica ABCD, lògicament, si seguim la mateixa metodologia emprada fins ara, la funció d'energia potencial s'expressarà com una suma de termes mono di i triatòmics més un terme corrector que tindrà en compte la interacció entre els quatre àtoms A, B, C, i D. Això no obstant, abans de continuar avançant en aquesta línia, és convenient fer un estudi emprant com a funció de prova la que mostrem a continuació:

$$V_{ABCD} = \sum_A V_A^{(1)} + \sum_{AB} V_{AB}^{(2)} + \sum_{ABC} V_{ABC}^{(3)} \quad (IV.18)$$

ja que la convergència de la mateixa en zones físicament accessibles de la superfície ha quedat palesa en anteriors treballs^[5, 12].

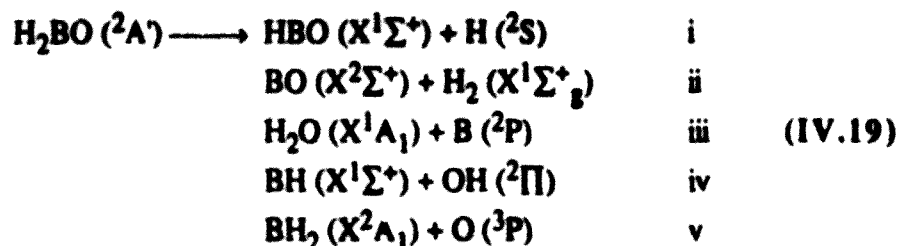
En qualsevol cas, el terme d'interacció després es farà servir per tal d'afinar el potencial, i és d'esperar que aquest terme tingui més importància al voltant de les configuracions d'equilibri de les espècies tetratòmiques estables i en aquelles zones repulsives de la SEP en què les distàncies d'enllaç siguin prou curtes.

Una característica important dels potencials de les molècules poliatòmiques és que, de vegades, els estats de més baixa energia dels possibles fragments de dissociació depenen de la seva geometria i, per tant, el primer pas a l'hora d'ajustar la SEP consisteix en fer un estudi de l'esquema de dissociació de totes les espècies involucrades en el sistema.

IV.2.- Esquema de dissociació del sistema H_2BO .

Tenint en compte que volem estudiar la reacció entre àtoms de bor i molècules d'aigua, ambdós en el seu estat electrònic fonamental, 2P i X^1A_1 respectivament, estem interessats en la SEP del sistema que sigui del tipus doblet pel que fa referència a l'spin i que correlacioni adiabàticament amb les diferents formes de dissociació del sistema tetratòmic. Cal esperar en aquest cas que, a més, l'estat electrònic fonamental del sistema tetratòmic sigui també del tipus doblet, tal i com ho confirmen els càlculs de tipus estructural duts a terme per Sakai i Jordan^[13] que, a més, prediuen que l'estat de més baixa energia és del tipus $^2A'$.

Amb tot el que hem exposat, l'esquema de dissociació corresponent a l'espècie tetratòmica en el seu estat electrònic fonamental és el que es pot veure a continuació:



on queda palesa la correlació amb el canal d'entrada corresponent als reactius

Fins aquí, no hi ha cap problema pel que fa referència a la dissociació de l'H₂BO, ja que tots els possibles fragments es troben en el seu estat electrònic fonamental. Si representem les distàncies interatòmiques de l'espècie H₂BO mitjançant:

$$R_{\text{OH}} = R_1, R_{\text{BO}} = R_2, R_{\text{OH}'} = R_3, R_{\text{BH}} = R_4, R_{\text{HH}'} = R_5, R_{\text{BH}'} = R_6$$

la funció de prova del potencial tetratòmic, en principi, vindrà donada per:

$$\begin{aligned}
 V(R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6) = & V_{\text{OH}}^{(2)}({}^2\Pi, R_1) + V_{\text{BO}}^{(2)}({}^2\Sigma^+, R_2) + V_{\text{OH}'}^{(2)}({}^2\Pi, R_3) + V_{\text{BH}}^{(2)}({}^1\Sigma^+, R_4) + \\
 & + V_{\text{BH}'}^{(2)}({}^1\Sigma^+, R_6) + V_{\text{HH}'}^{(2)}({}^1\Sigma_g^+, R_5) + V_{\text{HBO}}^{(3)}({}^1\Sigma^+, R_1, R_2, R_4) + \\
 & + V_{\text{HBO}}^{(3)}({}^1\Sigma^+, R_2, R_3, R_6) + V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}({}^2\text{A}_1, R_1, R_3, R_5) + \\
 & + V_{\text{H}_2\text{B}}^{(3)}({}^2\text{A}_1, R_4, R_5, R_6) \qquad \qquad \qquad \text{(IV.20)}
 \end{aligned}$$

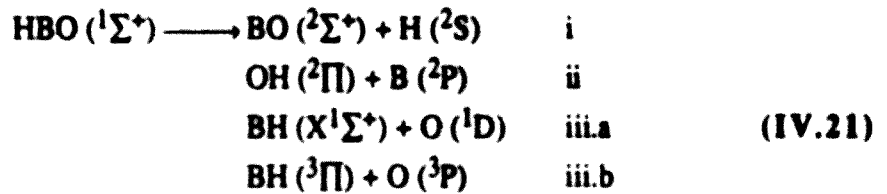
equació en què no apareixen els termes V_A ja que hem considerat que el zero d'energia és el corresponent a l'energia dels àtoms separats en el seu estat electrònic fonamental.

És evident, però, que no podrem considerar vàlida l'equació anterior sense fer un estudi dels esquemes de dissociació dels fragments di i triatòmics del sistema.

IV.3.- Esquemes de dissociació per als fragments triatòmics.

IV.3.1.- Triatòmica HBO.

Tal i com es pot veure en l'esquema següent, quan 1HBO (${}^1\Sigma^+$), dissocia en $B + OH$ o en $BO + H$ no hi ha cap ambigüitat, ja que els fragments involucrats es troben en el seu estat electrònic fonamental. En canvi, quan dissocia en $BH + O$, no passa pas el mateix, ja que d'acord amb les regles de correlació, un dels dos fragments ha de trobar-se en un estat excitat:



on tots els fragments diatòmics correlacionen amb els àtoms en el seu estat fonamental.

Veiem, doncs, que s'ha de triar entre un dels dos canals competitiu i, lògicament, ho hem fet basant-nos en consideracions de tipus energètic. El canal de més baixa energia per a qualsevol valor de la distància internuclear, R_{BH} , és el iii.b tal i com es pot veure a la Figura IV.1, on s'han representat en un mateix gràfic tres corbes de potencial, una d'elles correspon a la corba d'energia potencial per a l'estat ${}^1\Sigma^+$ de la diatòmica BH, una altra fa referència a l'energia potencial de la mateixa diatòmica a l'estat ${}^3\Pi$ i finalment la tercera és la corba per a l'estat ${}^1\Sigma^+$ a la que se li ha sumat l'energia de l'àtom d'oxigen en l'estat electrònic excitat: el 1D .

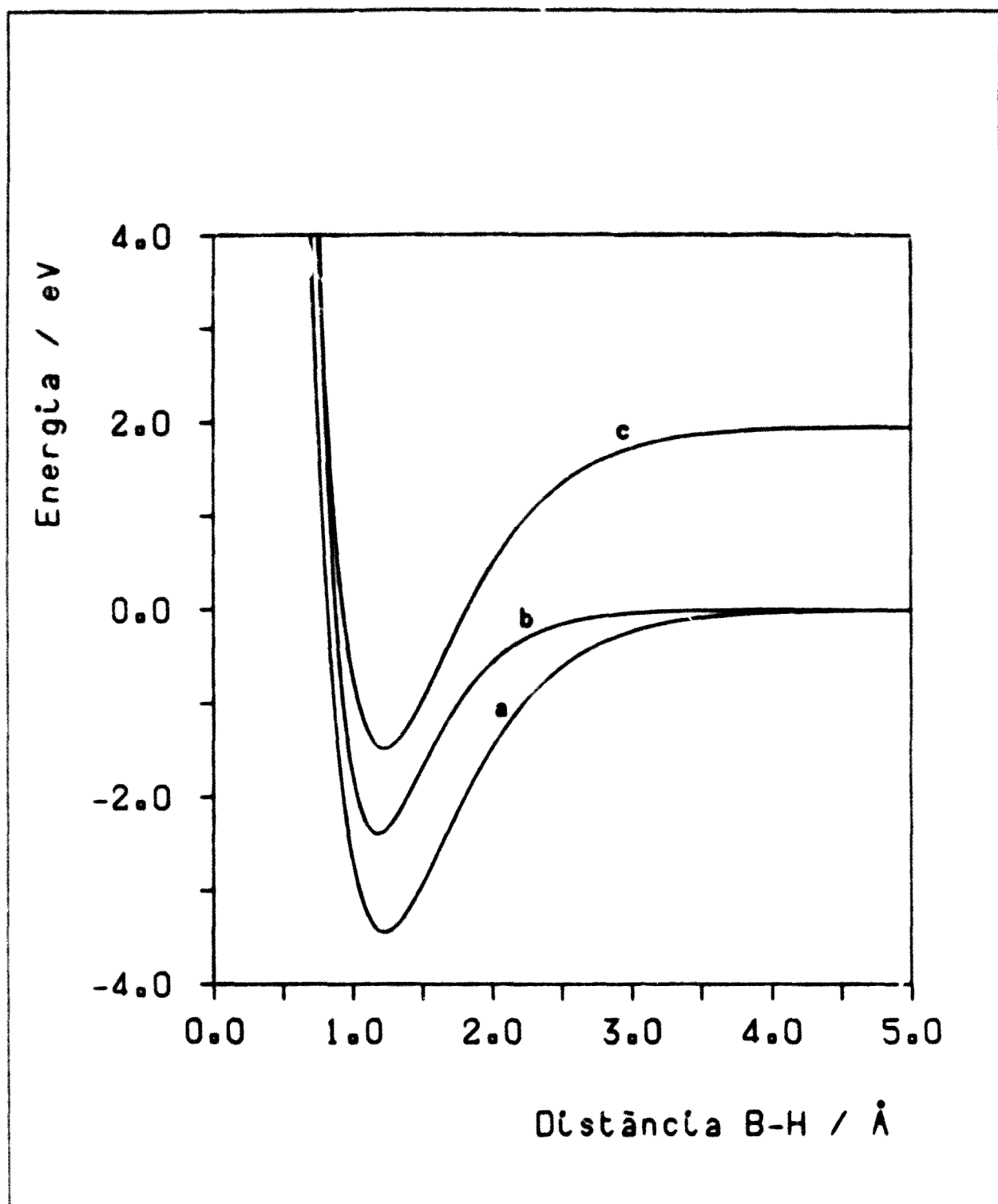
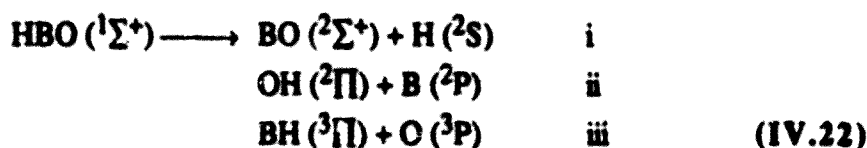


Figura IV.1.- a) Potencial corresponent a l'estat $^1\Sigma^+$ de la diatòmica BH. b) Potencial corresponent a l'estat $^3\Pi$ de la diatòmica BH. c) Potencial igual al representat en a) al què s'ha sumat l'energia corresponent a l'O(1D).

Amb aquesta elecció, l'esquema de dissociació corresponent a l'HBO és el següent:



i ja estem en condicions d'expressar el potencial triatòmic en qüestió, encara que pel fet d'haver de considerar l'estat electrònic $^3\Pi$ de la diatòmica BH, haurem de replantejar-nos l'expressió corresponent al potencial tetratòmic en què, fins ara, no s'havia tingut en compte aquest estat de la diatòmica.

Deixant de banda, de moment, aquest problema, les funcions de potencial representatives dels dos possibles fragments HBO, són del tipus:

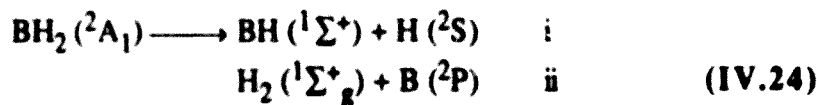
$$V_{\text{HBO}}(R_1, R_2, R_4) = V_{\text{OH}}^{(2)}(^2\Pi, R_1) + V_{\text{BO}}^{(2)}(^2\Sigma^+, R_2) + V_{\text{BH}}^{(2)}(^3\Pi, R_4) + V_{\text{HBO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_4) \quad \text{(IV.23)}$$

$$V_{\text{HBO}}(R_2, R_3, R_6) = V_{\text{OH}}^{(2)}(^2\Pi, R_3) + V_{\text{BO}}^{(2)}(^2\Sigma^+, R_2) + V_{\text{BH}}^{(2)}(^3\Pi, R_6) + V_{\text{HBO}}^{(3)}(R_2, R_3, R_6)$$

equacions en què, igual com abans, hem considerat que el zero d'energia és la dels àtoms separats en el seu estat fonamental.

IV.3.2.- Triatòmica BH_2 .

L'estat electrònic fonamental de la triatòmica BH_2 , presenta els dos possibles canals de dissociació següents:



Malgrat que sembla no haver-hi cap ambigüitat, cal dir que l'esquema de dissociació anterior només és vàlid per a configuracions no lineals de la triatòmica que s'està estudiant ja que l'estat electrònic fonamental d'aquesta molècula en configuració col·lineal és el $^2\Pi$ i no pot correlacionar amb el canal i; la correlació espacial permesa seria $\text{BH}(^3\Pi) + \text{H } (^2S)$. Es a dir, que la regla de correlació per a $\text{BH} + \text{H}$ depèn, en aquest cas, de la geometria de la triatòmica BH_2 , amb la correlació $\text{BH } (^1\Sigma^+) + \text{H } (^2S)$ permesa per a totes les

configuracions a excepció de la col·lineal. Ara bé, segons el que hem dit abans, el terme d'interacció és igual a zero en tots els possibles límits de dissociació, i això induïx a pensar que els potencials diatòmics inclosos en l'expressió del potencial triatòmic són independents de la geometria de les molècules, però acabem de veure que això no és del tot cert i, en conseqüència, en el nostre cas estem introduint una aproximació al considerar que la superfície BH₂(²A₁) és la de més baixa energia, fins i tot en el cas de la configuració col·lineal de la triatòmica. Aquesta aproximació ja ha estat utilitzada abans^[1,2], sense haver-se detectat característiques indesitjables en les SEP. Per altra banda, també cal esperar que aquesta aproximació en el potencial triatòmic tindrà poca importància dins l'àmbit del potencial tetraatòmic.

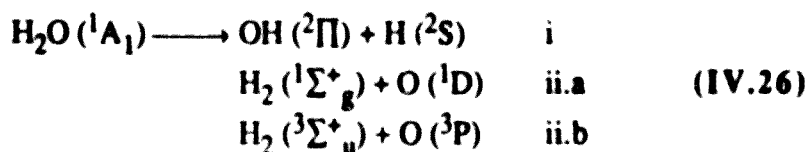
Amb tot això, la funció d'energia potencial corresponent al BH₂ ve donada per:

$$V_{\text{BH}_2}(R_4, R_5, R_6) = V_{\text{BH}}^{(2)}({}^1\Sigma^+, R_4) + V_{\text{H}_2}^{(2)}({}^1\Sigma_g^+, R_5) + V_{\text{BH}}^{(2)}({}^1\Sigma^+, R_6) + V_{\text{BH}_2}^{(3)}(R_4, R_5, R_6) \quad (\text{IV.25})$$

on igual que en les equacions anteriors s'ha pres el zero d'energia igual a la dels àtoms separats en el seu estat fonamental.

IV.3.3.- Triatòmica H₂O.

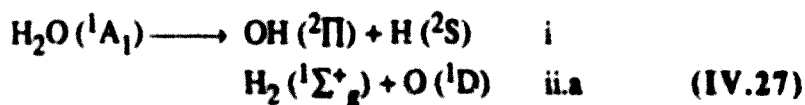
L'esquema de dissociació corresponent a l'H₂O és el que es pot veure a continuació:



En aquest cas, de la mateixa manera que en el cas del BH₂, es presenta una competència entre dos canals ja que quan l'H₂O dissocia en H₂ + O un dels fragments ha d'estar en un estat excitat. Això no obstant, en el cas de l'H₂O hi ha una complicació addicional ja que l'estabilitat relativa dels dos fragments, contràriament al que passa en el cas del BH₂, depèn de la separació internuclear ja que si tenim en compte que la diferència energètica corresponent a O ({}¹D) - O ({}³P) és de 1.958 eV i que la corresponent a H₂ ({}³Σ_u⁺) - H₂ ({}¹Σ_g⁺)^[1] és igual a aquest valor quan R_{HH} = 1.669 Å, és fàcil veure que no es pot seguir el mateix tractament que en el cas anterior i que haurém de tenir en compte els dos canals de dissociació, ii.a i ii.b, ja que per a valors de la distància R_{HH} inferiors a 1.669 Å

el canal més favorable és l'ii.a i per a valors més grans l'ii.b.

Ja que la distància $R_{HH} = 1.669 \text{ \AA}$, està força allunyada de la d'equilibri, sembla que el considerar la superfície d'energia potencial de l' H_2O com una superfície monovaluada tal i com fan Murrell i Carter^[14], és una aproximació prou bona i és la que nosaltres hem triat per a fer l'ajust de la SEP. En base a raonaments de tipus energètic, es tracta doncs de considerar el següent esquema de dissociació:



però degut al fet d'haver considerat el zero d'energia com la dels àtoms separats en el seu estat fonamental, el terme energètic corresponent a l'O (1D) ha de multiplicar-se per una funció que tendeixi cap a zero en el límit dels àtoms separats. La funció que nosaltres fem servir és la mateixa que utilitzaren Murrell i Carter^[2 14] per a descriure la superfície monovaluada de l' H_2O , l'expressió de la qual donem a continuació:

$$f(R_1, R_3, R_5) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh(3\rho_5 - \rho_1 - \rho_3) \frac{\alpha}{2} \right] \quad (IV.28)$$

on α és un paràmetre ajustable.

Amb tot el que hem dit fins ara, ja estem en condicions de descriure el potencial de l' H_2O sense oblidar, però, que estem fent la mateixa aproximació que en el cas del BH_2 ja que l'esquema de dissociació (IV.27) és vàlid per a totes les configuracions de l' H_2O a excepció de la col·lineal ja que l'estat electrònic fonamental per a aquesta configuració a la geometria d'equilibri, és el $^1\Sigma_g^+$ i no pot correlacionar espacialment amb $OH(^2\Pi)+H(^2S)$, sino que ho fa amb $OH(^2\Sigma^+) + H(^2S)$. En altres paraules, la regla de correlació per a $H + OH$ depèn estrictament de la geometria de la triatòmica.

Amb tot això, la funció representativa del potencial de l' H_2O és la que donem a continuació:

$$\begin{aligned}
 V_{H_2O}(R_1, R_3, R_5) = & V_O^{(1)}(^1D) f(R_1, R_3, R_5) + V_{OH}^{(2)}(^2\Pi, R_1) + V_{OH}^{(2)}(^2\Pi, R_3) + V_{H_2}^{(2)}(^1\Sigma_g^+, R_5) + \\
 & + V_{H_2O}^{(3)}(R_1, R_3, R_5) \quad (IV.29)
 \end{aligned}$$

IV.4.- Replantejament de la superfície d'energia potencial de l'H₂BO.

En la nova representació, s'han de tenir en compte dues consideracions, per una banda, l'estat electrònic de la diatòmica BH haurà de ser el ³Π en el límit HBO + H i en canvi haurà de ser el ¹Σ⁺ en tots els altres possibles límits de dissociació, i per altra banda, el terme monoatòmic corresponent a l'estat ¹D de l'àtom d'oxigen, només haurà de tenir pes en el cas de tenir H₂O + B.

Una possible solució a aquests problemes consisteix en representar la funció d'energia potencial de l'espècie tetraatòmica H₂BO mitjançant una expressió del tipus següent:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{H}_2\text{BO}}(R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6) = & V_{\text{O}}^{(1)}(^1\text{D}) f(R_1, R_3, R_5) h(\rho_i) + V_{\text{OH}}^{(2)}(^2\Pi, R_1) + V_{\text{OH}}^{(2)}(^2\Pi, R_3) + \\
 & + \left[V_{\text{BH}}^{(2)}(^1\Sigma^+, R_4) + V_{\text{BH}}^{(2)}(^1\Sigma^+, R_6) \right] (1 - g(\rho_i)) + V_{\text{BO}}^{(2)}(^2\Sigma^+, R_2) + \\
 & + \left[V_{\text{BH}}^{(2)}(^3\Pi, R_4) + V_{\text{BH}}^{(2)}(^3\Pi, R_6) \right] g(\rho_i) + V_{\text{H}_2}^{(2)}(^1\Sigma_g^+, R_5) + \\
 & + V_{\text{BH}_2}^{(3)}(^2\text{A}_1, R_4, R_5, R_6) + V_{\text{HBO}}^{(3)}(^1\Sigma^+, R_1, R_2, R_4) + \\
 & + V_{\text{HBO}}^{(3)}(^1\Sigma^+, R_2, R_3, R_6) + V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}(^1\text{A}_1, R_1, R_3, R_5) \quad (\text{IV.30})
 \end{aligned}$$

Les funcions $h(\rho_i)$ i $g(\rho_i)$ introduïdes en l'equació anterior, són funcions del tipus tangent hiperbòlica.

La funció $g(\rho_i)$, haurà de tendir cap a 1 en el cas de la dissociació de l'espècie tetraatòmica en HBO + H i cap a 0 en qualsevol dels altres possibles límits de dissociació, d'aquesta manera s'aconsegueix que l'estat ³Π de la diatòmica BH només tingui pes en l'esmentada dissociació. Si considerem una funció del tipus [1,2]:

$$g(\rho_i) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \beta Y(\rho_i) / 2 \right] \quad (\text{IV.31})$$

és evident que la funció $Y(\rho_i)$ haurà de tendir cap a $-\infty$ en el límit HBO + H i cap a ∞ en els altres casos.

Per altra banda, la funció $h(\rho_i)$ ha de tendir cap a 1 en el límit B + H₂O i cap a 0 en els altres límits i, per tant, si fem servir una funció del mateix tipus que la representada per

l'equació (IV.31), tindrem:

$$h(\rho_i) = \frac{1}{2} [1 - \tanh \lambda X(\rho_i)/2] \quad (IV.32)$$

i la funció $X(\rho_i)$ haurà de tendir cap a $-\infty$ en el límit $B + H_2O$ i cap a ∞ en qualsevol altre cas. A més, ambdues funcions, $g(\rho_i)$, $h(\rho_i)$, han de ser simètriques respecte del bescanvi dels dos àtoms d'hidrogen. En aquestes equacions β i λ són paràmetres ajustables.

Una vegada conegudes les funcions $g(\rho_i)$ i $h(\rho_i)$, i determinats els potencials dels fragments di i triatòmics, estarem en condicions d'avançar en l'estudi mitjançant una anàlisi de les principals característiques de la SEP que mostra la funció de potencial que no inclou el terme d'interacció tetratòmic, equació (IV.30), per a passar després a millorar la funció de potencial utilitzant el terme d'interacció a quatre cossos.

IV.5.- Bibliografia.

- [1] .- K.S. Sorbie, J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, **29**, 1975, 1387.
- [2] .- "Molecular Potential Energy Functions". J.N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley, A.J.C. Varandas. John Wiley & Sons. Ltd., 1984.
- [3] .- R. Sayós. Tesis Doctoral. Dpt. Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona. 1989.
- [4] .- S. Carter, J.M. Mills, J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, **39**, 1980, 455.
- [5] .- A.J.C. Varandas, J.N. Murrell. *J. Chem. Soc. Farad. II*, **73**, 1977, 939.
- [6] .- L. Halonen, M.S. Child, S. Carter. *Mol. Phys.*, **47**, 1982, 1097.
- [7] .- S.C. Farantos. J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, **40**, 1980, 883.
- [8] .- R. Rydberg. *Z. Phys.*, **73**, 1931, 376.
- [9] .- J.N. Murrell, K.S. Sorbie, A.J.C. Varandas. *Mol. Phys.*, **32**, 1976, 1359.
- [10] .- S. Farantos, E.C. Leisegang, J.N. Murrell, K. Sorbie, J.J.C. Teixeira-Dias, A.J.C. Varandas. *Mol. Phys.*, **34**, 1977, 947.
- [11] .- J.N. Murrell, S. Farantos. *Mol. Phys.*, **34**, 1977, 1185.
- [12] .- S.C. Farantos, J.N. Murrell. *Int. Journ. Quant. Chem.*, **14**, 1978, 659.
- [13] .- S. Sakai, K.D. Jordan. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1983, 2293.
- [14] .- J.N. Murrell, S. Carter. *J. Phys. Chem.*, **88**, 1984, 4887.