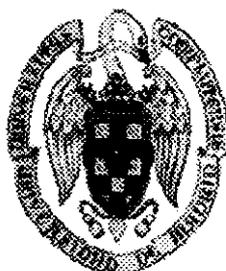


Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas



*Teoría y simulación de la dinámica de
procesos unimoleculares en disolución*

Memoria
que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta

Raul Muñoz Sanz

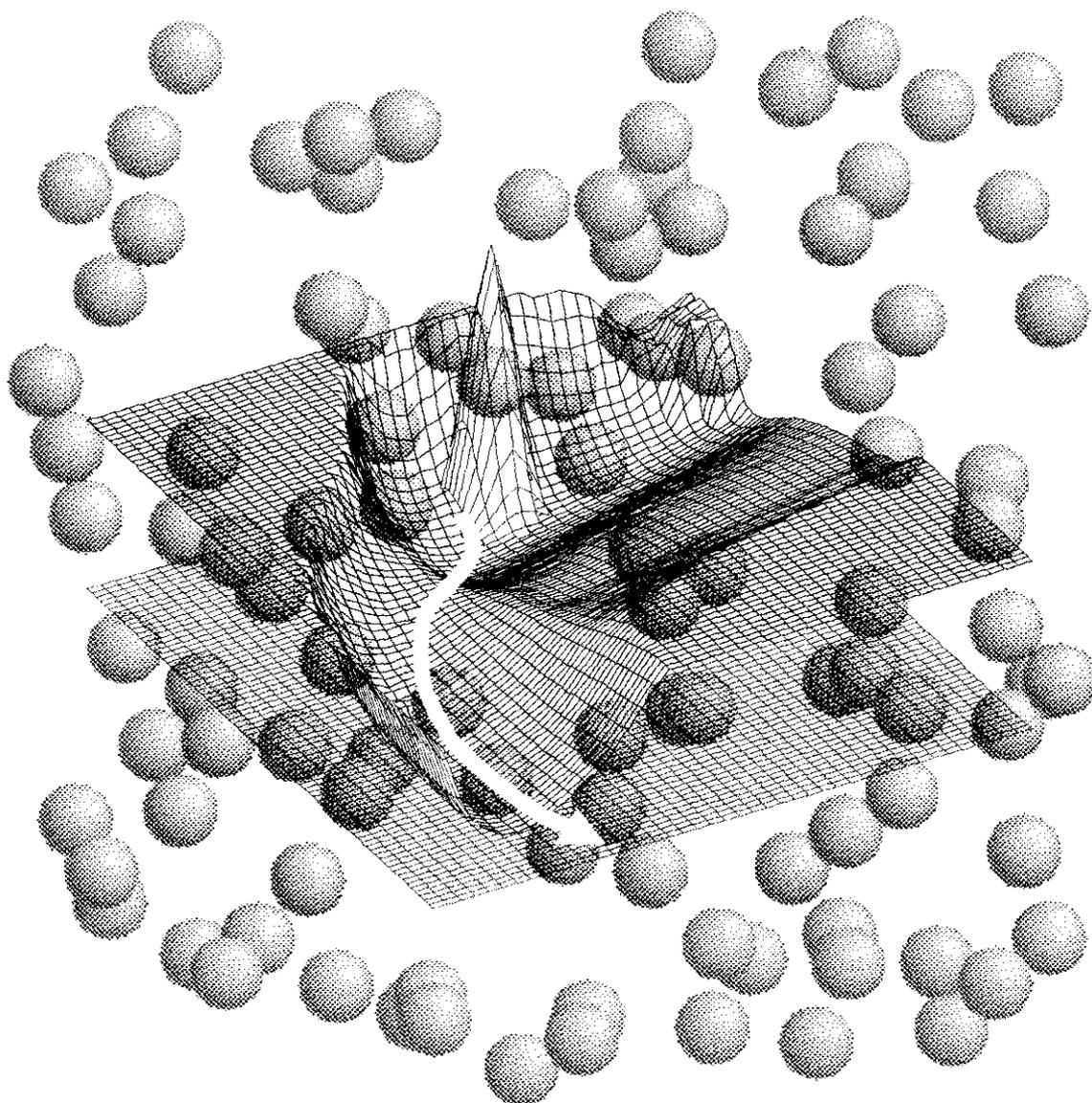
Director:
Dr. Jesús Santamaría Antonio
Dpto. Química-Física I

Madrid, diciembre 1997



* 5 3 0 9 8 3 6 4 3 X *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

***TEORIA Y SIMULACION DE LA DINAMICA
DE PROCESOS UNIMOLECULARES EN DISOLUCION***



RAUL MUÑOZ SANZ

DICIEMBRE 1997

A mis padres,
Gabriel y Pilar

Agradecimientos

La obligada y gustosa tarea de dar gracias por todo el apoyo recibido en la realización de esta tesis doctoral ha de comenzar nombrando al profesor Jesús Santamaría, bajo cuya benévola tutoría he conocido y ahondado en el fascinante mundo de la investigación científica. Asimismo quiero agradecer la hospitalidad dispensada por parte de los profesores Peter Hänggi y Nancy Makri en mis estancias en sus laboratorios de Augsburgo (Alemania) y Urbana (IL, E.E.U.U.) respectivamente. Quiero también reconocer a la Dirección General de Investigación de la Comunidad de Madrid por su patrocinio del presente proyecto de investigación en el período 1993–1997.

Hago extensión de estas palabras a mis compañeros de fatigas y de despacho Claudio, Ignacio y Bo, así como a todos aquellos camaradas que hacen posible el avance científico del Departamento de Química–Física I de la UCM: sus doctorandos. Palabras especiales para mis amigos de Olavide, con los que viernes tras viernes a las ocho y media de la tarde he compartido el devenir de sus vidas y de la mía propia. Y, por último, palabras de profesión hacia Petra, la cual ha sabido infundir en mi la energía suficiente para que todo esto haya llegado a buen fin.

De nuevo os acercáis, vagas figuras que allá en los días de mi juventud os mostrasteis ya a mi turbada vista. ¿Intentare reteneros esta vez? Na se que el hombre yerra mientras tiene aspiraciones. No obstante me di a la magia, para ver si mediante la fuerza y la boca del espíritu, me sera reve-



lado mas de un arcano, merced a lo cual no tenga en lo sucesivo necesidad alguna de explicar con fatigas y sudores lo que ignoro yo mismo, y pueda con ello conocer lo que en lo mas íntimo mantiene unido al universo, contemplar toda fuerza activa y todo germen, no viendome así precisado a hacer mas trafico de huecas palabras. Como sabemos, misteriosa en pleno día, la Naturaleza no se deja desposar de su velo, y lo que ella se niega a revelar a tu espíritu, no se lo arrancaras a fuerza de tornillos y palancas. Pero, hombres, así como el hijo mimado de la fe es el milagro, así me atrevo a aspirar a esas esferas donde se deja oír la fausta nueva. Aseveráis que aquello que no palpáis, esta a cien leguas distante que aquello que no calculáis, no es verdad que aquello que no pesáis no tiene para vosotros peso alguno. Ahora os digo yo: toda teoría es gris, caros amigos, y verde el arbol de oro de la vida.

Índice General

Introducción	1
1 Teoría de la reactividad química en fase condensada	11
1.1 Termodinámica del no equilibrio y reactividad	12
1.1.1 Irreversibilidad	12
1.1.2 Espacio fásico. Ecuación de Liouville	13
1.1.3 Colectivos y fluctuaciones	14
1.1.4 Teoría de la respuesta lineal. Función respuesta	14
1.1.5 Fenomenología de la reacción química	16
1.1.6 Efectos del disolvente en la reactividad	18
1.2 Teorías estadísticas de la reacción química	23
1.2.1 Introducción histórica	23
1.2.2 Primeras teorías de reacciones unimoleculares	23
1.2.3 Teoría del Estado de Transición (TST)	24
1.2.4 Teoría TST microcanónica en reacciones unimoleculares: teoría RR-KM	25
1.2.5 Teoría TST variacional (μ -VTST)	26
1.2.6 Teoría TST cuántica (QTST)	27
1.3 Procesos estocásticos y reactividad	29
1.3.1 Movimiento Browniano	29
1.3.2 Ecuación de Langevin	29
1.3.3 Ecuación de Kramers	30

1.3.4	Teoría de Grote-Hynes (GH)	31
1.3.5	Teoría PGH (Pollak, Grabert y Hänggi)	33
1.3.6	Conexión entre QGLE y μ VTST	35
1.3.7	Teoría PTB para reacciones unimoleculares no-isotermas	36
1.4	Teorías basadas en la función de autocorrelación de flujo reactivo	37
1.4.1	Constante cinética y flujos	37
1.4.2	Teorías de Yamamoto y SSP de Hynes	39
1.4.3	Teoría MST (Miller-Schwartz-Tromp)	41
1.4.4	Teoría del centroide	43
1.5	Comparación de las teorías	46
1.6	Parte experimental	47
1.7	Transferencia de energía en fase condensada	51
1.7.1	Mecanismos	51
1.7.2	Relajación vibracional	52
1.7.3	El experimento	55
1.7.4	Caracterización del espacio fásico	57
2	Métodos de simulación	61
2.1	Método de trayectorias clásicas	62
2.1.1	Sistema de coordenadas y SEP	62
2.1.2	Definición del hamiltoniano clásico y ecuaciones del movimiento	62
2.1.3	Selección de condiciones iniciales	63
2.1.4	Integración numérica de las ecuaciones de movimiento	64
2.1.5	Análisis de resultados	64
2.2	Introducción del disolvente: Dinámica Molecular	65
2.2.1	Potencial de interacción	65
2.2.2	Dinámica Molecular de moléculas rígidas	65
2.2.3	Activación de los grados internos de libertad	66
2.3	Dinámica Generalizada de Langevin	66

2.3.1	Cálculo de las funciones memoria	67
2.3.2	Cálculo de las fuerzas aleatorias GLE	68
2.3.3	Integración de las ecuaciones GLE	70
2.4	Métodos de propagación de paquetes de ondas	71
2.4.1	Propagación en el tiempo y métodos basados en malla	71
2.4.2	Métodos SOD, SPO, NC y SIL	72
2.4.3	Método de Chebyshev	74
2.4.4	Análisis de resultados	75
2.5	Integrales de camino de Feynman: Método QUAPI-2D	77
3	Dinámica Reactiva GLD de isomerizaciones en disolución	81
3.1	Modelos moleculares	81
3.1.1	Hamiltoniano para el metil-ciclohexano	81
3.1.2	Hamiltoniano para el XNC	85
3.2	Reactividad en fase condensada	86
3.3	Dinámica en el espacio de las fases	92
3.3.1	Dinámica en fase gas vs. dinámica en fase condensada	94
3.3.2	Dinámica DM vs. dinámica GLD	97
3.3.3	Dinámica GLD: término disipativo vs. término estocástico	97
3.3.4	Dinámica inter vs intramolecular	99
3.4	Transferencia de energía y Relajación vibracional	101
3.4.1	Análisis de las funciones memoria	102
3.4.2	Tiempos de relajación vibracional	106
4	Dinámica de reacciones unimoleculares mediante flujo reactivo	111
4.1	Método	112
4.2	Aplicación a la reacción de descomposición del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$	115
4.2.1	Modelo hamiltoniano y obtención de la SEP	115
4.2.2	Dinámica reactiva	117

4.2.3	Análisis poblacional de productos	121
4.3	Aplicación a la reacción de isomerización del metil-isonitrilo	124
4.3.1	Modelo hamiltoniano y SEP	124
4.3.2	Dinámica reactiva	125
4.4	Dinámica reactiva en fase condensada	129
4.4.1	Método	130
4.4.2	Resultados	131
5	Efecto túnel y reactividad	139
5.1	Teoría	140
5.2	Método	142
5.3	Desdoblamiento túnel	143
5.3.1	Modelo hamiltoniano	143
5.3.2	Cálculo de desdoblamiento túnel	144
5.3.3	Dinámica de estados preparados	150
5.4	Reactividad	152
5.4.1	Constantes cinéticas	153
5.4.2	Control	155
6	Aplicación de las integrales de camino a la isomerización en disolución	161
6.1	Hamiltoniano del sistema	162
6.2	Modelado del baño	164
6.3	Cálculos QUAPI2D	166
7	Resumen y Conclusiones	173
7.1	Resultados obtenidos	174
7.1.1	Métodos desarrollados	174
7.1.2	Experimentos llevados a cabo	175
7.2	Conclusiones particulares	176
7.3	Conclusiones generales	178

7.4	Prospectiva hacia el futuro	179
A	Procesos estocásticos	181
A.1	La ecuación maestra	181
A.2	La ecuación de Fokker-Planck	183
A.3	La ecuación de Langevin	184
B	Métodos clásicos para la obtención de κ	185
B.1	Método del flujo de sobrepoblación	185
B.2	Método del flujo reactivo	186
B.3	Método del tiempo medio de escape	186
C	Obtención de valores y funciones propias de H por el método FGH2D	187
D	La fórmula de Herring	189
	Referencias	191

Índice de Tablas

2.1	Parámetros LJ usados en la simulación.	66
3.1	Parámetros de la SEP para el modelo de metil-ciclohexano	82
3.2	Constantes cinéticas en s^{-1} para las isomerizaciones de la molécula XNC y MeC a diferentes densidades del disolvente y dos energías internas distintas de la molécula de soluto comparando los resultados MD y GLD. Entre paréntesis se expresan las potencias de diez	87
3.3	Temperaturas transitorias para diferentes coeficientes de fricción (en cm^{-1}) y temperaturas internas iniciales T_0 para la molécula de XNC en un baño a 1900 K	90
3.4	Tiempos τ obtenidos de las $\zeta_i(t)$ para los sistemas XNC y MeC	104
3.5	Tiempos de relajación T_1 en ps para distintas condiciones <i>energía interna (temperatura)</i> obtenidos por dinámica GLD.	106
4.1	Valores de las cinco coordenadas involucradas en el proceso reactivo para el equilibrio (EQ) y el estado de transición (ET), número de valores tomados en la reducción del sistema a dos dimensiones NV, e intervalo máximo de muestreo para cada coordenada Δ (el muestreo total sera en 2Δ). Distancias expresadas en Å, y ángulos en grados sexagesimales.	116
4.2	Constantes cinéticas de reacción para la descomposición del 1,1,1-trifluoroetano. $K (s^{-1}) \times 10^{-10}$, frente a la energía interna de exceso E (Kcal/mol).	121
4.3	Energías vibracionales para los primeros cinco estados v del fragmento HF en cm^{-1}	122
4.4	Población vibracional del fragmento HF normalizada a 1 para $v=1$	123
4.5	Constantes cinéticas de reacción para la isomerización del metil-isonitrilo. $K(E)$ frente a la energía interna de exceso E.	129

-
- 4.6 Constantes cinéticas K para la isomerización de la molécula XNC bajo distintas perturbaciones del líquido 134
- 5.1 Valores medios de las energías y desdoblamientos túnel de los tres primeros dobletes del potencial para diferentes valores del parámetro de acoplamiento ϵ . 153
- 5.2 $K(T)Z$ (s^{-1}) para diferentes valores de $\bar{\epsilon}$ mostrando la contribución acumulativa a la constante cinética de los cuatro primeros estados propios . . . 154

Índice de Figuras

0.1	Relación entre teoría, experimento y simulación.	3
0.2	La simulación por ordenador como nexo entre la realidad y el resto de las disciplinas	4
0.3	Escalas temporales de procesos dinámicos en química y biología	6
0.4	Perfiles de energía potencial vs. coordenada de reacción para los diferentes tipos de reacción química	7
1.1	Evolución en el tiempo de la constante de velocidad mostrando las escalas temporales involucradas en el proceso	18
1.2	Efectos estáticos del disolvente en la reactividad	19
1.3	Modelos de activación de una reacción química en el espacio fásico	22
1.4	Dominio de los distintos regímenes según la fricción y el tiempo de vida de la especie reactiva	34
1.5	Evolución de una trayectoria reactiva mostrando un recuce y su posterior estabilización, asícomo las superficies divisorias y regiones estables de la teoría SSP.	40
1.6	Caracterización del espacio fásico desde el punto de vista de la reactividad	57
1.7	Evolución temporal de una trayectoria <i>inestable</i> a través de superficies KAM separadas por una energía δE . El origen de la inestabilidad puede asignarse a las colisiones entre partículas.	58
2.1	Funciones memoria para la molécula de XNC obtenidas a 1900 K y 15 mol/l de densidad.	68
2.2	Fuerzas aleatorias $R(t)$ para el metil-ciclohexano a 5 y 25 mol/l para los grupos CH y CH ₃	69

3.1	SEP correspondiente a la isomerización del metil-ciclohexano en función de las coordenadas de <i>ring puckering</i>	83
3.2	Perfil de energía libre para el MeC a lo largo de la coordenada de reacción.	84
3.3	SEP correspondiente a la isomerización del metil-isonitrilo.	86
3.4	Variación de la constante cinética con la densidad para el sistema MeC a la energía interna de 5.8 Kcal/mol por encima de la energía de barrera.	88
3.5	Variación de la constante cinética con la densidad para el sistema XNC a las energías internas 2.7 y 12.7 Kcal/mol por encima de la energía de barrera.	89
3.6	Máximo exponente de Lyapunov para el sistema XNC	94
3.7	Espacio fásico para el modo XN: TGLD vs TGAS	94
3.8	Distancias de enlace XN en el tiempo para TGLD a 30 mol/l y TGAS para los casos de equipartición y no equipartición de energía entre los modos.	95
3.9	Espacio fásico para el modo XN. TGLD's a 30 mol/l y 67 mol/l.	95
3.10	TGAS y TGLD ($\rho = 30$ mol/l) en el caso de no equipartición de energía entre los modos.	96
3.11	a) TMD vs TGLD ($\rho = 30$ mol/l). b) Fuerzas provenientes del término de memoria y aleatorio GLE para la misma densidad proyectadas sobre el vector velocidad del átomo C.	97
3.12	Trayectorias GLD sin término aleatorio y sin término de memoria a las densidades de 30 mol/l y 67 mol/l	98
3.13	Evolución de la energía de los modos XN, XC y NC para una trayectoria GLD reactiva y otra no reactiva a 30 mol/l de densidad del disolvente	99
3.14	Espacio de configuración para el modo adiabático NC en fase gas y fase condensada a 30 mol/l de densidad del disolvente	100
3.15	Espectro de frecuencias para los distintos modos de la molécula XNC generados a partir de trayectorias DM a una densidad de 30 mol/l del disolvente.	101
3.16	Modelo para MeC	102
3.17	Funciones memoria para el XNC a las densidades de 15 y 25 mol/l.	102
3.18	Funciones memoria para el ciclohexano a las densidades de 5, 12.5 y 25 mol/l.	103
3.19	Fuerzas provenientes del término de memoria GLE proyectadas sobre el vector velocidad del átomo C para varias densidades del disolvente.	105

3.20	Evolución de la energía cinética, potencial y total normalizada de dos trayectorias GLD con las mismas condiciones iniciales e integradas en el tiempo con y sin el término disipativo	107
3.21	Energía total promedio normalizada de la molécula XNC frente al tiempo para las densidades de 30 y 50 mol/l del disolvente obtenidas por DM y GLD	109
4.1	Esquema de bolas para la reacción concertada mostrando las coordenadas de la representación 2D	115
4.2	SEP-2D para el 1,1,1-trifluoroetano, mostrando el pozo estable del reactivo y el canal de salida de los productos.	116
4.3	Evolución temporal de un paquete de ondas sobre la SEP de la reacción de descomposición del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$	119
4.4	FACF para la descomposición del 1,1,1-trifluoroetano	120
4.5	$\log(K(E))$ vs. E para la descomposición del 1,1,1-trifluoroetano: valores obtenidos y su ajuste	121
4.6	Población vibracional relativa del fragmento HF ($P=1$ para $v=1$) vs. número cuántico v	123
4.7	Coordenadas de Jacobi empleadas en la SEP 2D para la reacción de isomerización del metil-isonitrilo	124
4.8	FACF para la isomerización del metil-isonitrilo para tres energías diferentes	126
4.9	Evolución temporal de un paquete de ondas sobre la SEP de la reacción de isomerización del metil-isonitrilo.	127
4.10	$\log(K(E))$ vs. E para la isomerización del metil-isonitrilo: resultados de simulación, cálculo de trayectorias y su ajuste	128
4.11	Modelo de la molécula XNC mostrando las fuerzas provenientes del disolvente sobre los grupos atómicos	131
4.12	$\Delta\gamma$ y $\Delta\gamma_g$ obtenidas a partir de DM para las densidades 12.5, 20, 33 y 50 mol/l	132
4.13	$P_S(t)$ para la simulación con perturbación nula mostrando los t_p empleados en la tabla 4.6.	133
4.14	$P_S(t)$ para colisión única a $t_p = 20$ fs y 40 fs en comparación con la propagación a perturbación cero	135
4.15	FACF para la misma perturbación (colisión única) a diferentes t_p	136

4.16	$P_S(t)$ para colisión única fuerte y multicolisión en comparación con la propagación a perturbación cero	137
5.1	SEP para el modelo de transferencia protónica intramolecular mostrando el dominio de uno de los pozos, separado del otro por la <i>línea divisoria</i> . . .	141
5.2	Espectro en frecuencias para el hamiltoniano de transferencia protónica para un parámetro de acoplamiento $\bar{c} = 0.109$ mostrando los desdoblamientos túnel.	144
5.3	Funciones y valores propios del hamiltoniano unidimensional de transferencia protónica intramolecular ($\bar{c} = 0, y = 0$) para los cuatro estados debajo de la barrera.	145
5.4	Moléculas de malonaldehído y tropoleno mostrando el proceso de transferencia protónica O-H \cdots O	146
5.5	Variación del desdoblamiento túnel para los estados (0,0), (0,1) y (0,2) con el parámetro de acoplamiento \bar{c}	147
5.6	Variación del desdoblamiento túnel para los estados (1,0) y (1,1) con el parámetro de acoplamiento \bar{c}	148
5.7	Funciones propias del hamiltoniano para un valor del parámetro de acoplamiento $\bar{c} = 0.116$ correspondiente al punto de supresión de túnel del estado (1,1)	149
5.8	Probabilidad de supervivencia del estado (0,0) con acoplamiento nulo para el estado puro y un cuasiestado	150
5.9	Probabilidad túnel para el estado (0,0) para los parámetros de acoplamiento $\bar{c} = 0.0$ y $\bar{c} = 0.182$	151
5.10	Probabilidad túnel para los estados (0,1) y (1,1) para un parámetro de acoplamiento cercano al de supresión de túnel	152
5.11	$K(T)$ vs. $T(K)$ para distintos parámetros de acoplamiento: $\bar{c} = 0.0, \bar{c} = 0.036, \bar{c} = 0.099, \bar{c} = 0.182$ y $\bar{c} = 0.291$	155
5.12	Variación del desdoblamiento túnel para los estados (0,0), (0,1) y (0,2) con el parámetro de acoplamiento \bar{c} para el caso resonante.	156
5.13	Superficie de sección de Poincaré para $E=0.27$ eV y un parámetro de acoplamiento $\bar{c} = 0.4$ para una familia de 200 trayectorias que comienzan en el pozo izquierdo y otra en el pozo derecho	158

6.1	Camino de mínima energía para el modelo 2D de la molécula HNC mostrando los niveles de energía 1D. Los estados deslocalizados se señalan atravesando la barrera.	163
6.2	Valores propios de la energía para el hamiltoniano 2D de la molécula HNC	164
6.3	Densidad espectral normalizada para Ar a $T^* = 7.5$ y $\rho^* = 0.96$ obtenida a partir de DM . La envolvente corresponde al ajuste al funcional empleado en la simulación QUAPI2D.	166
6.4	Parte real del propagador en el punto s_0 (punto de silla de la SEP) correspondiente a una temperatura de 900 K, $N=8$ y una malla de 32x80 puntos.	167
6.5	Función de autocorrelación de flujo sin normalizar correspondientes a la simulaciones con $N=5$, $T=600$ K y $\eta = 0.355$, y $N=8$, $T=900$ K y $\eta = 0.254$	168
6.6	Coefficientes de transmisión obtenidos para la isomerización del HNC a una temperatura de 600 K	170

Introducción

La mayoría de la química convencional trabaja con reacciones que tienen lugar en presencia de disolventes. Frecuentemente el disolvente es el factor que determina la velocidad de reacción y/o la naturaleza de los productos generados en ella. Por otra parte, casi todo el trabajo sobre dinámica de la reacción química se ha realizado con moléculas aisladas, donde generalmente los reactivos se preparan en determinados estados cuánticos para hacerlos viajar luego a velocidades controladas hacia otras partículas reactivas. Ello ha permitido un conocimiento muy aceptable de la dinámica interna de tales procesos. Sin embargo, este nivel de detalle es muy difícil de lograr para reacciones en fase condensada, tanto experimental como teóricamente, ya que en disolución, una distribución particular de estados cuánticos — ya sea preparada o generada en un proceso reactivo anterior— evoluciona en unos pocos picosegundos hacia una distribución térmica de la que no se puede obtener demasiada información.

Sabiendo que diferentes configuraciones del disolvente pueden generar distintas estructuras para el soluto o diferentes canales reactivos, es decir, diferentes productos, parece clara la necesidad de estudiar el fenómeno con técnicas que hagan uso de ventanas temporales menores al picosegundo, que nos permitan seguir en *tiempo real* fenómenos como la colisión soluto-disolvente, la relajación vibro-rotacional o el mismo movimiento vibracional sin olvidar, por supuesto, la dinámica reactiva del proceso que convierte las moléculas de reactivo en otras de producto. Desde hace 10 años se cuenta con tecnología de femtosegundo. Pensada para controlar la ruptura y formación de enlaces por el que se considera el padre de la femtoquímica, A. Zewail [1, 2, 3], gracias a estos láseres de pulsos ultracortos se comienza a investigar con detalle la influencia del disolvente en la reacción química, ya que se puede seguir la dinámica con gran resolución. Estos experimentos permiten jugar con varios paquetes de ondas simultáneamente que se mueven sobre diferentes superficies de energía potencial, arrojando todo tipo de información sobre el potencial de interac-

ción intra e intermolecular amén de información espectroscópica tan precisa que permite la obtención directa de densidades espectrales a partir del corrimiento en frecuencia de las vibraciones moleculares originado por la interacción con las partículas de disolvente [4, 5]. Más aún, no sólo se busca la máxima resolución espectral, sino también la máxima resolución espacial gracias a nuevas técnicas de rayos X [6, 7], que nos permitirán seguir la dinámica como si de una simulación por ordenador se tratara, pudiendo comprender el fenómeno de la fricción a nivel microscópico, uno de los objetivos del presente trabajo.

A estas técnicas experimentales hay que guiarlas muchas veces con el desarrollo de nuevas teorías. El efecto del disolvente sobre la velocidad de reacción ha sido estudiado desde tiempos tan tempranos como 1935 mediante la teoría del estado de transición [8, 9], en 1940 con la teoría de Kramers [10], para pasar a teorías tipo Grote-Hynes [11, 12] ya en los 80 y 90 al tiempo que paralelamente se hacía uso de los formalismos basados en la función de correlación de flujo reactivo nacida con Yamamoto en 1960 [13]. Hay que decir, sin embargo, que todas estas teorías son incapaces de tener en cuenta el elevado número de grados de libertad del problema, contentándose con reducir la reacción química al seguimiento de lo que ocurre sobre un potencial de fuerza medio a lo largo de una única coordenada de reacción, haciendo ortogonales a ésta el resto de las coordenadas [14]. El disolvente se encarga entonces de modificar dicha ruta de energía libre tanto energéticamente (efectos estáticos) como haciéndola variar en el tiempo (efectos dinámicos), por lo que la velocidad de reacción será el resultado de estas dos contribuciones [15].

La conexión entre el primer tipo de efectos, originados como promedio estadístico que la mecánica estadística convierte fielmente en observables macroscópicos [16], y el segundo, de origen microscópico y donde la variable tiempo es la principal, se realiza mediante el seguimiento, unas veces de las correlaciones de las fluctuaciones *espontáneas* de la población de reactivos y productos cuando estamos interesados en la obtención de la constante reactiva [17], otras de la población de ciertos estados cuánticos si queremos seguir la relajación energética bien sea vibracional o rotacional, etc [18]. Y es como consecuencia natural de la relación entre las cantidades promediadas o estadísticas y las instantáneas o dinámicas, en la misma forma que la hipótesis ergódica [19], como surge la famosa hipótesis de regresión lineal de Onsager.

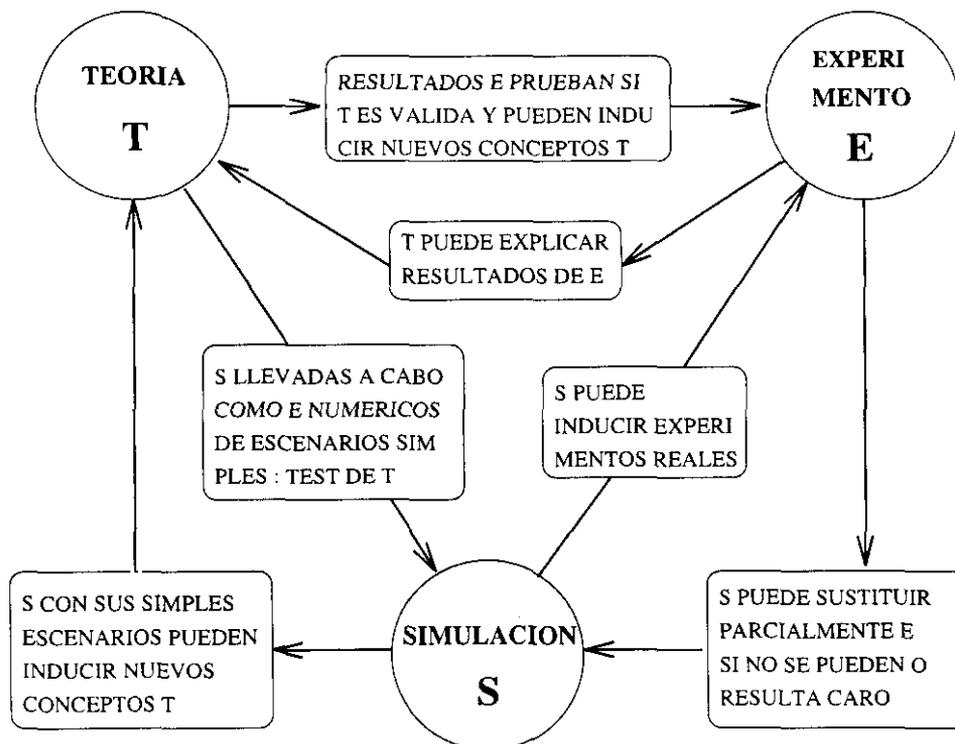


Figura 0.1: Relación entre teoría, experimento y simulación.

El aprovechamiento de esta conexión entre los mundos macroscópico y microscópico pasa por el uso de las técnicas computacionales, las cuales, junto con la teoría y la experimentación, forman el trípode sobre el que se sustenta la ciencia actual (ver fig. 0.2). De la relación entre ellas, como muestra el diagrama de la figura 0.1, se obtienen nuevas formas de investigar la materia, y en nuestro caso particular la reactividad química en disolución. El paso desde el *mundo real* al escenario de modelos es denominado modelización, el cual es aplicado tanto a moléculas tan sencillas como las triatómicas, como a las grandes proteínas. Una fase cada vez más importante en la simulación es la de visualización, ya que la avalancha de información obtenida sólo puede ser procesada muchas veces por la intuición humana. En cuanto a los algoritmos, hay dos técnicas básicas usadas en la simulación por ordenador basadas en modelos microscópicos, a saber, métodos de Monte Carlo y métodos de Dinámica Molecular [20]. En el esquema de Monte Carlo se construye una muestra representativa de diferentes configuraciones del colectivo para el modelo considerado según un algoritmo de tipo aleatorio. Esta muestra se usa para el cálculo de medias y funciones de correlación, las cuales se relacionan con medidas experimentales u observables microscópicas y macroscópicas. En Dinámica Molecular, la evolución temporal de un relativamente pequeño número de configuraciones iniciales se calcula numéricamente en la

base de las leyes de la mecánica clásica o cuántica siguiendo un esquema de propagación discreto.

No obstante lo dicho, hay que tener en cuenta que teoría y simulación apenas han empezado a hacer contacto con el experimento, lo cual convierte el campo en una nueva y fructífera frontera de la Química-Física.

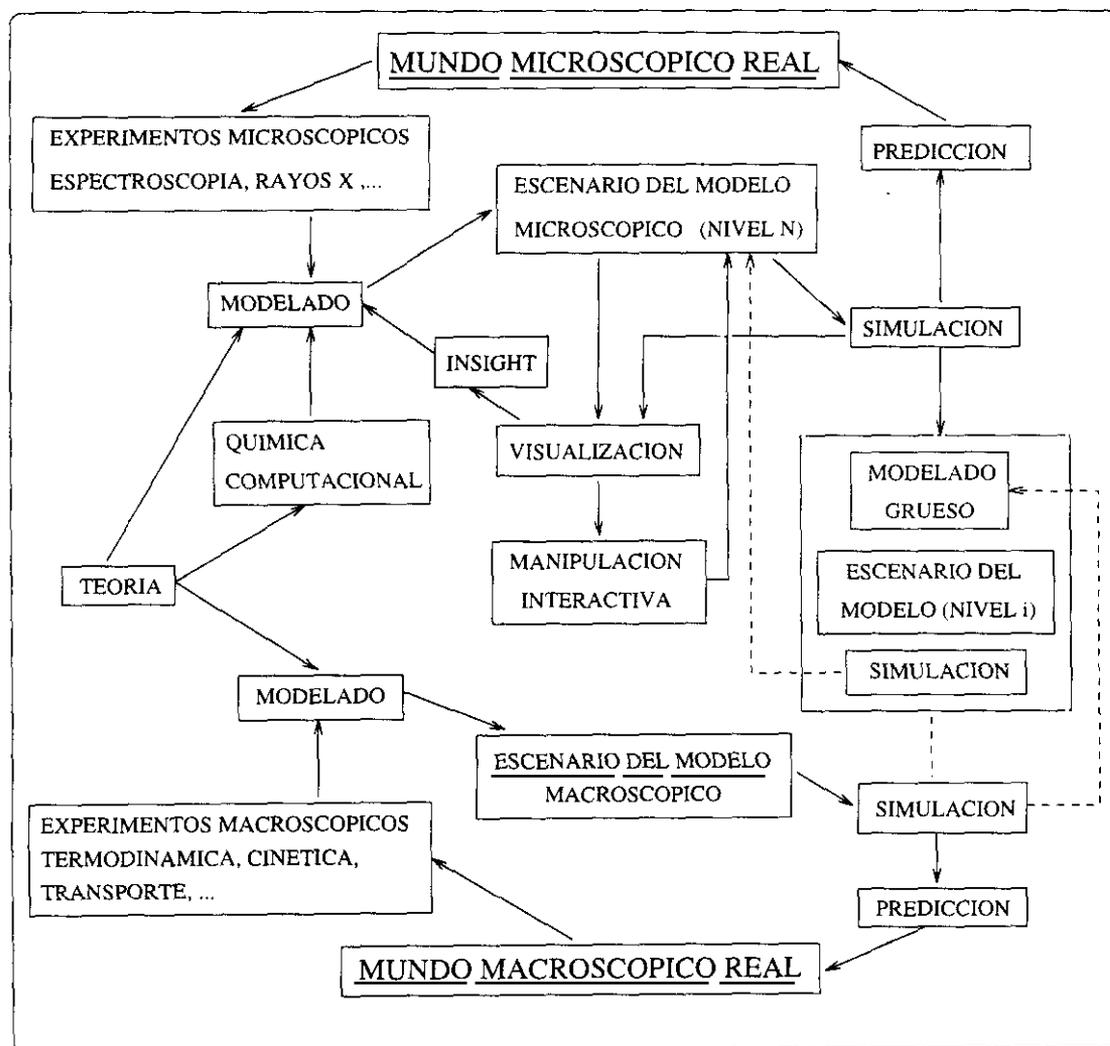


Figura 0.2: La simulación por ordenador como nexo entre la realidad y el resto de las disciplinas (adaptación libre de la figura presentada en la ref.[21]).

Motivación concreta

Ya hemos visto cómo el efecto del disolvente es un factor decisivo en la reacción química en fase condensada y que su conocimiento es fundamental para la obtención de productos con eficacia. De entre los distintos efectos nos interesan aquí los que afectan a la dinámica química. Según este efecto dinámico, son las fluctuaciones del disolvente las que desencadenan el proceso químico, siendo el sistema químico quien muchas veces se ajusta a la dinámica del disolvente, con lo que no podemos separar el disolvente del sistema químico o, en otras palabras, cada punto del camino de reacción es un mínimo respecto de los parámetros geométricos ortogonales a la coordenada de reacción. Dentro de estos efectos de no equilibrio, estamos interesados a su vez tanto en el estudio de los efectos no estadísticos (o de no validez de la teoría del estado de transición [22]) que afectan sobre todo a densidades o presiones bajas, como en los denominados efectos no markovianos, que se traducen en la presencia de una función memoria que guarda información de las interacciones soluto-disolvente y de sus colisiones que no son ni elásticas ni instantáneas. Todos estos efectos se basan en la capacidad del disolvente para proporcionar fuentes y sumideros de energía que ayudan tanto a activar el proceso como a estabilizar los productos logrados [23], favorecer e impedir al mismo tiempo el movimiento molecular [24], determinar la superficie de energía potencial (SEP) sobre la que la reacción tiene lugar [25] y proporcionar un medio dieléctrico para estabilizar las especies cargadas y ayudar a transferir carga [26].

La influencia de los movimientos de las moléculas vecinas a la molécula de soluto en el sentido que una molécula se mueve e intercambia energía y momento con sus alrededores es lo que se llama fricción [27]. Podemos dividir la fricción en dos tipos: fricción colisional o viscosa (impide el movimiento molecular), y fricción dieléctrica (modifica la distribución de carga del soluto). Es al estudio del primer tipo al que vamos a dedicar este trabajo. La mejor forma de evaluar los efectos de la fricción es, o bien tratando con un sistema sin barrera energética entre reactivos y productos, o bien colocando la molécula de soluto en un estado excitado, por ejemplo mediante radiación laser, para seguir la evolución en el tiempo de las interacciones y de las poblaciones implicadas. La elección del sistema químico es importante, pues se le exige cumplir la relación $k^{-1} < \tau_{mol}$, siendo k la constante cinética de reacción y τ_{mol} el tiempo de relajación para los pozos de reactivos y productos, que nos asegura la separación de escalas temporales entre los fenómenos considerados como intramoleculares y los referentes a la reactividad, así como una constante de velocidad de reacción bien definida [28] (ver fig. 0.3).

Se puede decir que no existe aún una *teoría de la reacción química en disolución* propiamente dicha. Todo cuanto hay son diferentes aproximaciones al problema que tratan

de interpretar su complejidad. Dos de los más exitosos acercamientos son los que hacen uso de la función de correlación temporal [29] y las ecuaciones estocásticas [30] para el movimiento de las partículas. En estos dos pilares vamos a cimentar nuestro estudio por ordenador del evento reactivo. Desde el punto de vista de la mecánica clásica emplearemos una dinámica molecular que denominaremos Dinámica Generalizada de Langevin (GLD) [31], y por la que podremos pasar de un problema de n cuerpos a otro en el que sólo haya que abordar el movimiento explícito de las partículas que componen la molécula de soluto, extrayendo las propiedades del disolvente en funciones de correlación específicas (funciones memoria [32, 17]), con el consiguiente ahorro tanto computacional como de recolección de datos y posterior interpretación. Para la dinámica cuántica emplearemos la propagación espacial de paquetes de ondas mediante métodos de discretización [33], donde la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es resuelta por expansión [34] o división del operador de evolución temporal $e^{-iHt/\hbar}$ [35]. En este caso, el disolvente podrá ser tratado como un grado de libertad cuántico más, sea como un promedio estadístico proveniente de simulaciones clásicas GLD, o bien como suma de osciladores armónicos en la representación semiclásica de las integrales de camino de Feynman [36, 37]. Todas estas posibilidades se tendrán en cuenta en el presente trabajo dependiendo del sistema químico a estudiar, como veremos más adelante.

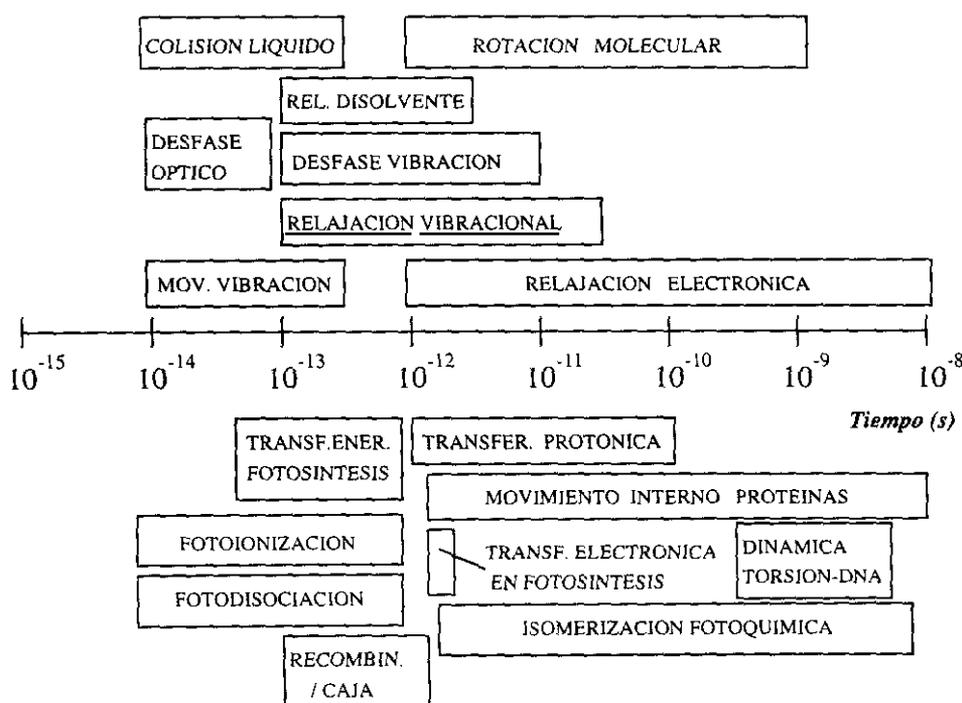


Figura 0.3: Escalas temporales de procesos dinámicos en química y biología: procesos de relajación (arriba) y procesos químicos en disolución (abajo). Los recuadros indican el intervalo temporal.

Hay que hacer notar que en los experimentos de dispersión de luz [38], RMN [39, 40] o de espectroscopía ultrarrápida [41, 42, 43, 4] empleados para el estudio de la dinámica reactiva muchas veces se tropieza con la dificultad de usar disolventes que proporcionen viscosidades (fricciones) en un intervalo suficientemente grande como para elucidar el régimen de fricción al que pertenece un proceso químico [44]. Tal como predijo la teoría de Kramers [10], a bajos valores de fricción nos encontramos en el *régimen de control energético*, en el cual la constante reactiva aumenta con la fricción, y donde el paso limitante es la capacidad de almacenamiento de energía externa que proporciona el disolvente al soluto mediante colisión. Para valores medios y altos de fricción sucede lo contrario, es decir, la constante reactiva disminuye con la fricción, debido a que las partículas del disolvente disipan la energía presente en los modos vibrorrotacionales del soluto antes que ésta se reparta en el resto de los modos de la molécula, especialmente en los modos reactivos, componiendo el llamado *régimen de difusión espacial*. El paso de uno a otro régimen viene dado por lo que se denomina inversión o *turnover* [45]. Asignar un régimen de fricción o la presencia de un turnover a un proceso químico dado, junto con el estudio de los mecanismos por los que la energía se transfiere entre la molécula de soluto y el disolvente son otras de las tareas propuestas aquí.

Podemos dividir las reacciones químicas en tres tipos [46]: reacciones de isomerización, reacciones de disociación-recombinación y reacciones de transferencia atómica (ver figura 0.4). Tanto las reacciones de isomerización como las disociaciones son procesos unimoleculares, mientras que las de transferencia atómica y de recombinación son procesos bimoleculares (transición entre un pozo metaestable y las especies separadas). Serán los procesos del primer y segundo tipo los que merezcan nuestra atención, ya que como transición entre pozos metaestables de un potencial con dos o más mínimos en el caso de isomerización, van a poder presentar ambos regímenes de fricción mientras que, por contra, las reacciones de transferencia atómica sólo presentarán el régimen difusivo espacial.

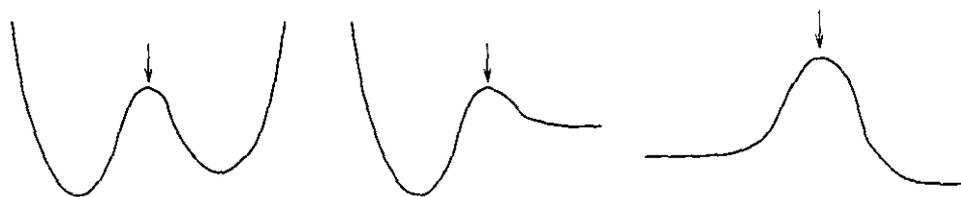


Figura 0.4: Perfiles de energía potencial vs. coordenada de reacción para los diferentes tipos de reacción química. De izquierda a derecha: isomerización, disociación-recombinación y transferencia atómica.

De entre los primeros experimentos exhibiendo turnover en la dependencia de la constante reactiva con la fricción destacan aquellos que involucraban recombinaciones de halógenos a diferentes presiones para distintos gases inertes [47], y los de isomerizaciones

como la cis-trans del estilbena [48] o la silla-bote del ciclohexano [49]. A esta última molécula se la ha asignado a la clase de control energético si bien a altas fricciones parece mostrar un comportamiento diferente. En el presente estudio, se ha sustituido la molécula de ciclohexano por otra de metil-ciclohexano para hacer mayor las interacciones con las partículas del disolvente y verificar así la existencia de un régimen de difusión espacial para dicha molécula. Frente a esta molécula relativamente compleja se han realizado estudios de reactividad para las moléculas $\text{CH}_3\text{-NC}$ [14, 50] y HNC [51, 52] tanto clásica como cuánticamente, moléculas mucho más pequeñas y que van a poder proporcionar, por tanto, resultados complementarios a la hora de entender el fenómeno de la fricción microscópica. El seguimiento de la dinámica reactiva nos va a permitir también observar otro fenómeno como es el de la irreversibilidad mediante el uso de técnicas propias de la teoría del caos por análisis del espacio fásico [53, 54]. El tratamiento cuántico del disolvente se tendrá en cuenta para una reacción de transferencia protónica intramolecular [55, 56, 57]. A través de ella, intentaremos no sólo predecir cómo variará la constante cinética con la fricción sino también controlar la reactividad una vez conocida el tipo de interacción entre la molécula de soluto y aquellas del disolvente [58].

Organización de la memoria

La memoria está estructurada en siete capítulos. El primero sienta las bases teóricas en las que se enmarca nuestro objeto de estudio, mientras que el segundo da cuenta de los métodos numéricos empleados para abordarlo. Los siguientes cuatro capítulos están dedicados a los resultados obtenidos para los diferentes sistemas químicos con ayuda de las bases teóricas y de simulación de los primeros dos capítulos. El séptimo capítulo hace las veces de resumen y conclusiones. Por último, se han añadido cuatro apéndices como forma de explicar detalladamente puntos determinados de la memoria o bien para no incluir en ésta pasajes demasiado técnicos.

El **Capítulo 1**, titulado como *Teoría de la reactividad química en fase condensada*, da comienzo con un apartado dedicado a situar la reacción química en el seno de la termodinámica estadística del no equilibrio, donde términos como irreversibilidad, fluctuación o función respuesta nos ayudarán a entender mejor los efectos que el disolvente tiene sobre el proceso reactivo. Una vez presentado el problema a tratar, un segundo apartado tratará de las diferentes teorías estadísticas propuestas desde finales del siglo pasado hasta los años 20 (Arrhenius, Lindemann), pasando por aquellas expeditas con la implantación de la mecánica cuántica y la mecánica estadística entre los años 30 y 60 (TST, RRKM), hasta llegar a las más modernas teorías cuánticas y variacionales (QTST y VTST respectivamente) que dan cuenta cada vez mejor de los grados de libertad debidos a la presencia del disol-

vente. En el siguiente apartado nos centraremos en aquellas teorías basadas en procesos estocásticos, haciendo notar que el mismo formalismo de las ecuaciones estocásticas (ec. de Langevin, ec. generalizada de Langevin) nos servirá tanto para modelar el disolvente como un continuo caracterizado por funciones memoria – explicitado en el **Apéndice A** – como para dar cuenta de la dependencia de la constante reactiva con la fricción, llegando con la teoría PGH (Pollak, Grabert y Hänggi) a justificar la presencia del *turnover* que separa ambos regímenes de fricción. Frente a este tipo de teorías, desarrolladas a partir de 1940 con Kramers, vamos a exponer en el siguiente apartado aquellas basadas en la función de correlación de flujo, las más interesantes desde el punto de vista de la dinámica. Presentaremos aquí la pionera teoría de Yamamoto, las teorías SSP de estados estables de Hynes y MST de flujos cuánticos de Miller, así como la teoría del centroide, elaborada por Voth en una versión de integrales de camino de Feynman. Estos apartados dedicados a la evaluación de la constante cinética reactiva terminarán con otros dos donde se comparan todos los tipos de teorías expuestos, y donde se hace mención del experimento. El último apartado del capítulo 1 hace mención a los procesos de transferencia de energía en fase condensada. Este importante apartado comienza describiendo los diferentes mecanismos de transferencia energética involucrados en la reacción química en fase condensada, tratando de conectar luego teoría con experimento, para terminar introduciendo herramientas que nos ayudarán a caracterizar el espacio fásico y la dinámica que representa.

En el **Capítulo 2**, titulado *Métodos de simulación*, se presentan los diferentes métodos numéricos empleados para evaluar la dinámica de los sistemas estudiados. Los cinco apartados de los que se compone se hallan ordenados de tal forma que cada uno de los métodos hace uso de los anteriores para su puesta en práctica. Así, el apartado dedicado a la dinámica molecular hamiltoniana, que ya incluye las partículas de disolvente, se basa en el método de trayectorias clásicas empleado para la fase gas, tomando de él el hamiltoniano y condiciones iniciales correspondientes a la molécula de soluto. A su vez, el apartado sobre dinámica generalizada de Langevin, donde el disolvente ha pasado a ser un continuo, depende de la dinámica hamiltoniana para la obtención de las funciones memoria usadas en sus ecuaciones de movimiento. Con el cuarto apartado pasamos a hablar de dinámica cuántica, describiendo diferentes métodos de propagación de paquetes de ondas basados en considerar una malla espacial discreta. La influencia del disolvente podrá ser descrita entonces de dos formas: asignándolo directamente a un grado de libertad cuántico, o introduciéndolo como perturbación externa a través de las funciones memoria obtenidas en el apartado tres. Por último se presenta el método llamado QUAPI (*quasiadiabatic propagation*), basado en las integrales de camino de Feynman y la función de autocorrelación de flujo reactivo.

Con el **Capítulo 3** se presentan los resultados obtenidos mediante un estudio clásico

para los sistemas $\text{CH}_3\text{-NC}$ y metil-ciclohexano inmersos en un baño de argón a diferentes densidades. En un primer apartado se muestran los hamiltonianos empleados para cada sistema. De las constantes reactivas obtenidas a diferentes densidades mediante dinámica molecular hamiltoniana y generalizada de Langevin da cuenta el siguiente apartado. La dinámica propiamente dicha, en forma de tiempos de relajación y trayectorias en el espacio de las fases, se presentan en los dos últimos apartados.

En el **Capítulo 4** se dejan los cálculos clásicos para pasar a la propagación de paquetes de ondas y cálculo de flujos reactivos para la obtención de la constante reactiva mediante una modificación a la teoría SSP clásica. Dicho método se presenta en el primer apartado, aplicándose primero a la reacción de descomposición del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ en fase gas, obteniendo tanto constantes reactivas como distribuciones vibracionales de productos. El método es aplicado después a la isomerización del metil-isonitrilo tanto en fase gas como en fase disolución obteniéndose la constante reactiva para diferentes condiciones del disolvente.

La necesidad de cálculos cuánticos se hace patente en el **Capítulo 5**, donde la transferencia protónica intramolecular en disolución se modeliza en una superficie de energía potencial bidimensional totalmente cuantizada. Se obtendrán para este sistema tanto los desdoblamientos túnel de sus estados como probabilidades túnel y de supervivencia de estados preparados en uno de los isómeros. Asimismo se evaluarán las constantes cinéticas ligadas a los desdoblamientos túnel. En el último apartado se trata de la posibilidad de controlar (aumentar o disminuir) la reactividad modificando adecuadamente la interacción soluto-disolvente.

El último capítulo de resultados, el **Capítulo 6**, trata sobre el método QUAPI extendido a dos dimensiones en lo que respecta al sistema reactivo. Este método, basado en la formulación MST de Miller de funciones de correlación de flujo, resuelve la propagación mediante el empleo de las integrales de camino de Feynman, que a su vez se resuelven haciendo uso del método de Monte Carlo. Con este esquema se ha evaluado la dependencia de la constante de isomerización de la molécula HNC con la fricción.

Al **Capítulo 7** de *Resumen y conclusiones* le siguen cuatro apéndices. El primero de ellos ya fue comentado al hablar del capítulo 1. En cuanto al **Apéndice B**, este contiene los tres métodos numéricos clásicos más importantes para la obtención del coeficiente de transmisión κ , nacidos a partir de la formulación de Yamamoto. En el **Apéndice C** se ilustra el método FGH (*Fourier Grid Hamiltonian*) para dos dimensiones empleado para obtener valores y funciones propias de un hamiltoniano dado tomando como funciones de base la misma malla que compone la superficie de energía potencial. Por último, en el **Apéndice D** se deduce la fórmula de Herring, que expresa el desdoblamiento túnel a partir de las funciones de onda del sistema.

Capítulo 1

Teoría de la reactividad química en fase condensada

A pesar del evidente interés del químico en comprender cómo afecta el disolvente al proceso reactivo, no ha sido hasta recientemente cuando se ha podido interpretar tal efecto a un nivel microscópico, para descubrir que no sólo se produce una variación en la energía libre de activación sino también en el mismo mecanismo reactivo. Aunque ha habido teorías disponibles desde principios de siglo, la dificultad de incluir el disolvente en una forma discreta ha hecho aparecer primero teorías aplicadas a la reactividad en fase gas o más bien de molécula aislada, para tener en cuenta después al disolvente en forma continua, y volver a discretizarlo de nuevo en forma sencilla una vez llegó la poderosa herramienta del computador, casi siempre sin salirse de la monodimensionalidad asignada a la llamada coordenada de reacción.

Para el tratamiento del disolvente o, del líquido en general, así como el que se refiere al mismo proceso reactivo a través de la coordenada de reacción, se ha hecho mucho uso en la teoría del mismo formalismo matemático cual es el basado en la ecuación (generalizada) de Langevin. Este hecho se ha querido reflejar en el presente capítulo, que se ha organizado de tal forma que se pueda ver la evolución en la teoría a la hora de interpretar los diferentes fenómenos físicos bajo la misma óptica matemática. Asimismo, se ha incluido el apartado correspondiente a la experimentación como base de contraste con la teoría a la vez que para establecer contacto con el capítulo dedicado a los métodos de simulación, que tratarán de cuantificar el proceso reactivo y los observables dinámicos involucrados en él.

1.1 Termodinámica del no equilibrio y reactividad

1.1.1 Irreversibilidad

La mecánica estadística se enfrenta a la realidad tratando un sistema dinámico de un número enorme de grados de libertad tan complicado que ha de recurrir a transferir un problema de evolución dinámica en otro estocástico. Toda su construcción se basa en el principio de igual probabilidad de los estados microscópicos y en la hipótesis ergódica, con lo que define los colectivos termodinámicos fundando así la mecánica estadística del equilibrio [59]. Sin embargo, la formulación del no equilibrio es más difícil de establecer ya que el mismo concepto de no equilibrio es muy amplio y el término de irreversibilidad que surge de él es complicado de explicar rigurosamente a partir del mundo microscópico, donde gobierna la reversibilidad temporal.

Se habla de irreversibilidad en dos tipos de situaciones: en la aproximación al equilibrio de sistemas aislados (sin disipación) cuando se alcanza el régimen de mezcla (*mixing*) en la jerarquía del caos [60], y en situaciones disipativas (irreversibilidad disipativa) debido a la dinámica de interacción del sistema estudiado con el medio exterior [61].

Una forma de aproximarse sería el *método cinético*, que asume la estocastización por medio de una ecuación tipo Boltzmann o una de tipo markoviano con una función de distribución apropiada. La validez de ésta aproximación se justifica atendiendo sólo al estudio de ciertas variables del sistema bien caracterizadas. La ventaja que tiene es el poder ser usado en problemas no lineales. La otra forma, más extendida, es la que se basa en procesos cerca del equilibrio y quedaría englobada en la teoría de la respuesta lineal, que relaciona las propiedades de no equilibrio del sistema directamente con las fluctuaciones en el equilibrio, con lo que tendría la misma validez que la mecánica estadística del equilibrio. Un punto importante es que el proceso de estocastización debe ser efectuado tras el linealización. Ambas formas no se excluyen mutuamente sino que sus dominios solapan, dando los mismos resultados.

La ventaja de la teoría de la respuesta lineal es que tiene más usos, llegando a problemas más complejos como los que aquí nos interesan, englobados en fenómenos de transporte en sistemas desordenados. No obstante, el uso de un simple cálculo de perturbaciones para la obtención de funciones respuesta ha sido criticado en lo que se conoce como la objeción de Van Kampen [30] y que destaca el pequeño intervalo de validez de la teoría de la respuesta lineal diciendo que la linealidad microscópica es muy diferente de la macroscópica, arguyendo una estocastización no propia. Sin embargo hay que decir que la linealidad de la teoría de la respuesta lineal es en principio macroscópica, y no microscópica, cuando se aplica a un sistema macroscópico, y que la estocastización viene

después, en un segundo paso. La teoría de la respuesta lineal se aplica tanto sobre procesos reversibles como irreversibles. Si el sistema es suficientemente sencillo no se observa irreversibilidad, y si es suficientemente complejo, esta aparecerá bajo alguna forma de estocastización. El límite termodinámico juega, pues, un papel esencial.

1.1.2 Espacio fásico. Ecuación de Liouville

La evolución temporal de un sistema puede ser vista como una trayectoria en el espacio fásico de coordenadas y momentos $\{r, p\}$, caracterizado por una densidad de probabilidad $f(r, p; t)$ de que el sistema se encuentre en un determinado estado microscópico $\{r_j, p_j\}$ a un tiempo t dado. Este movimiento viene descrito en mecánica clásica por la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -iL f \quad (1.1)$$

siendo L el operador de Liouville $iL = \dot{r}\Delta r + \dot{p}\Delta p$, y que proviene del principio de incompresibilidad del espacio fásico ($\nabla V_{\text{olumen}} = 0$).

Para un sistema cuántico hablamos de la evolución de la matriz densidad ρ , gobernada por una ecuación similar:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho H - H \rho = [\rho, H] \quad (1.2)$$

siendo H el hamiltoniano del sistema.

La solución formal a esta ecuación del movimiento es:

$$f(p, r; t) = e^{-iLt} f(p, r) \quad (1.3)$$

y el valor medio de un observable o propiedad A vendría dado en la forma

$$\langle A(t) \rangle = \int f(r, p; t) A(r, p) dr dp \quad (1.4)$$

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\text{Tr}\{\exp(-\beta H) A\}}{\text{Tr}\{\exp(-\beta H)\}} \quad (1.5)$$

para los casos clásico y cuántico respectivamente, siendo Tr la traza y $\beta = (k_B T)^{-1}$ el inverso del producto de la constante de Boltzmann por la temperatura.

Si el sistema está en equilibrio ($\frac{\partial f}{\partial t} = 0$) puedo definir una $f(r, p)$ en un determinado colectivo termodinámico basándonos en la hipótesis ergódica, o lo que es lo mismo, en la equivalencia de las representaciones de Schrödinger y Heisenberg del sistema. Así, por ejemplo, para el colectivo canónico (N, V, T):

$$f(r, p) = \frac{1}{N! h^{3N}} Q_N^{-1} e^{-\beta H(r, p)} \quad (1.6)$$

siendo Q_N la función de partición definida como:

$$Q_N = (N!h^{3N})^{-1} \int e^{-\beta H(r,p)} dr dp. \quad (1.7)$$

1.1.3 Colectivos y fluctuaciones

La teoría que da expresiones definidas para la probabilidad de observar un valor de una cantidad física determinada que es diferente del valor promedio se llama teoría de las fluctuaciones en el equilibrio. Típicamente la magnitud de la fluctuación es del orden de $N^{1/2}$ siendo N el número de partículas de la muestra.

Definiendo el valor medio de una magnitud A como $\bar{A} = \sum_i p_i A_i$ siendo p_i la probabilidad normalizada ($\sum_i p_i = 1$) de que ocurra A_i y su fluctuación $\delta A = A - \bar{A}$, se cumplirá

$$\overline{\delta A^2} = \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{A^2} - \bar{A}^2 \quad (1.8)$$

Podemos hacer uso de este resultado aplicándolo a los diferentes colectivos. Así, analizando la fluctuación en la energía sobre el colectivo canónico, donde $p_i = Q^{-1} e^{-\beta E_i}$, $\overline{\delta E^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \sum_i p_i (E_i - \bar{E})^2 = k_B T^2 C_v$ obtenemos la relación con una cantidad macroscópica como es la capacidad calorífica C_v [62]. Del mismo modo, para el colectivo Gran Canónico analizando las fluctuaciones de la densidad ρ llegamos a la relación $\overline{\delta \rho^2} / \bar{\rho}^2 = \kappa T / V$ que define la compresibilidad isoterma κ .

No obstante, la relación entre el mundo microscópico y el macroscópico viene de un nivel más profundo, del teorema de fluctuación-disipación (probado por Callen y Welton en 1951) o en su versión más sencilla, la hipótesis de regresión de Onsager [31], ya expuesta en 1930, y que viene a decir que la relajación de un sistema macroscópico fuera del equilibrio es gobernada por las mismas leyes que la regresión de las fluctuaciones microscópicas espontáneas en el equilibrio, y cuya aplicación a la reactividad veremos en los próximos apartados.

1.1.4 Teoría de la respuesta lineal. Función respuesta

La teoría de la respuesta lineal se basa en considerar perturbaciones suficientemente pequeñas que se pueden expresar como términos lineales en un hamiltoniano de perturbación $H_{ext}(t)$. El hamiltoniano total sería de la forma

$$H(p, q; x_0 + \delta x) = H_0(p, q) + H_{ext}(t) \quad (1.9)$$

con

$$H_{ext}(t) = -A(p, q)X(t) \quad (1.10)$$

siendo $X(t)$ la fuerza externa y A su conjugado, esto es, $A = -\frac{\partial}{\partial x}H(p, q; x)$. La ecuación del movimiento del sistema dada por la ecuación de Liouville en términos de la matriz densidad ρ sería

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = i[L + L_{ext}(t)]\rho(t) \quad (1.11)$$

y de forma equivalente se define en el límite clásico sin más que sustituir ρ por la función de distribución $f(p, q; t)$ y los conmutadores de L y L_{ext} por brackets de Poisson. La solución de la ecuación de Liouville es:

$$\rho(t) = e^{iL(t-t_0)}\rho(t_0) + \int_{t_0}^t dt' e^{iL(t-t')} i L_{ext}(t') \rho(t') \quad (1.12)$$

donde el operador $e^{iLt}\rho$ significa $e^{-iHt/\hbar}\rho e^{iHt/\hbar}$ y puesto que estamos interesados en los estados cerca del equilibrio afectados por la fuerza externa suponemos que dicha perturbación empezó realmente en el pasado infinito ($t_0 \rightarrow -\infty$) cuando el sistema estaba en equilibrio a una temperatura T dada, es decir, $\rho(-\infty) = \rho_{eq} = e^{-\beta H}/Tr\{e^{-\beta H}\}$, con lo que se mantiene invariante respecto del operador de evolución temporal, pudiendo expresar $\rho(t)$ como solución de perturbación de primer orden:

$$\rho(t) = \rho_{eq} + \int_{-\infty}^t dt' e^{-iH(t-t')/\hbar} [H_{ext}(t'), \rho_{eq}] e^{iH(t-t')/\hbar} + \dots \quad (1.13)$$

o en el límite clásico

$$f(p, q; t) = f_{eq}(p, q) + \int_{-\infty}^t dt' e^{iL(t-t')} (H_{ext}(t'), f_{eq}) + \dots \quad (1.14)$$

De este modo sabemos cómo obtener el valor promedio $\langle B \rangle$ de una cantidad B a partir de $\rho(t)$ o $f(p, q; t)$. Su desviación del equilibrio puede expresarse como

$$\begin{aligned} \delta\bar{B}(t) &= Tr\{\rho(t)B\} - Tr\{\rho_{eq}(t)B\} \\ &= \int_{-\infty}^t dt' Tr\{(H_{ext}(t'), \rho_{eq})\Delta B(t-t')\} \\ &= \int_{-\infty}^t dt' Tr\{\rho_{eq}(\Delta B(t-t'), H_{ext}(t'))\} \end{aligned} \quad (1.15)$$

donde $\Delta B = B - \langle B \rangle$ y $\Delta B(t) = e^{-iHt/\hbar}\Delta B e^{iHt/\hbar}$ es el operador de Heisenberg obedeciendo la ecuación de movimiento $\frac{d}{dt}\Delta B(t) = (\Delta B(t), H)$. Sustituyendo ahora H_{ext} por su expresión y notando que A en el *bracket* de Poisson puede ser sustituido por $\Delta A = A - \langle A \rangle$, tenemos que

$$\delta\bar{B}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \phi_{BA}(t-t') X(t') \quad (1.16)$$

donde $\phi_{BA}(t)$ es la función respuesta y que expresa la respuesta de B a una perturbación lineal:

$$\phi_{BA}(t) = Tr\{\rho_{eq}(\Delta A, \Delta B(t))\} = \langle (\Delta A, \Delta B(t)) \rangle \quad (1.17)$$

y de forma equivalente para el caso clásico

$$\phi_{BA}(t) = \int \int dp dq f_{eq}(p, q)(\Delta A(p, q), \Delta B(p(t), q(t))) = \langle (\Delta A, \Delta B(t)) \rangle \quad (1.18)$$

con $p(t)$ y $q(t)$ regidos por las ecuaciones de movimiento de Hamilton.

La función respuesta es esencialmente el valor estadístico esperado del *bracket* de Poisson de las cantidades A , la variable conjugada de la fuerza, siendo B , el observable.

Es clara, como veremos, la relación entre esta función y la función memoria que aparece en la ecuación generalizada de Langevin ya sea aplicada al movimiento de las partículas en el seno de un fluido como a la coordenada de reacción en un proceso químico.

1.1.5 Fenomenología de la reacción química

Con los apartados anteriores hemos conseguido recrear el marco donde encuadrar al proceso químico, fenómeno dinámico y microscópico por un lado, y macroscópico en cuanto que nos da una constante de velocidad que medimos en el laboratorio. Y es ahora donde podemos definir mejor la hipótesis de regresión, aplicándola directamente a la reacción química, y que dice que el decaimiento de una población llevada desde fuera del equilibrio al equilibrio sigue el mismo comportamiento en el tiempo que el decaimiento de las correlaciones de las fluctuaciones espontáneas de las poblaciones en el equilibrio, y podemos aplicarla a la obtención de la constante reactiva a partir de cantidades microscópicas.

Para una reacción de isomerización $A \rightleftharpoons B$ donde las especies A y B se encuentran en concentraciones $c_a(t)$ y $c_b(t)$ en un volumen constante, las ecuaciones cinéticas fenomenológicas son:

$$\dot{c}_a = -k_{ba}c_a(t) + k_{ab}c_b(t) \quad (1.19)$$

$$\dot{c}_b = k_{ba}c_a(t) - k_{ab}c_b(t) \quad (1.20)$$

donde k_{ba} y k_{ab} son las constantes cinéticas directa e inversa respectivamente. En el equilibrio se cumple $0 = -k_{ba} \langle c_a \rangle + k_{ab} \langle c_b \rangle$, esto es, $K_{eq} = \frac{\langle c_b \rangle}{\langle c_a \rangle} = \frac{k_{ba}}{k_{ab}}$. La solución a las ecuaciones cinéticas es

$$\Delta c_a(t) = c_a(t) - \langle c_a \rangle = \Delta c_a(0)e^{-t/\tau_{rij}} \quad (1.21)$$

siendo $\tau_{rij}^{-1} = k_{ba} + k_{ab}$.

Por la hipótesis de regresión o equivalentemente por el teorema de fluctuación-disipación podemos sustituir $\Delta c_a(t)$ por $\langle \delta n_a(t) \delta n_a(0) \rangle$ siendo n_a el número de partículas de la especie A , quedando:

$$\frac{\Delta c_a(t)}{\Delta c_a(0)} = \frac{\langle \delta n_a(t) \delta n_a(0) \rangle}{\langle (\delta n_a)^2 \rangle} = e^{-t/\tau_{rlj}} \quad (1.22)$$

resultado que nos conecta directamente las constantes cinéticas fenomenológicas a obtener en el laboratorio con variables microscópicas fáciles de tratar computacionalmente.

Para dar un valor a k_{ba} desde el punto de vista microscópico asignamos la variable $n_a(t)$ a la función paso $\theta_a[q(t)]$, que valdrá 1 cuando $q < q^*$, con el estado de transición en q^* y 0 en caso contrario. De igual forma se definiría una θ_b . Así, tenemos

$$e^{-t/\tau_{rlj}} = (x_a x_b)^{-1} [\langle \theta_a(0) \theta_a(t) \rangle - x_a^2] \quad (1.23)$$

siendo x_a y x_b las fracciones molares de A y B respectivamente. Si ahora tomamos derivadas con respecto al tiempo obtenemos

$$\tau_{rlj}^{-1} e^{-t/\tau_{rlj}} = (x_a x_b)^{-1} \langle \dot{q}(0) \delta[q(0) - q^*] \theta_b[q(t)] \rangle \quad (1.24)$$

sabiendo que la función delta se relaciona con la función paso de la forma $\dot{\theta}_a(q) = -\dot{q} \delta(q - q^*)$ y que $\langle \dot{q}(0) \delta(q(0) - q^*) \rangle = 0$.

Esta ecuación es sólo correcta para tiempos mucho mayores que los tiempos de movimientos moleculares, ya que a tiempos muy cortos no podemos esperar un comportamiento de decaimiento exponencial – proceso irreversible– a nivel microscópico. A estos tiempos $e^{-t/\tau_{rlj}} \approx 1$, y la constante de velocidad queda como [63]

$$k_{ba}(t) = x_a^{-1} \langle \dot{q}(0) \delta(q(0) - q^*) \theta_b[q(t)] \rangle \quad (1.25)$$

Una representación genérica de $k_{ba}(t)$ frente al tiempo es la mostrada en la figura 1.1. Para entender bien este comportamiento característico del flujo reactivo hay que hacer más hincapié en la definición de los tiempos involucrados en el proceso reactivo. Para ello empezamos por definir el tiempo τ_{mol} que describe la dinámica del atractor A y vale aproximadamente $\tau_{mol} \sim M^{1/2} \left[\frac{d^2 U(q \simeq A)}{dq^2} \right]^{-1/2}$ siendo M la masa efectiva de la partícula reactiva y U la energía potencial, frente a τ_e , el tiempo de escape del pozo, inversamente proporcional a k_{ba} . Para un sistema en equilibrio térmico las transiciones de un pozo a otro serán infrecuentes siempre que las fluctuaciones energéticas sean mucho menores que la barrera de energía y que de hecho son del orden de $k_B T$, es decir, $\beta E_b \gg 1$. En estas condiciones el tiempo de escape será del orden de

$$\tau_e \sim \tau_{mol} e^{\beta E_b} \gg \tau_{mol} \quad (1.26)$$

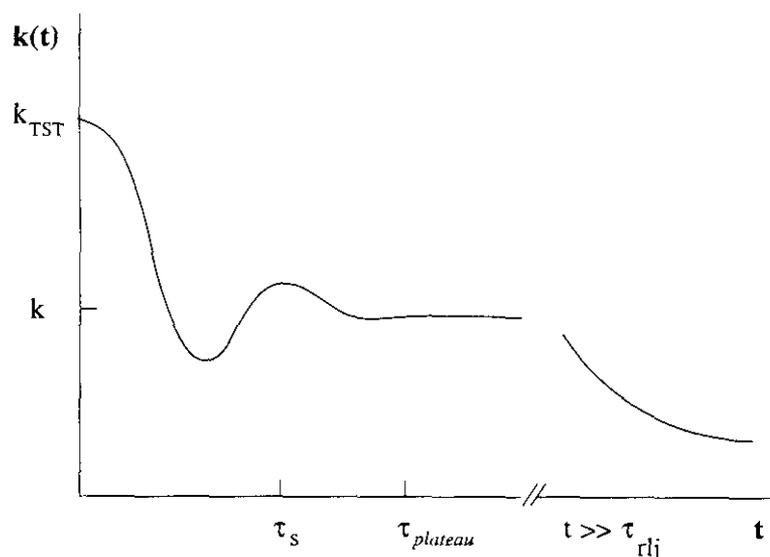


Figura 1.1: Evolución en el tiempo de la constante de velocidad para una reacción genérica mostrando las escalas temporales involucradas en el proceso (ver texto).

En general el tiempo de escape debe ser mucho mayor que otros tiempos tales como el tiempo de cruce de la barrera, el de correlación de las fluctuaciones o el de perder o ganar la energía debida a las fluctuaciones para poder mantener ese equilibrio.

Con la separación de escalas temporales podemos entender mejor cómo se producen recruces (trayectorias de ida y vuelta entre un pozo y otro sin llegar a estabilizarse en el pozo de los productos) debidos a colisiones o a una especial estructura del espacio fásico de la reacción a tiempos cortos, menores que τ_{mol} para equilibrarse estas oscilaciones a tiempos más largos llegando la constante cinética a un valor estable (de *plateau*) que nos indica el valor verdadero de la constante y que medimos en el laboratorio, valor mucho menor que el inicial a tiempo cero y que sería el correspondiente a no considerar recruces, resultado de la teoría del estado de transición. Justamente la existencia de un *plateau* bien definido nos indica que hay una buena separación de escala temporal entre el proceso reactivo y los movimientos moleculares. A tiempos varias veces mayores que el tiempo de relajación del sistema el flujo reactivo exhibe un decaimiento exponencial $e^{-t/\tau_{rlj}}$ que nos llevará al equilibrio.

1.1.6 Efectos del disolvente en la reactividad

La influencia del disolvente en la dinámica química es múltiple, ya que provee de fuentes y sumideros energéticos o, lo que es lo mismo, cede energía para pasar la barrera y la toma para estabilizar los productos, favorece o impide el movimiento molecular, determina la

superficie de energía potencial efectiva sobre la que tiene lugar la reacción y facilita un medio dieléctrico que estabiliza las especies cargadas por una parte, y las ayuda a transferir carga por otra. En consecuencia la constante de velocidad de la reacción vendrá afectada directamente por la modificación de la barrera efectiva de energía, de la coordenada de reacción en general, y por los efectos colisionales o fricción, que a modo de viscosidad microscópica mide la influencia de los movimientos de las moléculas vecinas en el sentido en que las moléculas se mueven e intercambian energía y momento con su alrededor, pudiendo hablar de fricción viscosa o colisional –que impide el movimiento molecular– y dieléctrica – que cambia la distribución de carga del soluto. En general podemos dividir los efectos del disolvente en estáticos y dinámicos.

Efectos estáticos

Bajo este nombre caen principalmente la generación de la superficie de energía potencial efectiva, que se llamará ahora potencial de fuerza medio, y la generación de una estructura circundante resuelta en capas de solvatación.

El potencial de fuerza medio se puede definir como la energía libre del disolvente y del sistema reactivo cuando el primero es equilibrado con el segundo a cada paso a lo largo de la coordenada de reacción, y sustituye a la superficie de energía potencial de Born-Oppenheimer de la fase gas. Viene a representar la solvatación en el equilibrio. Esta solvatación hace aumentar directamente hasta un orden de magnitud o más la constante cinética en reacciones como las de transferencia atómica, siendo para otro tipo de reacciones como las sustituciones nucleófilas (SN_1 y SN_2) menos crítico pero también muy influyente y ya mucho menos para reacciones de isomerización, donde la barrera sólo varía en fracciones de kilocalorías/mol.

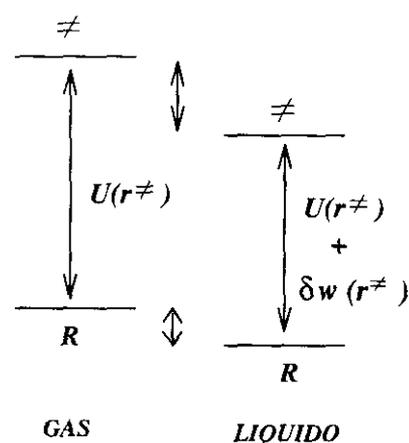


Figura 1.2:

Por otra parte, la reorganización del disolvente alrededor de los reactivos, supuesto un equilibrio entre soluto y disolvente, el cual no es cierto, como veremos al hablar de efectos dinámicos, construye esferas de coordinación que sobre todo en el caso de disolventes polares y reacciones que involucran transferencia de carga como las SN_1 y SN_2 provocan etapas limitantes en la reacción química.

La unión de estos dos efectos queda muy bien aclarada expresando la constante cinética, que en fase gas sería

$$k_{gas} \simeq (\beta h Q^R)^{-1} Q^\ddagger e^{-\beta E^\ddagger} \quad (1.27)$$

con Q^R , Q^\ddagger las funciones de partición de los reactivos y del complejo activado respectivamente y E^\ddagger la energía umbral, y ahora vendría en términos de la función par de estructura $g(r)$ y del potencial de fuerza medio $w(r)$. Así, cuando pasamos a la fase condensada, la constante se puede poner como [15]

$$k_{liq} \simeq [(\beta h Q_{trasi}^R)^{-1} Q_{rot}^\ddagger] [g(r^\ddagger) e^{\beta U(r^\ddagger)}] \quad (1.28)$$

donde se han separado las contribuciones translacional y rotacional de las funciones de partición correspondientes; expresión esta que denota la influencia estructural por medio de $g(r^\ddagger)$. Por otro lado sabemos que esta se relaciona con $w(r)$ por

$$g(r) = e^{-\beta w(r)} \quad (1.29)$$

con lo que podemos finalmente expresar directamente la constante cinética en función del potencial de fuerza medio como

$$k_{liq} \simeq k_{gas} e^{-\delta w(r^\ddagger)} \quad (1.30)$$

siendo $\delta w(r^\ddagger)$ la diferencia energética provocada al pasar de la fase gas a la de disolución, esto es, la energía libre, que se puede visualizar en la figura 1.2 y que siempre suele tener signo negativo.

Efectos dinámicos

Pueden considerarse como efectos del no equilibrio, ya que se producen porque el disolvente no es capaz de seguir la dinámica reactiva, demasiado rápida, o al revés, donde son precisamente las fluctuaciones del disolvente las que provocan el proceso reactivo. De cualquier forma, ambos procesos no están en equilibrio, no pudiéndose separar el disolvente del sistema químico, pues cada punto del camino de reacción es un mínimo respecto de todos los parámetros moleculares reactivos y no reactivos, y estos fluctúan en el tiempo. Dentro de los efectos dinámicos podemos hablar de efectos locales, llamados de *cluster* o caja, donde se produce una *microsolvatación*, frente a los efectos colectivos de más largo alcance, y que aparecen por efecto de la polarización electrónica.

En este trabajo vamos a tratar fundamentalmente los primeros, debidos a las colisiones entre soluto reactivo y disolvente, caracterizados por la fricción, y donde el disolvente

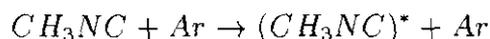
tiene dos roles antagónicos: por un lado promueve la reacción proveyendo al soluto de la suficiente energía para pasar la barrera, y por otro, si la reacción involucra movimientos amplios, la impide con fuerzas de fricción sobre el soluto. Estos dos papeles provocan la existencia de un *turnover*, es decir, un comportamiento no monotónico de la constante cinética frente a la fricción. A fricciones bajas tenemos el llamado *régimen de difusión energética*, donde la interacción con el disolvente es débil y la constante está limitada por la velocidad con que la energía puede ser suministrada a los grados de libertad reactivos, siendo esta directamente proporcional a la fricción. Por contra, a fricciones más altas aparece el *régimen de difusión espacial*, donde la constante reactiva es limitada por la difusión browniana de la coordenada de reacción y donde ésta es inversamente proporcional a la fricción, generando la aparición de recruces, interpretados como fluctuaciones del disolvente *no favorables* a la reacción.

Dentro de los sistemas químicos, aquellos con barreras anchas, disolventes fuertemente polares y de lenta relajación, tienen como etapa limitante la reorientación del disolvente, o lo que es lo mismo, la solvatación del no equilibrio se hace extrema y la constante de velocidad se hace inversamente proporcional al tiempo de reorientación del disolvente. También esta competición es importante en los procesos de transferencia electrónica, donde los núcleos de los reactivos se reordenan y las moléculas del disolvente han de moverse de tal forma que o bien alcancen posiciones de equilibrio o bien provoquen situaciones temporales donde el proceso de transferencia sea posible. Esto último es lo que ocurre en transferencia protónica. Por otra parte también se ha demostrado que el efecto túnel se ve muy afectado por la influencia friccional, observándose experimentalmente cómo el túnel disminuye dramáticamente conforme aumenta la fricción. En este trabajo veremos cómo también es posible lo contrario.

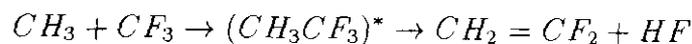
Un punto muy importante es que hasta ahora se ha discutido acerca de procesos químicos activados térmicamente, mientras que a lo largo de este trabajo se van a considerar moléculas activadas también de otra forma. Con la activación conseguimos que la molécula tenga suficiente energía para pasar la barrera hacia los productos, aunque no necesariamente colocada en los modos idóneos, de tal forma que puede ocurrir una transferencia intramolecular de energía antes de producirse el proceso reactivo, estando ambos fenómenos influenciados por la dinámica del disolvente.

La formación de una molécula energizada puede ser por (ver fig.1.3):

- colisión (siempre térmica en fase condensada):



- activación química:



- absorción de radiación electromagnética, ya sea infrarroja con uno o varios fotones, o visible-UV:

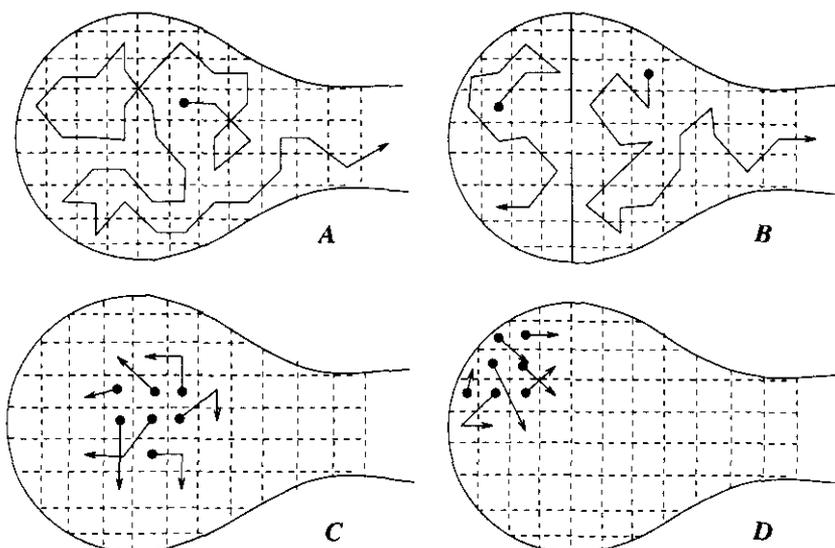
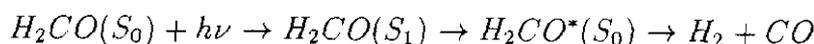


Figura 1.3: Reacciones químicas activadas. Modelos en el espacio fásico: a) molécula RRKM, b) molécula no RRKM. c) Activación térmica. d) Activación química.

y hacemos uso de estos procesos porque, como sabemos, el paso de la barrera es un evento raro, de probabilidad $\sim e^{-\beta E^\ddagger}$. De esta manera proporcionamos energías que muchas veces van a ser muy superiores a la barrera de energía del proceso químico, con lo que hay que tener en cuenta que los tiempos involucrados en estos procesos tan altamente energéticos podrían competir con los tiempos moleculares y, además, la fricción va a influir de dos formas muy diferentes. Por un lado la velocidad de los procesos nos lleva a pensar en fricciones óhmicas, es decir, sin memoria, y al contrario, al contar con moléculas poliatómicas, la memoria va a jugar un papel transcendental al discernir entre los modos intramoleculares más excitados o reactivos y el resto de modos inactivos.

1.2 Teorías estadísticas de la reacción química

1.2.1 Introducción histórica

Las primeras teorías aplicadas a la reactividad química datan de fechas tan tempranas como 1850 con Wilhemy [64], aunque no fue hasta 1884 cuando fue propuesta por Van't Hoff la primera expresión que daba cuenta de la constante cinética $k = \exp(-B/T)$, asignada a Arrhenius (1889) [65] en la forma que conocemos hoy $k = \nu \exp(-\beta E_0)$, siendo $\beta = (k_B T)^{-1}$, E_0 la energía umbral de activación, y ν un prefactor. En los albores del siglo XX eminentes científicos como Einstein (1905), Smoluchowski (1906), Fokker (1913), Planck (1917) u Orstein (1917) empezaron a dar cuenta de los procesos controlados por mecanismos de difusión. La idea del flujo de partículas que pasan a través de un cuello de botella que separa reactivos y productos (Farkas, 1927), unido a una interpretación de procesos markovianos de vida y muerte, permitió dar una clara interpretación de lo que ocurría en un proceso químico. Por otro lado, la triple piedra angular Termodinámica-Teoría cinética de gases-Mecánica Estadística, con su nuevo lenguaje en términos de funciones de partición y magnitudes energéticas, llevaría finalmente al desarrollo de la teoría del estado de transición (TST), alrededor de la cual gira el presente apartado.

1.2.2 Primeras teorías de reacciones unimoleculares

La teoría de colisiones [22] consiguió asignar una expresión en términos microscópicos al factor preexponencial de Arrhenius para reacciones bimoleculares, pero quedaba aún sin resolver el que se llamó régimen de caída (*fall-off*) de la constante cinética que ocurría a bajas presiones para reacciones unimoleculares. Dado que todo este trabajo gira entorno a este tipo de reacciones merece la pena repasar el mecanismo Lindemann (1922) [66] que lo explica, junto con sus ulteriores consecuencias. Efectivamente, una reacción unimolecular $A \rightarrow \text{Productos}$ debería responder a una cinética de primer orden $d[\text{Productos}]/dt = k[A]$, pero ésto no era así a bajas presiones. La solución al enigma era presentar un mecanismo bimolecular, el *tercer cuerpo*, capaz de activar y desactivar la reacción:



expresando la constante de reacción como

$$k = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (1.34)$$

Ese *tercer cuerpo* es el equivalente del disolvente en fase condensada y que allí llevaría al régimen de control energético.

La primera interpretación de k_1 en términos más realistas vino de la mano de Hinselwood (1926), que proponía una participación de los estados internos de la molécula, frente a la teoría simple de colisiones que daba $k_1 = Z_1 \exp(-\beta E_0)$, resultando

$$k_1 = \frac{Z}{(s-1)!} \left(\frac{E_0}{k_B T} \right)^{s-1} e^{-\beta E_0} \quad (1.35)$$

siendo s el número de estados internos participantes y Z_1 la frecuencia de colisión.

1.2.3 Teoría del Estado de Transición (TST)

La teoría del estado de transición, desarrollada inicialmente por Polanyi, Pelzer, Wigner, Evans y Eyring (1928, 1935) [67, 68, 69] va a suponer un gran avance en el campo ya que permitirá el acceso del gran público al cálculo de constantes reactivas, convirtiendo un problema cinético en otro termodinámico. En vez de hacer miles de cálculos de trayectorias para derivar las secciones de colisión a partir de las cuales obtener k , se recurre a la combinación de la Mecánica Estadística con las superficies de energía potencial para llegar a un tratamiento dinámico de orden cero, ya que se trata de un problema de equilibrio químico, esta vez entre los reactivos y un ente llamado complejo activado o estado de transición, situado en el cuello de botella que separa reactivos de productos, todos ellos caracterizados por la superficie de energía potencial, rampa de lanzamiento de toda la dinámica química.

Las suposiciones de las que se parte son:

- se admite la existencia de una hipersuperficie en el espacio fásico dividida en las regiones de reactivos y productos
- las trayectorias que pasan de una región a otra a través de la superficie de división no vuelven
- los reactivos están en equilibrio con el complejo activado ya sea en un colectivo canónico o microcanónico
- la reacción es electrónicamente adiabática (validez de la aproximación de Born-Oppenheimer) en la vecindad del cuello de botella dinámico

con las que se llega al conocido resultado:

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} \exp(-\beta E_b) \quad (1.36)$$

siendo Q_R , Q^\ddagger las funciones de partición de reactivos y complejo activado respectivamente, y E_b la barrera topológica de energía que separa reactivos de productos. Se hace evidente que k_{TST} va a sobreestimar el verdadero valor de la constante ya que no tiene en cuenta los recruces o trayectorias que retornan desde el pozo de los productos donde no se habían estabilizado. Es, pues, un límite superior de la verdadera constante cinética, que se podrá expresar como

$$k = \kappa k_{TST} \quad (1.37)$$

El factor $k_B T/h$ tiene el valor numérico de $2.08 \cdot 10^{10} T$ (s^{-1}) o de $6 \cdot 10^{12}$ (s^{-1}) a 300 K, factor que es el mismo para todas las reacciones y nos da idea de la rapidez del movimiento o paso por la barrera y que también puede ser interpretado como el recíproco del tiempo de vida medio del complejo activado. Será justamente a la evaluación de κ , conocido como coeficiente de transmisión, a la que se dediquen los esfuerzos de la comunidad científica.

1.2.4 Teoría TST microcanónica en reacciones unimoleculares: teoría RRKM

Una forma de conocer su significado viene dada estudiando el problema microscópicamente, es decir, conociendo la estructura interna de reactivos y complejo activado. Para ello se propuso ya en 1928 y luego en 1952 para reacciones unimoleculares, a las que dedicaremos nuestra atención, la teoría microcanónica del estado de transición, conocida como teoría RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel y Markus), en la que se parte del supuesto de que la molécula reactiva está compuesta por s vibradores armónicos que intercambian energía libremente, lo que permite pasar de la molécula energizada A^* — con suficiente energía para reaccionar— al complejo activado A^\ddagger —energía reorganizada—, proceso gobernado por una $k(E)$, para desembocar este indefectiblemente en productos:



y que está presuponiendo que todos los grados internos de A^* son accesibles a una energía dada y además ese proceso de relajación intramolecular de energía (IVR) es mucho más rápido que la propia reacción unimolecular, es decir, la probabilidad de reacción será del tipo exponencial $P(t) = k(E) \exp(-K(E)t)$. La constante microcanónica quedará expresada como

$$K(E) = \frac{N(E^\ddagger)}{h\rho_R(E)} \quad (1.39)$$

donde $N^\ddagger(E)$ representa el número de estados cuánticos entre E y E_b y $\rho_R(E)$ la densidad de estados para la molécula de reactivo, que inmediatamente puede relacionarse con su

valor canónico sin más que promediando sobre la distribución total de energías a una temperatura dada, esto es:

$$k(T) = \int_0^{\infty} k(E)f(E;T)dE \quad (1.40)$$

$$f(E;T) = Q(T)^{-1}\rho(E)\exp(-E/k_B T) \quad (1.41)$$

Para altas presiones o densidades, donde las colisiones están correlacionadas entre sí, ya no valdrá esta teoría, haciéndose necesario hacer acopio de una técnica de cuasidifusión, con lo que enlazamos con las teorías estocásticas. Pero antes de pasar a ellas vamos a ver lo que ha dado de sí la TST para dar un valor límite lo más adecuado posible (TST variacional, VTST) incluyendo además las correcciones cuánticas.

1.2.5 Teoría TST variacional (μ -VTST)

Parece claro que la acción estática del disolvente lleva a modificar la energética de la superficie de energía potencial, teniendo que hablar más propiamente de camino de energía libre o potencial de fuerza medio que de ruta de reacción. Este potencial de fuerza medio dependerá de todas las partículas del disolvente, que pueden estar representadas en primera instancia por osciladores armónicos acoplados linealmente a la coordenada de reacción como veremos más explícitamente en posteriores capítulos. Así pues se hace obligado pasar de una representación ideal unidimensional a otra que tenga en cuenta el efecto del disolvente pormenorizadamente y que de paso haga que el valor de la constante cinética obtenido se parezca más al real aunque, por supuesto, nunca dejará de ser un valor límite superior ya que en ningún momento hemos abandonado la idea de no-recruce. Una forma más general de expresar k_{TST} es la siguiente:

$$k_{TST} = \frac{\int dp_q dq \prod_j dp_j dx_j \delta(f) (\nabla f \cdot p) \theta(\nabla f \cdot p) e^{-\beta H}}{\int dp_q dq \prod_j dp_j dx_j \theta(-f) e^{-\beta H}} \quad (1.42)$$

donde la función delta de Dirac $\delta(f)$ localiza la integración sobre la superficie divisoria $f = 0$. El gradiente de dicha superficie (∇f) se define en el espacio fásico total $\{\dot{q}, \dot{p}_q; \dot{x}_j, \dot{p}_j\}$ y $\theta(y)$ es la función paso que restringe el flujo a una sola dirección. Nótese que el término $\nabla f \cdot p$ es proporcional a la velocidad perpendicular a la superficie divisoria, con lo que el numerador viene a ser el flujo unidireccional que pasa la barrera y el denominador la función de partición de los reactivos.

La elección natural del estado de transición se hace en lo alto de la barrera a lo largo de la coordenada de reacción q . Por otra parte se asume que el potencial de fuerza medio

tiene una barrera localizada en q^\ddagger . Si elegimos que la superficie divisoria tome la forma $f = q - q^\ddagger$, la expresión de la constante se reduce al resultado unidimensional bien conocido

$$k_{TST} = (2\pi\beta)^{-1/2} \frac{e^{-\beta w(q^\ddagger)}}{\int dq \theta(-q) e^{-\beta w(q)}} \simeq \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\beta E^\ddagger} \quad (1.43)$$

donde E^\ddagger es la diferencia entre lo alto de la barrera y el nivel del pozo de los reactivos en el potencial de fuerza medio.

Ahora bien, la superficie divisoria óptima se obtendría eligiendo una combinación lineal de todas las coordenadas: $f = a_0 q + \sum_j a_j x_j$ donde los coeficientes están normalizados ($a_0^2 + \sum_j a_j^2 = 1$). Podemos pues definir un potencial de fuerza medio $w[f]$ a lo largo de la coordenada generalizada f como

$$w[f] = -k_B T \ln \left[L_f \left\langle \delta \left(f - a_0 q - \sum_j a_j x_j \right) \right\rangle \right] \quad (1.44)$$

donde el promedio se hace respecto de la distribución térmica, y $L_f = \int df \exp(-\beta w[f])$. Si el potencial usado es cuadrático permite expresar $w[f]$ como una cuadratura simple sobre la coordenada del sistema q , resultando

$$k_{VTST} = k_{TST} \exp(-\beta[w[f] - w(q^\ddagger)]) \quad (1.45)$$

lo que se traduce en que la teoría variacional del estado de transición es equivalente a encontrar el máximo de energía libre $w[f]$. Por supuesto la elección de superficies divisorias más complejas arrojarán resultados también más complejos y no siempre mucho mejores. La intención en este apartado era mostrar la filosofía de la VTST, por lo que para más profundización se proponen las referencias [70, 71, 14].

1.2.6 Teoría TST cuántica (QTST)

Hasta ahora siempre hemos hablado de fenómenos que ocurren con energía superior a la del estado de transición, pero ciertamente no podemos descuidar la existencia de procesos que llevan involucrados una naturaleza más cuántica y en los que el paso de la barrera por debajo del estado de transición, o sea, el túnel, también contribuye — y a veces de forma importante — a la constante de reacción.

Si bien ya desde el comienzo de la TST en los años 30 se propusieron correcciones cuánticas, como la contribución de la energía de orden cero por poner un ejemplo, la

definición formal de una constante cinética cuántica vino dada por Miller en 1974 [72] como

$$k_M = Q^{-1} \Re \{ Tr [\exp(-\beta H) \hat{F} \hat{P}] \} \quad (1.46)$$

donde \Re se refiere a la *parte real*, Tr a la traza, \hat{F} al operador de flujo y \hat{P} al proyector cuántico que proyecta sobre la dirección de los productos siendo H el hamiltoniano del sistema. Esta expresión será la base del desarrollo de la constante cinética cuántica en base a la función de autocorrelación de flujo como veremos en posteriores secciones. Ahora sólo nos interesa denotar la sustitución del proyector \hat{P} por la función paso $h(p)$ donde p se refiere al momento. De esta forma tenemos lo que se conoce como teoría cuántica del estado de transición (QTST), puesto que nuevamente evitamos la dinámica del no-equilibrio de los recruces imponiendo sólo un flujo hacia los productos mediante $h(p)$. Usando la aproximación semiclásica del propagador $\exp(-\beta H)$ y eligiendo la superficie divisoria tal que la trayectoria periódica que encontremos la cruce perpendicularmente e integrando sobre todas las coordenadas que no intervienen en la misma coordenada de reacción se llega a

$$k_M = Q^{-1} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^\infty dE k(E) \exp(-\beta E) \quad (1.47)$$

donde

$$k(E) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \exp[-n\phi(E)/\hbar] \prod_{i=1}^N \{ 2 \sinh[(n/2)T(E)\omega_i(E)] \}^{-1} \quad (1.48)$$

con $\phi(E)$ como acción de la órbita periódica en tiempo complejo $t = -i\tau$ de período $T(E)$ que pasa por la región del punto de silla de la superficie $(N+1)$ dimensional y donde $\omega_i(E)$ son las frecuencias de estabilidad. Esta complicada expresión suele usarse en una versión más sencilla [73] haciendo uso de una energía E_T que representa la energía disipada en el modo de túnel mientras el sistema está cruzando la barrera

$$k(E) = \sum_{n_i=0}^{\infty} \{ 1 + \exp[\phi(E_T)/\hbar] \}^{-1} \quad (1.49)$$

En ausencia de disipación E_T se reduciría a E .

1.3 Procesos estocásticos y reactividad

1.3.1 Movimiento Browniano

El nombre de movimiento browniano y por extensión el de dinámica browniana viene del descubrimiento por Robert Brown en 1827 [74] del movimiento de pequeños granos de polen flotando en agua. Las características de este movimiento son: el ser altamente irregular; las partículas se mueven de forma aparentemente independiente; la composición y densidad del medio parece no afectar; una gran movilidad, proporcional a la temperatura e inversamente proporcional al tamaño de las partículas y a la viscosidad del medio; y sobre todo su duración infinita. Esta última característica nos hace pensar en un fenómeno de equilibrio subyacente dentro del líquido y más aún, en la naturaleza microscópica de la materia. La conexión fue realizada por Einstein en 1905, como aplicación de la teoría atómica [75, 76]. Por otro lado la alta irregularidad del movimiento motivó el desarrollo matemático de los procesos estocásticos, o procesos Wiener, definidos como funciones aleatorias dependientes del tiempo. El desarrollo de la teoría browniana, con la introducción ecuaciones diferenciales tipo Fokker-Planck o Langevin, vino a cargo de P. Langevin, M. Smoluchowski, y G.E. Uhlenbeck entre otros. La conexión entre procesos estocásticos y dichas ecuaciones así como su relación interna se encuentra explicada en más detalle en el Apéndice A.

1.3.2 Ecuación de Langevin

El movimiento microscópico de las partículas viene dado por $m(dv/dt) = F$ donde v se refiere a la velocidad y F a la fuerza que actúa sobre la partícula por parte de las moléculas de fluido circundante. Dicha fuerza equivalente al efecto de esas moléculas puede ser dividida en dos, una parte friccional proporcional a la velocidad de la partícula y otra debida a las colisiones continuas y al azar de las moléculas del disolvente. Así para la fuerza friccional asumiríamos la forma $-m\gamma v$, y para la segunda, la fuerza aleatoria, una función estocástica $R(t)$. De esta forma la ecuación del movimiento quedaría como la ecuación estocástica

$$m \frac{dv}{dt} = -m\gamma v + R(t) \quad (1.50)$$

denominada ecuación de Langevin. Tanto la fuerza friccional como la aleatoria deben estar relacionadas entre sí ya que ambas provienen del mismo origen: el movimiento de las moléculas de fluido. Esta relación interna entre las partes sistemática y aleatoria de las fuerzas microscópicas es una manifestación del teorema de fluctuación-disipación. En esta aproximación se ha supuesto que $R(t)$ es independiente de v , $\langle R(t) \rangle = 0$, $\langle R(t)R(t-t') \rangle = \alpha \delta(t-t')$, es decir, que varía rápidamente en el tiempo o desde el

punto de vista físico, que las colisiones entre partículas son instantáneas, y que $R(t)$ es un ruido blanco gaussiano (con momentos pares nulos y donde se cumple el teorema del límite central). Por análisis de los momentos de velocidad se ve que α toma el valor $2\gamma k_B T/m$. El problema de obtener las propiedades estadísticas del proceso se puede reducir a resolver la ecuación diferencial parcial (ecuación de Fokker-Planck):

$$\frac{\partial P(v, t)}{\partial t} = \gamma \frac{\partial v P}{\partial v} + \frac{\alpha}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (1.51)$$

siendo $P(v_0, t_0; v, t) = \delta(v - vt)$ la función de probabilidad o probabilidad de transición en este caso, que para un proceso estacionario ($\partial P/\partial t = 0$) tiene como solución la distribución maxweliana. Si incluimos un campo de fuerza V , que en nuestro caso nos permitirá introducir la superficie de energía potencial de la molécula de soluto, a la ecuación de Langevin resultante

$$m \frac{du}{dt} = -m\gamma u + R(t) \quad (1.52)$$

le correspondería la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P(x, v, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{m} \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial P}{\partial v} + \frac{\partial}{\partial v} \left(D_v \frac{\partial}{\partial v} + \gamma v \right) P \quad (1.53)$$

con $P(x_0, v_0, t_0; x, v, t) = \delta(x - xt)\delta(v - vt)$ y $D_v = (1/m^2) \int_0^\infty \langle R(t_0)R(t_0 + t) \rangle dt$ y donde de nuevo la solución estacionaria coincide con la distribución canónica.

1.3.3 Ecuación de Kramers

Habíamos dicho que la VTST reducía toda la interacción de las partículas del disolvente con la molécula reactiva a un camino unidimensional de energía libre y era el máximo de dicha curva el que nos servía para evaluar la constante cinética. Pues bien, ya en 1940 H. Kramers vio cómo esa reducción del espacio físico del sistema a una sola dimensión, la coordenada de reacción, conllevaba dos efectos, uno entrópico y otro friccional. El primero nos lleva directamente al potencial de fuerza medio y el segundo a una dinámica reducida del sistema. De nuevo nos encontramos con los factores estático y dinámico del disolvente. Eso, junto con entender la reacción química como un mecanismo de escape asistido por una fuente de ruido (perturbación), le llevó a plantear una ecuación de Fokker-Planck (FPE)-o su equivalente función de Langevin-, denominada hoy en día ecuación de Kramers, con la que queda definida toda la dinámica del sistema ¹:

¹nótese la equivalencia con la ecuación 1.53

$$\frac{\partial P(x, v, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial v} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial v} \gamma \left(v + k_B T \frac{\partial}{\partial v} \right) \right] P(x, v, t) \quad (1.54)$$

donde ahora x se refiere a la coordenada de reacción por la que se mueve una partícula de masa m . La constante cinética que marca el paso de un pozo A a otro B se definirá como el cociente entre el flujo total j sobre la barrera y la población en el pozo A, esto es, $k = j/n_a$. En función de la densidad de probabilidad, se tiene

$$n_a = \int_A dx dv P(x, v) \quad ; \quad j = \int_{-\infty}^{+\infty} dv v P(x_B, v) \quad (1.55)$$

La resolución de esta FPE en la vecindad de la barrera suponiendo una distribución de equilibrio para los pozos conduce al bien conocido resultado

$$k_{KR} = \left[\frac{1}{\omega_b} \left(\frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2 \right)^{1/2} - \frac{\gamma}{2} \right] \cdot k_{TST} \quad (1.56)$$

que describe la velocidad de escape para fricciones moderadas y fuertes, esto es, para el régimen de control de la difusión espacial, y que para fricción fuerte queda como $k_{KR} = (\omega_b/\gamma)k_{TST}$ que es el resultado que arroja la correspondiente ecuación de Smoluchowski referente a la eliminación adiabática de la velocidad en la ecuación de Langevin. Para una fricción muy débil Kramers vio cómo la TST sobreestimaba seriamente la verdadera constante cinética. En este régimen la energía o, equivalentemente, la acción $I(E)$, es casi una constante mientras que su variable conjugada —el ángulo— $(x, v \rightarrow I, \phi)$ cambia muy rápidamente, con lo que se puede definir una ecuación de difusión para la densidad de probabilidad de la acción [10, 77] y que termina dando la expresión $k_{KR} = \gamma \beta I_b k_{TST}$ que define el régimen de difusión de energía.

Se infiere fácilmente a partir de estos dos supuestos límite (fricción débil y fuerte) la existencia de un máximo para la constante de reacción a un valor dado de γ , conocido como giro o inversión de Kramers (*Kramers' turnover*), con el que queda demostrada la influencia no monótona del disolvente sobre la reactividad química, como se ha comprobado experimentalmente [49, 44, 78] (ver apartado 1.6).

1.3.4 Teoría de Grote-Hynes (GH)

No podemos suponer que los movimientos de las partículas sean independientes unos de otros y traducirlos a un simple sistema (esquema) markoviano. Por el contrario, habrá correlación entre ellos y por tanto la coherencia dinámica se hará predominante. La forma de tener esto en cuenta es proponiendo una ecuación de Langevin generalizada

(GLE) que incluya en el término disipativo dichas correlaciones en forma de una función memoria $\gamma(t)$ dependiente del tiempo:

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{dV}{dx} - m \int_0^t \gamma(t-\tau)v(\tau)d\tau + R(t) \quad (1.57)$$

donde se sigue cumpliendo

$$\langle R(t) \rangle = 0 \quad , \quad \langle R(t)v(0) \rangle = 0 \quad (1.58)$$

$$\langle R(t)R(0) \rangle = mk_B T \gamma(t) \delta(t) \quad (1.59)$$

con $R(t)$ como un proceso aleatorio gaussiano y donde $\langle \dots \rangle$ se refiere siempre a un promedio estadístico. Definiendo $C(t) = \langle v(t)v(0) \rangle$ como la función de autocorrelación de velocidades (que sabemos está directamente relacionada con el coeficiente de difusión [17]) y haciendo uso de 1.58, suponiendo $dV/dx = 0$, se llega a la ecuación de Volterra

$$\frac{dC(t)}{dt} = - \int_0^t \gamma(t-\tau)C(\tau)d\tau \quad (1.60)$$

que una vez resuelta numéricamente nos permitiría fácilmente obtener la función memoria.

Hablando de nuevo desde el punto de vista de la reactividad química, si bien es indiscutible la importancia del resultado de Kramers podemos intuir que tomar la fricción como un valor constante tampoco tendrá en cuenta las correlaciones que se produzcan en el paso de la barrera a lo largo de la coordenada de reacción. De aquí nació la teoría de Grote y Hynes GH (1980)[11, 12], basada en una descripción GLE donde la coordenada de reacción está separada y además la influencia del disolvente y el resto de los grados de libertad del reactante está descrita por fuerzas dinámicas que se ejercen a lo largo de esa única coordenada. El término friccional representa el efecto de la solvatación del no equilibrio que entra cuando las moléculas del disolvente no son capaces de seguir la dinámica reactiva, muy rápida, y equilibrarse con el sistema químico. La teoría GH asume una barrera parabólica y una función memoria explícitamente independiente de la coordenada de reacción, válida sólo en las inmediaciones de la barrera. Con estas condiciones, y basándose en la definición de la constante cinética según funciones de autocorrelación de flujo (teoría SSP, ver sección 1.4.2) la GLE correspondiente es soluble y conduce a la expresión para la constante cinética

$$k_{GH} = \frac{\lambda}{\omega_b} k_{TST} \quad (1.61)$$

donde λ , la frecuencia reactiva, refleja el movimiento reactivo inestable en las inmediaciones de la barrera y que sale de resolver la ecuación

$$\lambda = \frac{\omega_b^2}{\lambda + \hat{\gamma}(\lambda)/\mu} \quad (1.62)$$

siendo μ la masa reducida del sistema y $\hat{\gamma}(\lambda)$ la transformada de Laplace de $\gamma(t)$. La expresión final para k_{GH} es

$$k_{GH} = \left[\frac{1}{\omega_b} \left(\frac{\hat{\gamma}(\lambda)^2}{4} + \omega_b^2 \right)^{1/2} - \frac{\hat{\gamma}(\lambda)}{2} \right] \cdot k_{TST} \quad (1.63)$$

coincidente con el resultado de Kramers con tan sólo sustituir la fricción antes constante por $\hat{\gamma}(\lambda)$, resultado este también obtenido por Hänggi y Motjabai (1982)[79] basándose en el método del flujo de sobrepoblación (ver Apéndice B).

Podemos distinguir tres diferentes regímenes:

- régimen no adiabático, donde la escala temporal de λ^{-1} es demasiado corta comparada con los movimientos del disolvente, que es como si estuviese congelado. Es este un límite inferior a la constante cinética, donde la respuesta dinámica del disolvente sólo puede aumentar la velocidad de reacción.
- régimen de polarización de caja, donde el movimiento del disolvente es vital para permitir la relajación que involucra el proceso químico. Es este un régimen intermedio o de competición.
- régimen adiabático o de Kramers, donde hay una relajación casi inmediata del disolvente ante la dinámica reactiva del soluto. La GLE puede reducirse a una LE, o lo que es lo mismo, $\gamma(t) \rightarrow \gamma$.

Por último, queda hablar de la modelización de $\gamma(t)$, ya que no siempre es fácil su obtención. Se ha comprobado [80] que para tiempos cortos e intermedios una gaussiana del tipo $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(-\alpha^2 t^2)$ ya da cuenta de las oscilaciones de la función de autocorrelación de velocidades. Sin embargo, cuando en el proceso intervienen fuerzas de interacción mayores, como las dadas por disolventes polares, es conveniente utilizar un comportamiento más oscilatorio, como $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(-\alpha t/2) [\cos(\omega t) + (\alpha/(2\omega)) \text{sen}(\omega t)]$.

1.3.5 Teoría PGH (Pollak, Grabert y Hänggi)

Con el uso de la función memoria hemos conseguido explorar intervalos friccionales más grandes de validez para la constante cinética y no sólo los límites superior e inferior obtenidos por Kramers. No obstante, aún no somos capaces de dar un valor correcto a la constante para todo el intervalo de fricción y sobre todo de caracterizar la posición y magnitud del *turnover* (ver fig. 1.4). Las fórmulas de conexión del tipo

$$k^{-1} = k_{\text{rég. dif. energética}}^{-1} + k_{\text{rég. dif. espacial}}^{-1} \quad (1.64)$$

sólo dan resultados cualitativos para toda la zona del *turnover*.

La primera teoría que consiguió dar resultados cuantitativos válidos para los dos regímenes y su transición fue la teoría de PGH de Pollak, Grabert y Hänggi (1989)[45], donde la dinámica de escape del pozo de los reactivos es gobernada por la coordenada en un modo normal inestable y no por la coordenada misma de la partícula que escapa. Aquí existe un modo normal inestable desacoplado de los otros modos cerca de la barrera que permite finalmente un tratamiento unidimensional estocástico para la energía de ese modo, es decir, que ahora la base es la pérdida de energía o disipación de ese modo normal.

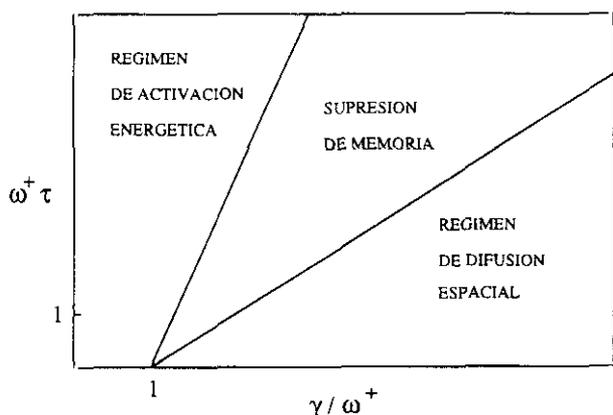


Figura 1.4: Dominio de los distintos regímenes según la fricción y el tiempo de vida de la especie reactiva (según ref.[71]).

donde los valores propios $\lambda^\ddagger, \{\lambda_i\}$ y los vectores propios u de la transformación en coordenadas normales vienen definidos por los parámetros de la GLE. Especial atención merece λ^\ddagger que coincide con la frecuencia reactiva de la teoría GH. La resolución conjunta de estas dos ecuaciones permite el cálculo de la energía media perdida por el modo inestable debido al baño al pasar por la barrera

$$\Delta E = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds J(s) f(s) \quad (1.67)$$

donde $J(s)$ es la densidad espectral asociada a los modos normales del baño y $f(s)$ el cuadrado de la transformada de Fourier de la fuerza en la parte derecha de la ecuación 1.65. La expresión para la constante cinética toma la forma

$$k_{PGH} = \frac{\lambda^\ddagger}{\omega_b} \exp \left[\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{1+y^2} \ln(1 - e^{-\beta \Delta E (1+y^2)/4}) \right] k_{TST} \quad (1.68)$$

que ya da cuenta del comportamiento no monótono de la constante reactiva con respecto a la fricción, observándose cómo el máximo de esa curva, el *turnover*, se ve desplazado hacia la derecha conforme la relación de frecuencias de la barrera y del pozo de reactivos ω_b/ω_0 se hace más pequeña. Recientemente Pollak ha generalizado la teoría para el caso multidimensional [81] si bien los resultados no difieren en mucho con la teoría original.

La GLE se transforma en dos ecuaciones acopladas, una para el modo inestable ρ y otra para los modos estables del baño $\{y_i\}$ donde el acoplamiento viene dado por la parte anarmónica del potencial V' , tratadas en orden cero y uno, respectivamente:

$$\ddot{\rho} - \lambda^{\ddagger 2} \rho = -\frac{\partial V'}{\partial \rho}(u_{00}\rho) \quad (1.65)$$

$$\ddot{y}_i + \lambda_i^2 y_i = -\frac{u_{i0}}{u_{00}} \frac{\partial V'}{\partial \rho}(u_{00}\rho) \quad (1.66)$$

1.3.6 Conexión entre QGLE y μ VTST

Falta, por último, cerrar esta sección con el repaso al estudio cuántico correspondiente a la ecuación fenomenológica clásica que es la GLE. Una teoría cuántica debe comenzar por establecer un hamiltoniano H . Como sabemos, la GLE no tiene una justificación teórica formal para un caso general de procesos de activación química. Sin embargo, y según demostró Robert Zwanzig en 1973 [82], para el caso especial de una coordenada de reacción q acoplada linealmente a un baño de osciladores armónicos de frecuencia ω_j que representa al disolvente, se puede asignar una equivalencia perfecta entre la GLE y el hamiltoniano siguiente:

$$H = \frac{1}{2}p_q^2 + V(q) + \sum_j \left[\frac{1}{2}p_{x_j}^2 + \frac{1}{2} \left(\omega_j x_j - \frac{c_j q}{\omega_j} \right)^2 \right] \quad (1.69)$$

siendo c_j las constantes de acoplamiento entre q y los osciladores. La ecuación clásica del movimiento vendría dada por

$$\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial q} \rightarrow \ddot{q} + \frac{dV(q)}{dq} + \sum_j \frac{c_j^2}{\omega_j^2} q = \sum_j c_j x_j \quad (1.70)$$

que integrando por partes e identificando término a término con la GLE nos permite ver las relaciones

$$\gamma(t) = \sum_j \frac{c_j^2}{\omega_j^2} \cos(\omega_j t) \quad (1.71)$$

y

$$R(t) = \sum_j c_j \left[\left(x_j(0) - \frac{c_j q(0)}{\omega_j^2} \right) \cos(\omega_j t) + \frac{p_{x_j}(0)}{\omega_j} \text{sen}(\omega_j t) \right] \quad (1.72)$$

cumpliendo ésta última el teorema de fluctuación-disipación.

Un observable citado anteriormente, la densidad espectral $J(\omega)$, es de especial interés. La podemos definir [83] como

$$J(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_j \frac{c_j^2}{\omega_j} [\delta(\omega - \omega_j) - \delta(\omega + \omega_j)] \quad (1.73)$$

y mide la densidad de los modos del baño acoplados a la coordenada de reacción. Su relación con la función memoria es entonces evidente

$$\gamma(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) \quad (1.74)$$

Podemos intuir la posible modelización de la función memoria jugando con los parámetros que involucra el hamiltoniano llevando al límite del continuo la distribución de frecuencias.

Es interesante notar que el formalismo hamiltoniano nos permite ahora aplicar la TST multidimensional (tratamiento de modos normales) a la GLE con lo que el círculo está cerrado, habiendo conectado ambos puntos de vista, lo que nos permitirá desarrollar problemas más complejos, incluyendo la parte cuántica en formalismos variados como los basados en las integrales de camino de Feynman, como veremos en la próxima sección.

1.3.7 Teoría PTB para reacciones unimoleculares no-isotermas

Como ya se comentó en la Introducción, la preparación de los reactivos mediante técnicas experimentales capaces de poner grandes cantidades de energía sobre los modos internos moleculares en cuestión de fs, obliga a tener en cuenta el no-equilibrio térmico entre la molécula y su medio circundante. Si la interacción del sistema químico con el baño es grande, puede alcanzarse el equilibrio térmico lo suficientemente rápido como para que teorías estadísticas como la VTST den buenos resultados a la hora de evaluar la constante de reacción. De lo contrario, para interacciones débiles o moderadas, se hará patente la competición entre el proceso reactivo y el proceso de relajación intermolecular. En este caso, tendremos una $k(T)$ dependiente del tiempo o, lo que es lo mismo, de una temperatura transitoria T , frente a la $k(T_0)$ caracterizada por la temperatura T_0 del baño.

La reciente teoría PTB (Pollak, Talkner y Berzhkovskii) [84] abre el camino para el tratamiento de este problema. Las condiciones que debe cumplir el sistema para la validez de la teoría son las siguientes: después de la excitación (p.ej. láser) de la molécula el proceso IVR debe ser mucho más rápido que ningún otro; el acoplamiento o interacción del sistema con el medio ha de ser muy débil de tal forma que pueda asignarse a la dinámica una ecuación de difusión energética de tipo Fokker-Plank (ver Apéndice A); la barrera de energía no debe ser pequeña; a cualquier tiempo t los reactivos tendrán una distribución térmica (condición de molécula RRKM). Con estos supuestos la teoría llega a la siguiente expresión para la probabilidad de supervivencia $S(T)$, definida por la ecuación de primer orden $\dot{S}(t) = -k(T)S(t)$ y relacionada con la constante cinética según

$$S(t) = \exp\left(-\int_0^t dt' k[T(t')]\right) \quad (1.75)$$

donde la temperatura transitoria toma la forma

$$T(t) = T + (T_0 - T) e^{-\langle\gamma\rangle t} \quad (1.76)$$

siendo $\langle \gamma \rangle$ el coeficiente de fricción promediado, el cual caracteriza la constante de transferencia intermolecular de energía soluto-disolvente.

La constante de reacción vendrá dada por la conocida expresión (ver ec. 1.40):

$$k(T) = \int_0^{\infty} dE k(E) P(E, t) \quad (1.77)$$

donde la distribución de probabilidad normalizada $P(E, t)$ se relaciona con la probabilidad de supervivencia de la forma:

$$S(t) = \int_0^{\infty} dE P(E, t). \quad (1.78)$$

1.4 Teorías basadas en la función de autocorrelación de flujo reactivo

El tercer y último punto de vista desde el que abordaremos la reacción química será el de los flujos reactivos. Recordemos cómo la TST había abandonado la formulación dinámica proveniente de la teoría de colisiones para pasarse a otra estadística. Por otra parte, el formalismo GLE hacía uso de la fenomenología de la fricción para incluir las correcciones dinámicas a la constante cinética. En este punto volvemos a los orígenes, a la primera intuición química acerca de un proceso dinámico reactivo: el flujo, ya sea de trayectorias o de partículas, a través o por encima de la barrera, que parte de la zona de reactivos para llegar a la de productos.

1.4.1 Constante cinética y flujos

Para la teoría de colisiones, la constante cinética microscópica viene dada como el producto de la velocidad v por la sección eficaz σ , llegando a definir la constante canónica promediando con la densidad de probabilidad de velocidades $P(v)$, esto es,

$$k(T) = \int_0^{\infty} P(v) v \sigma dv \quad (1.79)$$

donde se han ignorado los estados internos de las moléculas. De no hacerlo hay que sustituir σ por $\sum_i \sigma_{if}(v_i)$ definiendo todos los estados que intervienen y que es proporcional a la matriz de colisiones S_{ij} . La distribución de probabilidad, ahora en energías, $P(E)$, sería proporcional a $\sum_{if} |S_{if}|^2$ y la constante cinética quedaría de la forma

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} (Q_{interna} Q_{translacional})^{-1} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} P(E) \beta dE \quad (1.80)$$

Es fácil ver cómo definiendo una $P(E)$ tal que valga cero para energías por debajo de la barrera y la unidad para energías superiores se alcanza el resultado de la TST. Por otra

parte, y sabiendo que el flujo cuántico se define como $j = \Re[\Psi^* v \Psi]$ con $v = (-i\hbar/m)(\partial/\partial x)$ tendríamos

$$P \rightarrow \sum_{if} |S_{if}|^2 \rightarrow j_f/v_i \quad (1.81)$$

el flujo saliente para cada canal f dividido por el flujo incidente v_i . Tras evaluar la suma sobre estados i e insertando $P(E)$ en la ecuación 1.80

$$k(T) = (hQ)^{-1} \int_0^\infty \sum_i \Re \langle \Psi_i | e^{-\beta H} F | \Psi_i \rangle dp_i \quad (1.82)$$

donde $Q = Q_{interna} Q_{translacional}$ y F se refiere al operador de flujo $\delta(x)p/m$. Esta expresión conecta directamente con aquella derivada por Miller [85, 72] y a partir de la cual se desarrollará la teoría MST (Miller, Schwarz y Tromp) que veremos en el apartado 1.4.3.

El cálculo de secciones eficaces como medio de evaluación de distribuciones vibracionales y rotacionales de los productos generados en una reacción química fue aplicado tempranamente al problema de la fotodisociación, para la que únicamente se requería el conocimiento de los estados iniciales y finales del proceso. De aquí surgieron los métodos llamados de *Close Coupling* (CC), en los que se resuelve numéricamente la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (TISE) [86]. El coste computacional fue reducido con la introducción de diversas aproximaciones que disminuían el número de ecuaciones diferenciales acopladas necesarias basándose principalmente en asumir que los grados de libertad de flexión eran los únicos responsables de la rotación de los fragmentos generados e independientes de aquellos que conducían a la disociación (método IOSA, *Infinite Order Sudden Approximation*) [87]. No obstante, estos métodos no ayudan mucho a la comprensión de la física del problema al no considerar los estados intermedios del proceso, de ahí el desarrollo paralelo de métodos clásicos y semiclásicos que sí daban cuenta de ello a pesar de no poder evaluar ni la contribución túnel ni las transiciones prohibidas cuánticamente [88].

La unión de las trayectorias clásicas con la naturaleza cuántica del CC vino de la mano de los métodos que resuelven la ec. de Schrödinger dependiente del tiempo (TDSE) propagando un paquete de ondas $\Psi(x, t)$, es decir, una superposición coherente de estados estacionarios, desde la región Frank-Condon a la región asintótica del potencial. La potencia de esta *teoría de la fotodisociación dependiente del tiempo* [89, 90] se refleja bien en los siguientes puntos:

- el espectro de absorción no es más que la transformada de Fourier de la función de

autocorrelación temporal del paquete de ondas:

$$\sigma(\omega) \sim \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi(x, 0)\Psi(x, t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (1.83)$$

- las funciones propias del sistema se pueden expresar como la transformada de Fourier del paquete de ondas una vez conocidas las energías propias E_n del hamiltoniano:

$$\phi_n(x) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) e^{iE_n t/\hbar} dt \quad (1.84)$$

De ambas expresiones haremos amplio uso a lo largo del presente estudio.

1.4.2 Teorías de Yamamoto y SSP de Hynes

A partir de la aplicación directa de la hipótesis de regresión de Onsager o , equivalentemente, el teorema de fluctuación -disipación [31], se puede derivar la conexión entre las funciones de correlación temporal y las constantes cinéticas, tiempos de relajación o coeficientes de transporte. En 1960 Yamamoto fue el primero [13] en proponer una fórmula de correlación para la constante cinética química partiendo de la base de una reacción química fuera del equilibrio mediante una perturbación. La expresión a la que llegó fue

$$k_{YAM}(T) = \frac{Q_R}{Q_R + Q_P} \int_0^{\Delta t} dt \langle \dot{N}_R \dot{N}_R(t) \rangle \quad (1.85)$$

donde N_R es un proyector usado para definir la zona de reactivos R en términos de variables de fase. Q_R y Q_P se refieren a la función de partición de reactivos y productos respectivamente. Hablaremos sobre su interpretación en breve. En 1978 Northrop y Hynes [15] desarrollaron la teoría SSP (*Stable States Picture*) donde la coordenada de reacción se divide en tres zonas R , I y P referidas a reactivos, estado de transición y productos respectivamente, separadas por las superficies divisorias S_R y S_P , donde se supone una correlación temporal de flujos y por la que la constante cinética queda definida como

$$k_{SSP} = \int_0^{\infty} dt \langle j_i(S_R) j_o^*(S_P, t) \rangle_R \quad (1.86)$$

donde $j_i(S_R)$ es el flujo incidente desde R a I a través de S_R , $j_o(S_P)$ el flujo saliente desde I a P a través de S_P y $\langle \rangle_R$ indica un promedio sobre las condiciones iniciales en R . Un punto importante es la condición dinámica de no recruce para todas aquellas trayectorias que hayan pasado las superficies divisorias, aspecto indicado por el asterisco, y que viene a decir que la constante cinética viene dada por la dinámica del no equilibrio que ocurre en la región I y no por la lenta variación de las poblaciones en R y P . Podemos

ver la diferencia con el resultado de Yamamoto poniendo la expresión de éste en términos de correlación de flujo

$$k_{YAM} = \int_0^{\Delta t} dt \langle j(S)j(S,t) \rangle_R \quad (1.87)$$

siendo S una superficie cualquiera, donde ahora la definición de $\langle \rangle_R$ difiere en $e^{-\beta E^\ddagger}$, aunque para E^\ddagger no muy pequeña la diferencia es despreciable y la integral en el tiempo tiene restricciones explícitas con un corte en el tiempo Δt , que podemos denominar tiempo de estabilización. La buena elección de ese tiempo de corte no siempre es sencilla, además de tener inconvenientes al tratar de desarrollar teorías analíticas. Sin embargo, hay que decir que las condiciones de absorción de la SSP también pueden conllevar un falso llano[91] ya que no dejan opción de recruce a la trayectoria, obligada a estabilizarse como producto (ver figura 1.5).

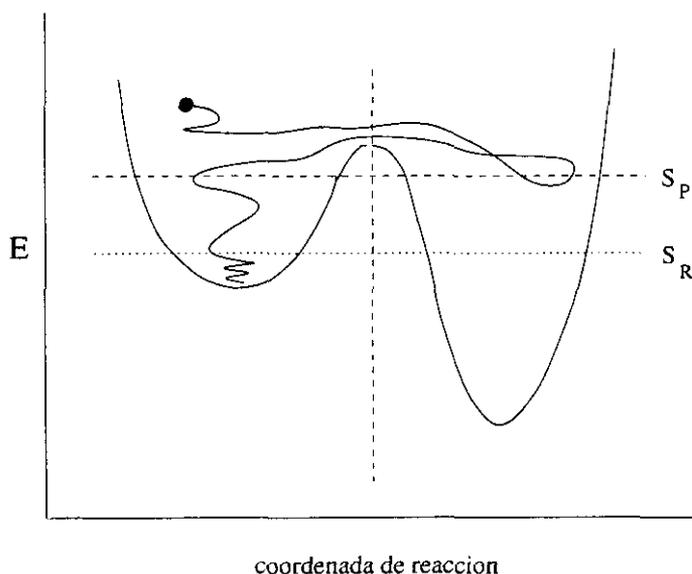


Figura 1.5: Evolución de una trayectoria reactiva mostrando un recruce y su posterior estabilización, así como las superficies divisorias y regiones estables de la teoría SSP.

Si elegimos las superficies divisorias como una única situada en la zona I , es decir, en las inmediaciones de la barrera, la ecuación 1.86 tomaría la forma

$$k = \int_0^{\infty} dt \langle j(S)j^*(S,t) \rangle_R = \langle j(S)\theta_S^*(t = \infty) \rangle_R \quad (1.88)$$

con θ como la función paso, expresión muy útil desde el punto de vista numérico, ya que permite comenzar las trayectorias en S , que es el resultado del método del flujo reactivo (ver Apéndice B). Si, por último, sustituimos $\theta_S^*(t = \infty)$ por $\theta(p_x)\delta(t)$ siendo p_x el momento en la coordenada de reacción x , llegamos a la expresión dada por la TST, donde $k_{TST} = \langle j_+(S) \rangle_R \delta(t)$, o lo que es lo mismo, equivale al flujo unidireccional (indicado con '+') hacia los productos.

1.4.3 Teoría MST (Miller-Schwartz-Tromp)

La expresión de Miller para la constante cinética cuántica que vimos al hablar de la QTST y que coincide con el resultado al que queríamos llegar en la sección 1.2.6, y que recordamos es

$$k_M = Q^{-1} \Re \{ \text{Tr} [\exp(-\beta H) \hat{F} \hat{P}] \} \quad (1.89)$$

donde \hat{P} proyecta sobre todos los estados con momento positivo a tiempo infinito (la reacción va de $-s$ a $+s$)

$$\hat{P} = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{iHt/\hbar} \theta(p) e^{-iHt/\hbar} \quad (1.90)$$

y nos permite calcular constantes cinéticas cuánticas sin tener que resolver el problema de colisiones estado a estado con tan sólo tener definida una superficie de energía potencial Born-Oppenheimer, ya que ahora se ha sustituido por un flujo reactivo neto equivalente a la constante térmica. Para la evaluación de 1.46 tenemos en cuenta que \hat{P} y $e^{-\beta H}$ conmutan, dado que el primero está definido en términos de los estados propios de H :

$$k_M = Q^{-1} \lim_{t \rightarrow \infty} \text{Tr} [\bar{F} \exp(iHt_c^*/\hbar) h(p) \exp(-iHt_c/\hbar)] \quad (1.91)$$

con $t_c = t - i\hbar\beta/2$ y $\bar{F} = \frac{1}{2}(\hat{F} + \hat{F}^+) = \frac{1}{2}[\delta(s)p/m + (p/m)\delta(s)]$ como el operador de flujo simetrizado. Sustituyendo ahora $h(p)$ por $h(s)$ dada su equivalencia [92], sabiendo que a tiempo cero la traza es nula y tras derivar las partes que involucran a los momentos se obtiene

$$k = Q^{-1} \int_0^\infty dt C_f(t) \quad (1.92)$$

$$C_f(t) = \frac{i}{\hbar} \text{Tr} [\bar{F} \exp(iHt_c^*/\hbar) [H, h(s)] \exp(-iHt_c/\hbar)] \quad (1.93)$$

y dado que $[H, h(s)] = \frac{\hbar}{i} \bar{F}$, la función de correlación de flujo $C_f(t)$ toma la forma final

$$C_f(t) = \text{Tr} [\bar{F} \exp(iHt_c^*/\hbar) \bar{F} \exp(-iHt_c/\hbar)] \quad (1.94)$$

que es equivalente a la expresión dada por Yamamoto pero más accesible computacionalmente. Hay varias formas de evaluar esta expresión [93], pero antes conviene ponerla en una forma más manejable. Para ello lo primero es expresarla en términos de los elementos de matriz del propagador, evaluando la traza insertando $\sum |s\rangle\langle s| = 1$:

$$C_f(t) = \int ds \int ds' \int ds'' \int ds''' \langle s|\bar{F}|s'\rangle \langle s'|e^{iHt_c/\hbar}|s''\rangle \langle s''|\bar{F}|s'''\rangle \langle s'''|e^{iHt_c/\hbar}|s\rangle \quad (1.95)$$

Llamando U al propagador $e^{iHt_c/\hbar}$ y sabiendo que $\langle s|\bar{F}|s'\rangle = -\frac{i\hbar}{2m}[\delta'(s)\delta(s') - \delta(s)\delta'(s')]$, que se cumple $\langle s|U^*|s'\rangle = \langle s|U|s'\rangle^*$ y que además $\langle s|U|s'\rangle = \langle s'|U|s\rangle$ (simetría temporal) se llega a la expresión

$$C_f(t) = \frac{\hbar^2}{4m^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial s \partial s'} \left| \langle s'|U|s\rangle \right|^2 - 4 \left| \frac{\partial}{\partial s'} \langle s'|U|s\rangle \right|^2 \right) \quad (1.96)$$

que debe ser evaluada en $s = s' = 0$ (elegido usualmente en las inmediaciones del estado de transición).

Dependiendo ahora de la forma en que se evalúe el elemento de matriz del propagador $\langle s'|U|s\rangle$ nos encontraremos con diferentes métodos:

- resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, lo que implica construir la matriz densidad y de ahí pasar a las probabilidades microcanónicas cumulativas de reacción.
- aproximación de las integrales de camino de Feynman calculadas finalmente con métodos de Monte Carlo, donde ahora el problema es que t_c es un tiempo complejo y por tanto el integrando de la integral de camino no es una cantidad definida positiva, como veremos en el siguiente apartado. Una solución es evaluar las integrales en un esquema de representación de variable discreta DVR [94].
- aproximación de un conjunto de bases discreto, que por diagonalización del hamiltoniano nos conduce a las energías y estados propios, en los que se puede declarar el propagador como $\langle s'|U|s\rangle = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} \phi_n^*(s') \phi_n(s)$ llegando finalmente a la fórmula

$$C_f(t) = \sum_{i,j} e^{-\beta(E_i+E_j)/2} \cos((E_i - E_j)t/\hbar) \left| \langle i|\bar{F}|j\rangle \right|^2 \quad (1.97)$$

siendo

$$\left| \langle i|\bar{F}|j\rangle \right|^2 = \frac{\hbar^2}{4m^2} |\varphi_i'(0)\varphi_j(0) - \varphi_i(0)\varphi_j'(0)|^2 \quad (1.98)$$

Evaluando la integral de la función de autocorrelación de flujo se obtiene:

$$k = Q^{-1} \sum_{i,j} \frac{e^{-\beta(E_i+E_j)/2} \text{sen}[(E_i - E_j)t/\hbar]}{E_i - E_j} | \langle i | \bar{F} | j \rangle |^2 \quad (1.99)$$

que describirá bien el sistema a tiempos cortos pero nunca a tiempos largos debido al carácter oscilatorio de la función $\text{sen}(x)/x$ y a que la base es discreta. Una forma de evitar esto es la propuesta por Lefebvre [95], que sustituye dicha función por una lorentziana parametrizada por un ϵ , que es suficientemente grande para suavizar el discreto espectro de los valores propios. Posteriormente se elimina esta dependencia con ϵ con una extrapolación de Padé (extensión de la aproximación polinómica de Taylor a funciones racionales).

En este último formalismo la teoría del estado de transición clásica tomaría la forma

$$k_{CL-TST} = Q^{-1} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty \epsilon dt C_f^{CL}(t) \quad (1.100)$$

es decir, una función delta a tiempo cero evaluada en $s = 0$, y la QTST como

$$k_{QTST} = Q^{-1} \int_0^{t_0} dt C_f^Q(t) \quad (1.101)$$

sin ser necesario evaluarla en el estado de transición. Aparecerán oscilaciones espurias en la función de correlación debido los estados con energía menor que la diferencia de energía de los pozos de reactivos y productos ΔV ya que contribuyen al flujo de recuce pero no al flujo neto reactivo. Para eliminar su contribución basta con multiplicar por $h(E_i - \Delta V)h(E_j - \Delta V)$ la expresión de C_f [96].

1.4.4 Teoría del centroide

En este apartado trataremos la evaluación de k_{MST} contando explícitamente en el hamiltoniano con la parte que viene del disolvente, y haciendo uso de las técnicas de propagación de paquetes de ondas y sobre todo de las integrales de camino.

El uso de integrales de camino evita el cálculo y almacenamiento de funciones de onda multidimensionales o matrices densidad, no requiriéndose además la resolución explícita de la ecuación de Schrödinger. En ellas el propagador U se divide en N partes tal que si U^N es muy pequeño resultará que aproximadamente es el producto $e^{-ip^2 t/(2m\hbar N)} e^{-iVt/(\hbar N)}$, donde la parte potencial V es diagonal y la cinética es el propagador de la partícula libre. De esta forma puedo poner

$$\langle s_{i+1} | U | s_i \rangle \approx \left(\frac{mN}{2\pi i \hbar t} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{imN}{2\hbar t} (s_{i+1} - s_i)^2 \right\} \exp \left\{ \frac{-it}{\hbar N} \frac{V}{2} (s_{i+1} + s_i) \right\} \quad (1.102)$$

con lo que $\langle s_N | U | s_0 \rangle$ ya es fácil pasarlo a una integral sin más que llevar al límite el sumatorio. Para N suficientemente alto se cumple

$$\langle s_N | U | s_0 \rangle = \int Ds e^{iS/\hbar} \quad (1.103)$$

donde Ds indica la suma sobre todos los caminos y $e^{iS/\hbar}$ es la amplitud asociada a cada uno de ellos y que corresponde a la acción clásica $S = \int_0^t L(t) dt$ siendo L la lagrangiana del sistema.

Dado un hamiltoniano $H = H_S + H_B$ donde H_S es la parte del sistema químico sin perturbación y H_B la parte que representa al baño que como ya hemos visto puede venir caracterizada como suma infinita de osciladores armónicos acoplados linealmente con el sistema químico, la expresión de integrales de camino se integraría sobre las variables del baño aprovechando su dependencia paramétrica de la coordenada de reacción, quedando reducido el problema a una dimensión o a tantas como se contemplen en H_S siempre y cuando se respete el tipo de acoplamiento lineal. La acción se define mediante un *funcional de influencia* que engloba los modos del baño y la interacción con el soluto. En esta línea está el método QUAPI (*Quasiadiabatic Propagator Path Integral*) de N. Makri [97, 98, 99], utilizado en este trabajo para el cálculo de la constante cinética a varias fricciones del disolvente para la isomerización del HNC en una versión desarrollada en dos dimensiones efectivas para la molécula de soluto y del que se hablará más detalladamente en el capítulo de resultados correspondiente.

Dentro de las teorías cuánticas de reacciones activadas basadas en integrales de camino, le toca el turno ahora a la teoría del centroide QCD (*Quantum Centroid Density*) de G. Voth [100, 37], donde la constante cinética se expresa como el producto de la densidad cuántica del centroide (ec. 1.106) por un factor de frecuencia proveniente de la teoría clásica, ya que esta teoría no tiene en cuenta los efectos friccionales cuánticos, muy difíciles de obtener, por otro lado. Esta teoría proviene de otra anterior ImF (*Imaginary Free Energy formulation*, Langer [101]), una formulación no derivada desde primeros principios sino basada en el cálculo de la energía libre imaginaria, que dio resultados admisibles para temperaturas límite (altas y bajas) y fricciones altas, y fue remodelada en una versión para integrales de camino por Gillan (1987)[102]. En la QCD la constante cinética viene dada por

$$K = \kappa \frac{k_B T}{h Q_R} e^{-\beta F_c^*} \quad (1.104)$$

siendo κ el factor de corrección cuántica mencionado arriba y que tomará el valor dado por el factor de Grote-Hynes, Q_R la función de partición de los reactivos, y F_c^* la energía

libre de activación cuántica

$$F_c^* = -k_B T \ln \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar\beta} \right) Q^* \right] \quad (1.105)$$

con Q^* como la densidad del camino de equilibrio del centroide definida en términos de la coordenada de reacción q , del resto de las coordenadas del baño x y del funcional de la acción S

$$Q^* = \int \dots \int Dx(\tau) Dq(\tau) \delta(q^* - \tilde{q}_0) \exp\{-S[q(\tau), x(\tau)]/\hbar\} \quad (1.106)$$

donde q^* es la posición del estado de transición y \tilde{q}_0 el centroide del camino cuántico definido como

$$\tilde{q}_0 = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} d\tau q(\tau) \quad (1.107)$$

que viene a recordar la equivalencia en comportamiento del movimiento de una partícula clásica con el del centro de un paquete de ondas (teorema de Ehrenfest). Habiendo definido nuestro hamiltoniano en la forma usual ($H = H_S + H_B$) la acción se puede poner como

$$S[q(\tau), x(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \frac{m}{2} \dot{q}^2(\tau) + V[q(\tau)] + H_B[\dot{x}(\tau), x(\tau)] + q(\tau) \sum_{i=1}^N c_i x_i(\tau) \right\} \quad (1.108)$$

e integrando sobre los osciladores armónicos del disolvente Q^* toma la forma

$$Q^* = Q_B \int \dots \int Dq(\tau) \delta(q^* - \tilde{q}_0) \exp\{-S_q[q(\tau)]/\hbar\} \quad (1.109)$$

donde Q_B es la función de partición desacoplada de la coordenada de reacción q , quedando la coordenada de reacción efectiva definida a través del funcional de la acción en integrales de camino en la forma

$$S_q[q(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} d\tau \left\{ \frac{m}{2} \dot{q}^2(\tau) + V[q(\tau)] \right\} - \int_0^{\hbar\beta} \hbar\beta d\tau \int_0^{\infty} d\tau' \alpha(|\tau - \tau'|) q(\tau) q(\tau') \quad (1.110)$$

Por tanto la dinámica queda finalmente definida y por ende la constante cinética con tan sólo conocer la cantidad $\alpha(|\tau - \tau'|)$ que constituye el núcleo (*kernel*) del funcional de influencia y que está relacionada con la densidad espectral del disolvente $J(\omega)$, obtenible a partir de una simulación de dinámica molecular (ver apartado 6.2):

$$\alpha(|\tau|) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega J(\omega) e^{-\omega|\tau|} \quad (1.111)$$

El resultado de la QTST para la constante cinética en este formalismo vendría dado por la expresión $k_{QTST} = (2\pi m\beta)^{-1/2} Q^*/Q_R$.

Una mejora a este tratamiento es la propuesta recientemente por Cao [103, 104], que consiste en evaluar las fuerzas de interacción del baño con el soluto que compone el término aleatorio de la GLE por un método de Monte Carlo resolviendo posteriormente la acción clásica de Feynman S usando la cuadratura para los osciladores armónicos que componen el baño, pudiendo luego propagar la fluctuación de la fuerza sobre el sistema con cualquier método de paquetes de ondas. Este método es una alternativa a los basados en funcionales de influencia además de poder incluir más de una dimensión en q .

1.5 Comparación de las teorías

Parece claro que la vieja teoría del estado de transición (TST) es hoy por hoy sólo una primera referencia del valor de la constante de reacción del problema considerado, dando un límite superior de esta. Sin embargo, en situaciones de barreras finas como en las reacciones de transferencia atómica donde la fricción efectiva en la región del complejo activado es pequeña, la TST da una excelente aproximación al valor real. Sin embargo, no tiene en cuenta la diferente influencia de la fricción debida al disolvente que origina el *turnover* y por tanto, los dos regímenes, el de difusión energética y el de difusión espacial. La teoría de Kramers, si bien puede dar valores aproximados para los límites inferior y superior en fricción o acoplamiento con el disolvente para la constante cinética, no tiene en cuenta la interacción entre las partículas ya sea entre soluto y disolvente o del disolvente mismo, de ahí la necesidad de sustituir el coeficiente de fricción por una función memoria que de cuenta de las correlaciones existentes. La teoría de Grote-Hynes, que hace uso de esto, tampoco da los resultados deseados. Lo primero, no es capaz de reproducir el *turnover*, ya que en verdad es equivalente a una teoría del estado de transición multidimensional como ya vimos y por tanto asume una distribución de equilibrio para los estados reactivos cuando de hecho la población de los estados con energía superior a la barrera de energía son el paso limitante. Lo segundo es que está basada en la suposición de anarmonicidad cero para la barrera, considerada parabólica, con lo que siempre sobreestimaré la constante cinética al no permitir disipación energética. Y por último la superficie divisoria elegida no está optimizada. Frente al último punto la teoría variacional del estado de transición sí la optimiza, dando buenos resultados para fricciones medias-altas, si bien, como TST, no reflejará el régimen de difusión energética. La teoría PGH al fin reproduce el *turnover*. Así, en el régimen de difusión energética da resultados esencialmente correctos. Sin embargo, se observa cómo la constante aumenta con la fricción demasiado lentamente. Esto es debido por una parte al asumir ergodicidad no admitiendo regiones irregulares en el espacio fásico y por otra al tratamiento de orden cero que se da al acoplamiento del modo inestable con el resto de los modos, que se encuentran en equilibrio en la región de los pozos. Para el régimen de difusión espacial da resultados buenos para fricciones

medias, pero infravalora la constante cinética para fricciones más altas, donde la VTST da mejores resultados, ya que la PGH es válida cuando la energía puesta en juego en el proceso reactivo es claramente inferior a la barrera de energía, lo cual no siempre ocurre.

En cuanto a las teorías cuánticas, resta decir que la QPC del centroide da buenos resultados para fricciones medias-altas (régimen de difusión espacial) si bien no da el *turnover* al pecar del mismo defecto que las teorías TST. Además, los resultados dejan de ser buenos para bajas temperaturas, hasta el punto de resultar inválidos cuando hemos pasado la temperatura de cruce [28], situación esta que ocurre en régimen de túnel, y donde teorías como la de Miller, comentada en la sección 1.4.3, son las más adecuadas, si bien una versión cuántica de la PGH también ofrece resultados cualitativos buenos [105]. Sin duda alguna, las teorías y métodos basados en funciones de autocorrelación de flujo cuánticas son las más atractivas, tanto desde el punto de vista conceptual – más intuitivo – como práctico, al tratar directamente con paquetes de ondas moviéndose – información dinámica – sobre la hipersuperficie de energía potencial generada por el problema químico y que tampoco tienen dificultad de incluir en el problema grados de libertad clásicos además de requerir cálculos a tiempos cortos, ya que los procesos reactivos se suceden con velocidad suficiente en las cercanías de la barrera, donde directamente podemos realizar el estudio. El seguimiento dinámico de la reacción nos permitirá también tener más seguridad y control en la estabilización o no de las trayectorias reactivas con tan sólo ver cuándo la función de correlación se va a cero, lo cual significa que el sistema se ha relajado.

1.6 Parte experimental

Teoría y experimento apenas han empezado a tener contacto en este campo, con lo que se puede decir que es una nueva frontera de la Química-Física. El gran problema al tratar de comparar ambos es que el experimento se realiza en un muy limitado intervalo de viscosidades o presiones debido a las dificultades experimentales. Se necesitan pues estudios sistemáticos con el mismo disolvente en un intervalo amplio de fricción y no sólo cambiar de disolvente para así cambiar la viscosidad del medio ya que no siempre es directa la correspondencia fricción-viscosidad (la ley de Stokes-Einstein se aplica a la fricción sin memoria, en el régimen hidrodinámico donde el tamaño del soluto es mucho mayor que el del disolvente, $\xi \simeq 6\pi\eta/d$). Además, las constantes de velocidad experimentales contienen no sólo efectos dinámicos sino también estáticos del disolvente, que no son fáciles de separar. Entre teoría y experimento se encontraría la simulación, sobre todo la que emplea las ecuaciones generalizadas de Langevin GLD para el reactivo (ver capítulo 2), capaz de tratar problemas muy complejos incluyendo directamente los términos de fricción. El problema es que la obtención de buenas funciones memoria es muy difícil, por

lo que actualmente nunca se tiene en cuenta su dependencia con la coordenada de reacción y sólo se usa con la dependencia temporal. La comparación con el experimento es más dificultosa aún por lo ambiguo de las inexactitudes que provienen del potencial de fuerza medio, responsable de una diferencia en un factor cuatro para la constante cinética con tan sólo errar en una kilocaloría/mol en el cálculo de la energética del problema. En cuanto a la relación de la simulación con la teoría se puede decir lo mismo, ya que primero la teoría trata las más de las veces con reducciones unidimensionales de la realidad y segundo la GLD simplemente no es válida para todos los supuestos. En el fondo todo proviene de haber asumido la hipótesis de la regresión lineal, que queda en entredicho para muchos experimentos de activación, como en los que se emplea el láser, donde se lleva al sistema lejos del equilibrio.

Los métodos experimentales más empleados para el estudio del efecto de la fricción son *light scattering*, RMN y espectroscopía ultrarrápida. Actualmente la bondad de los láseres vislumbra la combinación del control de fase y tiempo para, usando secuencias de pulsos para mover paquetes de ondas selectivamente desde una superficie de energía potencial a otra, permitirnos dirigir el sistema a lo largo de un canal reactivo elegido por nosotros.

La fricción se relaciona — y por tanto se mide — con la densidad, la presión y la viscosidad del disolvente, parámetros flexibilizados por la posible variación de la temperatura. Muchas veces, sin embargo, se ha de recurrir al uso de distintos disolventes para así poder hacer estudios en un amplio intervalo de viscosidad. A veces es posible el estudio desde fricción cero — fase gas — a valores muy altos, haciendo la fricción inversamente proporcional al coeficiente de difusión [78, 44] pudiendo así dibujar en una misma curva los datos de disolución y los de fase gas. Por otra parte, para fluidos muy viscosos se tropieza siempre con la transición líquido-cristal.

Con los datos en base a la viscosidad η se procede siempre a un ajuste al resultado de Kramers para intentar llegar así a la correspondencia con el parámetro de fricción ξ , usando para ello expresiones del tipo

$$k(T) = \frac{A}{B} \eta \left[\left(1 + \left(\frac{B}{\eta} \right)^{1/2} \right) - 1 \right] e^{-E_b/(RT)} \quad (1.112)$$

o [42]

$$k(T) = \frac{4\pi A}{B} \eta \left[1 + \frac{2\pi}{B} \eta + \frac{8\pi}{B^2} \eta^2 \right]^{-1} e^{-E_b/(RT)} \quad (1.113)$$

donde los factores A y B tienen los valores $A \simeq \frac{\omega_0}{2\pi}$ y $B \simeq 2\omega_b \eta \tau_v$, siendo ω_0 y ω_b las frecuencias de la barrera y el pozo de reactivos y τ_v el factor que nos permite llegar al

parámetro de fricción en la forma $\tau_v \rightarrow \mu/\xi$ con μ la masa reducida de la partícula reactiva. Es en definitiva un intento de llegar a una expresión universal $k(T) = F(\eta)e^{-E_b/(RT)}$.

Los sistemas ideales para ver los efectos de la fricción serían aquellos sin barrera de energía, al convertir un proceso improbable como es normalmente la reacción en otro que sí lo es. Equivalentemente se podría situar a la molécula reactiva en un estado excitado por encima o cerca de la barrera, por ejemplo con un láser [58]. Del efecto estático no se discutirá. Baste decir que la presencia del disolvente suele inducir disminuciones en la energía libre del sistema a lo largo de la coordenada de reacción, mucho más importantes en la zona del estado de transición que en las zonas estables de productos y reactivos, lo que provoca que reacciones de transferencia atómica como $H + D_2 \rightarrow HD + D$ sean 40 veces más rápidas en agua, o que en reacciones SN_2 del tipo $X + CH_3Y \rightarrow CH_3X + Y$ el uso de un disolvente aprótico o de uno prótico provoque diferencias de hasta seis órdenes de magnitud en la velocidad de reacción. La influencia sobre el potencial de fuerza medio es para otros disolventes como el argón — el empleado en nuestros estudios— sin embargo, bastante pequeña. Nos centraremos ahora en los procesos unimoleculares, empezando con las reacciones de isomerización.

La reacción de isomerización del trans-estilbeno fue de las primeras en las que se hicieron estudios sobre reactividad y su dependencia con la fricción en todo el intervalo de esta última. Aunque el *turnover* aparece claramente, la reacción se puede considerar dentro del régimen de alta fricción o difusión espacial, ya que éste se alcanza para densidades normales del líquido, con lo que la constante cinética decrece siempre con la viscosidad, y sólo al unir los datos con los obtenidos en fase gas aparece el *turnover*. También es interesante el hecho de que la constante cinética sea independiente de la energía de excitación de la molécula cuando se encuentra en disolución, lo que implica que el disolvente induce una relajación vibracional intramolecular (IVR) muy rápida, reorganizando la energía para que se produzca la reacción.

Al contrario que el trans-estilbeno, el ciclohexano ofrece el *turnover* completo en la fase líquida. Y además esta molécula, estudiada por RMN a altas presiones [39, 49], fue la primera prueba experimental de las predicciones de los modelos estocásticos para reacciones de isomerización en fase condensada. La inversión del anillo silla-bote es acelerada conforme la presión se aumenta con una dependencia no lineal hasta llegar a una transición no monotónica a viscosidades del orden de 100 cp a 225 K en CS_2 [106] si bien es cierto que el decaimiento a partir del máximo alcanzado es muy lento, lo que se podría explicar como si la presencia de modos débilmente acoplados en la molécula causasen una transición a un sistema de un número de grados de libertad reducido a altas presiones. Esto, junto con la existencia de modos intramoleculares — tensiones

carbono-carbono— inactivos reactivamente, ha generado polémica sobre si el sistema se deja reducir a tan sólo uno o dos grados de libertad. En cualquier caso, este es un proceso considerado dentro del régimen de difusión energética. El tipo de disolvente utilizado es determinante. Mayoritariamente se ha usado CS_2 , el cual provoca sólo una variación máxima de 1 Kcal/mol en la energía de barrera. Sin embargo, para otro que sea muy polar, o equivalentemente, usando un ciclohexano sustituido como el 1,1-difluorociclohexano [25], el comportamiento es muy diferente, y la estructura del disolvente alrededor del soluto complica extraordinariamente toda la pintura.

La isomerización del acetonitrilo, tantas veces estudiada en fase gas [107, 108, 109] por su posible pertenencia al grupo no-RRKM de moléculas [110, 111], no ha sido llevada a cabo en fase condensada para su análisis en relación con la viscosidad del medio. Esto es así, por la terrible dificultad de diseñar el experimento. Nótese que la barrera de energía del estado más inestable – isonitrilo – al más estable es del orden de 34 Kcal/mol, lo que conlleva temperaturas experimentales muy elevadas. Sólo últimamente se está intentando mediante técnicas espectroscópicas un estudio dinámico de esta molécula poblando niveles de alta energía vibracional en el enlace CH para ver cómo se redistribuye la energía en los otros modos y provocar o no reacción [112] tras un análisis del tipo Stern-Volmer, aunque aún habrá que esperar estudios con disolventes.

Las reacciones de transferencia protónica son, por otro lado, más accesibles, ya que se pueden seguir fácilmente por métodos RMN. Así, para reacciones tipo ácido-base se pueden consultar las refs. [113, 114]. En cuanto a las reacciones unimoleculares de este tipo, que son las propias de este trabajo, tenemos estudios de procesos túnel sobre moléculas como el malonaldehído [115, 116] donde se ha visto que a mayor acoplamiento entre coordenada de reacción y disolvente los desdoblamientos túnel disminuyen, y por tanto, la constante de velocidad de la reacción, o el tropoleno — estudiado también espectroscópicamente — [43, 117], caso más interesante y más complejo también, en el que habrá modos vibracionales excitados que favorezcan el túnel, otros que lo inhiban y otros neutros, según su acoplamiento con los grados internos y externos de libertad.

El caso de la molécula HCN y su isomerización, también muy estudiada en fase gas o como molécula aislada [18, 52, 51] por albergar dinámica túnel dentro de un sistema mecanocuántico relativamente sencillo, también es difícil de estudiar en fase disolución con respecto a la fricción, ya que, o bien la constante cinética es muy pequeña en el caso túnel, o bien para constantes térmicas exige una temperatura experimental muy elevada dada su alta barrera de energía. La activación via láser del modo CH sería la solución, aunque que sepamos, no hay trabajos al respecto.

1.7 Transferencia de energía en fase condensada

1.7.1 Mecanismos

En las secciones anteriores se ha hablado de cómo llevar una molécula a un estado excitado para, desde él, acabar dando productos, y también de cómo, a través de algo tan abstracto como la fricción o la función memoria, esta energía puede ser disipada, ya sea tras la reacción, cuando los productos se estabilizan, o bien en competición con el proceso reactivo.

Podemos reagrupar los fenómenos por los cuales una molécula con energía suficiente para reaccionar pierde su energía en tres:

- REB: relajación de la barrera de energía. Se produce interacción entre los modos de baja frecuencia del disolvente con los moleculares cercanos a la barrera.
- REV: relajación de energía vibracional, controlada por la interacción de los modos de alta frecuencia del disolvente con los del soluto en el pozo.
- IVR: relajación vibracional intramolecular. Por lo general más rápida que las inducidas por el disolvente, y que suele darse en sistemas de barrera alta y pozo profundo.

Con respecto al disolvente, podríamos proponer una expresión para la constante de disipación o difusión energética k_{DE} del tipo

$$k_{DE} = \frac{k_{REB} k_{REV}}{k_{REB} + k_{REV}} \quad (1.114)$$

donde según el proceso limitante, k_{DE} sería aproximadamente igual a k_{REB} o k_{REV} . En relación a las teorías estocásticas de la reacción química, se ve cómo para la teoría GH es insignificante el valor de k_{REV} , que se convierte en etapa limitante, y por ende, $k_{DE} \simeq k_{REV}$, debido a la consideración tan sólo de la región en las inmediaciones de la barrera, lo que equivale a una densidad espectral uniforme del disolvente. Para la teoría PGH, por el contrario, REB es la etapa limitante, ya que REV es *demasiado rápida* y no es considerada — recordemos que la pérdida de energía ΔE_{PGH} dependía del solapamiento entre las frecuencias del soluto y el disolvente—, con lo que puede ser usada para estimar k_{REB} .

Una conclusión es que es importante tener conocimiento del perfil del espectro energético del disolvente ($\tilde{\gamma}(\omega)$) que como veremos está relacionado con los tiempos de relajación del sistema.

Por otro lado, el hecho de que la relación entre tiempos sea $\tau_{REV} \gg \tau_{REB} \gg \tau_{mol}$ nos va a llevar a un espacio fásico con las regiones de reactivos, productos y cuello de botella

bien definidas, lo que nos facilitará su estudio, como veremos también en los próximos apartados.

1.7.2 Relajación vibracional

El estudio de las vibraciones es una prueba sensible de la estructura local y la dinámica en líquidos moleculares. Parece claro que la comprensión a nivel microscópico de la relajación vibracional inducida por el disolvente es esencial como soporte a teorías predictivas acerca de la dinámica reactiva en disolución. La relajación vibracional se entiende como un proceso disipativo — fricción— que amortigua el movimiento nuclear. Además de los mecanismos que vimos en la anterior sección — IVR, REV y REB— tenemos que incluir ahora otro que llamaremos IVRA (IVR asistido por el disolvente) en el que la energía acopla un modo de la molécula de soluto a otro a través de la interacción anarmónica con modos del disolvente.

La forma de modelar estos mecanismos es variada. Así, para acoplamientos débiles, la teoría de colisión única IBC [118] da buenos resultados en el estudio de REV. Otros esquemas están basados en las funciones de autocorrelación de la fuerza de acoplamiento, y otras tipo GLE en la función memoria [119, 120]. Todas intentarán dar unos tiempos de relajación característicos T_1 y T_2 , que definiremos más tarde, con los que caracterizar el fenómeno, si bien dos simples números no bastan en muchos de los casos, al ser meros promedios del proceso, haciéndose necesario el cálculo de una relajación *dependiente del tiempo*.

El lenguaje apropiado para describir un sistema cuántico relajándose a través del acoplamiento con un baño clásico de osciladores es el dado por la matriz densidad $\rho(t)$, donde los términos diagonales $\rho_{ii}(t)$ describen la evolución de la población para el nivel vibracional i , y los no diagonales $\rho_{ij}(t)$ la coherencia de fase entre los niveles i, j . A $\rho(t)$ se le puede asignar una ecuación estocástica de Liouville del tipo $\dot{P}(\lambda, t) = \Gamma_\lambda P(\lambda, t)$, con Γ_λ como operador de relajación, equivalente a un operador de Fokker-Planck para un baño gaussiano. Para un hamiltoniano $H = H_{\text{soluto}} + H_{\text{baño}} + V_{\text{acoplamiento}}$ esta ecuación se pondría como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H_{\text{soluto}}, \rho] + \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \right]_{\text{relaj}} \quad (1.115)$$

donde el segundo término del lado derecho de la igualdad sería el término de relajación. Por similitud con el formalismo RMN — ecuaciones de Bloch— podría definir unos tiempos de relajación T_1 y T_2 como

$$\frac{\partial \rho_{ii}}{\partial t} = - \sum_{k \neq i} \left(\frac{\rho_{ii}}{T_1^{ik}} - \frac{\rho_{kk}}{T_1^{ki}} \right) \quad (1.116)$$

$$\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} = -\frac{\rho_{ij}}{T_2^{ij}} \quad (1.117)$$

T_1 , llamado también de relajación diagonal o longitudinal correspondería a aquellos procesos vibracionalmente inelásticos, es decir, con cambio de estado cuántico, por lo que es el tiempo característico de la relajación de población.

T_2 , o tiempo de relajación transversal, correspondería a procesos elásticos, sin cambios poblacionales, por lo que es el tiempo de relajación de las fases y que está relacionado con la amplitud vibracional promedio $\langle q \rangle = \sum_{ij} \rho_{ij} q_{ij} / \exp(i\omega_{ij}t)$, que se translada a una frecuencia ω_0 igual a la ω_{ij} fenomenológica, y que en la práctica es el inverso de la anchura media de la línea espectral. Así pues, T_2^{ij} determina el amortiguamiento de la oscilación macroscópica (que no de los osciladores individualmente).

Se ve entonces que la relajación poblacional contribuye al desfase pero no al revés ($T_2 \leq 2T_1$) y que tienen diferente origen físico. Puedo relacionar ambos observables por la ecuación

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{2T_1} \quad (1.118)$$

y en el límite coherente se cumple que $T_2 = 2T_1$, con T_2^* como desfase puro, debido a la anarmonicidad y que podría corresponder a un desplazamiento en las líneas espectroscópicas en el paso gas-líquido.

Su obtención pasa por un supuesto comportamiento exponencial para las funciones de autocorrelación temporal de sus respectivas magnitudes asociadas. El decaimiento exponencial es válido (aproximación de Bloch) sólo cuando los tiempos relevantes son mucho mayores que los tiempos de correlación asociados con los grados de libertad del baño, lo cual suele ser cierto para T_1 , pero no siempre para T_2 , al depender directamente de las oscilaciones de los modos moleculares.

Ya hemos visto que la magnitud asociada de T_2 es $q(t)$, que para la aproximación de dos niveles sería

$$q(t) = e^{i\omega_0 t + i\Delta\omega(t)t} e^{-\frac{t}{2T_1}} q(0) \quad (1.119)$$

con lo que su autocorrelación definida como

$$\langle q(t)q(0) \rangle = \left\{ \langle q^2(0) \rangle e^{i\omega_0 t} \right\} \left\{ e^{-\frac{t}{2T_1}} \langle e^{i\Delta\omega(t)t} \rangle \right\} \quad (1.120)$$

nos daría el desfase a través del segundo corchete multiplicativo y el desfase puro, expresado en la ecuación como promedio $\langle \dots \rangle$. Este desfase puede ser escrito como

$$C(t) = \left\langle \exp \left[i \int_0^t \Delta\omega(t) dt \right] \right\rangle \quad (1.121)$$

que tras expresarlo en cumulantes y quedándonos con el primer término queda como

$$C(t) \simeq \exp \left[- \int_0^t (t-t') \langle \Delta\omega(t') \Delta\omega(0) \rangle dt' \right] \quad (1.122)$$

y el tiempo de caída exponencial definido de la forma

$$\frac{1}{T_2} = \int_0^\infty \langle \Delta\omega(t) \Delta\omega(0) \rangle dt \quad (1.123)$$

es la famosa ecuación de Kubo-Rothschild [121].

Para la obtención de T_1 hay que tener en cuenta que las velocidades de relajación vibracional en líquidos, de forma general, se pueden tomar como transiciones entre dos subsistemas acoplados por un operador $V_{\text{acoplamiento}}$. Si esta interacción es pequeña el flujo de energía puede ser tratado por una teoría de perturbación hasta segundo orden, llegando a una expresión tipo regla de oro

$$\frac{1}{T_1^{ij}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha,\beta} p_\alpha |V_{i\alpha,j\beta}|^2 \delta(E_{i\alpha} - E_{j\beta}) \quad (1.124)$$

siendo α,β los estados del baño y p_α la densidad de los estados α del baño, expresión esta que puede ser evaluada directamente para un sólido, pero no para el líquido, donde el número de estados cuánticos posibles es muy elevado, por lo que su tratamiento ha de hacerse a través de una función de autocorrelación, mediante la representación de Heisenberg de $V_{\text{acoplamiento}}$ promediada sobre los estados del baño:

$$\frac{1}{T_1^{ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega_{ij}t} \langle V_{ij}(t) V_{ji}(0) \rangle_{\text{baño}} \quad (1.125)$$

lo que viene a decir que la disipación de energía $\hbar\omega_{ij} = E_i - E_j$ está mediatizada por las fluctuaciones de ω_{ij} de la fuerza efectiva $V_{ij}(t)$, lo que constituye, en definitiva, otra versión más del teorema de fluctuación-disipación.

Con esto en mente, va a ser fácil llegar a una relación de T_1 con una magnitud *medible* como es la función memoria. Desarrollando $V_{ij}(t)$ en función de las coordenadas de desplazamiento de cada modo q_k se tiene:

$$V_{ij}(t) = V_{ij}^0(t) + \sum_k F_k(t) q_{ij}^k \mu^{-1/2} + \dots \quad (1.126)$$

con $F_k(t) = \mu^{1/2} \left(\frac{\partial V(t)}{\partial q_k} \right)_{q_k=0}$ como la fuerza ejercida por el baño sobre el modo q_k cuando éste se fija a su distancia de equilibrio. Para un modo armónico q_k está bien definido y, siendo $i = n$ y $j = n - 1$, la constante de velocidad (inversa del tiempo de relajación) queda

$$k_{n,n-1} = \frac{n}{\mu \hbar \omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle F_k(t) F_k(0) \rangle \quad (1.127)$$

o mejor expresándola en términos de una función simetrizada de la función de correlación de fuerza ($\langle F_k(t)F_k(0) \rangle + \langle F_k(0)F_k(t) \rangle$)/2 = $[F_k(t), F_k(0)]$ queda:

$$k_{n,n-1} = \frac{n}{\mu\hbar\omega(1+e^{-\beta\hbar\omega})} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle [F_k(t), F_k(0)] \rangle \quad (1.128)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Haciendo ahora conexión con la ecuación de Langevin del oscilador, para la que se cumple el segundo teorema de fluctuación-disipación $\langle [F_k(t), F_k(0)] \rangle = 2k_B T \gamma(t)$ resulta

$$k_{n,n-1} = \frac{2n\tilde{\gamma}(\omega)}{\mu\hbar\omega(1+e^{-\beta\hbar\omega})} \quad (1.129)$$

siendo $\tilde{\gamma}(\omega)$ la parte real de la transformada de Fourier-Laplace de la función memoria. Esta cantidad $k_{n,n-1}$, que da la constante de velocidad estado a estado para transiciones entre niveles adyacentes, aún no describe el tiempo de relajación energético. Pero usándola para todos los niveles n dentro de la ecuación maestra correspondiente a la variación de la energía, del tipo

$$\langle \dot{E} \rangle = -\frac{1}{T_1} (\langle E \rangle - \langle E_{eq} \rangle) \quad (1.130)$$

ya nos da el resultado deseado:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2 \tanh(\beta\hbar\omega/2)}{\mu\beta\hbar\omega} \tilde{\gamma}(\omega) \quad (1.131)$$

que para la condición $\hbar\omega \ll k_B T$, es decir, en presencia de un típico baño clásico, nos da la fórmula de Landau-Teller para la relajación de un oscilador en un baño clásico cuando la fricción se toma de una simulación clásica [18].

1.7.3 El experimento

En fase gas la relajación energética depende de la frecuencia de colisión, y ésta a su vez de la presión, y suele ser del orden de los microsegundos. Un método para calcular rendimientos relativos de varias moléculas en la transferencia de energía por choque nos las proporcionan las medidas de constantes de velocidad unimoleculares a presiones suficientemente bajas[118]. En fase líquida, las frecuencias de colisión son mucho mayores, del orden del picosegundo, con lo que las técnicas de medición de los fenómenos de relajación han de ser más complejas. Tiempos típicos de los procesos involucrados serían menores de 2 ps para IVR, del orden de 10 ps para REV del soluto al disolvente y del orden de 5 ps para el REV del disolvente al soluto, siendo este tiempo independiente del disolvente. Para seguir en el tiempo el exceso de población (T_1) se recurre a técnicas de Raman Anti-Stokes en el caso de moléculas pequeñas, y de fluorescencia y espectros de absorción

para el caso de moléculas mayores [41], donde la energía es suministrada al disolvente o al soluto via fotones IR o UV absorbidos resonantemente. En el caso del tiempo de desfase T_2 la expresión de Kubo indica el uso de una técnica de Raman espontáneo como lo más simple, ya que el observable, la sección eficaz de *scattering* de Raman isotrópico, es directamente

$$\sigma_v(\omega + \omega_0) \simeq \Re \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle q(t)q(0) \rangle \quad (1.132)$$

con la correlación $\langle q(t)q(0) \rangle$ deseada, o bien si no es diagonal, $\langle \frac{\partial \alpha}{\partial q}(t)q(t), \frac{\partial \alpha}{\partial q}(0)q(0) \rangle$, siendo α el tensor de scattering Raman. La misma información, aunque más completa al tener más posibilidades de polarización, nos la daría una técnica CARS, usándose una técnica CARS resuelta en el tiempo para el estudio de tiempos más largos.

Sin embargo la auténtica dificultad es generar pulsos para distinguir T_1 de T_2 por un lado, y separar los procesos intramoleculares de los intermoleculares por otro. La clave está en desarrollar fuentes láser alternativas, como las basadas en electrones libres o radiación de THz, que permitan operar a longitudes de onda mucho mayores, que son las que realmente interaccionan con el disolvente, caracterizado por frecuencias bajas en comparación con aquellas de las moléculas de soluto excitadas.

En general se encuentra que la disipación de energía en el tiempo es proporcional al exceso de energía en la molécula ΔE para pequeños ΔE o tiempos cortos, es decir, sigue la dinámica

$$\frac{d\Delta E}{dt} = k\Delta E \quad (1.133)$$

lo que conlleva un tiempo de relajación $\tau = k^{-1}$. Se encuentra también que usualmente la relajación poblacional dada por T_1 es mucho más lenta que la relajación de las fases. La razón física es que las frecuencias del sistema son normalmente de un orden de magnitud mayores que las de los fonones del baño, con lo que hay un claro desacoplamiento. Esto explica también que para osciladores armónicos los tiempos de relajación sean mayores conforme estos aumentan en energía mientras que para osciladores anarmónicos, a mayor anarmonicidad, los tiempos de relajación sean menores. Otro factor adicional que incrementa el tiempo de relajación en moléculas calientes es que el calor específico de las moléculas poliatómicas aumenta con la temperatura, la cual determina la población vibracional, que relaja más lentamente para mayores energías de exceso, y donde los procesos IVR serán mucho más rápidos y se darán en primer lugar [122, 123]. Un caso extremo es el de las proteínas, donde la mayoría de la energía no es simplemente difundida en las moléculas de agua del disolvente sino que mediante movimientos cooperativos de ésta se relaja provocando reestructuraciones del agua localizadas en el espacio. Y cuando se trata

de procesos polares o con iones mismos, el disolvente es capaz de inducir acoplamientos entre modos internos de la molécula destruyendo posibles resonancias de Fermi, y en este caso sí hay una clara competición entre los procesos IVR y REV [124, 125, 126].

1.7.4 Caracterización del espacio fásico

Al seguir la dinámica reactiva mediante las ecuaciones de continuidad hemos pasado por alto hablar de la estructura del espacio fásico y de la importancia de ésta en los resultados obtenidos para las constantes cinéticas, habiendo tan sólo comentado comportamientos *atípicos* en moléculas no-RRKM, relativos a que no todos los estados eran accesibles por el sistema químico. De hecho, podemos decir que cuando el espacio fásico accesible no es totalmente caótico, el prefactor de la constante cinética debe ser reducido a la porción del espacio fásico que no contribuye con trayectorias reactivas, por ser ésta la etapa limitante.

Para una reacción de isomerización podemos definir tres regiones A, B y C para los pozos estables de reactivo y producto y para la región de cuello de botella que los separa (ver figura 1.6). Una trayectoria con energía mayor que la barrera de energía — donde está definida una separatriz, que puede ser identificada como el estado de transición— que vaya de A a B, pasará varias veces por C antes de quedarse en una zona estable. Si se asume randomización del espacio fásico, para esta trayectoria, la velocidad a la que los puntos del espacio fásico cruzan la separatriz determina completamente al constante de reacción. Siendo F_{AC} el flujo de los puntos de fase y N_A la densidad de puntos de fase puedo definir una $K_{AC} = F_{AC}/N_A$ y de igual forma una K_{CA} con lo que la constante total sería de la forma

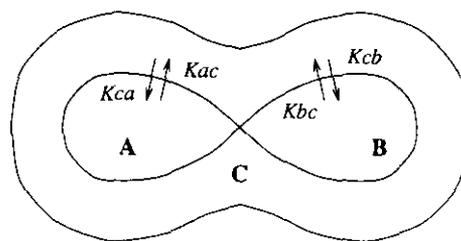


Figura 1.6: Estructura del espacio fásico desde el punto de vista de la reactividad (ver texto)

$$k = \left(\frac{1}{K_{AC}} + \frac{1}{K_{CA}} \right)^{-1} \quad (1.134)$$

Las expresiones de K serán válidas siempre que el tiempo que tarde una trayectoria activada cerca del estado de transición con posibilidad de cruzar la barrera sea mayor que el tiempo en que una trayectoria pueda recorrer todo el espacio fásico accesible en uno de los dos lados ($\tau_{IVR} \sim \tau_{mol} < \tau_e$). Si la trayectoria activada está en una región del espacio fásico acotada por una superficie KAM [54] (o superficie toroidal que define una constante de movimiento en órbitas estables), la cual previene de cruces hacia el estado de transición, nunca reaccionará. Estas superficies podemos dividirlos en dos tipos, los toros de cruce TC, definidos en la región C, y los toros de atrapamiento TT, definidos en los pozos A y B (ver fig.1.6). Cuando aumenta el acoplamiento con el baño las superficies TC

se rompen formando islas y regiones de caos. A mayor acoplamiento los TT se vuelven inestables (aparecen microzonas de caos), así hasta que con el aumento del acoplamiento el caos se extiende por todo el espacio fásico. Con tres o más dimensiones las regiones irregulares se conectan por difusión de Arnold [127], si bien está demostrado que esta difusión suele ser lenta, con lo que la dinámica reactiva sigue dependiendo del cuello de botella.

Si consideramos la acción del disolvente como fuerzas aleatorias que actúan sobre las trayectorias en el espacio fásico podemos observar tres comportamientos:

- si el espacio fásico es parcialmente regular, conteniendo muchas islas o superficies KAM, dicha fuerza puede aumentar la constante cinética a través de difusión por zonas caóticas.
- una trayectoria irregular moviéndose cerca de un toro KAM tipo isla puede ser *golpeada* y llevada a una región irregular, donde pierde su memoria, para luego ser llevada hacia algún otro lugar.
- la fuerza aleatoria también provoca cambios bruscos, saltos en energía con el que la trayectoria que antes era estable y permanecía en su isla KAM ahora está fuera. Del mismo modo una trayectoria inestable puede caer dentro de una zona KAM mediante este mecanismo, que físicamente puede venir por una colisión. (ver figura 1.7)

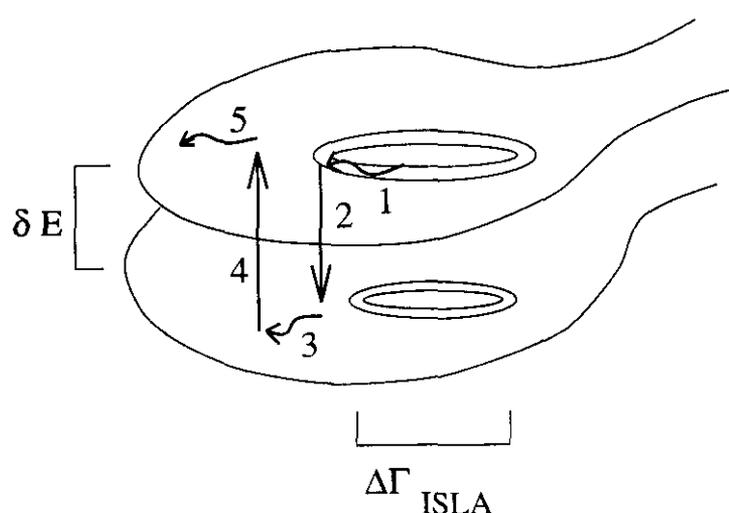


Figura 1.7: Evolución temporal de una trayectoria *inestable* a través de superficies KAM separadas por una energía δE . El origen de la inestabilidad puede asignarse a las colisiones entre partículas.

Ha quedado claro que la caracterización del espacio fásico es importante a la hora de interpretar la dinámica reactiva como resultado de la interacción con el disolvente, donde se puede estudiar el fenómeno de la irreversibilidad observando cómo las trayectorias son estabilizadas al pasar de una a otra región de este espacio. Por tanto, no estaría de más contar con herramientas cuantitativas y no cualitativas para la definición del espacio fásico de nuestro estudio particular. Entre las herramientas más usadas como test de estocasticidad tenemos los exponentes de Lyapunov y la dimensión fractal.

Exponentes de Lyapunov

La separación $d(t)$ de dos trayectorias en el espacio fásico Γ_1 y Γ_2 es exponencial en el régimen caótico y viene dada por:

$$d(t) = \sqrt{\Gamma_1^2(t) - \Gamma_2^2(t)} = c e^{\lambda t} \quad (1.135)$$

donde al exponente λ que marca esa velocidad de separación se le llama máximo exponente de Lyapunov [19]. Cuanto más grande es λ más ergódico y caótico es el sistema, por tanto se convierte en una medida de la estocasticidad de un problema. El resto de los exponentes de Lyapunov se obtienen por ortogonalidad, definiendo nuevas separaciones con respecto a Γ_1 para las demás dimensiones del espacio $\Gamma_3, \Gamma_4, \dots$:

$$V_2(t) = V_2(0) e^{(\lambda_1 + \lambda_2)t} \quad (1.136)$$

$$V_3(t) = V_3(0) e^{(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)t} \dots \quad (1.137)$$

los cuales cumplen $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 \dots > \lambda_M$ y son independientes de la fase inicial $\Gamma(0)$ si el espacio fásico es ergódico. Además, para un sistema hamiltoniano el factor de compresión del espacio fásico es nulo, es decir, el volumen del espacio fásico se conserva, consecuencia del teorema de Liouville, con lo que se puede relacionar la evolución del sistema con los exponentes de Liapunov en la forma

$$\dot{V}_N = \left\langle \frac{\partial}{\partial \Gamma} \dot{\Gamma} \right\rangle V_N = \left(\sum_{i=1}^N \lambda_i \right) V_N \quad (1.138)$$

La forma práctica de calcular el máximo exponente de Lyapunov, que es el que suele interesar, consiste simplemente en evaluar la expresión [128]

$$\lambda = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ d(0) \rightarrow 0}} \frac{1}{t} \ln \frac{d(t)}{d(0)} \quad (1.139)$$

Dimension fractal

Frente a los exponentes de Lyapunov, de evaluación dinámica, está la dimensión fractal de atractores en sistemas físicos disipativos, definida por Mandelbrot en 1983 [54, 53], que viene a ser una propiedad geométrica del atractor y que nos va a dar la dimensión "real" del espacio físico en el que se da nuestra dinámica reactiva. Con su evaluación vamos a medir hasta que punto se encoge nuestro espacio físico debido a la irreversibilidad que impone la interacción con el disolvente.

Hay muchas definiciones diferentes de dimensión fractal: dimensión de capacidad, dimensión de información, dimensión de correlación, dimensión de Lyapunov... , de las cuales sólo detallaremos la dimensión de capacidad al ser la usada en nuestros cálculos, y la de Lyapunov por ver la relación con los exponentes del mismo nombre.

La dimensión de capacidad es la que más fácilmente se relaciona con la dimensión topológica, ya que depende sólo de las propiedades métricas del espacio. Una posible definición sería:

$$D_C(S) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln M(\epsilon)}{\ln(1/\epsilon)} \quad (1.140)$$

siendo S un subespacio de un espacio N -dimensional y $M(\epsilon)$ el número mínimo de cubos N -dimensionales de cara ϵ necesitados para cubrir dicho subespacio. Para $\epsilon \rightarrow 0$ se puede ver que $M(\epsilon) \sim k e^{-D_C}$.

La dimensión de Lyapunov se define generalmente como ²

$$D_L = N - \frac{\sum_i^N \lambda_i}{\lambda_{N+1}} \quad (1.141)$$

para $\lambda_1 + \lambda_2 \dots + \lambda_N \geq 0$, más fácil de tratar computacionalmente hablando que otras definiciones de dimensión fractal pero que tiene el inconveniente de no dar cuenta de todo el espacio físico en cuanto a que sólo toma información de aquellos lugares visitados más frecuentemente.

²Nótese que para sólo dos exponentes, $D_L = 1 - \lambda_1/\lambda_2$

Capítulo 2

Métodos de simulación

Las expresiones teóricas a las que se llegó en el capítulo anterior para describir la dinámica reactiva en fase condensada así como los observables que esta conlleva, incluida la constante de reacción, van a tener su contrapartida en las técnicas de simulación por ordenador, las cuales, como ya se comentó en el capítulo de Introducción, nos servirán para contrastar teoría y experimento. Su ventaja es la de la exactitud para un modelo físico dado, salvo los errores provenientes del tratamiento estadístico. Esto hace que podamos ir más allá de la teoría, que frecuentemente se queda en modelos unidimensionales, para realizar cálculos que incluyan todos los grados de libertad del problema. La desventaja es obvia: nos encontramos con un gran y a veces no desentrañable acopio de información que nos puede hacer ciegos a las leyes físicas que gobiernan los fenómenos. De ahí que se intente llegar a un compromiso eliminando o sustituyendo grados de libertad menos influyentes en los observables de interés, como es la pretensión de este estudio.

Los métodos numéricos que se expondrán a continuación van a servir como herramienta de cálculo de todas aquellas magnitudes que han aparecido en el capítulo anterior, haciendo especial hincapié en aquellas que tienen que ver directamente con la reactividad química en disolución. Podemos separarlos en dos grandes grupos: por un lado aquellos que se basan en las leyes de la mecánica clásica, y que nos permiten hablar de dinámica newtoniana, hamiltoniana, o generalizada de Langevin y, por otro, los que se basan en las leyes de la mecánica cuántica resolviendo la ecuación de Schrödinger en el espacio-tiempo. Entre estos últimos destacamos los esquemas de propagación temporal de paquetes de ondas, así como aquellos basados en las integrales de camino de Feynman. En este capítulo no se expondrán algunas de las implementaciones directas para el estudio de determinados observables, las cuales aparecerán en los capítulos dedicados a resultados, y que son sencillamente pequeñas modificaciones de los códigos de programación computacionales de los métodos que a continuación presentamos.

2.1 Método de trayectorias clásicas

Dentro del marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, y habiendo definido una superficie de energía potencial (SEP), el método consiste en la integración numérica del movimiento de los núcleos a partir de unas condiciones iniciales dadas. A la serie temporal de coordenadas que así se generan se denomina trayectoria.

El método de trayectorias clásicas consiste en los siguientes pasos:

- Elección del sistema de coordenadas y consiguiente definición de la SEP.
- Definición del hamiltoniano clásico y ecuaciones del movimiento.
- Selección de condiciones iniciales.
- Integración numérica de las ecuaciones de movimiento.
- Análisis de resultados.

2.1.1 Sistema de coordenadas y SEP

Dentro de los sistemas de coordenadas para sistemas ligados tenemos las coordenadas normales, correspondientes a los modos normales de vibración del sistema, las coordenadas internas curvilíneas, que se adaptan a los modos locales de la molécula — ángulos y distancias de enlace—, y por supuesto las siempre válidas coordenadas cartesianas.

Para todos nuestros cálculos se han elegido las coordenadas internas curvilíneas para definir de un modo más natural la superficie de energía potencial y, en definitiva, la molécula, además de presentar ventajas en el cálculo de las derivadas del potencial, el paso más costoso de un programa de trayectorias. Tras su evaluación pasamos estas a un sistema cartesiano para su integración, ya que si bien impone un sistema de $3N$ ecuaciones para N núcleos, frente a los $3N-6$ de las curvilíneas, la expresión de la energía cinética es rigurosamente exacta.

Las superficies de energía potencial empleadas para cada sistema específico se darán en detalle en los capítulos de resultados.

2.1.2 Definición del hamiltoniano clásico y ecuaciones del movimiento

El hamiltoniano H expresado en coordenadas e impulsos cartesianos $\{p, q\}$ va a responder a las ecuaciones de movimiento de Hamilton

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \qquad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \qquad (2.1)$$

que son un conjunto de $2N$ ecuaciones diferenciales de primer orden que se obtienen mediante las derivadas parciales del hamiltoniano con respecto a las N coordenadas y N momentos, y que se prefieren a las N ecuaciones diferenciales de Newton de segundo orden.

2.1.3 Selección de condiciones iniciales

Una cantidad como pueda ser la energía total de una molécula, puede venir dada como multitud de diferentes configuraciones $\{p, q\}$, y si tenemos en cuenta que en un estudio estadístico el número de trayectorias es finito, parece claro que una buena selección de condiciones iniciales que barra todo el espacio fásico accesible por igual es importante a la hora de evaluar los resultados.

Para el caso de una molécula aislada — colectivo microcanónico— tenemos las opciones de repartir la energía equitativamente entre todos los grados de libertad del sistema y de disponerla selectivamente en unos modos frente a otros, según queramos simular una distribución térmica u otra originada a partir de una excitación láser respectivamente. Entre los diferentes métodos de muestreo [129, 130] (método de los modos normales, de los ortantes, progresivo, de la configuración crítica, etc.) se ha elegido aquí el de los modos normales, basado en la suposición de vibraciones armónicas para los modos normales. Así, la energía total E_0 , se reparte entre cada uno de los modos normales, ya sea al azar o tras asignación voluntaria si queremos *excitar* algún modo concreto, $E_0 = \sum E_i$. Las diferentes configuraciones, así como sus derivadas se generan para diferentes fases de dichos osciladores tomadas al azar mediante un número ξ entre 0 y 1:

$$Q_i = A_i \cos(2\pi\xi_i) \quad (2.2)$$

$$\dot{Q}_i = -A_i \omega_i \text{sen}(2\pi\xi_i) \quad (2.3)$$

donde A_i son las amplitudes máximas de cada oscilador dadas por $\omega_i^{-1} \sqrt{2E_i}$ siendo ω_i la frecuencia del modo normal obtenida anteriormente por un análisis de modos normales a partir de una geometría dada para la molécula.

Estas coordenadas normales se transforman en coordenadas cartesianas mediante la matriz L de Califano [131] ($q = M^{-1/2} LQ$) obteniéndose finalmente

$$r = q + r_0 \quad (2.4)$$

$$p = M\dot{q} \quad (2.5)$$

siendo M la matriz de masa del sistema y q coordenadas de desplazamiento involucradas en la transformación.

Hay que tener en cuenta que si queremos dar una cantidad exacta de energía vibracional, debido a que las fases fueron escogidas al azar, puede haber componentes rotacionales de translación y de vibración en las configuraciones iniciales. Los debidos a la translación se eliminan sustrayendo la velocidad del centro de masas y los de la vibración sustrayendo el impulso angular de vibración $J_s = r \times p$ de los impulsos iniciales de la forma $p = p - M(\omega_s \times r)$, procediendo después a un reescalado de coordenadas e impulsos para satisfacer la condición de energía inicial vibracional E_0 .

2.1.4 Integración numérica de las ecuaciones de movimiento

Para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden que componen las ecuaciones de movimiento por el que se generan las trayectorias se ha recurrido al integrador Runge-Kutta de cuarto orden acoplado a un algoritmo GEAR predictor-corrector de sexto orden [132, 133], que nos permite una precisión en la energía hasta la quinta cifra decimal siempre que elijamos un intervalo temporal de integración constante lo suficientemente pequeño acorde con el valor de los gradientes de la SEP y que normalmente está entre 0.2 y 0.5 fs.

2.1.5 Análisis de resultados

Los resultados que podemos obtener a partir de trayectorias podemos dividirlos en derivados de procesos reactivos y derivados de procesos no reactivos. Los procesos reactivos se caracterizan por la coordenada de reacción, considerándose trayectoria reactiva aquella que sobrepasa una distancia crítica que en el caso de isomerizaciones, donde no se forman fragmentos, vendrá dada por un ángulo. El tiempo de vida o su inversa la constante cinética puede ser expresada para una reacción unimolecular como

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{t_M} \ln \left(\frac{N_0}{N_0 - N_R} \right) \quad (2.6)$$

siendo N_0 el número total de trayectorias, N_R el número de trayectorias reactivas y t_M el tiempo límite hasta donde se han integrado todas las trayectorias, y que viene de la expresión diferencial de la velocidad de reacción de primer orden en forma de probabilidad de supervivencia $-k t = \ln(N_T/N_0)$, con la relación $N_T = N_0 - N_R$.

Los resultados derivados de procesos no reactivos son muy variados y van desde el seguimiento del flujo intramolecular de energía por los distintos modos moleculares hasta el cálculo del espectro de vibración por transformada de Fourier de los desplazamientos de las coordenadas respecto de su valor de equilibrio. Resultados de este tipo los iremos encontrando en los diferentes capítulos de resultados.

2.2 Introducción del disolvente: Dinámica Molecular

En el apartado anterior hemos preparado el estudio dinámico de una molécula aislada que contiene una energía vibracional dada repartida entre sus distintos modos normales. De esta *fase gas* queremos pasar a una *fase condensada* en la que además de la molécula reactiva estén presentes las partículas que componen el disolvente. Una vez que consigamos generar diferentes configuraciones para las partículas del disolvente alrededor de la molécula de soluto, tan sólo llevaremos a cabo los mismos pasos que para el cálculo de trayectorias usando los mismos algoritmos y análisis de resultados en cuanto a reactividad se refiere, excepto por las características inherentes a la simulación de fases condensadas. Para llegar a esto seguiremos los siguientes pasos:

- Generación del nuevo campo de fuerza.
- Simulación por dinámica molecular (DM) de moléculas rígidas.
- Activación de los grados internos de libertad: seguimiento de las trayectorias.

2.2.1 Potencial de interacción

El campo de fuerza ha sido reducido a la suma de términos pares de interacción entre partículas, teniendo en cuenta que las partículas involucradas se consideran sin cargas netas a través de potenciales de Lennard-Jones:

$$U(r_1, \dots, r_N) = \sum V_{\text{partículas de disolvente}} + \sum \sum V_{\text{part. disolvente-part. soluto}} \quad (2.7)$$

donde el disolvente está representado por partículas esféricas de radio σ_d y el soluto por diferentes esferas unidas de forma rígida a una distancia d_s . Los parámetros de Lennard-Jones vienen dados en la tabla 2.1, así como las características moleculares de los solutos empleados en la tabla 3.1.

2.2.2 Dinámica Molecular de moléculas rígidas

Una vez definido el campo de fuerza se procede a una dinámica molecular estándar NVE llevada a cabo con una molécula de soluto con los grados internos de libertad congelados a sus valores de equilibrio y 107 partículas de disolvente que se engloban en un cubo de un tamaño dependiente de la densidad y al que se le aplican condiciones periódicas de contorno. A continuación se procede a la termalización del sistema a una temperatura dada partiendo de una configuración cristalina FCC con la molécula de soluto colocada

en el centro usando un paso temporal de integración entre 2 y 5 fs y entre 400 y 600 mil ciclos dependiendo de los parámetros de presión y temperatura deseados, lo que supone un tiempo de 1-2 ns. El algoritmo de integración usado para la termalización es uno tipo Verlet [134, 135] modificado al que se le ha añadido un esquema de cuaterniones [20] para seguir la dinámica rotacional de la molécula de soluto definiendo la matriz de rotación correspondiente.

	X	N	C	CH ₂ , CH	CH ₃
$\sigma(\text{Å})$	4.0	3.31	3.35	3.60	4.00
$\epsilon/k_B(K)$	158.6	37.31	51.2	120.0	158.6

Tabla 2.1: Parámetros LJ usados en la simulación.

2.2.3 Activación de los grados internos de libertad

Los sistemas (p,T) obtenidos tras la termalización serán la base de las subsiguientes simulaciones, para las cuales se seguirá la dinámica reactiva. Para ello se van tomando distintas configuraciones iniciales para la molécula reactiva obtenidas según se explico en el apartado de trayectorias. Naturalmente, las coordenadas e impulsos así tomados diferirán de aquellos de equilibrio para las configuraciones termalizadas con el disolvente, con lo que previamente se lleva a cabo una minitermalización de unos 10000 ciclos (soluto rígido en coordenadas de no equilibrio fijas) con el algoritmo newtoniano con el fin de minimizar las nuevas interacciones espaciales. Una vez hecho esto, la última configuración molecular pasa a la subrutina de integración hamiltoniana que dará cuenta de los grados internos de libertad del soluto, que exigen, entre otras cosas, un tiempo de integración 100 veces menor que en el caso anterior. A partir de aquí, el método funciona igual que en el caso de trayectorias clásicas para la molécula aislada, con la diferencia que ahora tenemos una *supermolécula* integrada tanto por la molécula de soluto como por las partículas de disolvente, que continúan bajo condiciones periódicas de contorno. El análisis de resultados a aplicar será el mismo que en el método de trayectorias en cuanto a la reactividad, pudiendo ahora obtener información de la interacción soluto-disolvente a través de la relajación vibracional del soluto. El número de simulaciones por cada punto (p,T) oscila entre 100 y 200 según las condiciones de trabajo.

2.3 Dinámica Generalizada de Langevin

Con la Dinámica Molecular newtoniana o hamiltoniana hemos hecho entrar al disolvente en forma discreta, lo que implicaba tener en cuenta todas y cada una de las interacciones entre las partículas que lo componen y aquellas de la molécula de soluto. Ahora bien, te-

niendo en cuenta que la reacción es un proceso rápido en comparación con la dinámica del disolvente y que sólo afectará a las primeras capas de solvatación podemos pensar en sustituir el disolvente por un continuo regido por la ecuación generalizada de Langevin presentada en el capítulo anterior.

Los pasos necesarios para llevar a cabo la simulación son [136, 137]:

- Obtención del potencial de fuerza medio.
- Obtención de las fuerzas de interacción soluto-disolvente.
- Obtención de las funciones memoria.
- Obtención de las fuerzas aleatorias que intervienen en la GLE.
- Integración numérica de las ecuaciones de movimiento.
- Análisis de resultados.

que se resumen en obtener los tres términos que componen la GLE, a saber, el potencial de fuerza media, el término disipativo dado por la función memoria y el término colisional dado por la fuerza aleatoria ejercida por el disolvente.

El potencial de fuerza medio será razonablemente sustituido en los casos estudiados aquí por las superficies de energía potencial para el soluto usadas en las simulaciones anteriores teniendo en cuenta la naturaleza no polar tanto del disolvente como del soluto, así como la baja viscosidad del fluido Ar que usaremos, todo lo cual supone interacciones débiles.

Las fuerzas de interacción soluto-disolvente se calculan a partir de la dinámica molecular hamiltoniana. Se tendrán 3N ficheros con el seguimiento temporal de la fuerza ejercida por todas las partículas del disolvente sobre cada grado de libertad cartesiano de las N partículas que componen la molécula de soluto.

2.3.1 Cálculo de las funciones memoria

A partir de la correlación de las fuerzas de interacción provenientes de la DM, y por el segundo teorema de fluctuación-disipación (TFD) vamos a poder obtener las funciones memoria correspondientes a dichas fuerzas. Pero estas no son aún las que nos interesan ya que no cumplen el TFD para las fuerzas aleatorias que intervienen en la GLE

$$\langle R R(t) \rangle = m k_B T \zeta_R(t) \quad (2.8)$$

con lo que primero hemos de transformar dichas funciones memoria $\xi_F(t)$ en otras $\xi_R(t)$ que cumplan dicho requisito. El paso de una a otra se realiza a través de la relación de Kubo [31, 32]

$$\frac{1}{\hat{\zeta}_R(\omega)} = \frac{1}{\hat{\zeta}_F(\omega)} - \frac{1}{i\omega} \quad (2.9)$$

donde $\hat{\zeta}_R(\omega)$ y $\hat{\zeta}_F(\omega)$ son las transformadas de Fourier-Laplace de $\zeta_R(t)$ y $\zeta_F(t)$ respectivamente.

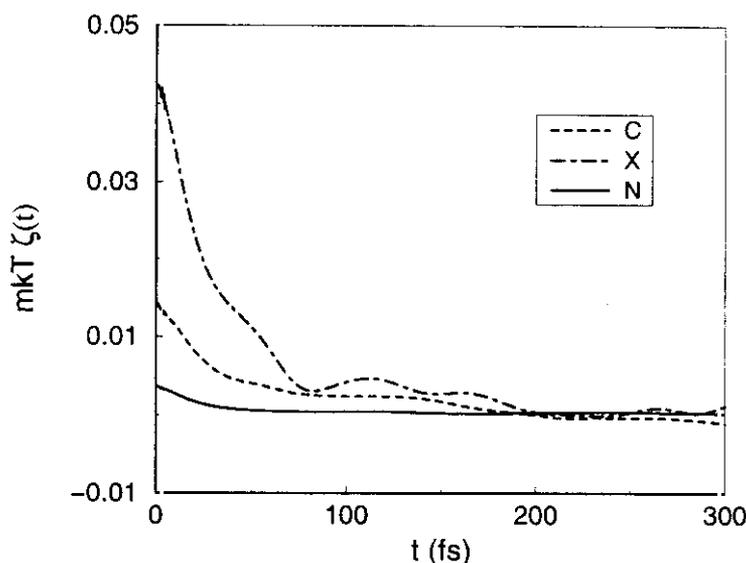


Figura 2.1: Funciones memoria para la molécula de XNC obtenidas a 1900 K y 15 mol/l de densidad.

Para la obtención de las funciones de autocorrelación de fuerza (FAC) $\langle F F(t) \rangle$ que intervienen en esta expresión se han realizado entre 40 y 60 simulaciones DM para su posterior promedio para diferentes configuraciones iniciales del disolvente y soluto a cada par presión-temperatura (ver figura 2.1).

2.3.2 Cálculo de las fuerzas aleatorias GLE

La generación de $R(t)$ se realizará a partir del conocimiento de $\langle R R(t) \rangle$ dado por la función memoria y de saber que ha de cumplir (ver sección 1.3.2) $\sum R(t) = 0$ con una desviación estándar correspondiente a una distribución gaussiana. En la literatura se han descrito diferentes métodos basados en transformaciones matriciales [138, 139] (método de la matriz L de Ermak-McCammon por el que $R_i = \sum L_{ij} \zeta_j$) o iterativos [140]. Aquí se

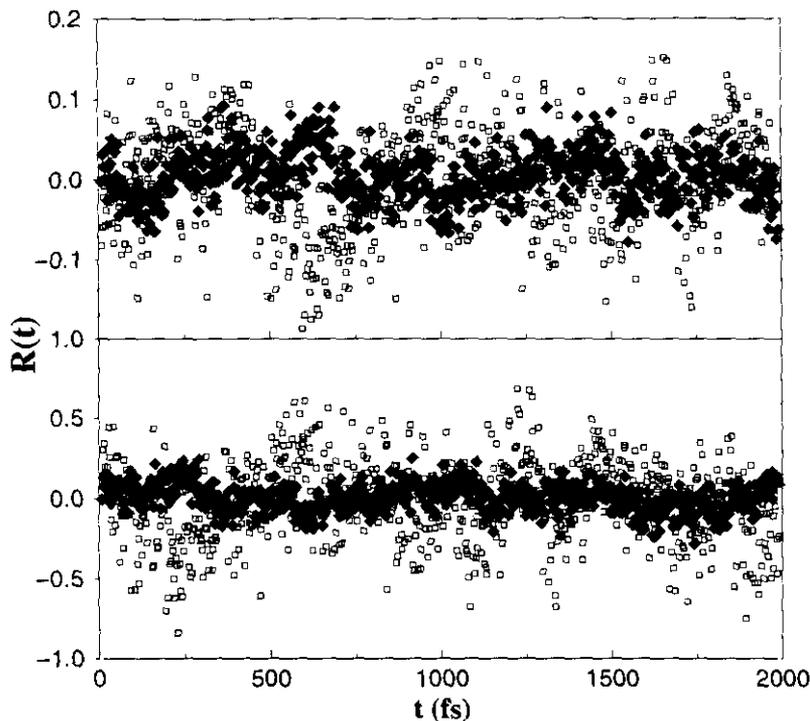


Figura 2.2: Fuerzas aleatorias $R(t)$ para el metil-ciclohexano a 5 y 25 mol/l para los grupos CH (\bullet) y CH_3 (\diamond).

ha escogido un método basado en descomposición espectral [80]. En él suponemos $R(t)$ periódico de período P y por tanto desarrollable en serie de Fourier

$$R(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos \omega_k t + b_k \sin \omega_k t) \quad (2.10)$$

donde los coeficientes a_k y b_k son variables independientes y gaussianas con cero de valor medio y una densidad de probabilidad

$$W(a_k, b_k) = \prod_{k=1}^k (2\pi\sigma_k^2)^{-1} \exp[-(a_k^2 + b_k^2)/2\sigma_k^2] \quad (2.11)$$

donde

$$\sigma_k^2 = \langle a_k^2 \rangle = \langle b_k^2 \rangle = G(\omega_k)/P \quad (2.12)$$

siendo $G(\omega)$ la densidad espectral de la función de correlación de fuerzas aleatorias $C(t)$, donde se cumplen las relaciones siguientes:

$$C(t) = \langle R R(t) \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \sigma_k^2 \cos \omega_k t \quad (2.13)$$

$$C(t) = (2\pi)^{-1} \int_0^{\infty} d\omega G(\omega) \cos \omega t \quad (2.14)$$

$$G(t) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dt C(t) \cos \omega t \quad (2.15)$$

que nos permiten obtener $R(t)$ fácilmente con tan sólo hacer la transformada de Fourier de la FAC de fuerzas, extraer luego de ahí la varianza de la distribución gaussiana, con la que por Monte Carlo obtengo los coeficientes a_k y b_k necesarios que me definen la serie de Fourier de período P que es la función buscada.

2.3.3 Integración de las ecuaciones GLE

La resolución numérica de las 3N ecuaciones integro-diferenciales acopladas GLE

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} - \int_0^t d\tau \zeta_i(t-\tau) p_i(\tau) + R_i(t) \quad (2.16)$$

se llevó a cabo con los algoritmos Runge-Kutta-GEAR descritos en el método de trayectorias. La novedad ahora reside en que el término disipativo exige el conocimiento de todos los impulsos hasta ese instante, es decir, incluido el que se pretende calcular, con lo que hemos de incluir un nuevo predictor-corrector para la evaluación de la integral de convolución, que se realiza por el método de Simpson [132]. Ya que los tiempos de integración son del orden de 0.2–0.5 fs podemos simplemente aplicar un algoritmo tipo Verlet [134] por el que se calcula inicialmente la integral aproximada hasta el tiempo anterior y después extrapolar como

$$p_i(t_k) = p_i(t_{k-1}) + \Delta t \dot{p}_i(t_k) \quad (2.17)$$

Estas ecuaciones, irreversibles con respecto al tiempo – ya que no podemos volver a generar la fluctuación específica implícita en la función memoria – se hacen propagar en el tiempo unos 4000 ciclos, lo que supone unos 2–5 ps para seguir la dinámica reactiva, muy rápida. El análisis de resultados se lleva a cabo tras lanzar paquetes de 100 ó 200 trayectorias como en el caso de la dinámica molecular hamiltoniana, con la importante diferencia que ahora los tiempos de cálculo se ven reducidos en más de un 90 %.

En cuanto al análisis de resultados, resta decir que la dinámica GLD permite, además de dar el tipo de resultados ya mencionados, seguir el proceso irreversible directamente

a través del término disipativo lo que nos facilita la comprensión acerca de la estructura *dinámica* entorno a los pozos y sumideros del espacio fásico, que afectan a su vez al flujo de energía dentro y fuera de la molécula reactiva en relación con el medio circundante.

2.4 Métodos de propagación de paquetes de ondas

Bajo este epígrafe se pretende mostrar brevemente cómo funcionan los propagadores numéricos que nos permiten seguir la dinámica de un sistema mecanocuántico de forma más o menos exacta. Lo primero que hay que tener en cuenta es que ahora nuestras condiciones iniciales, antes representadas por un conjunto de coordenadas e impulsos de las partículas clásicas, vienen determinadas por un paquete de ondas que representa el estado en el que se encuentra nuestro sistema. El seguimiento de la evolución de este paquete de ondas sobre la superficie de energía potencial, que es equivalente a resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, nos va a permitir evaluar magnitudes u observables tales como la constante reactiva o el espectro de frecuencias. Si bien no podemos hablar de trayectoria en el sentido clásico, dado que el paquete de ondas, formalmente una superposición coherente de todos los estados propios del sistema, sí podemos relacionarlo pensando en que, al menos a tiempos cortos, el centro del paquete de ondas sigue aproximadamente una trayectoria clásica (teorema de Ehrenfest) la cual sin duda hace la interpretación de un movimiento interno de la molécula más simple que resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo con condiciones de contorno.

Describiremos a continuación los métodos de propagación basados en discretización en malla (*grid*) más usados deteniéndonos en aquel que más se ha utilizado a lo largo del trabajo, cual es el método de Chebyshev, para acabar dando alguno de los resultados directos que mediante la propagación de paquetes de ondas se pueden obtener, dejando el resto de las aplicaciones, más específicas, a los capítulos de resultados.

2.4.1 Propagación en el tiempo y métodos basados en malla

Como ya hemos dicho, por *propagación* entendemos la resolución de la ecuación de Schrödinger no relativista dependiente del tiempo (TDSE)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(t) \quad (2.18)$$

siendo $\Psi(t)$ la función de onda y \hat{H} el hamiltoniano del sistema que de momento podemos suponer como $\hat{H} = \hat{P}^2/(2m) + \hat{V}$. En estos métodos la función de onda será representada por una malla de puntos equiespaciados en la coordenada espacial. El operador de energía potencial \hat{V} es local en esta representación con lo que la evaluación de $\hat{V}\Psi(t)$ no plantea ningún problema. Sin embargo el operador de energía cinética no lo es. Para

evaluar eficazmente su efecto sobre la función de onda se recurre a técnicas de transformada de Fourier para pasarlo al espacio k donde sí es local. Una vez evaluado, de nuevo se aplica la transformada de Fourier sobre la nueva función de onda para pasarla al espacio de coordenadas. Para una función de onda bidimensional como las empleadas a lo largo del trabajo, un esquema del proceso sería:

$$\Psi(R, r) \xrightarrow{FT(R, r)} \tilde{\Psi}(k_R, k_r) \xrightarrow{-(k_R^2 + k_r^2)} \tilde{\Psi}''(k_R, k_r) \xrightarrow{FT^{-1}(R, r)} \Psi''(R, r) \quad (2.19)$$

La representación discreta del hamiltoniano implica un límite superior de la energía dada por la frecuencia asociada a la malla debido al principio de incertidumbre $\Delta E_{malla} = \hbar\omega_{malla}$, con una energía mínima dada por el valor mínimo del potencial y una energía máxima dada por la suma del valor máximo del potencial más la energía cinética máxima impuesta por la malla, esto es, $K_{max} = \sum_i (2m_i)^{-1} \pi^2 \hbar^2 (\Delta q_i)^2$ siendo m_i y Δq_i la masa y el espaciado de la malla de la coordenada i .

Ya comentamos al hablar de la evaluación de la constante cinética por teorías cuánticas (ver sección 1.4) que la solución formal de la TDSE es

$$\Psi(t) = U(t)\Psi(0) = \hat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}(t') dt'\right) \Psi(0) \quad (2.20)$$

donde \hat{T} es el operador de ordenación temporal, podría facilitarse dividiendo el operador de evolución temporal $U(t)$ en pequeños incrementos temporales $\Delta t = t/N$ con lo que sólo habría que evaluar

$$U(t + \Delta t) = e^{-(i/\hbar)\hat{H}(t)\Delta t} \quad (2.21)$$

Ahora según sea la evaluación de esta cantidad tenemos los diferentes métodos de propagación basados en malla.

2.4.2 Métodos SOD, SPO, NC y SIL

Método SOD

Propuesto por Askar y Cakmak en 1978 [141], el método de *Second Order Differences* (SOD) consiste en evaluar la diferencia entre las series de Taylor hacia delante y hacia atrás en el tiempo con lo cual se consigue la estabilidad que no tiene un simple desarrollo de Taylor debido a la irreversibilidad temporal

$$e^{-(i/\hbar)\hat{H}\Delta t} - e^{(i/\hbar)\hat{H}\Delta t} = -2\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (2.22)$$

pero con la desventaja que exige conocimiento a tiempo previo del paquete de ondas antes de propagarlo.

Método CN

En la aproximación de Crank-Nicholson (CN) de 1969 [132] el propagador se expresa como

$$e^{-(i/\hbar)\hat{H}\Delta t} \sim \frac{1 - i\hat{H}\Delta t/2\hbar}{1 + i\hat{H}\Delta t/2\hbar} \quad (2.23)$$

que es unitario y donde se preserva la norma de la función de onda, pero exige esta vez el conocimiento de la función de onda a tiempo futuro, que es justo la que se quiere conocer, lo que exige añadir esquemas correctores.

Método SPO

El método de Feit-Fleck (1972,1982) o de *Split Operator* (SPO) [142] es un método estable, donde el propagador es unitario y donde se conserva la norma de la función de onda, y que además sirve para hamiltonianos dependientes del tiempo. Este método, hoy casi estándar, enlaza directamente con la idea de las integrales de camino de Feynman y factorización de Trotter [36, 143]. El propagador, partido a su vez en el término de energía cinética tantas veces como queramos, queda

$$e^{-(i/\hbar)\hat{H}\Delta t} = \prod_{i=1}^m \left(e^{-(i/\hbar)b_i^k \hat{V} \Delta t} e^{-(i/\hbar)a_i^k \hat{K} \Delta t} \right) + O(\Delta t^{k+1}) \quad (2.24)$$

donde las constantes a_i^k , b_i^k satisfacen $\sum_{i=1}^m a_i^k = \sum_{i=1}^m b_i^k = 1$. Si no necesitamos un intervalo de propagación largo, lo usual es hacer $k = m = 2$. Se puede ver claramente el uso que hace el método de la diagonalidad de los operadores potencial y cinético en sus respectivos espacios de acción y que lo hace bueno para el uso de las técnicas de transformada rápida de Fourier.

Método SIL

En el método de Lanczos o *Short Iterative Lanczos procedure* (SIL) [144, 145] el hamiltoniano es proyectado en un subespacio de Krilov de dimensión menor que el número de puntos de la malla implicando directamente una reducción del tiempo de cálculo y a la vez una validez restringida a tiempos de propagación muy cortos. La base de ese espacio se elige como $\{\Psi, \hat{H}\Psi, \dots, \hat{H}^{N-1}\Psi\}$ donde el hamiltoniano puede ser representado como una matriz real, simétrica y tridiagonal fácilmente diagonalizable. Los elementos de esa matriz se generan por recurrencia. Al final queda

$$[\Psi(t + \Delta t)]_j \sim (\Psi^\dagger(t)\Psi(t))^{1/2} \sum_{l=1}^N \sum_{k=1}^N [a_l]_k [T]_{lk} e^{-i\lambda_k \Delta t/\hbar} [T]_{lk} \quad (2.25)$$

donde $\{\lambda_k\}$ son los valores propios del hamiltoniano en el espacio de Krilov, T la matriz que diagonaliza al hamiltoniano y $\{a_k\}$ vectores ortonormales construidos a partir de la base de Krilov que sirven para pasar a dicho espacio.

2.4.3 Método de Chebyshev

A pesar de que exige hamiltonianos independientes del tiempo para su estabilidad, se puede decir que el método de Chebyshev [34, 33, 146] es la mejor opción por su generalidad, flexibilidad y exactitud. En él, el propagador se desarrolla en términos de polinomios de Chebyshev, que aseguran más precisión que los originados por desarrollo de Taylor al usar todos los puntos en los que están definidos para cada Δt en vez de uno solo. Para una expansión de orden N se cumple

$$e^{-(i/\hbar)\hat{H}\Delta t} \sim e^{-(i/\hbar)(R+V_{min})\Delta t} \times \sum_{k=0}^N c_k J_k(R\Delta t/\hbar) i^k T_k(-\hat{H}_{norm}) \quad (2.26)$$

donde $\hat{H}_{norm} = [\hat{H} - (R + V_{min})]/R$, $R = (K_{max} + V_{max} - V_{min})/2$ y $T_k(x)$ son los polinomios de Chebyshev de primera especie, que satisfacen la relación de recurrencia

$$T_{k+1}(x) = 2xT_k(x) - T_{k-1}(x) \quad (2.27)$$

para $k \geq 1$, con $T_0(x) = 1$ y $T_1(x) = x$. Por último, los valores de los coeficientes son $c_k = 2$ para todo k excepto $k = 0$, donde $c_0 = 1$. Las funciones $J_k(\alpha)$ son las funciones de Bessel de primera especie, definidas como

$$J_k(\alpha) = \frac{1}{2} \int_{-i}^i \frac{e^{i\alpha x} T_k(x) dx}{(1-x^2)^{1/2}} \quad (2.28)$$

Nótese que hacemos uso de un hamiltoniano normalizado H_{norm} que resulta de rescalar la expresión a partir del intervalo de definición de los polinomios de Chebyshev $[-1,1]$.

Entre las características del método destaca que el error está uniformemente distribuido en todo el intervalo de valores propios del hamiltoniano y que permite propagar a tiempos tan grandes como queramos sin más que añadir polinomios a la expansión. Incluso el hecho de que el propagador no sea unitario tiene la ventaja de poder usar la desviación de la unitariedad como test de exactitud. Otra ventaja importante respecto de otros métodos es que permite propagar en tiempo imaginario, con lo que con él se pueden abordar problemas de reactividad térmica como los expuestos en el apartado 1.4.3.

2.4.4 Análisis de resultados

Las herramientas descritas en el apartado anterior nos van a permitir seguir la dinámica de un estado cuántico sobre la SEP. Según la naturaleza de ese estado dispondremos de información sobre evolución poblacional en el tiempo si es que el paquete de ondas inicial era un estado propio del sistema que sufre algún tipo de interacción externa, o bien si era un estado no propio que usamos para proyectar en el tiempo sobre las poblaciones de interés. Como veremos a continuación, esta información dinámica nos permitirá obtener el espectro de absorción y analizar las poblaciones de los fragmentos en procesos disociativos, además de darnos constantes reactivas, como se explicará en el apartado 4.2.

Espectro de frecuencias

Si seguimos la dinámica de ese paquete, generalmente representado por una gaussiana, es decir, de distribución gaussiana en momentos y coordenadas, según

$$p(E) = \exp\left(-\frac{m(\sqrt{E} - \sqrt{E_0})^2}{\sigma_p^2}\right) \quad (2.29)$$

que engloba todos los estados accesibles según la distribución energética de varianza en momentos σ_p donde m representa la masa y E_0 la energía media del paquete durante el tiempo suficiente que le permita explorar toda la SEP accesible, podremos obtener directamente el espectro de frecuencias del sistema a partir de su función de autocorrelación $S(t) = \langle \Psi(t) \Psi(0) \rangle$, puesto que como sabemos un paquete de ondas es una superposición coherente de todos los estados propios ϕ_n . Así, si hacemos $\Psi(0) = \phi_0$ siendo ϕ_0 el estado fundamental, $\Psi(t)$ se puede poner como

$$\Psi(t) \sim \int dE \sum_n \langle \phi_n(E) | \phi_0 \rangle | \phi_n(E) \rangle e^{-(i/\hbar)Et} \quad (2.30)$$

y sabiendo que las secciones eficaces según la regla de oro de Fermi (teoría de perturbaciones de primer orden) vienen dadas según

$$\sigma(\omega, n) \sim \omega | \langle \phi_n(E) | \phi_0 \rangle |^2 \quad (2.31)$$

el espectro de absorción se puede finalmente expresar como

$$\sigma_{total}(\omega) = \sum_i \sigma(\omega, i) \sim \omega \int_{-\infty}^{\infty} dt S(t) e^{(i/\hbar)Et} \quad (2.32)$$

o dicho en palabras, el espectro de frecuencias es la transformada de Fourier de la parte real de la función de autocorrelación del paquete de ondas. Esta estrecha conexión entre

SEP y su correspondiente espectro de frecuencias a través de $S(t)$ puede permitirnos, por razonamiento inverso, comprobar y mejorar las superficies de energía potencial *ab initio* que se vayan proponiendo en el futuro [147, 148].

Distribución vibracional de productos

Una aplicación directa de la propagación de paquetes de ondas es la obtención de distribuciones vibracionales de productos para procesos disociativos como el trifluoroetano tratado en este trabajo. Siguiendo el razonamiento de Balint-Kurti y colaboradores [149] un paquete situado inicialmente en lo alto de la barrera topológica de una SEP (bidimensional en nuestro caso) evoluciona por el canal asintótico de salida hacia productos, y por proyección de este paquete a su paso por la zona asintótica R_∞ sobre los estados propios del fragmento elegido ϕ_v según

$$c_v(R_\infty, t) = \langle \phi_v(r) \Psi(R_\infty, t) \rangle \quad (2.33)$$

obtenemos las poblaciones de cada estado vibracional v sin más que tomar el valor absoluto de la transformada de Fourier-Laplace de los coeficientes c_v , que para una formulación discreta y que se evalúa sobre una malla queda como:

$$P_v \sim \left| \frac{\pi}{2} \sum_k c_v(R_\infty, k) \exp(iEk/\hbar) \right| \quad (2.34)$$

En la práctica, y dado que nuestra malla no puede ser infinita, hay que dar un valor a la coordenada asintótica R de corte y situar un *potencial absorbente* detrás para impedir reflexiones del paquete de ondas al final de la malla que perturben los resultados, al igual que ocurre en los procesos reactivos. Este potencial, llamado muchas veces *óptico* por operar sobre la parte imaginaria del paquete, lleva suavemente a un valor cero el paquete de ondas de la forma

$$V_I(r) = \begin{cases} -iV_{I0} \frac{r-r_I}{\Delta r_I} & , r_I \leq r \leq r_I + \Delta r_I \\ 0 & , \text{para los demás casos} \end{cases} \quad (2.35)$$

y que para $\hbar E_i^{1/2} / \Delta r_I \sqrt{8m} \leq V_{I0} \leq \Delta r_I \sqrt{8m} E_i^{3/2} / \hbar$ garantiza que no haya flujo reflejado. Cuando los valores del paquete de ondas en las zonas frontera simplemente no interesan y están lo suficiente lejos de la zona en la que se llevan a cabo los cálculos de proyección ya sean poblacionales o reactivos, basta con definir $V_I(r) = 0$.

Un último punto a comentar en esta sección dedicada a la propagación de paquetes de ondas es la posibilidad de usar paquetes térmicos, es decir, que conllevan una distribución Boltzmann de momentos

$$\rho(k, T) = k \exp \left\{ -(2mk_B T)^{-1} k^2 \right\}$$

del tipo

$$\Psi(k, T) = e^{ikR_0} \sqrt{\rho(k, T)} \quad (2.36)$$

si bien su uso da muchos problemas debido a la definición de los momentos k implicados para temperaturas inferiores a 300 K [150].

2.5 Integrales de camino de Feynman: Método QUAPI-2D

En el capítulo dedicado a la teoría vimos como las integrales de camino de Feynman (PI) [36, 143] nos ayudaban a dar una interpretación cuántica de la constante cinética a partir de la acción clásica, describiendo más extensamente el llamado método del centroide que, si bien no daba el turnover, sí daba buenos resultados para fricciones medias y altas, además de ser fácilmente implementable numéricamente [151, 152, 97]. Otro tipo de implementación numérica de las PI es el método QUAPI (*Quasiadiabatic Propagator Path Integral*) de Maria Topaler y Nancy Makri [99, 98], el cual da resultados exactos para sistemas compuestos por una coordenada de reacción acoplada linealmente a un baño de osciladores armónicos, el cual, como sabemos, es equivalente a un problema GLD. En este apartado describiremos en detalle el método ampliado a un sistema bidimensional donde la coordenada de reacción s viene dada ahora por la combinación de las coordenadas x e y .

Empecemos definiendo nuestro hamiltoniano $H = H_0 + H_{baño}$ como

$$H = \frac{p_x^2}{2m_x} + \frac{p_y^2}{2m_y} + V_0(x, y) + \sum_j \left[\frac{P_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \left(Q_j - \frac{c_j^x x}{m_j \omega_j^2} \right)^2 + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \left(Q_j - \frac{c_j^y y}{m_j \omega_j^2} \right)^2 \right] \quad (2.37)$$

y la constante cinética k como aquella dada por el formalismo MST (ver apartado 1.4.3)

$$k = Z^{-1} \int_0^{t_p} C_f(t) dt \quad (2.38)$$

siendo ahora Z la función de partición de los reactivos para no confundirla con las coordenadas generalizadas del disolvente Q .

Evaluando la traza en C_f en la representación de coordenadas así como las derivadas provenientes de los operadores de momento por diferencias finitas se llega a

$$C_f(t) = \frac{\hbar^2}{2m_y^2 s_\Delta^2} \Re [K(s_\Delta, s_\Delta, 0, 0; t_c) - K(0, s_\Delta, 0, s_\Delta; t_c) + K(0, 0, 0, s_\Delta; t_c) - K(s_\Delta, 0, 0, 0; t_c)] \quad (2.39)$$

donde s_Δ es un punto $s = \{x, y\}$ cerca de la superficie divisoria y los *propagadores* $K(s_0, s_N, s_{N+1}, s_{2N+1}; t_c)$ se entienden como

$$K \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d^n \mathbf{Q}_0 \langle \mathbf{Q}_0 | \langle s_{2N+1} | e^{iHt_c^*/\hbar} | s_{N+1} \rangle \times \langle s_N | e^{-iHt_c/\hbar} | s_0 \rangle | \mathbf{Q}_0 \rangle \quad (2.40)$$

Si estos los expresamos ahora en el formalismo de las integrales de camino dividiendo el tiempo complejo $t_c = t - i\hbar\beta/2$ en N partes de longitud Δt_c previo desdoblamiento del propagador en la manera que ya conocemos (ver sección 2.4.2), es decir,

$$\exp(-iH\Delta t/\hbar) \approx \exp(-i \sum_j H_j^b \Delta t/2\hbar) \times \exp(-iH_0\Delta t/\hbar) \times \exp(-i \sum_j H_j^b \Delta t/2\hbar) \quad (2.41)$$

llegamos a la expresión

$$\begin{aligned} K(s_0, s_N, s_{N+1}, s_{2N+1}; t_c) = & \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} ds_{N-1} \int_{-\infty}^{\infty} ds_{N+2} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} ds_{2N} \prod_{k=N+2}^{2N+1} \langle s_k | e^{iH_0\Delta t_c/\hbar} | s_{k-1} \rangle \\ & \times \prod_{k=1}^N \langle s_k | e^{-iH_0\Delta t_c/\hbar} | s_{k-1} \rangle \times I(s_0, s_1, \dots, s_{N-1}, s_N, s_{N+1}, \dots, s_{2N+1}) \end{aligned} \quad (2.42)$$

donde I es un funcional de influencia [13, 153] que sale de integrar la parte del baño armónico ya que sólo depende paraméricamente de las coordenadas del sistema, resultando

$$\begin{aligned} I &= \prod_j I_j(s_0, s_1, \dots, s_{N-1}, s_N, s_{N+1}, \dots, s_{2N+1}), \\ I_j &= \int_{-\infty}^{\infty} dQ_{j,0} \langle Q_{j,0} | e^{iH_j^b(s_{2N+1})\Delta t_c^*/2\hbar} e^{iH_j^b(s_{2N})\Delta t_c^*/\hbar} \dots e^{iH_j^b(s_{N+2})\Delta t_c^*/\hbar} e^{iH_j^b(s_{N+1})\Delta t_c^*/2\hbar} \\ & \times e^{-iH_j^b(s_N)\Delta t_c^*/2\hbar} e^{-iH_j^b(s_{N-1})\Delta t_c^*/\hbar} \dots e^{-iH_j^b(s_1)\Delta t_c^*/\hbar} e^{-iH_j^b(s_0)\Delta t_c^*/2\hbar} | Q_{j,0} \rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

Cada término del propagador se evalúa exactamente para el sistema a partir de sus funciones propias ϕ_m y energías E_m de la forma

$$\langle s | \exp(-iH_0\Delta t_c/\hbar) | s' \rangle = \sum_{m=1}^M \phi_m(s) \phi_m^*(s') \exp(-iE_m\Delta t_c/\hbar) \quad (2.44)$$

por lo que tan sólo resta evaluar el complicado funcional de influencia. Afortunadamente formalmente es idéntico al de la función de partición de un oscilador armónico forzado [36] excepto que ahora el tiempo es complejo, con lo que queda de la forma

$$\begin{aligned} I_j &= I_j^0 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int dt' \frac{f(t')^2}{2m_j\omega_j^2}\right) \\ & \times \exp\left(-\frac{1}{4m_j\omega_j\hbar} \int dt' \int dt'' \frac{\cos[\omega_j(t_b - t_a + i\hbar\beta/2)]}{\sinh(\hbar\omega_j\beta/2)} f_j(t') f_j(t'')\right) \end{aligned} \quad (2.45)$$

siendo I_j^0 la función de partición del oscilador j en ausencia de acoplamiento, y los tiempos t_a y t_b anterior y posterior respectivamente al tiempo t real. Debido a que la fuerza de acoplamiento es lineal con la coordenada, esto es, $f_j(t) \equiv c_j s(t)$, y a que al estar discretizada en el tiempo se comporta como una función salto, las integrales que aparecen en 2.45 pueden ser evaluadas. El resultado final es

$$I = \prod_j I_j^0 \exp \left(-\frac{1}{m_j \omega_j^2 \hbar} \sum_{k=0}^{2N+1} \sum_{k'=0}^{2N+1} B_{kk'} s_k s_{k'} \right) \quad (2.46)$$

donde

$$B_{kk'} = \sum_j \alpha_{kk'}(\omega_j) \frac{c_j^2}{m_j \omega_j^3} \quad \text{o,} \quad B_{kk'} = \frac{2}{\pi} \int d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} \alpha_{kk'}(\omega) \quad (2.47)$$

dependiendo de si tenemos un baño discreto o continuo caracterizado por la densidad espectral $J(\omega)$. En estas expresiones

$$\begin{aligned} \alpha_{kk'}(\omega) &= \cos[\omega(t_{k+1} + t_k - t_{k'+1} - t_{k'} + i\hbar\beta)/2] \\ &\times \text{sen}[\omega(t_{k+1} - t_k)/2] \text{sen}[\omega(t_{k'+1} - t_{k'})/2] / \text{senh}(\hbar\omega\beta/2) \end{aligned} \quad (2.48)$$

para $k > k'$ y donde t_k es el tiempo complejo que corresponde al punto s_k sobre la ruta de la integral de camino.

La expresión del funcional de influencia muestra como los efectos no adiabáticos del baño entran como factores Franck-Condon, y desde un punto de vista práctico computacional, se observa que el esfuerzo numérico es casi independiente del número de osciladores de que esté compuesto el baño ya que los términos $B_{kk'}$ son independientes del tiempo y basta con calcularlos una vez.

Hay que decir, sin embargo, que si bien la expresión resultante es exacta para una dimensión, en el modelo bidimensional se ha de suponer que el baño interacciona sobre cada una de las coordenadas independientemente para que el funcional mantenga intacta su forma, y así poder poner explícitamente $I = I_x I_y$ (veremos en el capítulo 6 de resultados que al final sólo se toma en cuenta el cálculo de c_j para la coordenada y , ya que se postula que el disolvente acopla principalmente con esa coordenada, que coincide aproximadamente con la coordenada de reacción).

La evaluación de la función de autocorrelación de flujo, ya expresada en su forma de integrales de camino con los grados de libertad del disolvente resueltos, puede hacerse de varias formas, ya sean basadas en métodos DVR [94, 98] o en métodos de Monte Carlo para la resolución de las $2N-2$ integrales que involucra el método QUAPI. Debido a que

nuestro sistema de estudio tiene muchos niveles energéticos por debajo de la barrera de energía y también a su bidimensionalidad se ha optado por un Monte Carlo.

La función de muestreo elegida es el valor absoluto ρ del integrando de C_f , quedando esta última como

$$C_f(t) = D_\rho \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} ds_{N-1} \int_{-\infty}^{\infty} ds_{N+2} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} ds_{2N} \\ \left[D_\rho^{-1} \rho(s_1, \dots, s_{N-1}, s_{N+2}, \dots, s_{2N}) \right] \times S(s_1, \dots, s_{N-1}, s_{N+2}, \dots, s_{2N}) \quad (2.49)$$

siendo S el signo de la parte real del integrando, y D_ρ la integral de normalización, es decir, la integral de la función muestreo ρ . La integral de normalización se calcula aparte también por Monte Carlo usando como función peso el valor absoluto σ de uno de los productos del propagador del sistema, quedando

$$D_\rho = D_\sigma \int_{-\infty}^{\infty} ds_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} ds_{N-1} \int_{-\infty}^{\infty} ds_{N+2} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} ds_{2N} \\ \left[D_\sigma^{-1} \sigma(s_1, \dots, s_{N-1}, s_{N+2}, \dots, s_{2N}) \right] \times \frac{\rho(s_1, \dots, s_{N-1}, s_{N+2}, \dots, s_{2N})}{\sigma(s_1, \dots, s_{N-1}, s_{N+2}, \dots, s_{2N})} \quad (2.50)$$

donde

$$\sigma = \prod_{k=N+1}^{2N+1} | \langle s_k | e^{iH_0 \Delta t_c / \hbar} | s_{k-1} \rangle | \prod_{k=1}^N | \langle s_k | e^{-iH_0 \Delta t_c / \hbar} | s_{k-1} \rangle | \quad (2.51)$$

con $s_0 = s_N = s_{\Delta}$, y $s_{N+1} = s_{2N+1} = 0$. La segunda integral de normalización D_σ se evalúa directamente al involucrar sólo la parte del propagador bidimensional del sistema sin baño. Como se aprecia, se ha separado la integral del signo debido a los problemas que conlleva el carácter oscilatorio del propagador, patentes sobre todo a bajas fricciones y altas temperaturas.

Capítulo 3

Dinámica Reactiva GLD de isomerizaciones en disolución

En este capítulo trataremos de la aplicación de la formulación clásica de las ecuaciones GLE a las reacciones de isomerización del isonitrilo y del metil-ciclohexano en fase condensada, así como de los aspectos dinámicos que ambas reacciones conllevan. Para ello, estudiaremos primero la reactividad con la ayuda de las herramientas de la dinámica molecular hamiltoniana (DM) y de Langevin Generalizada (GLD) explicadas en el anterior capítulo y también a partir del estudio de trayectorias en el espacio fásico. A continuación nos introduciremos en el apartado de transferencia intermolecular de energía para tratar de dar cuenta del fenómeno de la relajación energética que se produce como consecuencia de la interacción entre las partículas del disolvente y la molécula de soluto.

3.1 Modelos moleculares

3.1.1 Hamiltoniano para el metil-ciclohexano

La molécula de metil-ciclohexano (MeC) se ha modelizado con siete posiciones de grupos atómicos cada una de las cuales engloba al átomo de carbono y sus respectivos hidrógenos de coordinación (ver fig. 3.16). La relación entre ellos se ha expresado en términos de dos, tres y cuatro cuerpos mediante potenciales armónicos de vibración V_{oa} , de flexión V_{fa} , de torsión V_t y de Lennard-Jones V_{LJ} , los cuales dependen de distancias r_i y ángulos θ_i y τ . El hamiltoniano total se puede entonces poner como:

$$H = T + V = \sum_{i=1}^7 \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{oa} + V_{fa} + V_{fac} + V_t + V_{LJ} \quad (3.1)$$

$$V_{oa} = \sum_i^7 \frac{1}{2} f_{CC} (r_i - r_i^{eq})^2 \quad (3.2)$$

$$V_{fa} = \sum_i^6 \frac{1}{2} f_{CCC} (\theta_i - \theta_i^{eq})^2 \quad (3.3)$$

$$V_{fac} = \sum_i^6 \xi (\theta_i - \theta_i^{eq}) (\theta_{i+1} - \theta_{i+1}^{eq}) \quad (3.4)$$

$$V_t = \sum_i^6 \frac{1}{2} [\omega \cos(3\tau_i) + \nu \cos(\tau_i)] \quad (3.5)$$

$$V_{LJ} = [a_{C_2C_7} r^{-12} + b_{C_2C_7} r^{-6}] + [a_{C_6C_7} r^{-12} + b_{C_6C_7} r^{-6}] \quad (3.6)$$

Tabla 3.1: Parámetros de la SEP para el modelo de metil-ciclohexano

$d_{CC} = 1.54 \text{ \AA}$	$f_{CC} = 4.60226 \text{ mdyn/\AA}$
$\widehat{CCC} = 112.6^\circ$	$f_{CCC} = 0.8685 \text{ mdyn-\AA/rad}^2$
$\xi = -10.0 \text{ Kcal/mol rad}^{-2}$	
$\omega = 5.044 \text{ Kcal/mol}$	$\nu = -3.288 \text{ Kcal/mol}$
$a_{C_2C_7} = 4346686.4 \text{ Kcal/mol-\AA}^{12}$	$b_{C_2C_7} = -1764.5 \text{ Kcal/mol-\AA}^6$
$a_{C_6C_7} = 4346686.4 \text{ Kcal/mol-\AA}^{12}$	$b_{C_6C_7} = -1764.5 \text{ Kcal/mol-\AA}^6$

Debido a la alta dimensionalidad de la superficie de energía potencial (SEP) de esta molécula se ha recurrido a una representación en coordenadas llamadas de *ring puckering* (Q, θ) definidas para anillos [154] que nos permitirá un seguimiento de la coordenada de reacción en nuestras simulaciones moleculares, asignada a la coordenada θ por su parecido al ángulo de flexión fuera del plano que definen tres grupos atómicos contiguos.

La obtención de las coordenadas *ring-puckering* conlleva los siguientes pasos [154, 155]:

- Paso de las coordenadas cartesianas q_i a otras q_i^c respecto del centro de masas (cdm) del anillo.

$$q_i^c = q_i - q_i^{cdm} \quad (3.7)$$

- Determinación de un plano de referencia desde el cual definir las desplazamientos z_i fuera del plano, de forma que se cumpla $\sum_{i=1}^6 z_i^2 = 0$, y al que aplicamos condiciones de momento angular cero, pudiéndose definir entonces los nuevos vectores posición

como:

$$q' = \sum_{i=1}^6 q_i^c \operatorname{sen}(2\pi(i-1)/6) \quad (3.8)$$

$$q'' = \sum_{i=1}^6 q_i^c \operatorname{cos}(2\pi(i-1)/6) \quad (3.9)$$

los cuales generan un vector normal que nos definirá el eje molecular z :

$$n = \frac{q' \times q''}{|q' \times q''|} \quad (3.10)$$

con lo que los desplazamientos z_i se pueden expresar como el producto escalar:

$$z_i = q_i^c \cdot n \quad (3.11)$$

- Cálculo de las coordenadas de *ring puckering*. La amplitud total del movimiento fuera del plano $Q = \sqrt{\sum_{i=1}^6 z_i^2}$, es tomada directamente como nueva coordenada. La coordenada angular conjugada sale de la coordenada única $q_u = \sum_{i=1}^6 (-1)^{i-1} z_i$ a partir de la relación

$$\theta = \arccos\left(\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{q_u}{Q}\right) \quad (3.12)$$

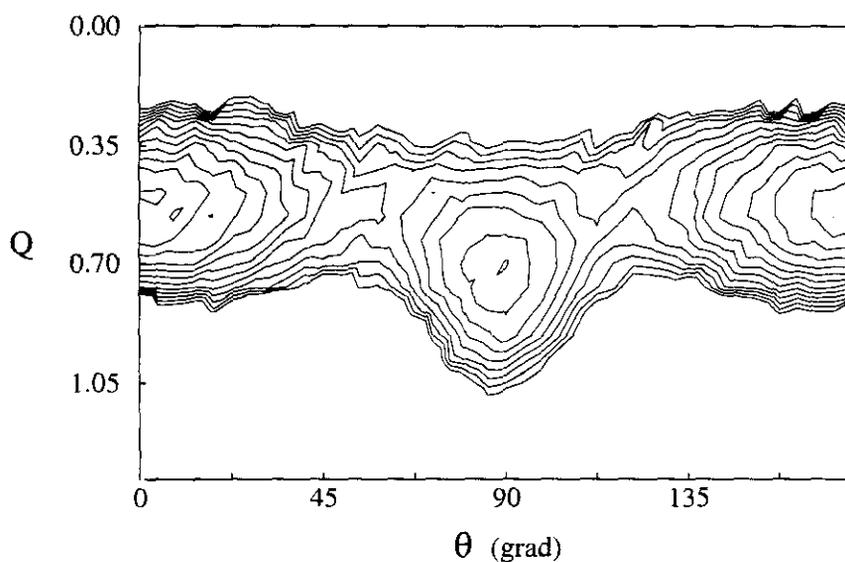


Figura 3.1: SEP correspondiente a la isomerización del metil-ciclohexano en función de las coordenadas de *ring puckering*.

La SEP en esta nueva representación bidimensional toma la forma que se ve en la figura 3.1, obtenida por minimización de la energía potencial frente al resto de coordenadas a partir de una muestra de 700000 puntos (Q_j, θ_j) generados por Monte Carlo a partir del hamiltoniano original para diferentes energías. La figura 3.1 corresponde a la representación topográfica (*contour plot*) de curvas de nivel para una malla de 20x40 puntos de la superficie. Asimismo, una representación unidimensional ha sido obtenida a partir del camino de mínima energía libre de la superficie bidimensional, la cual se muestra en la figura 3.2. Del estudio de la energética de la figura se concluye que tanto la modelización en siete grupos atómicos como la representación en coordenadas de *ring puckering* es válida, ya que ajusta bastante bien las diferencias de energía libre ΔG entre las distintas configuraciones moleculares dadas por el experimento en la bibliografía [156] de $\Delta G \approx 1.7$ Kcal/mol frente a 1.6 Kcal/mol obtenido en este trabajo para las configuraciones silla-axial y silla-ecuatorial, y de alrededor de 6 Kcal/mol para las configuraciones bote y silla sin sustituyentes y de 11 Kcal/mol con sustituyentes, valores comparables a los aquí obtenidos de 6.7 Kcal/mol entre bote-axial y silla-axial y de 8.3 Kcal/mol entre bote-axial y silla-ecuatorial.

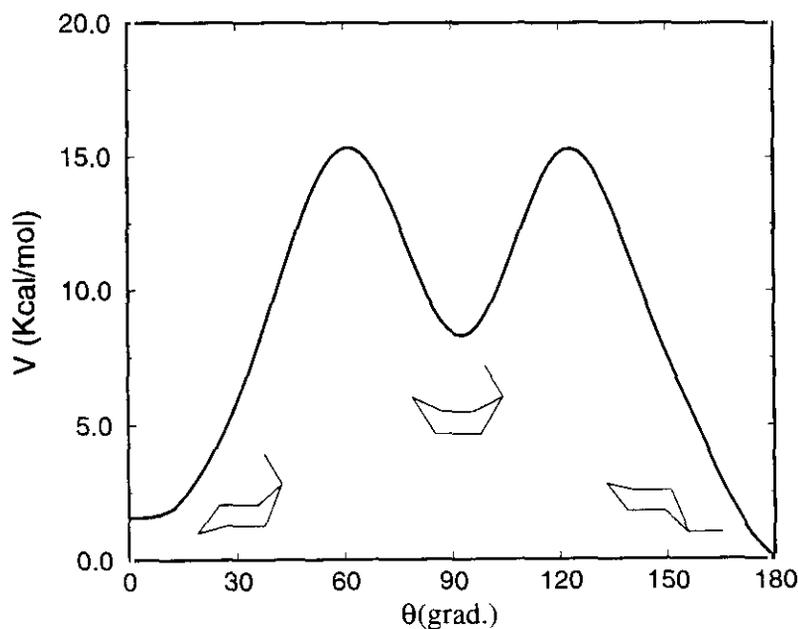


Figura 3.2: Perfil de energía libre para el MeC a lo largo de la coordenada de reacción.

3.1.2 Hamiltoniano para el XNC

Al igual que para el caso del MeC, el grupo metilo de la molécula de acetonitrilo ha sido reducido a una sola agrupación atómica, reduciendo el problema dinámico al movimiento de tres partículas (ver figura 4.7). El hamiltoniano empleado en los cálculos de dinámica molecular ha sido tomado del ajuste *ab initio* realizado por Murrell y colaboradores [157, 50]:

$$H = T + V = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{CN} + V_{XC} + V_{XN} + V_{XNC} \quad (3.13)$$

Los términos de dos cuerpos vienen dados como potenciales de Rydberg:

$$V(r) = -D(1 + ar) \exp(-ar) \quad (3.14)$$

donde D es la energía de disociación y $r = q - q_{eq}$ la coordenada desplazamiento respecto del equilibrio, siendo el parámetro a determinado a partir de la constante de fuerza armónica.

El término de tres cuerpos viene dado por la expresión

$$V_{XNC} = P(r_i') \prod_{i=1}^3 (1 - \tanh \gamma_i r_i' / 2) \quad (3.15)$$

donde P es un polinomio en coordenadas de desplazamiento r_i' respecto de la geometría de equilibrio para la configuración crítica, y que está ajustado hasta términos cuadráticos:

$$P = V_0(1 + c_1 r_1' + c_2 r_2' + c_3 r_3' + c_{11} r_1'^2 + c_{33} r_3'^2 + c_{13} r_1' r_3') \quad (3.16)$$

Todos los parámetros de estas expresiones pueden ser encontrados en la referencias [158, 50].

Una representación bidimensional de la SEP, obtenida previa *congelación* del enlace CN a su valor de equilibrio y usando coordenadas de Jacobi (ver sección 4.3.1) se muestra en la figura 3.3. Esta representación 2D será utilizada para el estudio cuántico de la reactividad de esta molécula en el capítulo 4.

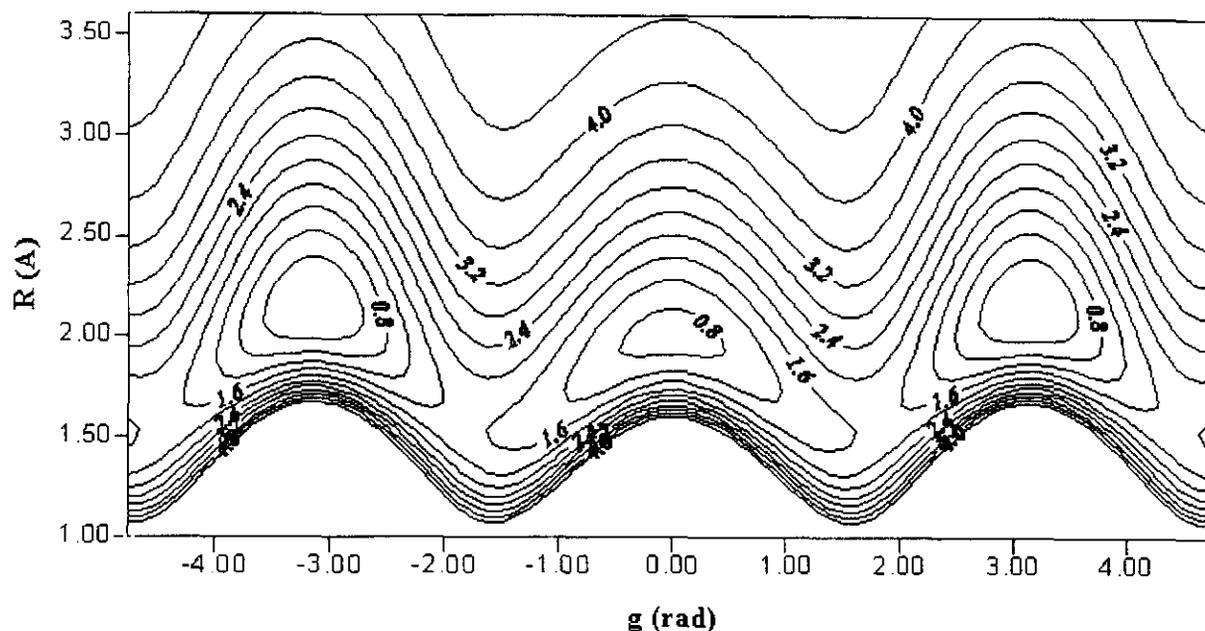


Figura 3.3: SEP correspondiente a la isomerización del metil-isonitrilo. El pozo central corresponde a la especie XNC y los laterales a la especie XCN. La barrera de energía entre ambas especies es de 37 Kcal/mol.

3.2 Reactividad en fase condensada

La preparación de la dinámica molecular MD y GLD se ha llevado a cabo según se explicó en el capítulo anterior. La isomerización de la molécula de XNC se ha estudiado dentro del intervalo 0–60 mol/l de densidad y a una temperatura media de 1900 K del disolvente. Las energías internas vibracionales de la molécula de soluto fueron de 2.7 y 12.7 Kcal/mol por encima de la barrera de energía $E_b = 37.6$ Kcal/mol. Para la isomerización de la molécula MeC en su conformación bote el intervalo de densidades del disolvente fue de 0 a 50 mol/l a una temperatura media de 600 K, eligiendo también dos energías internas de la molécula de soluto a 0.5 y 5.8 Kcal/mol por encima de la barrera de energía. Para esta molécula, la configuración de mínima energía, a partir de la cual se obtuvieron luego las diferentes condiciones iniciales necesarias en la simulación, fue calculada en una estación de trabajo Silicon Graphics utilizando el paquete de software *Biosym* 2.3.7.

El test de reactividad de las trayectorias fue definido de la siguiente manera: para el sistema XNC se escogió como coordenada de reacción el ángulo \widehat{XNC} , el cual tiene un valor de 67° en la configuración crítica. Una trayectoria se consideró reactiva para un ángulo \widehat{XNC} inferior a 65° . En el caso del MeC, la coordenada de *ring puckering* θ fue escogida a tal efecto, considerando a una trayectoria como reactiva cuando esta magnitud

Tabla 3.2: Constantes cinéticas en s^{-1} para las isomerizaciones de la molécula XNC (arriba) y MeC (abajo) a diferentes densidades del disolvente y dos energías internas distintas de la molécula de soluto comparando los resultados MD y GLD. Entre paréntesis se expresan las potencias de diez.

$d(\text{mol/l})$	5.	10.	25.	33.3	40.
$K_{GLD}^{2.7}$	3.2(10)	5.3(10)	1.0(11)	2.0(11)	1.2(11)
$K_{MD}^{2.7}$	3.3(10)	5.1(10)	1.7(10)	1.6(10)	1.6(10)
$K_{GLD}^{12.7}$	1.0(11)	1.1(11)	2.1(11)	2.4(11)	2.0(11)
$K_{MD}^{12.7}$	1.9(11)	2.5(11)	1.8(11)	1.4(11)	2.1(11)
$d(\text{mol/l})$	5.	10.	25.	33.3	50.
$K_{GLD}^{0.5}$	1.6(11)	1.9(11)	2.3(11)	-	-
$K_{MD}^{0.5}$	7.9(10)	1.4(11)	7.0(10)	1.3(11)	3.0(11)
$K_{GLD}^{5.8}$	2.1(11)	2.2(11)	2.8(11)	2.1(11)	1.3(12)
$K_{MD}^{5.8}$	1.3(11)	1.8(11)	1.5(11)	1.7(11)	2.9(11)

o bien era inferior a 55° o bien superior a 125° ¹.

Todos estos cálculos fueron realizados en una estación de trabajo HP715/33, donde cada juego de 40 trayectorias DM utilizado para la obtención de la función de autocorrelación de fuerzas consumió alrededor de 6 horas de CPU, apenas 15 minutos su posterior tratamiento para la obtención de $\xi_R(t)$ y $R(t)$ y alrededor de una hora para 100 trayectorias GLD dependiendo del número de trayectorias reactivas. Estos datos pertenecen al sistema XNC. En cuanto al sistema MeC, más complejo, estos tiempos son entre dos y tres veces mayores.

Los resultados de reactividad se muestran en la tabla 3.2. En ella podemos ver cómo en general los valores obtenidos por DM y GLD coinciden bastante bien teniendo en cuenta el error estadístico del 10 % que supone el uso de tan sólo 100 trayectorias por punto (p,T). Para el sistema XNC se puede apreciar cómo los resultados GLD son más próximos a aquellos DM a bajas densidades (5. y 10. mol/l) y energía interna más cercana a la barrera de energía, mientras que para altas energías, los mejores resultados se colectan a densidades medias-altas (25. y 33. mol/l). Esto cuadra con la suposición hecha a priori de considerar la función memoria independiente de la coordenada de reacción, suposición que falla sobre todo a altas energías, donde la gran elongación en los enlaces moleculares hace que la interacción con las partículas de disolvente esté mal representada. Por otro lado, podríamos pensar que a esas energías los movimientos nucleares son tan rápidos que podrían considerarse los enlaces como rígidos, si bien esto no es así debido a la anarmonicidad de los mismos, la cual permite el flujo de energía mediante disipación,

¹recuérdese que a $\theta = 60^\circ$ y $\theta = 120^\circ$ pasábamos a las conformaciones silla (ver figura 3.2)

como veremos en la sección 3.4.2. Así pues, la GLD no da buenos resultados para sistemas muy energéticos, claramente desplazados de las suposiciones de la teoría de la respuesta lineal.

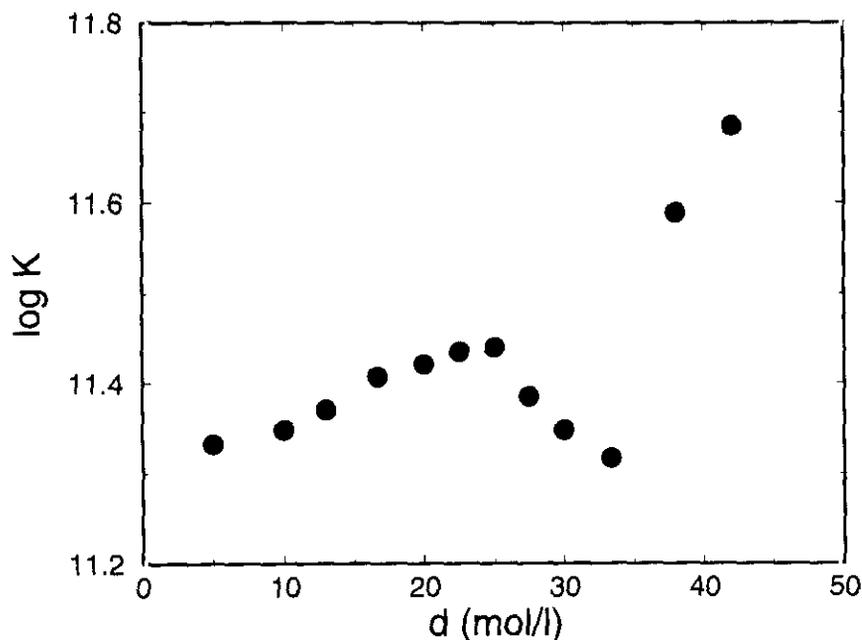


Figura 3.4: Variación de la constante cinética con la densidad para el sistema MeC a la energía interna de 5.8 Kcal/mol por encima de la energía de barrera. K_{GLD} viene dada en s^{-1} .

En cuanto a la variación de la constante cinética con la densidad del medio, podemos observar en las figuras 3.5 y 3.4 un comportamiento no monotónico de esta. En estas curvas podemos distinguir tres zonas diferentes. En la primera de ellas, en un intervalo de densidad 0–30 mol/l para el caso XNC y de 0–25 mol/l para el caso MeC, el valor de la constante reactiva aumenta con la densidad, y este comportamiento puede ser adscrito al régimen de difusión energética, donde el paso regulador o determinante es la energía que la molécula reactante es capaz de absorber del medio para reaccionar, y en el cual, a mayor energía disipada desde el medio, mayor es la constante cinética. Alrededor de 30 mol/l para el caso XNC (25 mol/l para el caso MeC) el comportamiento pasa a ser el contrario y, dentro del régimen llamado de difusión espacial, en el que la dinámica del disolvente domina la del proceso reactivo, la constante cinética disminuye con la fricción, definiendo un punto de *turnover* a partir del cual este nuevo régimen impera (30–40 mol/l para XNC y 25–34 mol/l para MeC), aunque para la isomerización del XNC el estudio GLD no lo muestra muy bien, y sí el MD, para el que el *turnover* se presenta a densidades más bajas (ver tabla 3.2).

A partir de 42 mol/l en adelante, y en el caso del sistema XNC, K aumenta súbitamente. Este efecto, encontrado igualmente en las simulaciones MD, así como en el trabajo de Marks y col. [50], se explica por las grandes variaciones producidas en el volumen excluido de la molécula reactiva, que se hace negativo, debido al empaquetamiento de las partículas del disolvente [159], que hacen que la reacción se consiga de forma casi inmediata dentro de este efecto difusivo desapareciendo la posibilidad de recruces, ya que las trayectorias con condiciones iniciales suficientemente cercanas al cuello de botella de la reacción van a dar siempre productos haciéndolo además con una dinámica muy rápida. Esto mismo se puede aplicar al caso del MeC, para el que este fenómeno se presenta a partir de 35 mol/l.

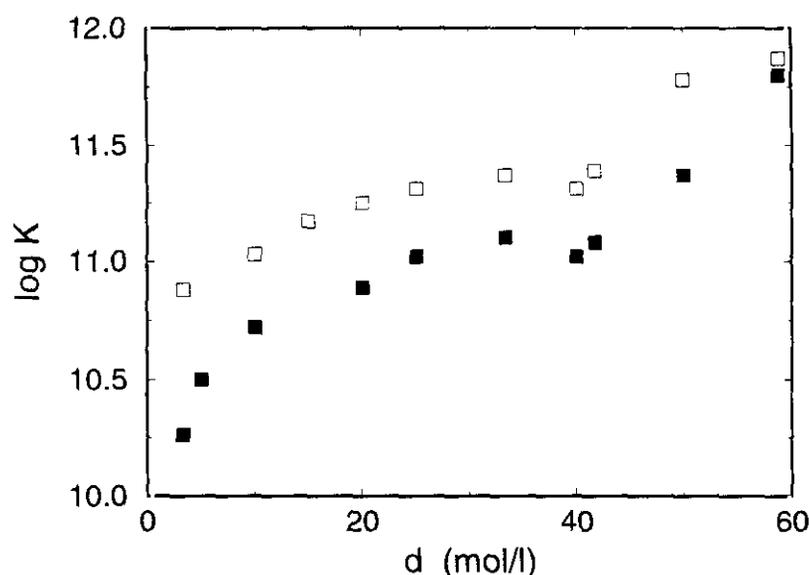


Figura 3.5: Variación de la constante cinética con la densidad para el sistema XNC a las energías internas 2.7 y 12.7 Kcal/mol por encima de la energía de barrera. K_{GLD} viene dada en s^{-1} .

Si bien estas tres zonas se dan para ambas energías internas de la molécula XNC, se puede ver en la figura 3.5 cómo para la energía superior las variaciones de K con la densidad no son tan bruscas, rompiendo el paralelismo de comportamiento esperado con respecto a la curva de energía inferior si la reacción tuviese lugar en condiciones de molécula aislada. En el intervalo 3–33.3 mol/l, $K_{GLE}^{2.7}$ varía prácticamente un orden de magnitud mientras que $K_{GLE}^{12.7}$ lo hace en exactamente medio orden de magnitud. La razón hay que buscarla en la competencia que emerge entre los procesos reactivo y disipativo, que hace que para tanta energía de *exceso* la constante cinética de disipación energética por colisión con las partículas del medio sea del orden de la constante cinética reactiva que marca el paso de un isómero a otro, enfriando muy rápidamente la molécula y generando

gran cantidad de recruces en las inmediaciones del estado de transición y sin posibilidad de que se establezca la molécula como producto, por lo que la zona de *plateau* en torno al *turnover* se hace mayor.

Así pues, la interacción con el baño se hace mayor gracias al acoplamiento entre los grados de libertad internos más energéticos de los osciladores anarmónicos que componen la molécula de soluto con aquellos otros modos del baño [5, 160, 119].

Hay que tener en cuenta que en las simulaciones realizadas la molécula de soluto partía de una situación de equilibrio térmico translacional y rotacional con el disolvente, por lo que tras la excitación, casi todo el flujo disipativo de energía procede de la energía interna vibracional de exceso. Podemos ver claramente la influencia del disolvente si consideramos los valores de las constantes cinéticas en condiciones de molécula aislada, obtenidas según el método de trayectorias clásicas expuesto en la sección 2.1. Estos valores son de $K_{gas}^{2.7} = 1.28 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ($\log K_{gas}^{2.7} = 11.11$), $K_{gas}^{12.7} = 5.89 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ($\log K_{gas}^{12.7} = 11.77$) para la molécula XNC, y $K_{gas}^{5.8} = 1.21 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($\log K_{gas}^{5.8} = 12.08$) para la molécula MeC. Si comparamos estos valores con aquellos de las figuras 3.4 y 3.5 podemos apreciar cómo la molécula MeC es la más afectada por la presencia del disolvente debido a su mayor número de grados de libertad que la hacen intercambiar más energía con el medio. En cuanto a la molécula de XNC, podemos ver igualmente que para una energía de exceso de 12.7 Kcal/mol la disipación energética es mayor que para una energía de exceso de 2.7 Kcal/mol, tal y como predice la teoría PTB (ver sec. 1.3.7).

Tabla 3.3: Temperaturas transitorias para diferentes coeficientes de fricción y (en cm^{-1}) temperaturas internas iniciales T_0 para la molécula de XNC en un baño a 1900 K (ver texto).

$\langle \gamma \rangle$	t (ps)	T_0 (K)			
		2000	4000	6000	8000
25	0.2	1986	3707	5429	7150
	0.4	1974	3456	4937	6419
50	0.2	1974	3456	4937	6419
	0.4	1955	3052	4150	5248
75	0.2	1964	3239	4514	5789
	0.4	1941	2754	3567	4380

Aplicando la ecuación 1.76 dada por esta teoría para la temperatura transitoria $T(t)$ en el caso de la molécula XNC, donde la temperatura del baño se fijó en 1900 K, asignando al baño una única frecuencia característica obtenida del máximo de su densidad espectral (baño óhmico) que nos permitirá obtener el coeficiente de fricción efectivo $\langle \gamma \rangle$, y recordando que la duración de una trayectoria es como máximo de 0.4 ps (cuando ésta no

da reacción), se ha construido la tabla 3.3 para distintos valores de temperatura interna vibracional T_0 . En ella puede observarse la evolución en el tiempo de la temperatura interna de la molécula de soluto según la temperatura T_0 equivalente a la energía vibracional inicial de ésta y la fricción que proporciona el disolvente.

Por último, el coeficiente de transmisión κ dado por la teoría de Grote-Hynes [11, 12] para el régimen de fricción media-alta en un modelo unidimensional (representado por la coordenada de reacción) y definido como

$$\kappa = \left[1 + \left(\frac{\hat{\zeta}(\lambda_r)}{2\omega_b} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{\hat{\zeta}(\lambda_r)}{2\omega_b} \quad (3.17)$$

donde $\hat{\zeta}_\theta$ se refiere a la transformada de Laplace de $\zeta_\theta(t)$, λ_r la llamada *frecuencia reactiva*, y ω_b a la frecuencia de barrera, la cual vale $\sim 1.6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ para el sistema XNC y $\sim 3.5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ para el MeC, ha sido evaluado a partir de la función memoria generada para el ángulo $\theta = \widehat{XNC}$ y la coordenada de *ring puckering* θ , considerados como coordenada de reacción, siguiendo el esquema:

$$\begin{aligned} \theta(t) &\xrightarrow{\prime} \dot{\theta}(t) \xrightarrow{\prime\prime} \ddot{\theta}(t) \rightarrow \mu\ddot{\theta}(t) = F_\theta(t) \\ &< F_\theta(0)F_\theta(t) > \xrightarrow{TFD} \zeta_\theta^F(t) \xrightarrow{rel. Kubo} \zeta_\theta^R(t) \end{aligned}$$

donde TFD hace referencia al segundo teorema de fluctuación-disipación y μ al momento de inercia correspondiente a θ .

Para el sistema XNC con energía interna 2.7 Kcal/mol por encima de la barrera de energía y densidad 30 mol/l se obtiene un valor de κ de 0.94, lo que significa que para este modelo GH de barrera parabólica, y dentro de las aproximaciones consideradas a densidades cercanas al punto de turnover la teoría del estado de transición TST puede representar bien el fenómeno además de indicarnos que la molécula XNC puede representarse bien por la teoría RRKM. En el caso del MeC se obtiene un valor de 0.82 para el coeficiente de transmisión, lo que nos indica, al compararlo con el valor para el sistema XNC, que la complejidad de la molécula influye mucho en la relación soluto-disolvente, la cual se hace mucho más intensa en el caso del MeC. De ahí que aparezca claramente una región dentro del régimen de difusión espacial frente al sistema XNC.

3.3 Dinámica en el espacio de las fases

En la sección anterior se han estudiado procesos reactivos de isomerización desde un punto de vista estadístico, sin preguntarnos por la dinámica subyacente a dichos procesos. Abordar, sin embargo, el estudio dinámico del paso de una configuración molecular a otra no es cosa fácil para sistemas poliatómicos, dada la alta dimensionalidad del espacio fásico asociado a ellos. Es por esto por lo que se ha de recurrir a dimensionalidades reducidas. En la presente sección trataremos de explicar el fenómeno reactivo a través del análisis de trayectorias aisladas proyectándolas en un pseudoespacio fásico para los modos locales de la molécula XNC, los cuales no van a coincidir con los modos normales de la molécula excluyendo el modo NC, fuertemente desacoplado del resto. El modo normal correspondiente al enlace XN es en realidad una combinación lineal de los modos locales XN y XC, por lo que es igual de válido seguir la evolución temporal a través de las trayectorias para él o para el modo normal XC.

Para la construcción de un espacio fásico bidimensional es necesario definir el momento conjugado de la coordenada local elegida, en este caso la coordenada a lo largo del enlace XN. Esto se hace proyectando las velocidades instantáneas de cada par de átomos, los cuales definen los modos locales, a lo largo de la coordenada local elegida. El procedimiento consta de dos pasos [161]:

- Sustracción del componente rotacional de cada velocidad atómica. Esto puede ser hecho tras conocer el momento angular total J , invirtiendo el tensor de inercia molecular I para obtener la frecuencia angular ω :

$$J = \sum_i r_i \times p_i' \quad (3.18)$$

$$\omega = I^{-1} J. \quad (3.19)$$

Los nuevos momentos cartesianos p_i' para cada átomo quedan definidos como

$$p_i = p_i' - m_i[\vec{\omega} \times \vec{r}_i] \quad (3.20)$$

- Proyección de la velocidad cartesiana \vec{v} del par atómico que define el modo local sobre la dirección de dicho modo r_{jk} para obtener así el momento local \vec{p}_{jk} asociado a la coordenada local r_{jk} :

$$\vec{p}_{jk} = \mu_{jk} \vec{v} \cdot \frac{\vec{r}_{jk}}{|\vec{r}_{jk}|} \vec{e}_{jk} \quad (3.21)$$

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}_j}{m_j} + \frac{\vec{p}_k}{m_k} \quad (3.22)$$

donde μ_{jk} es la masa reducida del modo local jk . La energía cinética vibracional asignada al modo local está dada por

$$T_{jk} = \frac{|p_{jk}|^2}{2\mu_{jk}} \quad (3.23)$$

mientras que la energía potencial es la correspondiente al potencial Rydberg del oscilador más una contribución de un tercio del término de tres cuerpos proveniente del potencial total molecular.

Este esquema es válido para los tres modos normales. Naturalmente, la energía interna total de la molécula no es la suma de las energías de los modos así halladas. Esto tampoco se cumple para modos normales rectilíneos aun a energías moderadas debido a que estos modos no son simples funciones lineales de los desplazamientos cartesianos [162].

En los gráficos del espacio fásico así construido, las trayectorias (r_{jk}, p_{jk}) se cruzan a sí mismas debido a la dimensionalidad del problema. El contorno límite del espacio fásico accesible para una energía total definida para la molécula aislada XNC se obtiene a partir de la serie de puntos generados por diez trayectorias con diferentes condiciones iniciales que lo recorren durante 80 ps, considerando que de esta manera se tiene acceso a todo el espacio fásico disponible. Los valores extremos de esa serie temporal de puntos conforman el contorno límite. Una forma de saber de la exactitud del área así obtenida viene de los datos termodinámicos. De hecho, la constante de equilibrio para la isomerización del XNC, K_{eq} , puede ser evaluada en términos de las áreas del espacio fásico de reactivos y productos:

$$K_{eq} = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{|XCN|}{|XNC|} = \frac{N_{XCN}(E)}{N_{XNC}(E)} = \frac{area_{XCN}/\hbar}{area_{XNC}/\hbar} \quad (3.24)$$

donde K_1 y K_{-1} son las constantes cinéticas directa e inversa respectivamente y $N(E)$ representa el número de estados cuánticos accesibles. A partir del contorno límite se obtiene un valor para K_{eq} de 0.48, en buen acuerdo con los datos termodinámicos [163] a la temperatura correspondiente a 12.7 Kcal/mol por encima de la barrera de energía, para la cual han sido realizados todos los cálculos de trayectorias.

3.3.1 Dinámica en fase gas vs. dinámica en fase condensada

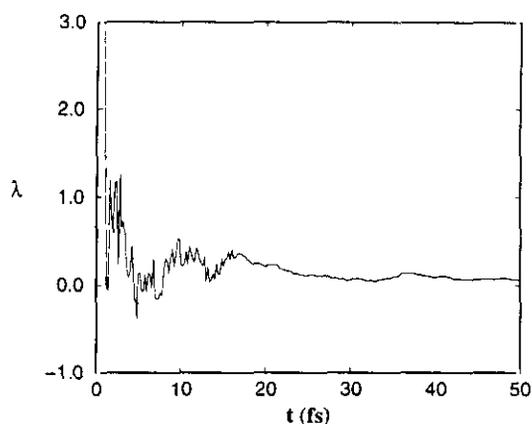


Figura 3.6: Máximo exponente de Lyapunov para el sistema XNC (λ en unidades de 10^{13} s^{-1}).

La reactividad en fase gas o, mejor dicho, en condiciones libre de colisión, ha sido estudiada a través del seguimiento de varios cientos de trayectorias durante un tiempo máximo de 0.4 ps, las cuales conseguían pasar del isómero XNC al isómero producto (XCN) en un 21 %, lo que equivale a una constante de reacción de $5.9 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. También hemos evaluado el límite máximo de la constante cinética microscópica mediante el cálculo del número máximo de Lyapunov λ siguiendo la ecuación 1.139, el cual toma un valor de $1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (ver

fig. 3.6), casi dos veces el obtenido por el estudio de trayectorias.

Asimismo se ha obtenido la dimensión fractal del mapa de Poincaré bidimensional construido anteriormente para sus definiciones de capacidad, información y correlación utilizando los algoritmos de la referencia [164] dando los valores de 1.48, 1.43 y 1.37 respectivamente, lo que nos indica que las trayectorias al moverse por dicho espacio fásico lo hacen en una dimensionalidad efectiva reducida en aproximadamente un factor cinco.

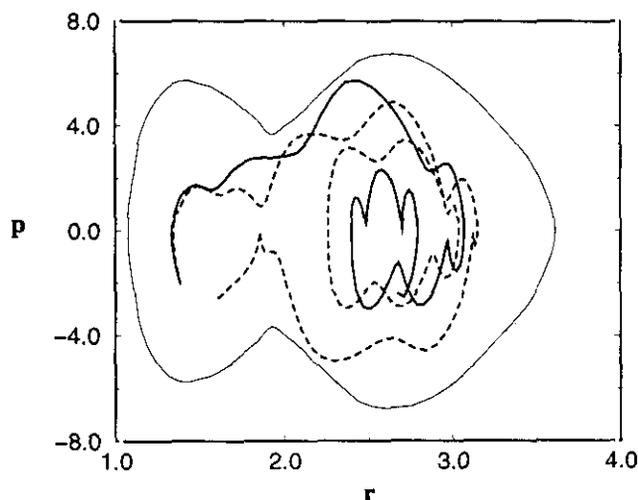


Figura 3.7: Espacio fásico para el modo XN. En trazo continuo TGLD, en trazo discontinuo TGAS. Unidades: $r(\text{\AA})$, $p(\text{uma} \cdot \text{\AA} \cdot 10^{14} \text{ s})$.

Una vez caracterizado el espacio fásico creado al principio de la sección, podemos

comparar directamente la dinámica de una trayectoria en fase gas TGAS con otra GLD a una densidad de disolvente dada TGLD, como nos muestra la figura 3.7, donde se aprecia la diferencia entre la dinámica reversible de TGAS, la cual reacciona para volver al pozo inicial tras un tiempo en el pozo de los productos, y la dinámica irreversible de TGLD, donde la trayectoria reactiva queda atrapada en el pozo de los productos gracias a la disipación energética conseguida a través de la interacción de la molécula de soluto con el disolvente.

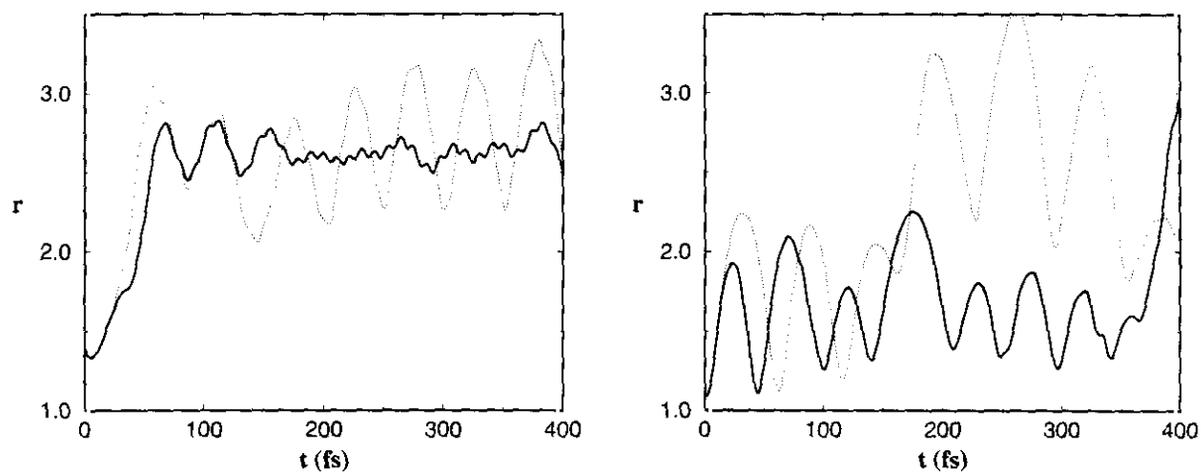


Figura 3.8: Distancias de enlace XN en el tiempo para TGLD (—) a 30 mol/l y TGAS (- - -) para los casos de equipartición (izquierda) y no equipartición de energía entre los modos.

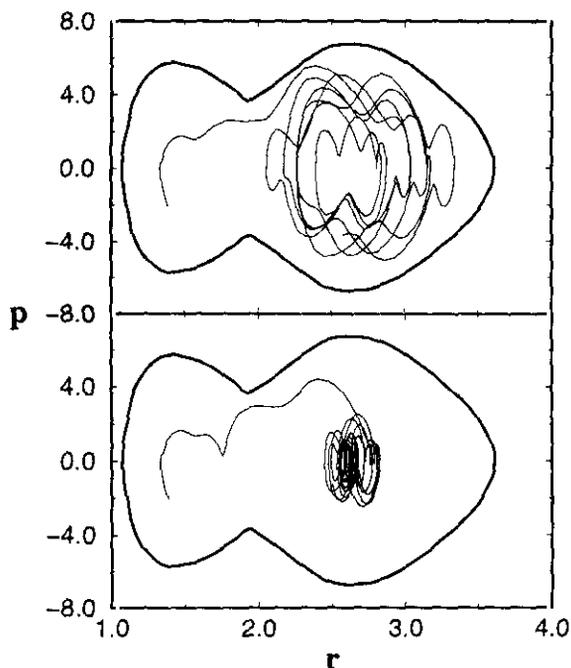


Figura 3.9: Espacio fásico para el modo XN. TGLD's a 30 mol/l (arriba) y 67 mol/l (abajo).

Cuanto mayor es esta interacción, mayor es el atrapamiento de la trayectoria, como muestra la figura 3.9, con dos trayectorias, una a fricción moderada (30 mol/l) y otra a muy alta fricción (67 mol/l). Este fenómeno se confirma observando la evolución temporal de la distancia en la coordenada XN (ver figura 3.8).

Otro punto a discutir es el efecto que tiene en la dinámica la forma de la repartición de energía interna por modo. Hasta ahora todas las trayectorias partían inicialmente con equipartición energética para los tres modos. Sin embargo, si ahora energizamos el modo XN frente a los otros dos, observamos un claro cambio en la dinámica, que se vuelve más inestable para TGAS, evitando las zonas de estabilidad situadas en los pozos de reactivos y productos, aunque aumentando el número de pasos de un pozo a otro. Por otro lado, la trayectoria TGLD, muestra cómo es casi incapaz de cruzar el cuello de botella hacia el otro isómero debido a la gran disipación de la energía concentrada en el modo XN hacia el disolvente, como se puede ver en la figura 3.10.

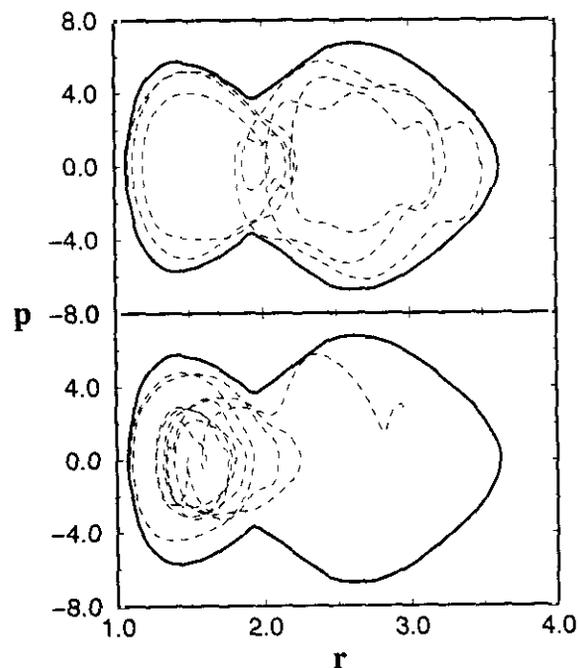


Figura 3.10: TGAS (arriba) y TGLD ($\rho = 30$ mol/l) (abajo) en el caso de no equipartición de energía entre los modos. Se observa cómo TGAS evita los puntos de estabilidad (1.43;0.0) y (2.61;0.0) correspondientes a los isómeros XNC y XCN. Para TGLD ocurre un *enfriamiento* inicial seguido de recruces antes de pasar a la zona del isómero más estable.

3.3.2 Dinámica DM vs. dinámica GLD

Con este apartado se quiere reseñar la diferencia entre ambos tipos de dinámica en lo que se refiere al tratamiento del disolvente. Podemos hablar de un comportamiento más *estadístico* de las trayectorias GLD frente a las DM en cuanto que las primeras vienen dadas en términos de funciones memoria y fuerzas aleatorias promediadas sobre decenas de trayectorias DM. Este comportamiento se traduce en nuestro espacio fásico reducido en la suavidad de las curvas que van de uno al otro pozo y en la forma paulatina en la que se van acercando al punto elíptico estable del pozo de los productos. La figura 3.11 refleja bien esta idea. En ella la TMD va de forma directa del pozo izquierdo (isómero XNC) al derecho (isómero XCN) como si de una colisión sencilla se tratase, mientras que la TGLD lo hace en forma de espiral, viéndose atrapada por el pozo correspondiente al isómero más estable. La pequeña diferencia en las condiciones iniciales de ambas trayectorias es debida a la interacción vibración-rotación que aparece súbitamente en la dinámica DM al activar los grados internos de libertad tras el proceso de termalización.

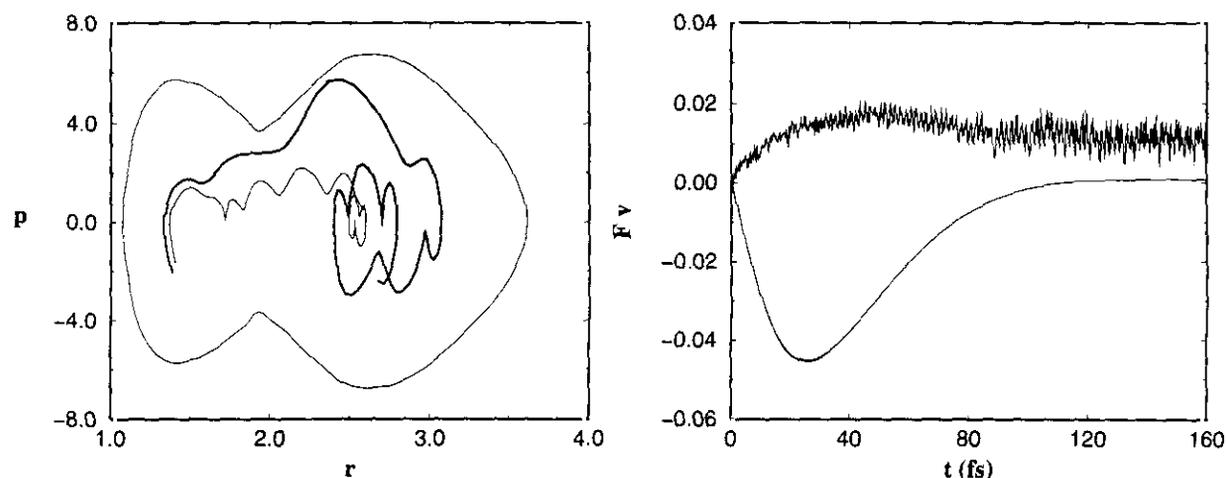


Figura 3.11: Izquierda: TMD vs TGLD ($\rho = 30$ mol/l). Derecha: Fuerzas provenientes del término de memoria (línea continua) y aleatorio GLE para la misma densidad proyectadas sobre el vector velocidad del átomo C (ver texto).

3.3.3 Dinámica GLD: término disipativo vs. término estocástico

La importancia relativa de ambos términos de la dinámica GLD ha sido estudiada bajo dos formas distintas. Por un lado representando la evolución temporal de ambos términos de la proyección de las fuerzas disipativas y estocásticas sobre la velocidad del átomo de

carbono de la molécula XNC y, por otro, analizando como hasta ahora las curvas sobre el espacio fásico reducido del sistema.

La primera representación, inspirada en el trabajo de Wilson y col. [139], se ha realizado promediando 200 trayectorias GLD para el punto termodinámico ($d = 30$ mol/l, $T = 1900$ K) y se muestra en la figura 3.11. En ella observamos cómo en los primeros 100 fs la influencia del término disipativo es siempre mayor (y negativo) que la del término aleatorio, mostrando un mínimo hacia 32 fs antes de tender a cero. El término estocástico, mucho más ruidoso, es positivo y nunca parece tender a cero a tiempos largos para así mantener el valor térmico promedio de la velocidad atómica correspondiente.

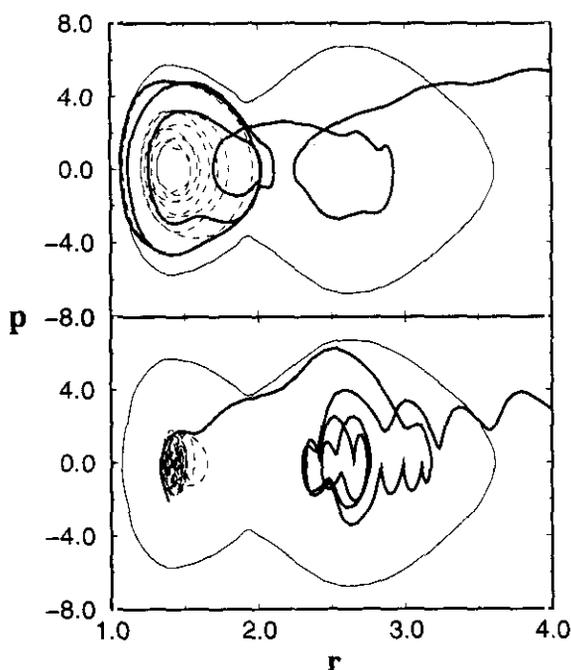


Figura 3.12: Trayectorias GLD sin término aleatorio (- - -) y sin término de memoria (—) a las densidades de 30 mol/l (arriba) y 67 mol/l (abajo).

La doble naturaleza estabilizadora-desestabilizadora del disolvente que tiene el disolvente con respecto al evento reactivo se visualiza muy bien en el tipo de figuras que nos van acompañando hasta ahora, como la figura 3.12, donde claramente queda expuesto cómo las trayectorias para las que el término estocástico ha sido excluido no llegan a reaccionar, quedando atrapadas en el pozo donde han comenzado, mientras que aquellas trayectorias para las que el término disipativo ha sido excluido son inmediatamente desestabilizadas y arrojadas del pozo inestable para ir hacia la configuración isomérica más estable, si bien, el exceso de energía les impide estabilizarse una vez alcanzado éste al no contar con el contratérmino disipativo. De una forma tan sencilla se puede intuir la aparición del *turnover*

en las representaciones de la constante de reacción frente a la densidad o la fricción.

3.3.4 Dinámica inter vs intramolecular

La dinámica intramolecular puede ser fácilmente estudiada en condiciones de no colisión cuando la repartición energética entre modos no es equitativa, ya que es más sencillo seguir el flujo de energía entre ellos. Además su seguimiento en el tiempo nos permite interpretar el proceso reactivo como un intercambio interno de energía. Estas ideas se recogen en la figura 3.13. En ella se representa la evolución de los tres modos en el tiempo para una trayectoria reactiva y otra no reactiva (se llega al producto en los primeros fs y ya no regresa). La energía total de la molécula XNC es como siempre de 12.7 Kcal/mol por encima de la energía de barrera, y esta energía se reparte de tal forma que casi toda ella va a parar al modo XN.

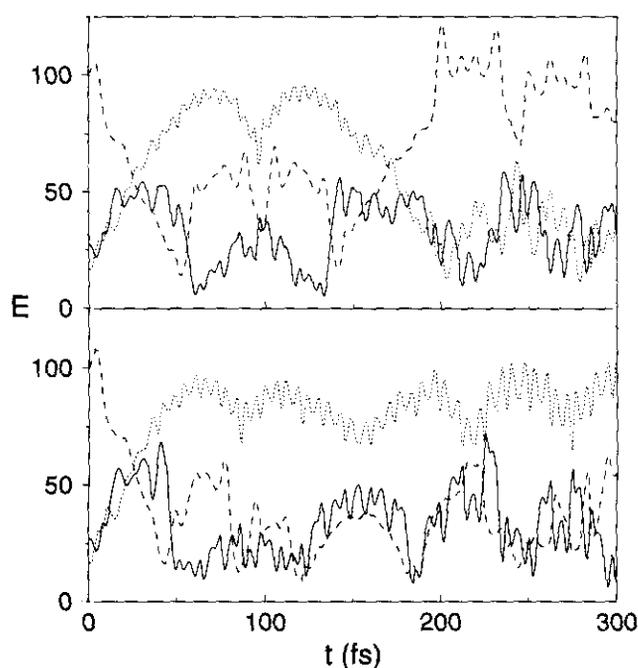


Figura 3.13: Evolución de la energía de los modos XN (- - -), XC (....) y NC (—) para una trayectoria GLD reactiva (arriba) y otra no reactiva (abajo) a 30 mol/l de densidad del disolvente.

La reacción química tiene lugar cuando se cruzan las curvas correspondientes a los modos XN y XC. El modo NC, fuertemente desacoplado del resto de los modos en la dinámica en fase gas y aparentemente en fase condensada (ver figura 3.14), no parece contribuir en medida alguna al proceso reactivo, aunque cabría pensar que por la interacción del disolvente, esto pudiera cambiar.

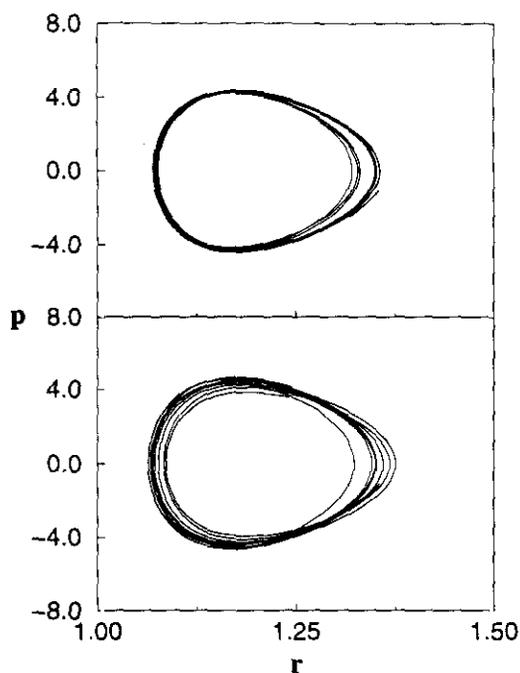


Figura 3.14: Espacio de configuración para el modo adiabático NC en fase gas (arriba) y fase condensada a 30 mol/l de densidad del disolvente (abajo).

Para ver si esto es así, se han obtenido los espectros infrarrojos correspondientes a la molécula analizando cada uno de los modos por separado, recogiendo los valores de desplazamiento con respecto al valor de equilibrio de cada uno de los enlaces moleculares durante 4 ps de simulación DM a una densidad de 30 mol/l y una temperatura de 1900 K, tiempo suficiente para que una trayectoria visite gran parte del espacio fásico y pase varias veces de uno a otro isómero. La transformada de Fourier de esta serie genera automáticamente el espectro en frecuencias buscado. Los resultados, presentados en la figura 3.15, muestran cómo, efectivamente, el efecto del disolvente hace que el modo NC no sea totalmente independiente, si bien su participación es muy pequeña, por lo que podemos seguir considerándolo un modo adiabático.

Otro efecto del disolvente es el corrimiento típico de frecuencias respecto de los valores en fase gas (ver ref. [157]).

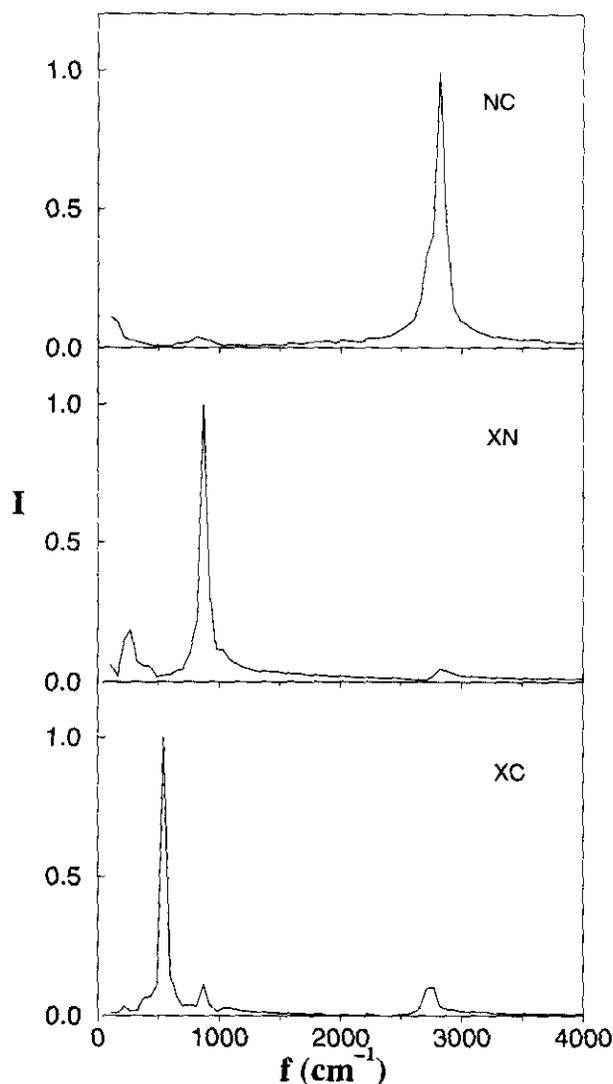


Figura 3.15: Espectro de frecuencias para los distintos modos de la molécula XNC generados a partir de trayectorias DM a una densidad de 30 mol/l del disolvente.

3.4 Transferencia de energía y Relajación vibracional

Otro aspecto importante involucrado en los procesos dinámicos que estamos estudiando es el de la relajación de los osciladores que componen la molécula de soluto en el medio que los circunda y que conlleva una correspondiente transferencia o flujo energético. Ya en la sección anterior se discutió esto en cierta medida basándonos en el estudio de trayectorias aisladas. En esta sección vamos a cuantificar esa interacción soluto-disolvente, y lo haremos de dos formas: bajo el análisis de las funciones memoria que intervienen en las ecuaciones GLE por un lado, y por el cálculo de tiempos de relajación vibracionales para la molécula tanto por técnicas MD como GLD, por otro.

3.4.1 Análisis de las funciones memoria

Siguiendo el método descrito en apartado 2.3.1 hemos obtenido las funciones memoria correspondientes a todos los grados de libertad cartesianos de las partículas que componen las moléculas XNC y MeC. Del análisis de su estructura somos capaces de obtener información acerca de la interacción soluto-disolvente en varias vías.

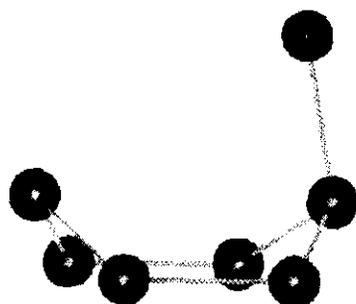


Figura 3.16: Modelo para MeC

i) Del valor absoluto de $\zeta(0)$ sabemos de la magnitud de las fuerzas puestas en juego entre soluto y disolvente según la densidad del mismo. Como se aprecia en la figura 3.17, donde están representadas las funciones memoria para los grupos atómicos X, N y C respecto de la coordenada x, en general cuanto más voluminoso es el grupo atómico j , más grande es el valor de $\zeta_j(0)$. Pero el hecho más importante que se desprende de esta figura es la gran diferencia entre la interacción a tiempo cero del átomo de N y el resto de los grupos atómicos a pesar de tener una masa y volumen parecido o incluso superior al del átomo de C. Claramente la posición de átomo central en la molécula XNC le va a suponer un apantallamiento respecto de las partículas del disolvente, más impedidas para efectuar colisiones con él. De aquí se desprende la utilidad de usar funciones memoria individuales para cada grado de libertad del sistema en vez de una única e isotrópica función memoria válida para todas las partículas de los reactivos. Un caso aún más claro es el que se da para MeC (ver fig.3.16), donde se pone de manifiesto cómo el grupo CH, el más impedido estéricamente para tomar contacto con el disolvente, presenta un valor para $\zeta(0)$ claramente inferior al de los grupos atómicos CH_3 del radical metilo (relación 1:8) y los grupos CH_2 del anillo (relación 1:5) (ver figura 3.18).

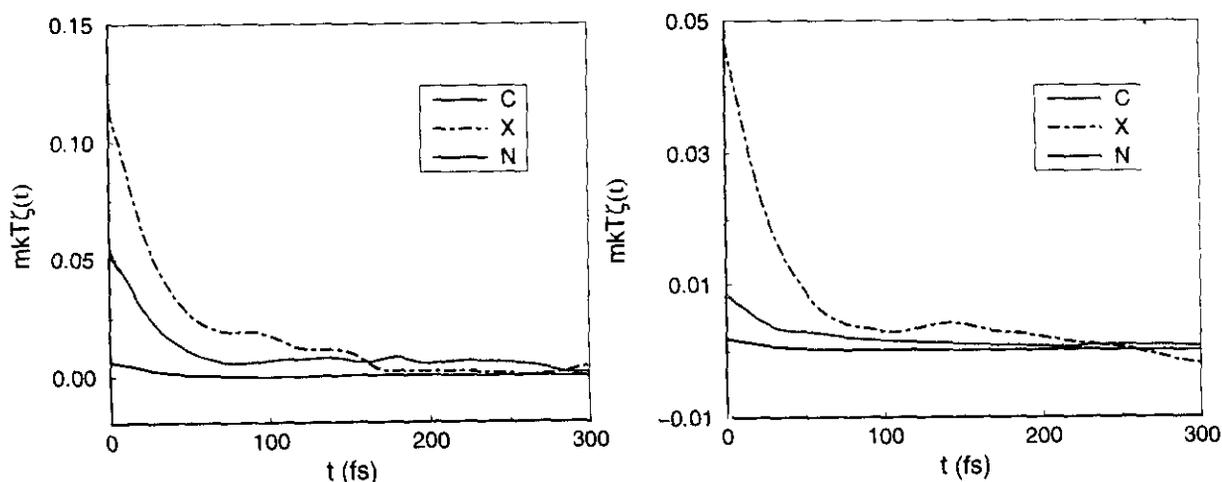


Figura 3.17: Funciones memoria para el XNC a las densidades de 5 (derecha) y 25 mol/l.

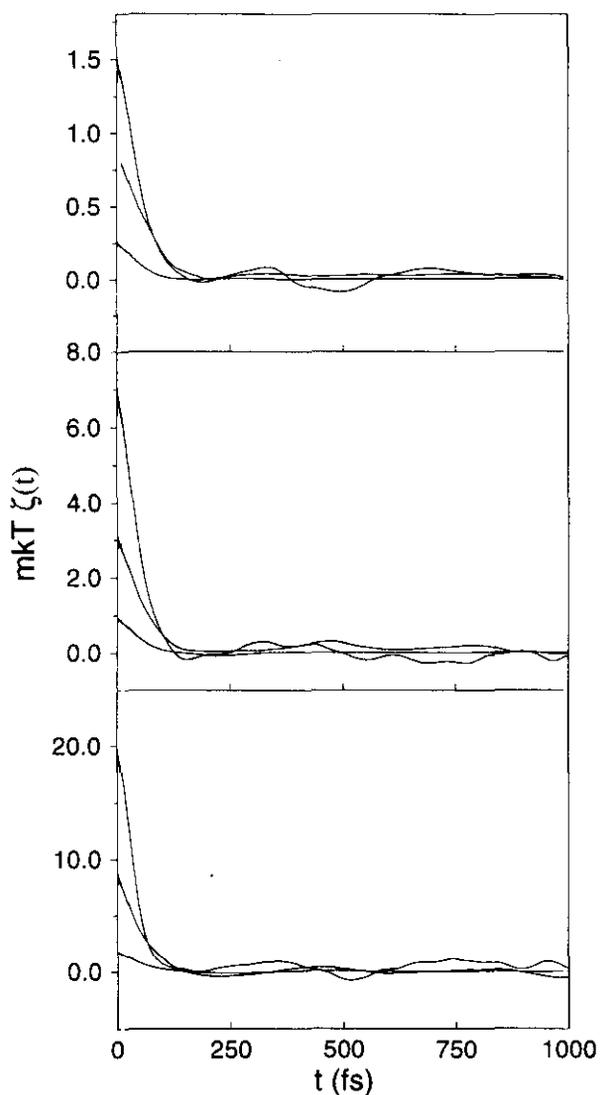


Figura 3.18: Funciones memoria para el ciclohexano a las densidades de 5, 12.5 y 25 mol/l.

ii) Esta información se puede expresar mejor como un tiempo de reacción o respuesta del disolvente a partir de las constantes de relajación que salen de ajustar la primera parte de las funciones memoria a una exponencial decreciente. Así, a tiempos cortos podemos escribir:

$$\zeta(t)/m = \zeta(0)/m \cdot e^{-t/\tau} \quad (3.25)$$

Este funcional corresponde a una fuerza aleatoria markoviana $R(t)$ según el teorema de Dorb [165]. Puesto que $R(t)$ es gaussiana, podemos referirnos al proceso estocástico correspondiente como proceso exponencial gaussiano, con el cual se modelan en numerosas ocasiones las funciones respuesta para procesos complejos [140, 80].

Los tiempos τ obtenidos para los diferentes grupos atómicos de la molécula a diferentes densidades de disolvente se dan en la tabla 3.4, donde se vuelve a verificar el comportamiento discutido en el punto i), i.e., los tiempos de relajación son menores cuanto mayor es el volumen y la posibilidad de colisión con el disolvente. La variación con la densidad es como cabría esperar; la relajación es más rápida a mayores valores de la densidad. Entre el valor más bajo de τ – 25 fs a 25 mol/l para el grupo X– y el más alto – 40 fs a 5 mol/l para el átomo C– hay un factor ~ 1.6 , pequeño si se compara con una molécula de mayor complejidad como MeC donde los grupos atómicos están más diferenciados estéricamente y donde este factor es de ~ 2.2 .

Tabla 3.4: Tiempos τ obtenidos de las $\zeta_i(t)$ para los sistemas XNC (izquierda) y MeC (derecha)

d(mol/l)	5.	15.	25.	d(mol/l)	5.	12.5	25.
X	33	28	25	CH ₃	40	34	29
C	40	35	28	CH ₂	55	49	41
N	34	31	29	CH	64	52	48

iii) De la situación de los mínimos de las funciones memoria calculadas y del valor absoluto de $\zeta(t)$ en ellos obtenemos información acerca de las frecuencias de colisión soluto-disolvente y su intensidad, si bien en el caso de esta molécula, donde los grupos atómicos no están expuestos a la acción del disolvente de forma tan directa como en el caso del MeC, como mejor se ve y se cuantifica este efecto, así como el alcance de las fuerzas, expresadas como el número de fluctuaciones entorno a cero de la función memoria antes de tender claramente a cero, es, como proponen Wilson y col. [139], evaluando la acción directa de la fuerza de fricción sobre la velocidad de las partículas, esto es, proyectando la fuerza debida sólo al término disipativo de la ecuación generalizada de Langevin \vec{F}_R sobre la velocidad \vec{v}_j de las partículas, como ya hicimos en el apartado 3.3.3. En la figura 3.19 se han representado los productos $\vec{F}_R \cdot \vec{v}_j$ en el tiempo para el átomo C a varias densidades del disolvente, obtenidas tras promediar sobre 200 trayectorias GLD hasta un tiempo de 300 fs en el cual se considera que comienza la etapa de equilibrio para la mayoría de las densidades consideradas.

Se puede observar en ella cómo la posición de los mínimos de las curvas, cuyo cambio correlación-anticorrelación nos indica un tiempo intercolisión con las partículas del disolvente, se desplaza hacia tiempo más pequeños conforme aumenta la densidad o fricción del medio. Concretamente, y para el caso del átomo de C — para el resto de los grupos atómicos el comportamiento cualitativo es idéntico— estos tiempos valen 18, 22, 26, 39 y 60 fs para las densidades 50, 40, 33, 25 y 15 mol/l. Compárense estos tiempos con aquellos obtenidos a partir de la función memoria, los cuales presentan valores de menor

magnitud.

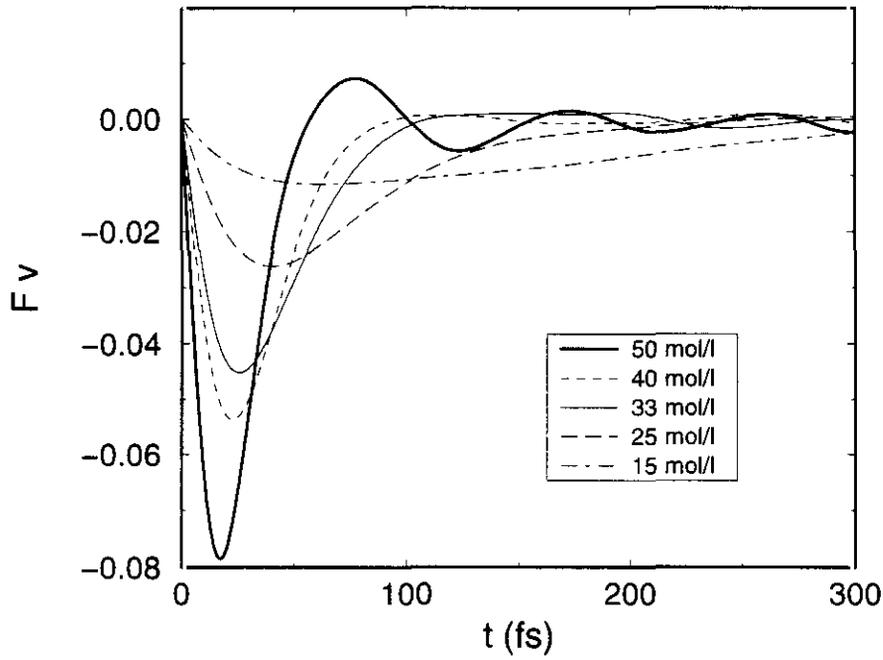


Figura 3.19: Fuerzas provenientes del término de memoria GLE proyectadas sobre el vector velocidad del átomo C para varias densidades del disolvente.

De las recurrencias de la curva de potencia $\vec{F}_R \cdot \vec{v}$, claramente visibles para 50 mol/l, y situadas a $t_{rec}^1 = 122$ y $t_{rec}^2 = 212$ fs hasta donde llega la representación, podemos obtener la influencia del medio sobre la frecuencia del oscilador armónico al que pertenece el grupo atómico considerado (aquí el C) sin más que pasar la diferencia temporal de las recurrencias a frecuencias. Así, a la primera recurrencia ($t_{rec}^1 - t_{rec}^0 = 104$ fs) le corresponde una frecuencia de 320 cm^{-1} y a la segunda ($t_{rec}^2 - t_{rec}^1 = 90$ fs) una de 370 cm^{-1} , que harán variar las frecuencias del enlace NC para la molécula XNC, en equilibrio de 2710 cm^{-1} , y para la configuración crítica de 2317 cm^{-1} . El corrimiento proveniente de la primera recurrencia es mayor, de 50 cm^{-1} , lógico si pensamos que para ese tiempo es cuando el disolvente ejerce más intensamente su fuerza disipativa.

Tabla 3.5: Tiempos de relajación T_1 en ps para distintas condiciones *energía interna (temperatura)* obtenidos por dinámica GLD.

d(mol/l)	XNC			MeC		
	2.7(1900K)	12.7(1900K)	12.7 MD **	0.5(600K)	5.8(300K)	5.8(600K)
3.3	-	-	-	1.32	-	-
5.0	-	0.21	63.41	0.49	0.50	1.67
10.0	-	0.17	-	0.57	0.56	0.89
15.0	200.0	0.35	0.36	-	-	-
16.7	-	-	-	0.31	0.59	0.45
20.0	0.83	0.21	0.15	-	-	-
25.0	0.45	-	-	0.19	0.30	0.24
33.3	0.29	0.13	0.20	-	0.34	0.12
43.5	0.18	0.20	-	-	-	-
50.0	0.10	0.17	0.08	-	0.13	0.16
66.7	0.05	0.07	0.04	-	-	-

**Datos obtenidos a partir de dinámica molecular hamiltoniana.

3.4.2 Tiempos de relajación vibracional

Ya vimos en el capítulo 1 cómo el fenómeno de la relajación vibracional viene caracterizado por los tiempos de relajación T_1 y T_2 , cuya relación podía expresarse según la ecuación 1.118. Para un oscilador armónico T_2 venía dado en función de la parte real de la función memoria expresada en términos de frecuencia como $T_2^{-1} = \gamma/(\omega)$, por lo que podemos obtener T_1 como $T_2/2$ al tener que $T_2^* = 0$. Basándonos en esta aproximación hemos obtenido los tiempos T_1 para los sistemas XNC y MeC a diferentes energías internas de la molécula y temperaturas del medio para el intervalo de densidades del disolvente 0-70 mol/l. Los resultados se recogen en la tabla 3.5.

Para fricciones no óhmicas (con memoria) la teoría predice el decrecimiento del tiempo de relajación conforme aumenta la energía vibracional de la molécula, al menos para un simple oscilador morse [119]. Ciertamente, la simulación no se ajusta demasiado bien a las predicciones teóricas. Así, podemos ver cómo no existe una regla para MeC a 600 K y XNC a 1900 K, donde se dan comportamientos no monotónicos, los cuales se pueden entender atendiendo a la variación de los tiempos T_1 con la densidad del medio. El fenómeno se ve claramente en el caso XNC, sistema menos complejo que el MeC, donde se observa un punto de inflexión para una densidad en torno a los 35 mol/l al comparar las columnas para energías 2.7 y 12.7 Kcal/mol por encima de la barrera de energía para las simulaciones GLD, punto a partir del cual T_1 se hace mayor al aumentar la densidad del medio (nótese que la columna MD no refleja tal fenómeno). Esto parece indicar que, dentro

del formalismo GLD, el régimen de fricción influye en el comportamiento microscópico de la relajación. De hecho, es justo hacia 35 mol/l donde se da el *turnover* en la constante cinética de reacción cuando esta varía con la densidad (ver figura 3.5).

En cuanto a la variación de T_1 con la densidad, para el sistema XNC con energía 2.7 Kcal/mol por encima de la barrera de energía, observamos un comportamiento perfectamente exponencial decreciente como cabría esperar. Para una energía de 12.7 Kcal/mol por encima de la barrera de energía el comportamiento es parecido a partir de los 15 mol/l, si bien decae más lentamente, lo que se puede achacar a la competencia con los procesos internos de redistribución energética molecular. Para entender esto, en la figura 3.20 se ha representado la evolución de la energía vibracional para la molécula de soluto en sus componentes cinético y potencial en el tiempo para una densidad de 30 mol/l y un esquema GLD modificado en el que se ha suprimido la parte disipativa de las ecuaciones para así ver únicamente el efecto de las *colisiones* del disolvente sobre la dinámica interna de la molécula XNC. A esta densidad intermedia, la componente potencial vibracional va creciendo conforme pasa el tiempo hasta alcanzar a la cinética, confirmando el protagonismo de la dinámica interna molecular.

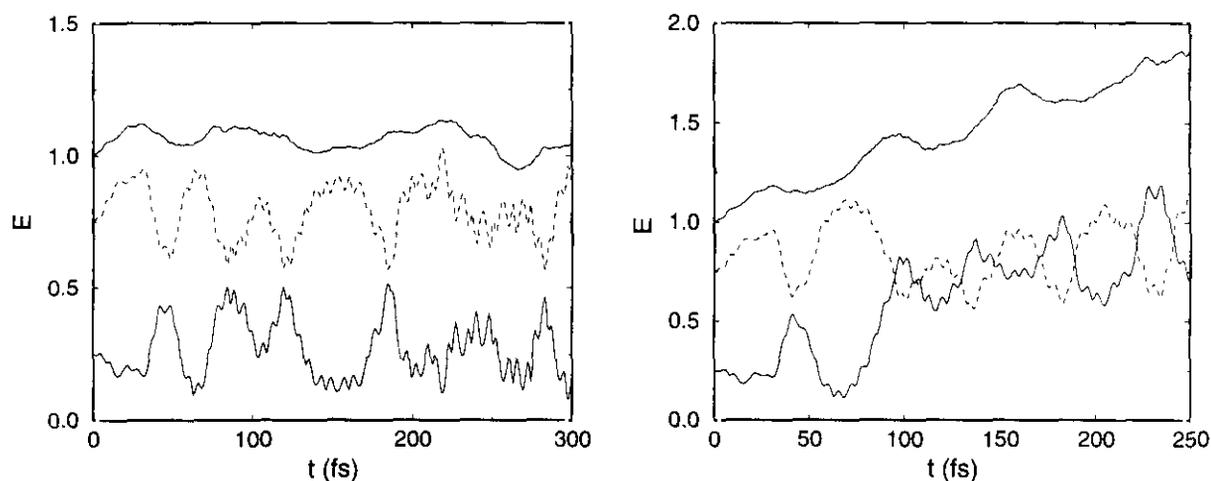


Figura 3.20: Evolución de la energía cinética, potencial y total normalizada de dos trayectorias GLD con las mismas condiciones iniciales e integradas en el tiempo con y sin (derecha) el término disipativo.

Lo mismo sucede para el MeC una vez se analizan las columnas para 600 K de la tabla 3.5 y se ajustan a exponenciales decrecientes.

Con el fin de discernir el comportamiento según la diferencia de energía entre la molécula de soluto y el medio, hemos estudiado también el MeC a otra temperatura (300 K) para 5.8 Kcal/mol de energía por encima de la barrera de energía. De esta forma hemos creado

el *gap* entre soluto y disolvente modificando el medio y no la energía interna de la molécula. De esta manera los efectos de competencia intramolecular en la relajación quedan relegados al medio. La diferencia de estos resultados con todos los anteriores es patente. Ahora aparece de nuevo un *turnover* en la variación de T_1 con la densidad, que aparece sobre los 15 mol/l, disminuyendo nuevamente T_1 al aumentar la densidad. En estas condiciones se ve claramente cómo a bajas densidades no compiten los procesos externos con los internos, dominando estos últimos sobre los primeros e interfiriendo después cuando la densidad llega a un cierto punto.

En cuanto a las similitudes y diferencias de los dos sistemas considerados aquí, tenemos, por un lado, el MeC, una molécula grande y *constituida* por una suma de osciladores armónicos bien sean de tensión, flexión o torsión, y por otro la de XNC, modelada con osciladores anarmónicos y un potencial de tres cuerpos complejo. Con esta presentación uno podría imaginarse que el caso anarmónico presentase un tiempo de relajación inferior al caso armónico, por poseer más capacidad de acoplamiento con los modos normales armónicos que representan al disolvente (densidad espectral) [23]. Efectivamente, un análisis de los datos de la tabla 3.5 nos confirma nuestra hipótesis. Aunque el guarismo que aparece, por ejemplo, a una densidad de 25 mol/l para el XNC en el caso de baja energía de 0.45 ps es mayor que los 0.19 ps del MeC para 0.5 kcal/mol por encima de la barrera, hay que multiplicar este último número por un factor 7/2 (número de enlaces C-C / enlaces XN y NC) para equiparar la relajación por enlace.

Tan sólo queda hablar acerca del comportamiento del formalismo GLD frente a la DM para el problema de la relajación vibracional. Hay que decir que, en líneas generales, el acuerdo entre los dos tipos de simulación es bueno. Tan sólo a bajas presiones encontramos cómo GLD sobrevalora la disipación energética como alguna vez se ha comentado en la literatura [166], lo que podemos observar en la figura 3.21, donde la DM se identifica fácilmente por su carácter oscilatorio debido a las propias colisiones microscópicas con el disolvente y a no haber promediado más que sobre 40 trayectorias en vez de sobre miles. Ambas curvas GLD y MD discurren a la par. Del ajuste de estas curvas según la ecuación

$$\frac{\langle E(t) - K_B T \rangle}{E(0) - K_B T} = \exp(-t/T_1) \quad (3.26)$$

proveniente de la ecuación diferencial (1.130) para el caso XNC a una energía de 12.7 Kcal/mol por encima de la de barrera se encontraron los siguientes valores numéricos: 2.2, 3.8, 9.8, 7.6 y 17.3 ps para unas densidades de 66.67, 50.0, 33.3, 20.0 y 15.0 mol/l respectivamente, que muestran lo que cabría esperarse, esto es, una reducción del tiempo de relajación vibracional para toda la molécula conforme aumenta la fricción del medio.

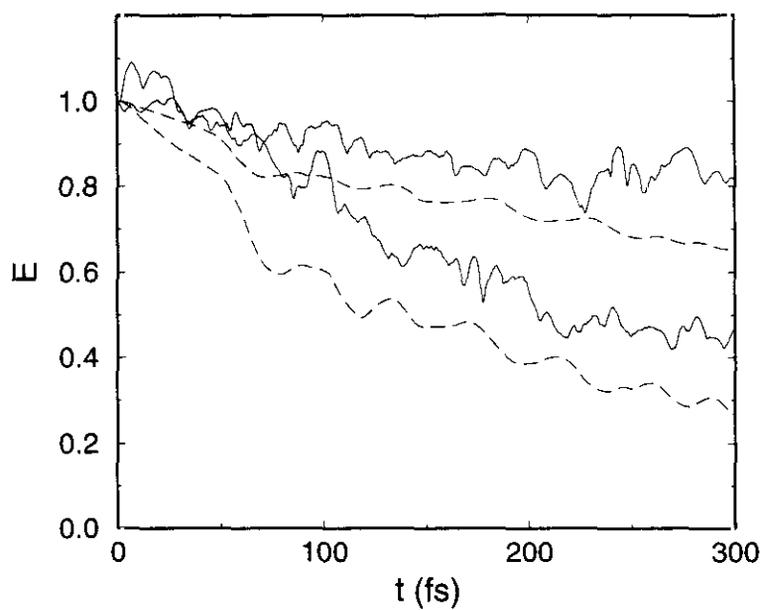


Figura 3.21: Energía total promedio normalizada de la molécula XNC frente al tiempo para las densidades de 30 y 50 mol/l del disolvente obtenidas por DM y GLD (línea discontinua).

Capítulo 4

Dinámica de reacciones unimoleculares mediante flujo reactivo de paquetes de ondas

En este capítulo se abordará el problema del cálculo de constantes cinéticas de reacción con la herramienta de las funciones de autocorrelación de flujos (FACFs) ayudados de la propagación cuántica de paquetes de ondas pero a partir de una definición clásica, evitando así operar con el complicado formalismo cuántico que involucra a los operadores de flujo y de proyección que encontramos en la teoría MST, en la que hace acto de presencia un tiempo imaginario difícil de tratar en la propagación.

Para ello consideraremos la teoría del flujo reactivo SSP descrita en el apartado 1.4.2 dada por Northrup y Hynes [167, 168, 15] y que tiene sus antecedentes en los trabajos de Kramers [10], Anderson [169] y Bennet [170] entre otros. A partir de ella, y con ligeras modificaciones que afectan ya no tanto a la teoría como a su puesta en práctica, procederemos a la evaluación de la constante cinética para los sistemas $XNC \rightarrow XCN$ ($X=CH_3$) y $CH_3-CF_3 \rightarrow CH_2=CF_2 + HF$, de isomerización y descomposición respectivamente, ambos procesos unimoleculares. Para ello calcularemos las FACFs propagando en el tiempo paquetes de ondas que se moverán por las diferentes superficies de energía potencial SEP de los sistemas desde la región de los reactivos hasta la de los productos pasando por el estado de transición, dándonos así los flujos cuánticos que necesitamos para caracterizar la constante cinética del fenómeno. La reacción de descomposición nos permitirá además probar la superficie de energía potencial obtenida por reducción de todos los grados de libertad del problema a otro de dos grados de libertad, caracterizándola finalmente por la distribución vibracional de productos, concretamente del fragmento HF. Las constantes

cinéticas de reacción así obtenidas corresponden al caso de molécula aislada. La influencia del disolvente sobre la reactividad sera estudiada a continuación para la reacción de isomerización. Para ello se cuantificarán los efectos de las partículas de disolvente sobre cada una de las dos coordenadas que conforman la SEP a partir de simulaciones GLD para diferentes condiciones de presión y temperatura.

4.1 Método

Dentro de las posibles definiciones de la teoría SSP para la constante cinética [15] hemos elegido aquella que conlleva ambas superficies divisorias frente a las otras que se basan en una única superficie de separación entre reactivos y productos, por entender que es mucho más intuitivo un estudio en el que se usa un flujo de entrada en la región de los reactivos y otro de salida en la región de los productos, viéndose el proceso reactivo como la evaluación del flujo que discurre entre las zonas R y P pasando por la zona del estado de transición. La constante cinética de reacción quedaría definida según vimos, como

$$K^{NH} = \int_0^{\infty} dt \langle j_i(S_R) j_o^*(S_P, t) \rangle_R \quad (4.1)$$

donde $j_i(S_R)$ es el flujo incidente en la superficie S_R y $j_o^*(S_P)$ el flujo saliente por la superficie S_P , indicando con el asterisco la no retornabilidad de las trayectorias reactivas una vez alcanzada S_P por tomar como premisa la estabilidad de los productos, dada por su tiempo de relajación en el pozo τ_{mol} , mucho menor que el tiempo de relajación τ_{rlj} de la reacción, siempre y cuando $\beta E^\ddagger \gg 1$. Esto nos asegura no mezclar un proceso reactivo con el siguiente, lo cual haría disminuir nuestra K_f (*forward*), llevándonos en el límite a K_{eq} . Los brackets denotan una media sobre la distribución de equilibrio normalizada por la distribución de reactivos.

La aplicación de esta ecuación fenomenológica exige una definición tanto de las superficies divisorias S_R y S_P como de los flujos implicados. La conveniente elección de dichas superficies se detallará en el siguiente apartado, pasando a describir ahora la definición de flujo y la expresión final para la constante cinética K .

El procedimiento a emplear es muy fácil de entender, ya que refleja fielmente la definición de K escogida. Según esta definición, hay que correlacionar el flujo incidente en la superficie S_R dada por la teoría SSP con el flujo saliente de la superficie S_P . Para ello dispondremos un paquete de ondas inicial (wpi) situado en S_R que se propagará por la SEP desde la región R hasta la P pasando por I, la región del estado de transición. A partir de el obtendremos para cada tiempo t el valor del flujo como veremos a continuación. Este flujo se correlacionará con otro paquete wpo idéntico a wpi pero situado en S_P .

El flujo cuántico j se puede expresar como

$$j = \left(\frac{\hbar}{\mu}\right) \Re \left[\frac{1}{i} \Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial R} \right] \equiv \Re [\Phi^* v \Phi] \quad (4.2)$$

donde μ se refiere a la masa de la partícula y v a su velocidad. Por otra parte, sabemos que clásicamente puedo expresar el flujo como $j = \rho v_g$ donde ρ es la densidad de probabilidad y v_g la velocidad de grupo del paquete de ondas. Ambas expresiones son equivalentes en cierta medida para una partícula libre representada por un paquete de ondas gaussiano muy estrecho en coordenadas y a tiempos cortos de propagación. En este caso [171] j se puede expresar como

$$j = \left(\frac{\hbar k}{\mu}\right) \Phi^* \Phi \quad (4.3)$$

siendo k el vector de ondas correspondiente y μ la masa reducida del sistema.

En esta aproximación es en la que vamos a calcular nosotros el flujo para poder después evaluar el valor de la constante cinética K . Como ya se ha dicho, K viene dada por la expresión de Hynes en su teoría SSP. Pero en ella, y para su implementación práctica, se ha hecho la siguiente modificación: la integral de FACF se ha de realizar ahora hasta un tiempo τ y no un $t = \infty$, ya que en ese caso el wp volvería hacia la región R de partida y además un t demasiado grande mezclaría la información de K_f (*forward* o directa) con la de la siguiente interconversion (K_b , *backward* o inversa), sobre todo en el caso del sistema XNC. Además, y siguiendo la ecuación dada por la teoría SSP, se ha colocado una barrera absorbente inmediatamente detrás de wpo, lo cual ayuda a que la elección de τ sea más flexible, y que es el equivalente a decir que todas las trayectorias que hayan pasado por S_P no pueden retornar. Así pues K queda como [172, 173]

$$K = \int_0^\tau dt \langle j_i(S_R, 0) j_o(S_P, t) \rangle \quad (4.4)$$

donde el flujo inicial en S_R , $j_i(S_R, 0)$, realmente se calcula en P como $j_o(S_P, 0)$ ya que como hemos dicho el flujo originado por el wpi se correlaciona con otro generado por un wp idéntico a el y situado en las inmediaciones de S_P . Las expresiones arriba consideradas son normalizadas por los flujos a tiempo cero, evitándonos así la dependencia con la forma del paquete inicial, que tan sólo había de cumplir los requisitos antes expuestos.

De esta forma hemos calculado una constante cinética dependiente de la energía media del paquete, es decir, una $K(E)$, basándonos en la idea de Heller [174] que ve la evolución en el tiempo de un paquete de ondas como la mejor realización de un colectivo de trayectorias clásicas.

En cuanto a la forma de propagar wpi sobre la PES, se ha elegido el método de propagación basado en los polinomios de Chebyshev que, como se explicó en el capítulo 2, es un método de propagación en malla. Para una malla bidimensional como las usadas en este trabajo, la evolución temporal del paquete de ondas $\Phi(x, y, t) = \Phi(t)$ una vez discretizado y desarrollado el propagador en polinomios de Chebyshev toma la forma [175]:

$$\langle x_i y_j | \Phi(t + \Delta t) \rangle \approx \Delta x \Delta y \sum_{m,n} \sum_v a_v T_v \left(-i \frac{\Delta t}{\hbar} \langle x_i y_j | H | x_m y_n \rangle \right) \langle x_m y_n | \Phi(t) \rangle \quad (4.5)$$

siendo los a_v los coeficientes de la expansión y que implican la renormalización de los valores propios de la energía en el grid, y donde H ahora es el hamiltoniano normalizado (ver sección 2.4.3).

Los elementos de matriz que aparecen en la ecuación anterior se evalúan siguiendo las técnicas de Fourier para tratar la parte cinética del hamiltoniano:

$$\langle x_i y_j | H | x_m y_n \rangle = \frac{\Delta p_x \Delta p_y}{(2\pi\hbar)^2} \sum_{r,s} e^{\frac{i}{\hbar}[p_{x,r}(x_i - x_m) + p_{y,s}(y_j - y_n)]} K(p_{x,r}, p_{y,s}) + \frac{V(x_i, y_j)}{\Delta x \Delta y} \delta_{x_i, x_m} \delta_{y_j, y_n} \quad (4.6)$$

Las características del método de Chebyshev son bien conocidas, pero apuntaremos aquí las que destacan a la hora de explicar el porqué de nuestra elección por este método: (i) la reacción es seguida en la región del subpicosegundo, con lo cual requiere sólo unos pocos centenares de pasos de integración de la ec. de Schrödinger con lo que el esfuerzo numérico frente a otros propagadores más rápidos como el de *Split Operator* puede ser asumido, (ii) el error espectral está uniformemente distribuido sobre todo el intervalo de valores propios, así que permite una buena representación de la dinámica tanto en los pozos, como en la región del estado de transición o en el canal reactivo, (iii) la eficiencia dinámica conseguida es tanto mayor cuanto más grande sea el número de términos en la expansión polinómica ($N \geq 28$ en nuestro problema), y puesto que N es determinado por el tamaño del volumen de espacio fásico tiempo-energía, $\Delta E \Delta t / \hbar$, y ΔE en nuestro problema envuelve relativamente gran cantidad de energía, el paso temporal en el integrador puede ser tomado suficientemente pequeño (del orden de 1 fs.) para seguir en detalle la

reacción y a la vez permitirnos un valor de N suficientemente alto; (iv) además el método garantiza una convergencia exponencial con N .

4.2 Aplicación a la reacción de descomposición del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$

La reacción de descomposición del 1,1,1-trifluoroetano para dar HF como fragmento es un complicado proceso de cuatro centros que tiene lugar en el plano. De la dimensionalidad cinco que involucra el proceso se ha pasado a otra de dos dimensiones con la que se ha comprobado el método de flujo reactivo aquí propuesto, así como la misma superficie mediante el análisis vibropoblacional del fragmento HF.

4.2.1 Modelo hamiltoniano y obtención de la SEP

La superficie de energía potencial de partida es la dada por la referencias [176, 177] y denominada S_1 , en la que la SEP se modela por funciones Morse para las distancias de enlace y funciones armónicas para los ángulos de enlace. Asimismo, en el paso desde dos enlaces y seis ángulos para formar el enlace HF, el enlace CC pasa de ser simple a doble. Esto se modela mediante una combinación lineal de Morses de los osciladores simple y doble. Por último, la interacción a distancias cortas de los cuatro átomos que forman el anillo del complejo activado ha sido modelada por tres funciones de *switching*.

De los 18 grados de libertad del sistema, hemos tomado los representativos del proceso reactivo, el cual conlleva la actuación de cinco coordenadas (r_{CH} , r_{CF} , r_{CC} , $\widehat{\text{HCC}}$ y $\widehat{\text{FCC}}$) en una reacción concertada plana de eliminación con la creación del fragmento HF a partir del alcano (el resto de los grados de libertad han sido llevados a su valor de equilibrio). A su vez, hemos reducido el sistema de cinco dimensiones a otro de dos en una representación en pseudocoordenadas de Jacobi, donde las coordenadas son r_{HF} (distancia H-F del fragmento en formación), y R , la distancia desde el centro del enlace en formación HF hasta la olefina (ver fig. 4.1). Para ello se han generado más de siete millones de configuraciones moleculares variando los valores de las cinco coordenadas concertadas alrededor

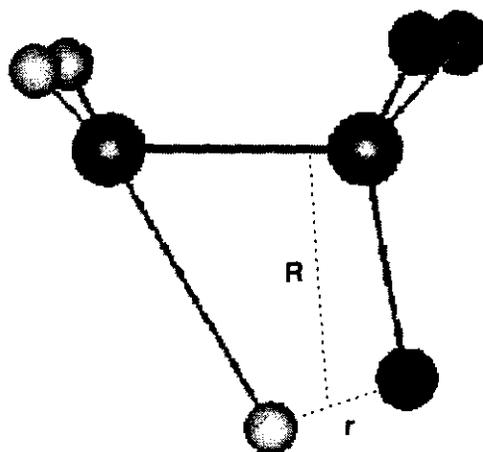


Figura 4.1: Esquema de bolas para la reacción concertada mostrando las coordenadas de la representación 2D

Tabla 4.1: Valores de las cinco coordenadas involucradas en el proceso reactivo para el equilibrio (EQ) y el estado de transición (ET), número de valores tomados en la reducción del sistema a dos dimensiones NV, e intervalo máximo de muestreo para cada coordenada Δ (el muestreo total sera en 2Δ). Distancias expresadas en Å, y ángulos en grados sexagesimales.

	r_{CH}	r_{CF}	r_{CC}	\widehat{HCC}	\widehat{FCC}
EQ	1.09	1.33	1.51	109	110
ET	1.65	1.98	1.40*	85	94
NV	29	29	16	22	22
Δ	0.95	0.95	0.25	31.5	31.5

* $r_{C=C}^{eq} = 1.32$

de sus valores correspondientes al estado de transición del sistema ¹ (ver tabla 4.1). A partir de estos valores de muestra se construye una malla rectangular de valores (r_{HF}, R) minimizando la hipersuperficie, es decir, eligiendo los valores mínimos de energía potencial para una configuración (r_{HF}, R) dada.

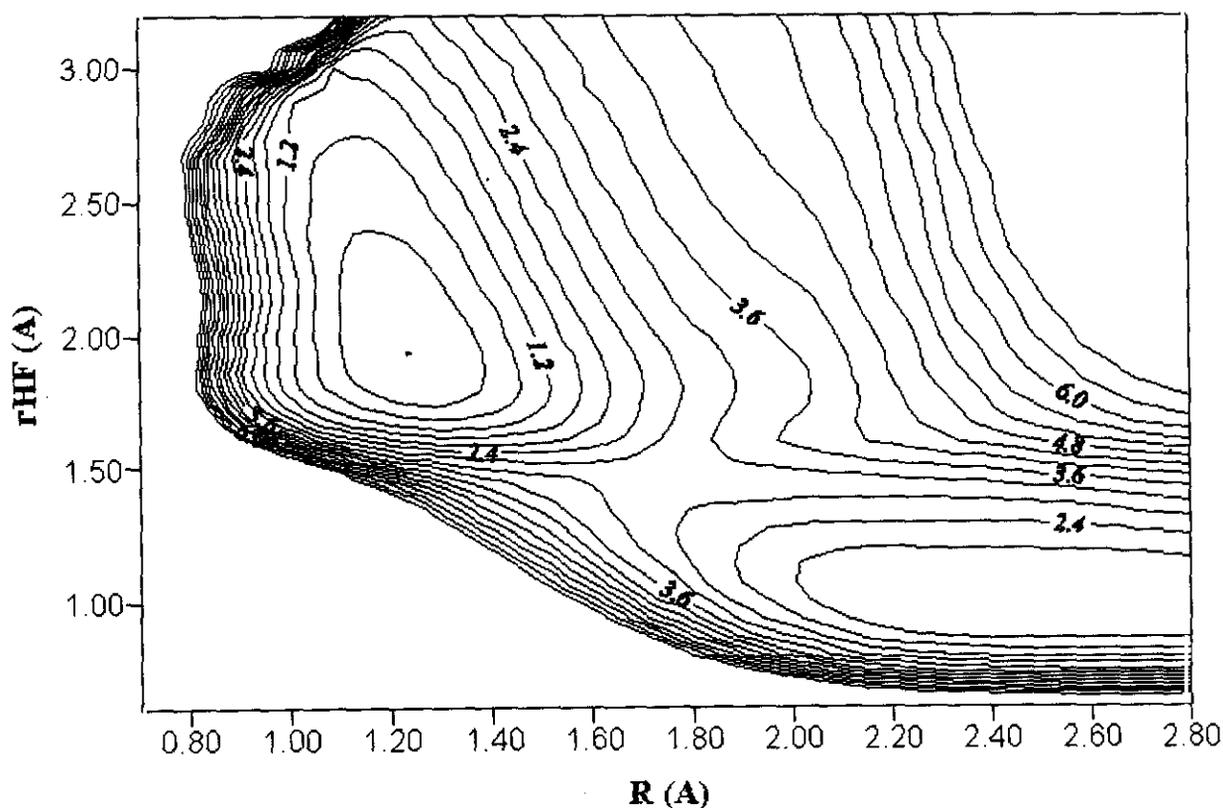


Figura 4.2: SEP-2D para el 1,1,1-trifluoroetano, mostrando el pozo estable del reactivo y el canal de salida de los productos.

¹de esta forma conseguimos eliminar configuraciones correspondientes a otros canales reactivos

El sistema así obtenido se muestra en la figura 4.2, donde se observa un pozo correspondiente a la configuración CH₃-CF₃ y un canal de salida (olefina más HF).

El resultado es muy satisfactorio, correspondiendo todos los parámetros topológicos de posición y energía a aquellos de la superficie original (la barrera de energía de 68 Kcal/mol es muy cercana a la experimental de 69 Kcal/mol).

El hamiltoniano final 2D que se usará en la propagación de paquetes de onda toma la forma:

$$H = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu_R(r_{HF})} + \frac{\hat{p}_{HF}^2}{2\mu_{HF}} + V(r_{HF}, R) \quad (4.7)$$

siendo μ_{HF} la masa reducida del fragmento HF, y μ_R la masa reducida correspondiente a la coordenada R , que se puede poner como

$$\mu_R = \mu_R^0 \cdot \frac{R'(r_{HF})}{R} \quad (4.8)$$

donde μ_R^0 se refiere a la masa reducida de HF-CH₂CF₂ y R' es la distancia entre los centros de masa de dichos fragmentos HF y CH₂CF₂.

4.2.2 Dinámica reactiva

Preparación del experimento

Las funciones de correlación de flujo y sus correspondientes constantes cinéticas $K(E)$ han sido evaluadas en un intervalo de energías hasta 10 Kcal/mol por encima de la barrera. La energía E se toma como el valor medio de la energía del paquete de ondas inicial.

Desde el punto de vista computacional es interesante hacer notar la elección de las dimensiones del grid 2D escogido en la propagación. En el caso del estudio de la reactividad, este ha sido de 80x60 puntos, lo que implica una densidad de puntos que, junto con el pequeño paso de tiempo en la integración (1 fs.), nos garantiza consistencia de resultados a la hora de evaluar la integral de correlación de flujo. El coste computacional de nuestros cálculos es en verdad pequeño. El tiempo de CPU por $K(E)$ es de tan sólo 1 minuto para la reacción del XNC y de 2 minutos para el caso de descomposición, llevado todo ello a cabo sobre una estación de trabajo Alpha 400-4/233.

La topología de las superficies de energía potencial nos va a indicar de manera casi intuitiva donde vamos a colocar los paquetes de onda iniciales o, lo que es equivalente, las superficies divisorias S_R y S_P . La teoría SSP exige una buena elección de estas superficies. Como ya demostraron Hynes y col. la elección de S_R no es tan importante como la de S_P .

En nuestro método constatamos eso. Así, y dado que se trata de propagar un paquete de ondas por la SEP caracterizado por una energía media dada, la única condición que se le exige es que no interfiera inicialmente con la zona I del estado de transición, con lo que basta que se encuentre a medio camino entre el pozo estable de los reactivos y la zona del estado de transición.

La elección de la posición de S_P es más difícil, como veremos en el caso del proceso de isomerización, si bien para el proceso de eliminación no presenta problemas dada la existencia del canal disociativo, que arrastrará al paquete de ondas una vez haya este pasado por lo más alto de la barrera, con lo que bastará con colocar S_P entre el cambio de pendiente en la barrera y la zona asintótica de productos (HF). Como ya hemos comentado, el sistema $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ presenta una energía de barrera de 68 Kcal/mol, con una diferencia de energía potencial entre reactivos y productos de 28 Kcal/mol. El paquete de salida wpo estará situado en el punto (1.22 Å, 1.85 Å) para r_{HF} y R respectivamente, punto alineado en el camino de mínima energía. La barrera absorbente debería estar situada a un valor de $R = R_\infty$, ya que al ser un canal de salida no habrá K_b . Sin embargo, se ha colocado una a $R = 2.8 \text{ Å}$ para evitar las interferencias que siempre surgen debidas a la transformada de Fourier en cualquier método de propagación basado en ella.

Flujos reactivos

Bajo estas condiciones se propagaron diferentes paquetes de onda iniciales correspondientes a distintas energías promedio. Las funciones de autocorrelación de flujo obtenidas tienen la forma de la presentada en la figura 4.4, la cual presenta una estructura que es reflejo de la dinámica del wpi. Dicha estructura se puede entender bien con ayuda de la figura 4.3, que muestra la evolución en el tiempo de un paquete de ondas inicial sobre la SEP del sistema. Se observa un primer período con flujo cero correspondiente al tiempo que tarda el wpi en desplazarse desde su posición inicial hasta las cercanías de la barrera, para después llegar a un flujo máximo que nos indica que el paquete está pasando hacia la zona de los productos. El mínimo de flujo posterior coincide con el movimiento hacia atrás del remanente del paquete que, tras rebotar en la pared a cortos valores de r_{HF} , se dirige de nuevo hacia el canal de salida para alcanzarse así un nuevo máximo y disminuir de nuevo siguiendo la misma dinámica, así hasta hacerse el flujo suficientemente pequeño como para cortar la simulación sabiendo que el error en la constante cinética que sale de la integración de esta curva de flujo será inferior al 5%.

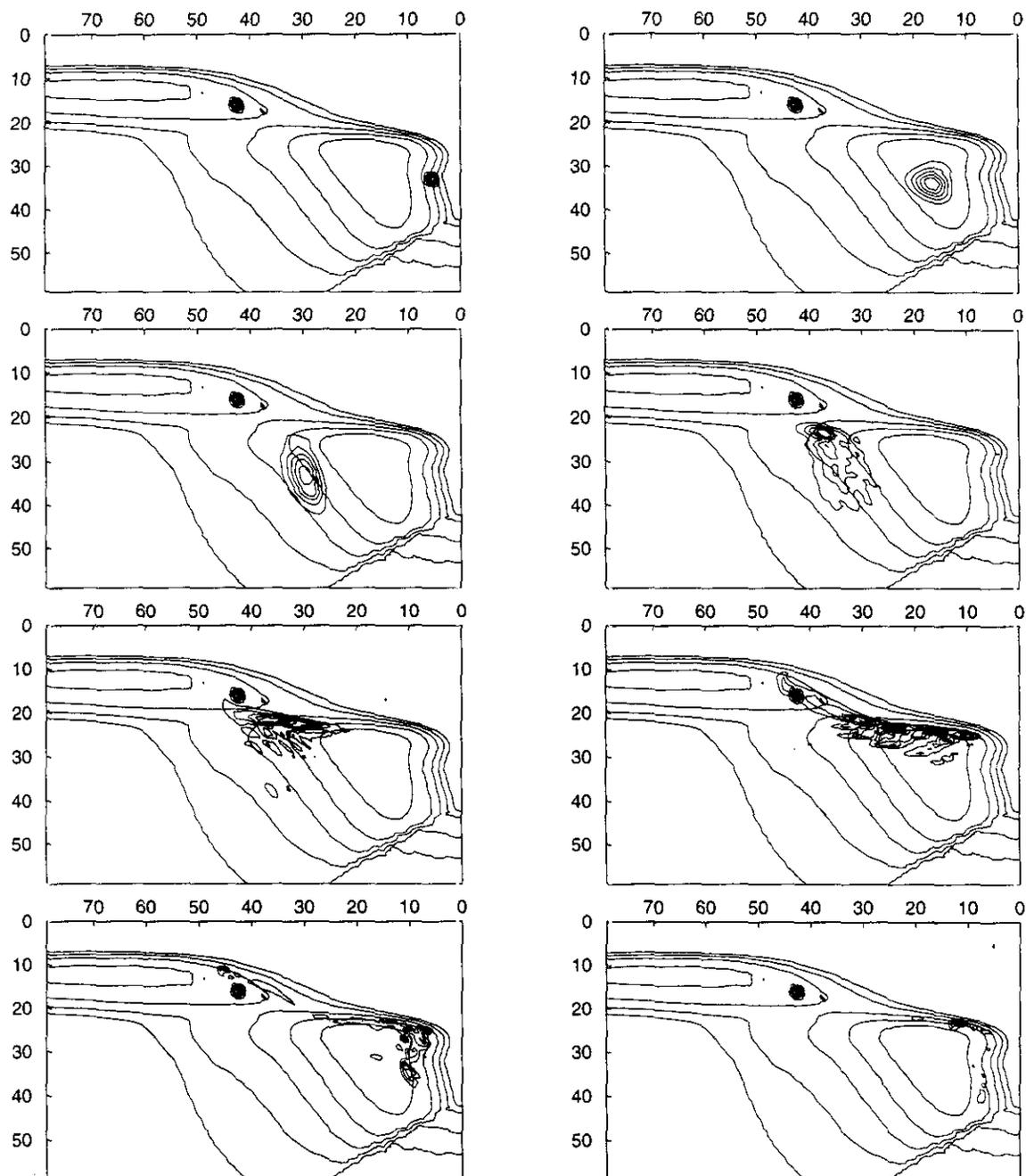


Figura 4.3: Evolución temporal de un paquete de ondas sobre la SEP de la reacción de descomposición del $\text{CH}_3\text{-CF}_3$. Instantáneas a tiempos (0.,5.), (10.,15.), (20.,25.) y (30.,35.) fs.

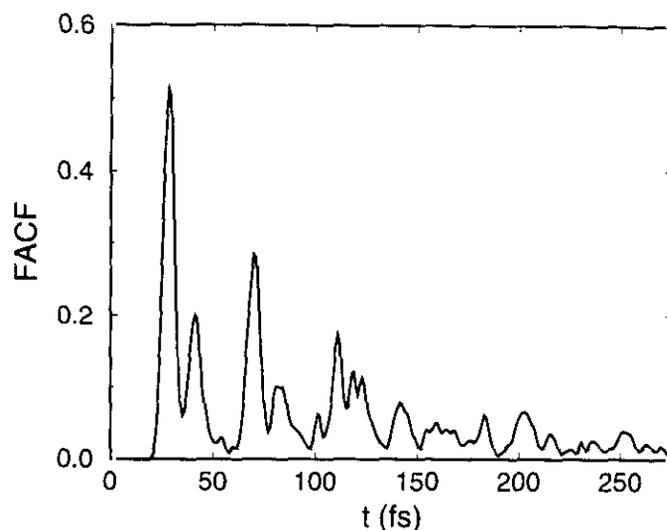


Figura 4.4: FACP para la descomposición del 1,1,1-trifluoroetano

Constantes cinéticas

Las constantes cinéticas de reacción obtenidas se resumen en la tabla 4.2, dadas también en forma gráfica (fig. 4.5) para mejor muestra del hábito de $K(E)$ frente a la energía E . El valor calculado en la literatura [177] según la teoría RRKM es desde $9.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ para $E = 30 \text{ Kcal/mol}$ por encima de la energía de barrera $E_b = 68 \text{ Kcal/mol}$. El valor experimental [178] es de $3.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ a 525 K de temperatura y en condiciones de k_{∞}^{uni} , lo que supone una energía total para la molécula de 102.4 Kcal/mol (la energía de activación es de 98 Kcal/mol). Estos valores no se pueden comparar directamente con los obtenidos aquí debido a que toda la energía de nuestro sistema proviene tan sólo de dos grados de libertad que representan los cinco del proceso reactivo concertado y no de los 18 totales de la molécula.

Una forma de corregir dichos valores es teniendo en cuenta la participación del resto de los modos pasivos. Al igual que en la expresión de Hinselwood (sec. 1.2.2), podemos escribir:

$$K_c(T) = K(E) \left[\left(\frac{E}{k_B T} \right)^{s-1} \frac{1}{(s-1)!} \right]^{-1} \quad (4.9)$$

donde la constante cinética corregida $K_c(T)$ se hace depender de la temperatura interna de la molécula, cuya energía se reparte equitativamente entre el resto de los modos pasivos s , que suman 16. De esta guisa, y suponiendo una temperatura interna del orden de 10000 K para una energía total de 100 Kcal/mol, obtenemos un factor de corrección de $\sim 10^{-2}$ para

$K(E)$, lo que nos permite comparar directamente con el valor experimental de la constante cinética reactiva.

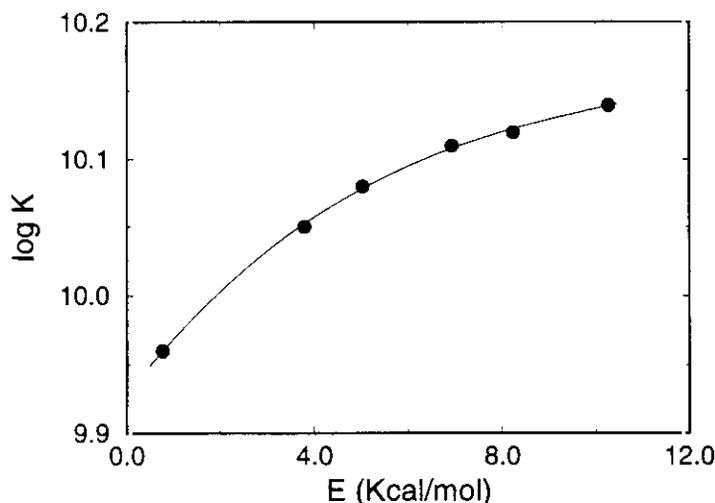


Tabla 4.2: Constantes cinéticas de reacción para la descomposición del 1,1,1-trifluoroetano. K (s^{-1}) $\times 10^{-10}$, frente a la energía interna de exceso E (Kcal/mol).

E	$K(E)$
0.77	0.91
3.78	1.12
5.02	1.20
6.92	1.29
8.23	1.32
10.27	1.38

Figura 4.5: $\log(K(E))$ vs. E para la descomposición del 1,1,1-trifluoroetano: valores obtenidos (●) y su ajuste (—).

4.2.3 Análisis poblacional de productos

Otra forma de comprobar la bondad de la SEP 2D obtenida para la reacción de eliminación del 1,1,1-trifluoroetano es ver qué ocurre en el canal de salida calculando la distribución vibracional del fragmento HF. Hemos llevado a cabo para ello el cálculo de las secciones parciales de fotodisociación usando el formalismo dependiente del tiempo comentado en el capítulo 2, que requiere el análisis de la evolución de un paquete de ondas situado inicialmente en lo alto de la barrera de la SEP que pasa por un valor de corte en la coordenada correspondiente a la zona asintótica del canal de salida de los productos. Este análisis proporciona los coeficientes dependientes del tiempo para cada estado propio del fragmento $c_v(R_\infty, t)$ por proyección del paquete de ondas en movimiento $\Phi(R_\infty, t)$ a su paso por el valor de corte de la coordenada del canal de salida $R = R_\infty$ sobre cada uno de los estados vibracionales asintóticos $\phi_v(r_{HF})$: $c_v(R_\infty, t) = \langle \phi_v(r_{HF}) \Phi(R_\infty, t) \rangle$ por los que se llega finalmente a las poblaciones P_v según se explicó.

Las funciones $\phi_v(r_{HF})$ necesarias en el cálculo fueron evaluadas en el mismo grid unidimensional formado por el corte en $R = R_\infty$ por diagonalización de la matriz del hamiltoniano, que para una dimensión se puede poner en forma discretizada como (ver Apéndice C)

$$H_{ij} = \frac{2}{N} \sum_{l=1}^{(N-1)/2} \cos(2\pi l(i-j)/N) K_l + V(x_i) \delta_{ij} \quad (4.10)$$

con

$$K_l = \frac{2}{\mu} \left(\frac{\pi \hbar l}{N \Delta x} \right)^2 \quad (4.11)$$

siendo N el número de puntos de malla, que ha de ser impar.

Para llevar a cabo el cálculo de las poblaciones vibracionales del fragmento HF, lo primero que hemos hecho ha sido variar el marco sobre el que se deslizará nuestro paquete de ondas. Este último se situará a $t = 0$ en las proximidades del punto de silla *top barrier* (1.25, 2.00 Å), dejándose caer a ambos lados de la barrera. Dado que nos interesa el flujo que escapa a través del canal de formación del HF, hemos ampliado la SEP hasta un valor de $R = 4$ Å, para luego hacer el corte a R_∞ a una distancia menor con el fin de no interferir con la pared absorbente colocada al final de la coordenada R que exige el método de Fourier. Se ha empleado una malla de 80x60 puntos, $r_{HF}[0.51 - 1.95 \text{ Å}]$, $R[0.75 - 3.9 \text{ Å}]$, lo cual quiere decir que hemos aumentado la densidad de puntos en la coordenada de interés r_{HF} . El corte se llevó a cabo para un valor de 51 en la dimensión R , siendo la energía inicial del paquete de 62 Kcal/mol, 59.3 Kcal/mol de energía puramente potencial, y el paso de tiempo de la propagación de 0.5 fs., menor que el empleado en la consecución de K , y que nos permite así un mejor seguimiento en el tiempo de los coeficientes $c_v(t)$, y que el propagador de Chebyshev admite sin ningún problema dado que las energías en juego son menores que en caso reactivo.

Tabla 4.3: Energías vibracionales para los primeros cinco estados v del fragmento HF en cm^{-1} . a) este trabajo, b) oscilador Morse (ver texto).

v	0	1	2	3	4
a	2287	6724	9469	13560	16222
b	2047	6006	9784	13383	16801

Si bien es cierto que un valor de corte R_∞ mayor, del orden de 4.5 Å, daría mejores resultados, también hay que tener en cuenta cómo ha sido modelada nuestra SEP para dos modos, que fue generada a partir de las múltiples coordenadas del estado de transición. Esto significa que no podemos llevarla más allá de un $R = 4.0$ Å sin temor a estar cometiendo algún tipo de error a la hora de hacer el corte en R , que no es ni más ni

Tabla 4.4: Población vibracional del fragmento HF normalizada a 1 para $v=1$. a) Este trabajo, b) Trayectorias clásicas (R.M. Benito y J. Santamaría [177], c) Valores experimentales: 1. E.R. Sirkin y M.J. Berry, J.Quantum Elect. QE-10, 701 (1974), 2. Polanyi y col., Can.J.Chem. 48, 2919 (1970).

v	0	1	2	3	4
a	1.76	1.	0.15	0.06	0.06
b	1.85	1.	0.15	0.01	-
c	1.25 ¹	1. ¹	0.55 ¹	0.13 ²	0.033 ²

menos que el perfil morse del fragmento HF. Para nuestro valor de corte, ($R = 3.25 \text{ \AA}$) las energías vibracionales recogidas para el fragmento en cm^{-1} se muestran en la tabla 4.3, donde se comparan con aquellas dadas por un morse HF de parámetros $R_e = 0.9168 \text{ \AA}$ como distancia de equilibrio, una constante de fuerza k_e de 9.659 mdyn/\AA , una frecuencia fundamental ν_e de 4138.7 cm^{-1} , una energía de disociación $D_e = 49314 \text{ cm}^{-1}$ y una anarmonicidad de $\nu_e x_e$ de 90.0 cm^{-1} [179]. Se puede observar que no hay mucha discrepancia entre ambas.

Las poblaciones relativas de los estados vibracionales del HF se presentan en la fig. 4.6, y en la tabla 4.4 en comparación con resultados de simulación (trayectorias clásicas) y experimentales, normalizadas todas ellas por el estado $v=1$, al que se le ha asignado un valor de $P=1$. Como se puede ver, los resultados obtenidos en el presente estudio se acercan algo más a los experimentales que aquellos obtenidos en nuestro grupo por trayectorias clásicas años atrás. No obstante, la SEP propuesta sigue infravalorando la población en $v=2$, aún escasa en comparación con el resultado experimental.

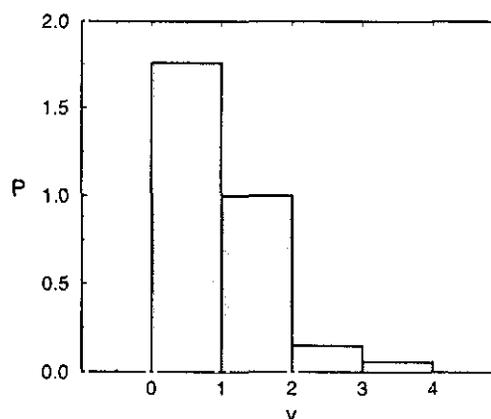


Figura 4.6: Población vibracional relativa del fragmento HF ($P=1$ para $v=1$) vs. número cuántico v .

4.3 Aplicación a la reacción de isomerización del metil-isonitrilo

El siguiente paso es la aplicación del método a una de las dos reacciones de isomerización estudiadas bajo las técnicas GLD, primero para el sistema aislado y después, ya en el siguiente apartado, para el sistema sometido a la interacción con el disolvente.

4.3.1 Modelo hamiltoniano y SEP

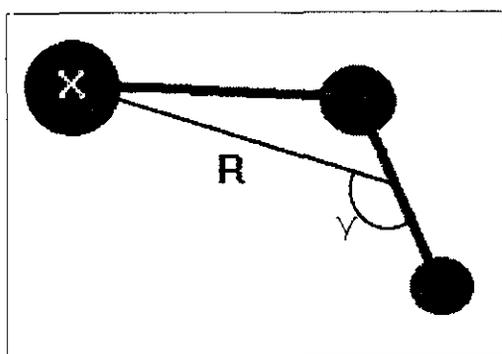


Figura 4.7: Coordenadas de Jacobi empleadas en la SEP 2D para la reacción de isomerización del metil-isonitrilo

La superficie de energía potencial utilizada proviene de aquella propuesta en la sección 3.1.2, escogiendo ahora una representación en coordenadas de Jacobi [180], donde la coordenada R es la distancia entre el grupo X y el centro de masas del enlace CN , la coordenada angular γ es el ángulo que forman \vec{R} y \vec{CN} , y la tercera coordenada r , correspondiente al enlace CN , ha sido congelada a su valor de equilibrio (ver fig. 4.7). En esta representación, llegamos a una SEP 2D compuesta de un doble pozo asimétrico

que corresponde a las dos configuraciones XNC y XCN de la reacción de isomerización (ver fig. 3.3).

El hamiltoniano 2D resultante, donde se ha considerado la coordenada angular como cartesiana (rotación cero), toma la forma:

$$H = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu_R} + \frac{\hat{p}_\gamma^2}{2I_\gamma(R)} + V(R, \gamma, r = r_{eq}) \quad (4.12)$$

siendo μ_R es la masa reducida de X y CN , e I_γ el momento de inercia reducido correspondiente a la coordenada γ :

$$\frac{1}{I_\gamma} = \frac{1}{m_C \cdot \Delta_C^2} + \frac{1}{m_X \cdot R^2} + \frac{1}{\mu_{CN} \cdot I_\gamma^0} \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{I_\gamma^0} = \frac{1}{\Delta_C^2} + \frac{1}{R^2} + 2 \cdot \frac{\cos \gamma}{\Delta_C \cdot R} \quad (4.14)$$

que depende de la masa reducida de CN (μ_{CN}), de las masas de C y X (m_C, m_X), de Δ_C , definido como $\frac{m_N}{m_N + m_C} \cdot r_{eq}$, y de la coordenada R .

4.3.2 Dinámica reactiva

En el proceso de isomerización hay que tener en cuenta la simetría del problema, ya que, como podemos ver en su SEP, una vez el paquete de ondas ha pasado a la zona P desde la R, puede rebotar en la nueva ascension hacia el paso de P a R nuevamente, llegando al problema ya mencionado en relación con el tiempo límite de integración a la hora de evaluar la constante cinética. El problema se ha solucionado colocando una barrera absorbente tras S_P , que nos asegura la aniquilación de reflujos.

Condiciones iniciales

La SEP presenta una barrera de 38 Kcal/mol, y una energía de unas 17 Kcal/mol para el nivel cero del pozo XNC, habiendo tomado como cero de energías el pozo XCN. Siguiendo el camino de reacción de uno a otro pozo hemos situado nuestra S_P en torno al 45 % del grid total en la coordenada θ alrededor de su valor de equilibrio $\theta = 0$, concretamente hemos colocado nuestro wpo en el punto (2.09 rad, 2.05 Å), que es, como se observa en la SEP, un punto en el camino de reacción entre las zonas I y P. En cuanto a la barrera absorbente, necesaria para evitar evaluar K_b , ha sido colocada para un valor de $\theta = 2.35$ rad, suficientemente alejada del punto central del paquete wpo, siendo este último gaussiano con variancias de 0.085 rad y 0.059 Å en las coordenadas θ y R respectivamente. La energía media del paquete viene definida por la energía potencial más una pequeña contribución cinética proveniente de la incertidumbre en los impulsos dada por la anchura en la coordenada del paquete.

Flujos reactivos

La figura 4.8 muestra el aspecto de las funciones de autocorrelación de flujo obtenidas. Tres grandes lóbulos aparecen como consecuencia de las *envites* del paquete de ondas iniciado en el tiempo en la zona R de reactivos por encontrar el camino de reacción que le lleve a P. Estas funciones se llevaron hasta los 150 fs., tiempo en el cual se hace necesario cortar a la hora de hacer la posterior integración de las mismas para obtener así la constante cinética buscada, por la repetida razón de evitar encontrarnos con contribuciones de K_b . También muestra la figura el diferente comportamiento de la FACF a tres energías distintas. Se ve cómo a mayor energía más picudos son los lóbulos, lo que significa que la energía cinética del wp que pasa por el estado de transición está más concentrada en impulsos. Menos diferencia muestran en el tiempo inicial de aparición clara de flujo, en torno a los 60 fs, lo que indica que siempre hay componentes más energéticas en el wpi (como las que aparecen hacia los 40 fs), el cual responde sin embargo a una energía media E .

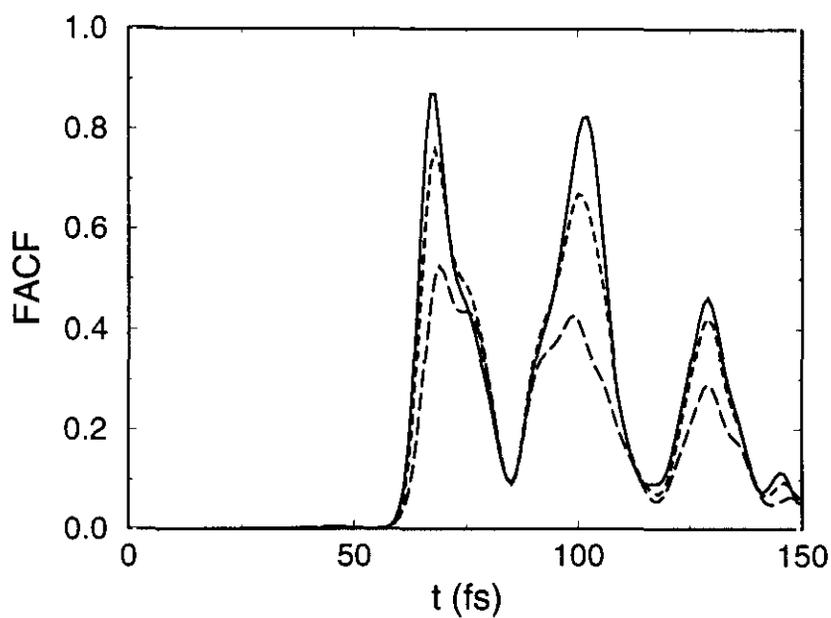


Figura 4.8: FCF para la isomerización del metil-isonitrilo para tres energías diferentes: (· · ·) 4.3, (- - -) 6.9, y (—) 8.6 Kcal/mol por encima de la energía de barrera.

La dinámica del paquete de ondas sobre la SEP correspondiente a dichas funciones de correlación puede ser visualizada en la figura 4.9.

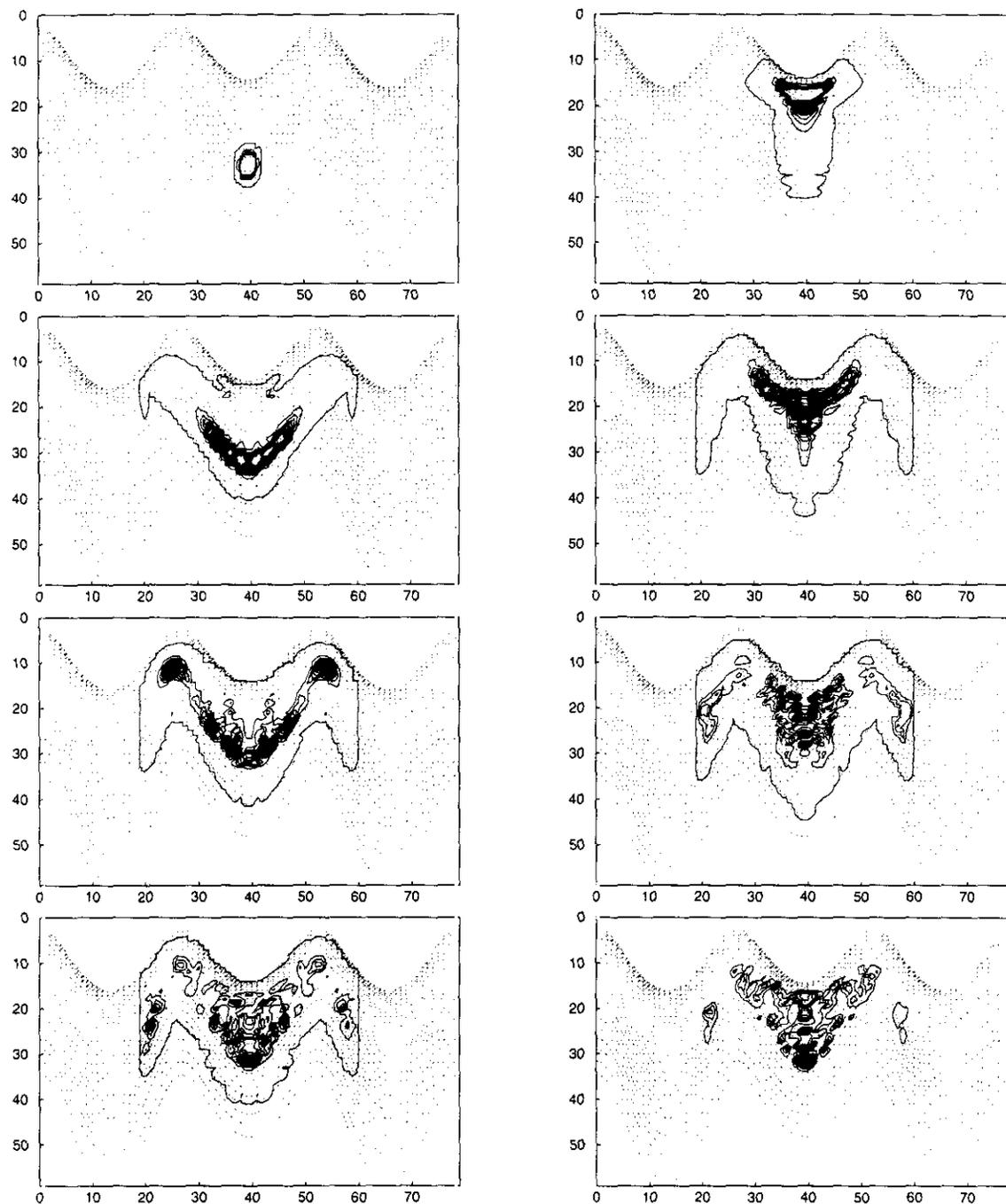


Figura 4.9: Evolución temporal de un paquete de ondas sobre la SEP de la reacción de isomerización del metil-isonitrilo. Instantáneas a tiempos (0.,15.), (30.,45.), (60.,75.) y (90.,120.) fs.

Constantes cinéticas

Por integración de las curvas presentadas anteriormente llegamos a las constantes cinéticas $K(E)$. La tabla 4.5 resume los resultados obtenidos para la reacción de isomerización, así como los obtenidos en nuestro laboratorio por dinámica molecular para la misma reacción pero incluyendo todos los grados de libertad del sistema. El acuerdo entre ambos es muy bueno como se puede ver en la figura 4.10, donde se ha representado el logaritmo decimal de la constante cinética frente a la energía. El único lugar donde la desviación de los valores obtenidos empieza a ser algo significativa es a bajas energías (hasta 2 Kcal/mol) respecto de los valores obtenidos por cálculo de trayectorias, ajustados a una curva logarítmica. La razón de esta desviación es el efecto del punto cero de energía en reactivo y complejo activado. Sabemos que no es lo mismo barrera topológica de energía entre reactivo y complejo activado que diferencia de energía entre los puntos de nivel $v = 0$ de ambos (energía umbral). En nuestro caso, la diferencia entre ambas es de unas 0.2 Kcal/mol. A este efecto hay que añadir el debido a la dimensionalidad reducida del sistema, que implica la no participación del enlace CN en el proceso reactivo, de manera que no puede retener parte de la energía de la molécula, originando valores para la constante cinética mayores a los obtenidos en los cálculos de trayectorias, donde se tienen en cuenta explícitamente todos los grados de libertad del sistema.

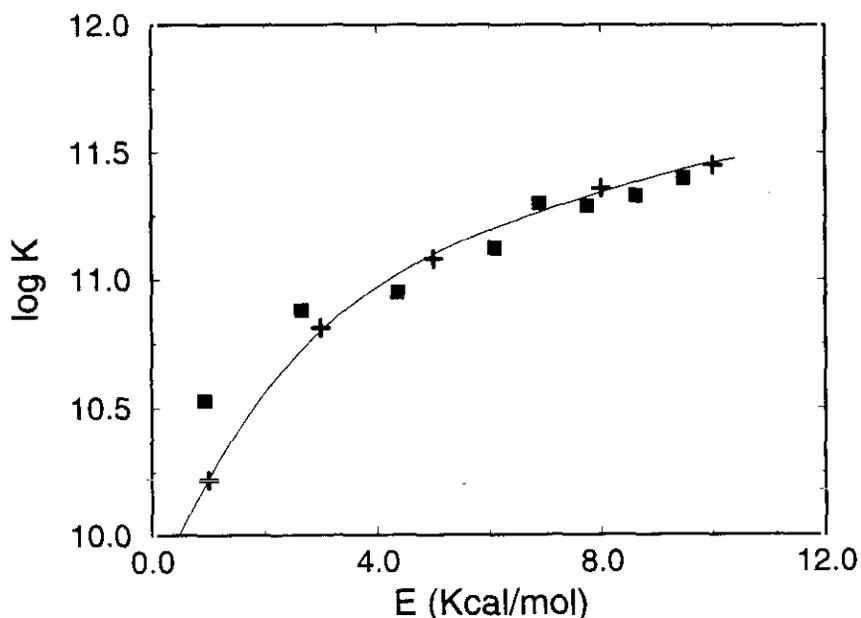


Figura 4.10: $\log(K(E))$ vs. E para la isomerización del metil-isonitrilo: este trabajo (■), cálculo de trayectorias (+) y su ajuste (—).

Tabla 4.5: Constantes cinéticas de reacción para la isomerización del metil-isonitrilo. $K(E)$ frente a la energía interna de exceso E .

E (Kcal/mol)	K (s^{-1}) $\times 10^{-11}$	K_{MD} (s^{-1}) $\times 10^{-11}$
0.94	0.34	0.16
2.65	0.76	0.52
4.36	0.89	1.05
6.09	1.32	1.55
6.88	1.92	1.82
7.74	1.99	2.14
8.61	2.13	2.40
9.47	2.54	2.69

4.4 Dinámica reactiva en fase condensada

La influencia del medio circundante a la molécula reactiva sobre la reactividad de esta y, más concretamente, sobre la coordenada de reacción al hablar de propagación de un paquete de ondas sobre una SEP es un problema difícil de tratar. Se puede mirar desde una óptica en la que la SEP misma, antes independiente de la variable tiempo, es deformada por el potencial externo dependiente del tiempo, que proviene de la posición de las partículas del disolvente y que se manifiesta a través de colisiones, ya sean blandas o duras, con los átomos que componen la molécula de soluto.

Hay que tener en cuenta que la imagen tan pictórica que nos proporcionaban las técnicas de simulación MD y GLD va a cambiar en tanto en cuanto ahora la energía está cuantizada y la SEP discretizada en una malla de paso constante. Por tanto, dichas colisiones van a modificar dicha superficie de energía potencial en términos de un número discreto de estos pasos, originando cada colisión efectiva una translación espacial de la malla.

Si ahora miramos desde la óptica del paquete de ondas a propagar, podemos decir que este *vería* moverse la malla al tiempo que se desliza por la *sábana* de energía potencial y, por tanto, *vería* modificarse la topología de la misma (variación en la posición y altura de la barrera por ejemplo), lo cual favorecerá o no la reacción química.

Ambas visiones equivalen a pensar en una malla independiente del tiempo y un paquete de ondas que se ve afectado por las colisiones con el medio a medida que se propaga por la SEP. En definitiva, y para el caso concreto de la isomerización del XNC-2D propuesto en la sección anterior, tendríamos un paquete de ondas afectado de las variaciones en el tiempo de las coordenadas R y γ , ΔR y $\Delta \gamma$.

Bajo esta perspectiva se pretende abordar el problema de la reactividad en fase condensada, analizando la influencia de la densidad del medio sobre la constante cinética reactiva, al igual que hicimos al tratar de las dinámicas DM y GLD.

4.4.1 Método

La pregunta que surge ahora es cómo calcular dichos incrementos en las coordenadas que forman la malla discreta a partir de las interacciones con las partículas de un disolvente a una temperatura y densidad dadas. La solución se encuentra en enlazar la dinámica cuántica con la clásica, de la que ya poseemos cierta experiencia, además de los datos de simulación para esta misma reacción química. Así pues, el cálculo de las fuerzas de interacción disolvente-soluto sobre las coordenadas que componen la malla 2D se realizará usando las técnicas de dinámica molecular conocidas, para luego discretizar los valores así obtenidos que se incorporarán a la propagación cuántica del paquete de ondas.

Los incrementos en las coordenadas, Δq , los calcularemos directamente por diferenciación numérica a partir de las fuerzas \dot{p} como $\Delta q = \dot{p}/m (\Delta t)^2$. Para el sistema XNC en particular, necesitaremos obtener las fuerzas \dot{p}_R y \dot{p}_γ a partir de aquellas de interacción con el disolvente \dot{p}_X , \dot{p}_N y \dot{p}_C .

Para la coordenada R tenemos:

$$F_R = \dot{p}_R = R_X + R_N + R_C \quad (4.15)$$

$$R_X = f_X \cdot R/|R| \quad (4.16)$$

$$R_N = f_N \cdot R/|R| \quad (4.17)$$

$$R_C = f_C \cdot R/|R| \quad (4.18)$$

y para la coordenada angular γ :

$$M_\gamma = \sum_i q_i \times f_i \quad (4.19)$$

$$M_\gamma = \dot{p}_\gamma = R \times f_X + d_1 \times f_N + d_2 \times f_C \quad (4.20)$$

donde todas las magnitudes consideradas son vectores tridimensionales. En estas expresiones, las f_i se refieren a las fuerzas de interacción entre las partículas del disolvente y cada una de los átomos de la molécula de soluto, $|R|$ es el valor absoluto de la distancia R entre el grupo atómico X y el centro de masas de NC, un punto se refiere al producto escalar y un aspa al producto vectorial. El resto de los símbolos vienen reflejados en la figura 4.11.

Una vez definidas las fuerzas que actúan sobre las dos coordenadas de la malla, podemos definir los incrementos ΔR y $\Delta\gamma$ como:

$$\Delta R = \pm \frac{|F_R|}{\mu_R} (\Delta t)^2 \quad y \quad \Delta\gamma = \pm \frac{|M_\gamma|}{I_\gamma} (\Delta t)^2$$

Estos valores generados por la dinámica molecular clásica son tomados por el algoritmo de propagación cuántico y transformados en incrementos acordes a los pasos de malla, incrementos que modificarán al paquete de ondas $\phi(t)$ en la forma

$$\phi(R, \gamma, t) \longrightarrow \phi(R + \Delta R, \gamma + \Delta\gamma, t)$$

del que se obtendrán las FACFs en la forma usual, así como las constantes cinéticas de reacción.

4.4.2 Resultados

Debido a la discretización de la malla, se hace necesario aumentar el número de puntos en cada una de las dos coordenadas para poder dar cuenta de todos los posibles valores $(\Delta R, \Delta\gamma)$, que se traducirán en

$$\Delta R_g = \mathcal{E} \left\{ \frac{\Delta R}{dR} \right\} \quad y \quad \Delta\gamma_g = \mathcal{E} \left\{ \frac{\Delta\gamma}{d\gamma} \right\}$$

siendo dR y $d\gamma$ los pasos de malla de las coordenadas R y γ respectivamente, y donde \mathcal{E} es el operador *parte entera*. Se ha empleado una malla de 180×120 puntos [$dr=0.0144 \text{ \AA}$; $d\gamma=4.55^\circ$], donde destacan los 180 puntos para la coordenada R , debido a los pequeños valores de ΔR_g obtenidos incluso para altas densidades del disolvente.

Las simulaciones DM para la obtención de los incrementos $(\Delta R, \Delta\gamma)$ se han llevado a cabo para un intervalo de densidades 3–50 mol/l, una temperatura para el baño de 1900 K y una energía interna de 6.7 Kcal/mol por encima de la barrera de energía, integrando trayectorias de 1.6 ps para cada valor de la densidad. Como era de esperar, los mayores incrementos en las coordenadas de Jacobi vienen dados para las densidades más altas, que llegan a alcanzar valores de hasta $\Delta\gamma_g = 3-4$ y $\Delta R_g = 2$, si bien la mayor parte del tiempo son las *colisiones* de valor ± 1 en el caso de $\Delta\gamma_g$ y 0 en el de ΔR_g las que dominan. La mayor diferencia que se encuentra entonces al comparar los resultados a distintas densidades es la que llamaríamos *frecuencia de colisión* ν_c , así como la duración

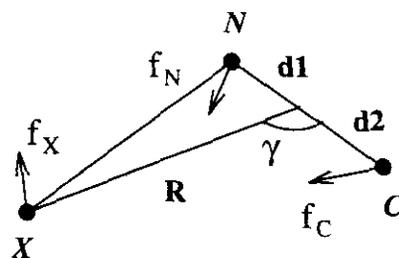


Figura 4.11: Modelo de la molécula XNC mostrando las fuerzas provenientes del disolvente sobre los grupos atómicos.

de dichas colisiones, ambas mayores cuanto más grande es el valor de la densidad del disolvente, como se puede apreciar en la figura 4.12, donde se ha representado $\Delta\gamma$ junto con $\Delta\gamma_g$ (escalones negros discretos) frente al tiempo para las densidades de 12.5, 20, 33 y 50 mol/l.

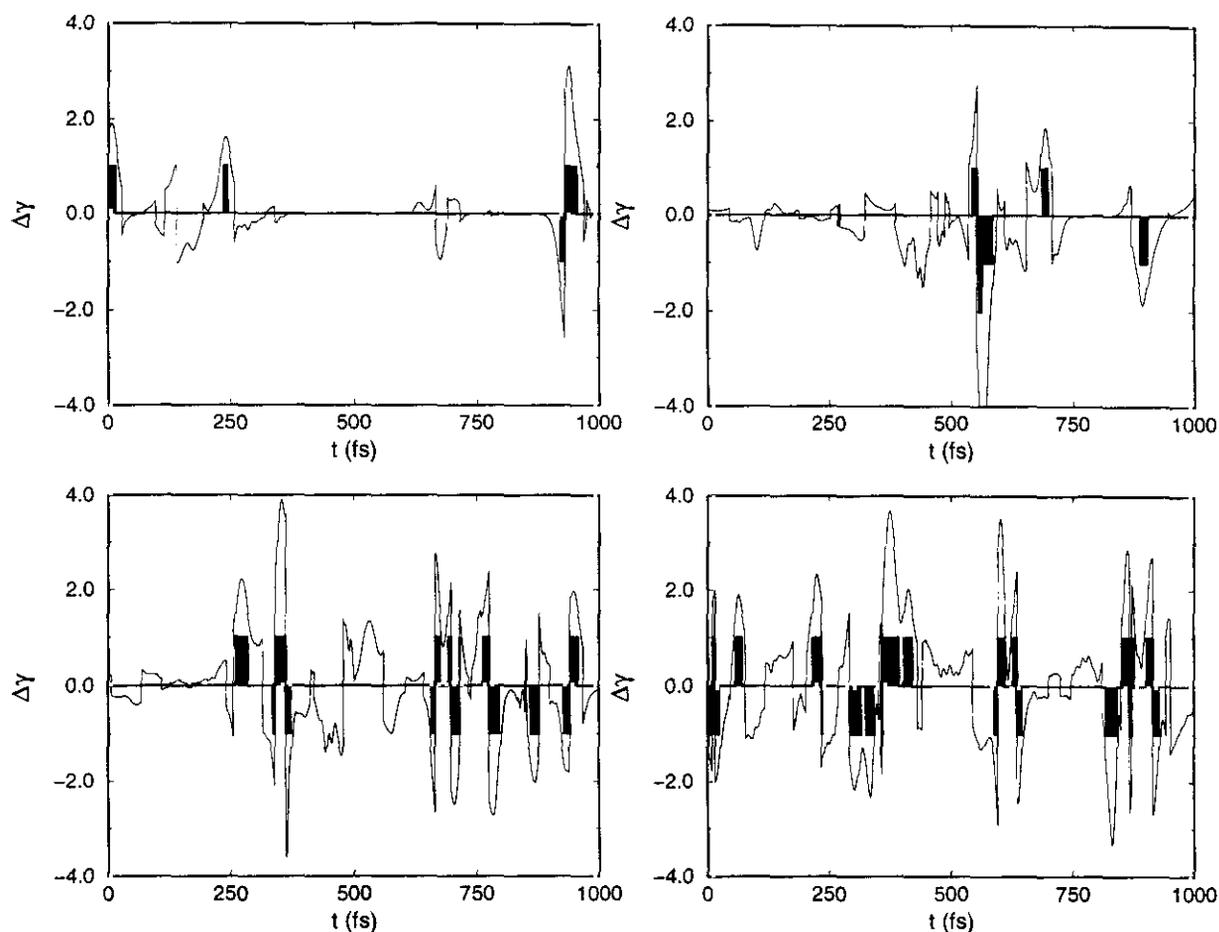


Figura 4.12: $\Delta\gamma$ (línea continua) y $\Delta\gamma_g$ obtenidas a partir de DM para las densidades 12.5 (arriba izquierda), 20 (arriba derecha), 33 (abajo izquierda) y 50 mol/l (abajo derecha).

Dada la diferencia entre los tiempos de la dinámica sobre la SEP (150 fs) y aquellos dados por ν_c^{-1} , sobre todo a densidades bajas, se ha optado por hacer un estudio modelizando mono y multicolisiones para diferentes valores de $\Delta\gamma_g$ y ΔR_g . Todos los resultados de las constantes reactivas obtenidas se muestran en la tabla 4.6, estructurada en dos grandes entradas con cuatro columnas cada una. A la izquierda se muestran las simulaciones de colisión única y a la derecha las simulaciones con multicolisión. Las columnas

que denotan un tiempo t_p en fs nos indican el momento en el que se produce cada *colisión*. Como primer valor de la tabla se encuentra aquel con perturbación cero, es decir, la constante cinética obtenida para la molécula aislada en esas condiciones. El paquete de ondas propagado, una gaussiana de anchura media 0.0593 Å y 0.0854 rad (4.89°) en las coordenadas R y γ respectivamente, tiene una energía media de 6.88 Kcal/mol por encima de la barrera de energía. Se ha comprobado que la variación en la posición inicial del paquete, así como en sus características (anchura y altura), influye muy poco en los resultados de K obtenidos — menos de un 3% para una colisión extrema de valor $\Delta\gamma_g = -5$ usando otro paquete de igual energía pero anchuras medias 0.0675 Å y 0.12 rad (6.87°)—. El resto de las condiciones de propagación (propagador empleado, posición de la barrera absorbente) son iguales a las simulaciones realizadas para el caso de molécula aislada en la sección 4.3.

Para poder entender los resultados hemos de apoyarnos más directamente en la dinámica de nuestro paquete de ondas sobre la SEP. Una forma de hacerlo es mediante la representación de la probabilidad de supervivencia del paquete, $P_S(t) = |S(t)|^2$, siendo $S(t)$ su función de autocorrelación, definida en el apartado 2.4.4. Se ha comprobado que si la perturbación comienza a tiempos mayores de 60 fs (donde el valor de $P_S(t)$ se hace menor), la dinámica y, por tanto, la constante cinética, no se ven apenas modificadas mientras que, por el contrario, cuando la perturbación sobre el paquete de ondas se produce a tiempos cortos, la dinámica y, sobre todo, la reactividad se ven grandemente modificadas hasta llegar a doblarse o reducirse a la mitad esta última (ver fig.4.13). Los valores de la tabla 4.6 son los obtenidos para estos tiempos cortos.

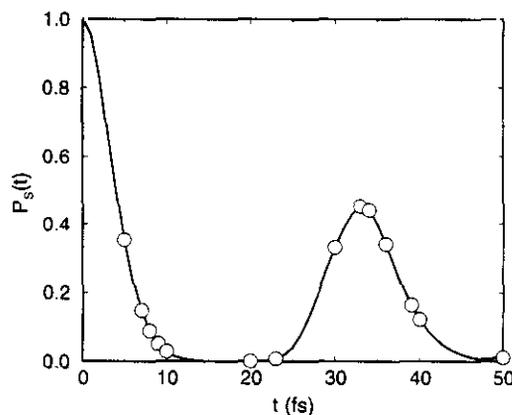


Figura 4.13: $P_S(t)$ para la simulación con perturbación nula mostrando los t_p empleados en la tabla 4.6.

Para simulaciones de colisión única se observa en general cómo, a perturbación en R nula, el momento de inicio de la perturbación, y no sólo la intensidad de ésta, es el factor relevante a la hora de conseguir una reactividad alta, pudiéndose establecer una relación entre K y el tiempo t_p sobre $P_S(t)$ en que empieza la perturbación (ver por ejemplo los valores [$\Delta R = 0$; $\Delta\gamma = -1$] para diferentes tiempos). La reactividad se incrementa para valores de t_p en los que $P_S(t)$ tiende a cero más rápidamente (la colisión ayuda a la dinámica) y disminuye para valores de t_p en los que $P_S(t)$ alcanza un máximo (la colisión provoca una descoherencia en el paquete). Podemos seguir la dinámica tras la

Tabla 4.6: Constantes cinéticas K para la isomerización de la molécula XNC bajo distintas perturbaciones del líquido (ver texto).

ΔR_g	$\Delta \gamma_g$	t (fs)	K ($\times 10^{11} \text{s}^{-1}$)	ΔR_g	$\Delta \gamma_g$	t (fs)	K ($\times 10^{11} \text{s}^{-1}$)
0	0	-	1.99	0	-8	8	2.27
0	-1	8	1.89		-1	39	
1	-1	8	1.98		-1	40	1.70
2	-1	8	1.84	1		36	
0	-1	20	1.98		-1	40	2.01
0	-1	30	2.06	2		36	
0	-1	34	1.80		-1	40	1.44
0	-1	38	2.21	1		30	
0	-1	40	2.21		-1	40	1.99
0	-1	50	1.62	1		20	
0	-2	8	2.12		-1	40	1.68
2	-2	8	2.45	1		36	
3	-2	8	2.22		-2	40	1.32
0	-2	23	1.62		-1	40	
0	-2	33	1.51	1		50	1.54
0	-2	36	1.81	1	-5	8	
0	-2	40	1.60		-1	40	3.73
0	-3	8	2.59	1	-5	8	
3	-3	8	3.05	1		36	
0	-5	5	1.37		-1	40	3.68
0	-5	8	3.37	1		7	
0	-5	8	3.43*		-2	8	
1	-5	8	3.77	2		9	
2	-5	8	3.98		-1	10	2.77
3	-5	7	3.95	1		7	
3	-5	8	4.00		-2	8	
0	-5	10	2.15	2		10	1.71
0	-5	34	1.90				

perturbación en la figura 4.14.

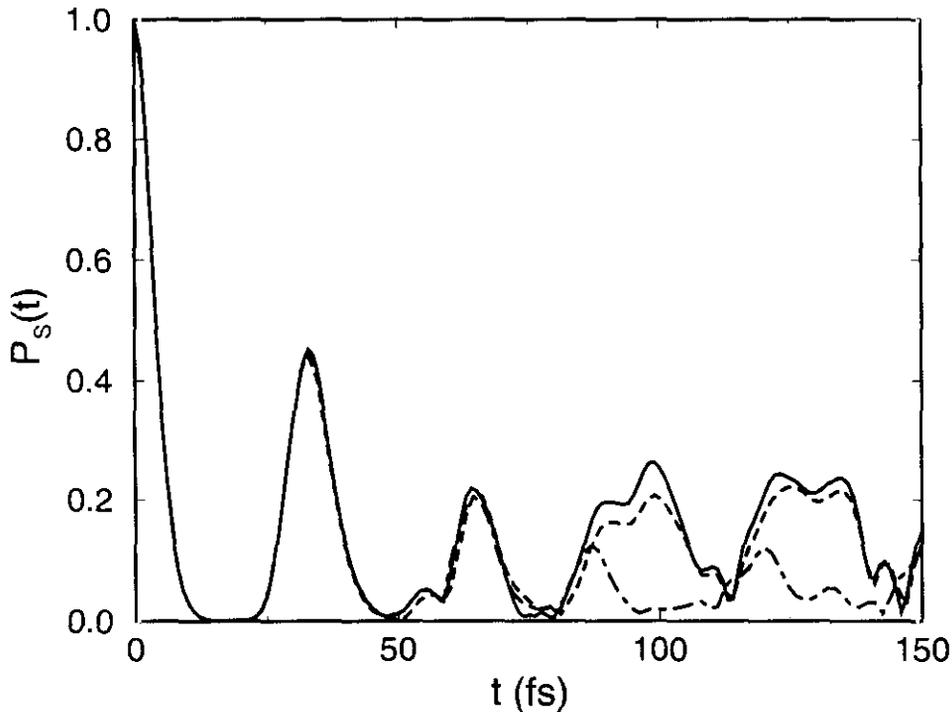


Figura 4.14: $P_S(t)$ para colisión única a $t_p = 20$ fs (---) y 40 fs (-.-.-) en comparación con la propagación a perturbación cero (línea continua).

El estudio del efecto de la perturbación quedaría incompleto si no analizáramos la FACF correspondiente a cada dinámica. En la figura 4.15 se muestran dichas funciones de autocorrelación de flujo para las monocollisiones [$\Delta R = 0$; $\Delta \gamma = -1$] a $t_p = 20, 40$ y 50 fs. Para $t_p = 20$ ($P_S(t) \sim 0$) la FACF alcanza un máximo en el primer lóbulo, muy superior al del caso sin perturbación (línea continua), para después hacerse más pequeña que ésta y llegar a una K inferior. En el caso de $t_p = 40$ ($P_S(t) \rightarrow 0$) el primer lóbulo se mantiene parecido al caso de perturbación nula, mostrando sin embargo un segundo lóbulo muy superior, que desembocará en una K un 11% mayor. Para $t_p = 50$, donde de nuevo $P_S(t)$ se hace muy pequeña, la reactividad vuelve a disminuir.

Cuando se introduce perturbación en la coordenada R las consecuencias son más difíciles de extraer, si bien se observa que para tiempos cortos y a medida que aumenta la perturbación en ambas coordenadas R y γ , K aumenta. A tiempos menos cortos la perturbación en R pierde su efectividad. Se puede decir que en general la perturbación en R ayuda a la reacción química. Las colisiones compuestas, por contra, empeoran el

rendimiento reactivo, actuando como pares colisión-anticolisión que activan y desactivan el proceso. En la figura 4.16 se representa la probabilidad de supervivencia para una multicolisión y una monocolisión dura. En el primer caso no se observan discrepancias con la curva para la simulación de perturbación cero hasta los 85 fs, tiempo en el cual $P_S(t)$ se hace mucho menor, lo que se reflejará en las constantes reactivas obtenidas. La colisión dura provoca a t_p corto un cambio total en la dinámica del paquete de ondas, rompiendo su coherencia, y proporcionándole una gran energía cinética, que hará que origine un gran flujo reactivo, obteniendo un valor para la constante mayor en un 47% que para perturbación nula.

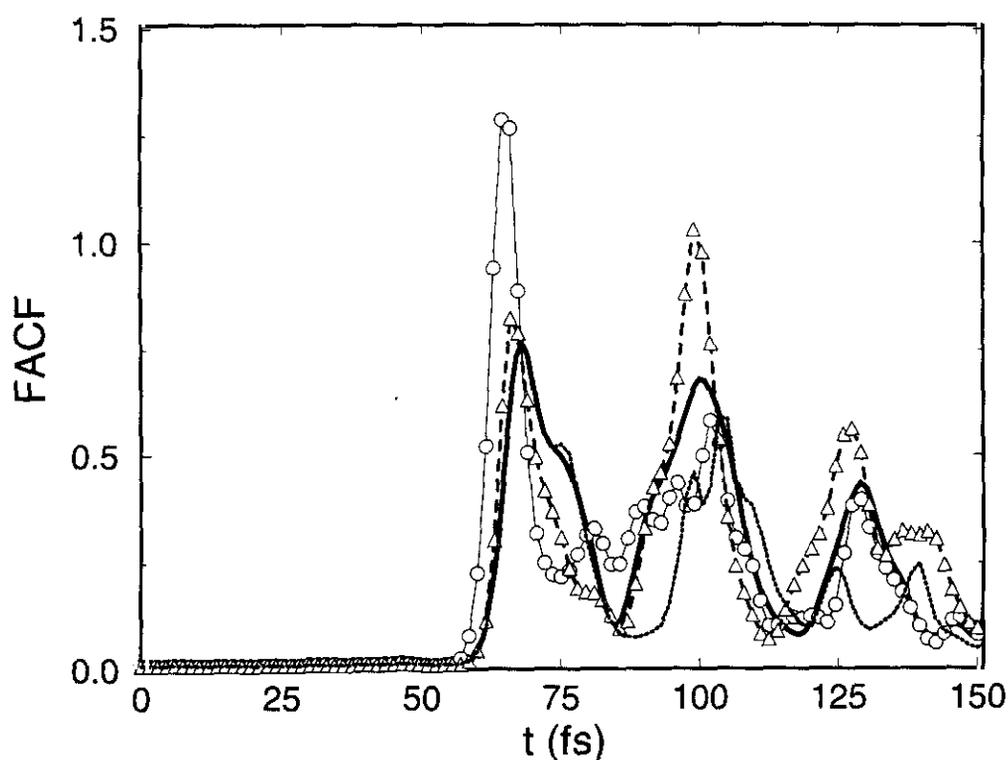


Figura 4.15: FACP para la misma perturbación (colisión única) a diferentes t_p : (—) perturbación cero, (○—○) 20 fs, (△- -△) 40 fs, (· · · ·) 50 fs.

Hasta el momento hemos estudiado la influencia del disolvente via perturbación sobre las coordenadas que definen la SEP para la reacción química, sin tener en cuenta un efecto importante como es el de la variación de la energía potencial misma de esta SEP inmersa en el campo de fuerza media creado por las partículas del disolvente. Este efecto supone añadir un término potencial dependiente del tiempo en el hamiltoniano de la propagación. Es conveniente destacar ahora que en el presente estudio se ha utilizado un propagador

basado en los polinomios de Chebyshev que, recordemos, no es apto para hamiltonianos dependientes del tiempo, haciéndose necesario el uso de un propagador que conserve la norma del paquete de ondas como es el *Split Operator*.

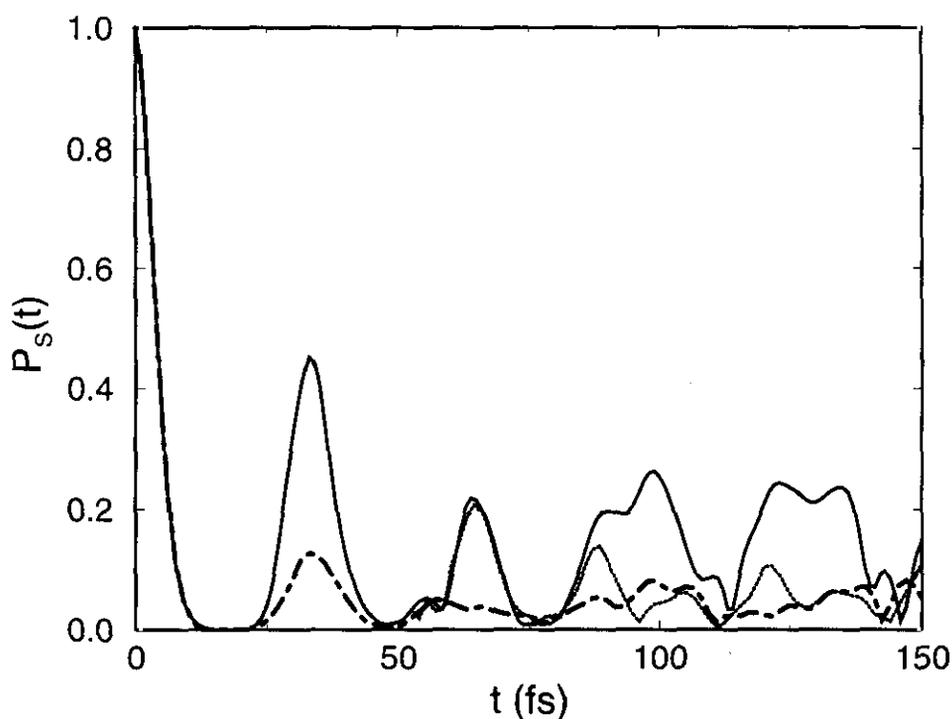


Figura 4.16: $P_s(t)$ para colisión única fuerte (· - · -) y multicolisión (· · · ·) en comparación con la propagación a perturbación cero (línea continua).

En lo que antecede queda de manifiesto la dificultad de tratar con un disolvente de forma discreta. En el capítulo 6 se abordará de otra manera este problema mediante el empleo de la densidad espectral del disolvente que sale de modelar el baño como suma infinita de osciladores armónicos acoplados linealmente a los grados de libertad de la molécula de soluto, todo ello dentro del marco de las integrales de camino y los propagadores de Feynman.

Capítulo 5

Efecto túnel y reactividad en procesos de transferencia intramolecular de protón

En el capítulo anterior hemos abordado la reactividad química desde una óptica mecanocuántica, aplicándola a reacciones estudiadas por métodos clásicos y para las que los resultados podían ser directamente comparables. Sin embargo, para sistemas químicos que conllevan el movimiento de partículas ligeras, o donde el número de estados propios por debajo de la barrera de energía es muy pequeño, esta comparación ya no es posible, al aparecer fenómenos de naturaleza exclusivamente cuántica. Entre estos fenómenos destaca el efecto túnel, presente en muchas de las reacciones en las que se ve involucrado un átomo de hidrógeno. Los desdoblamientos túnel que presentan dichos sistemas van a ser perturbados por el campo externo creado por las partículas del disolvente, cuya dinámica puede ser también cuantizada. Teniendo en cuenta la relación existente entre el valor absoluto de los desdoblamientos túnel y la constante cinética, sería interesante poder estudiar la influencia del disolvente sobre dichos desdoblamientos y, por ende, sobre la constante reactiva. Más aún, sería deseable poder realizar alguna clase de control variando las condiciones del disolvente para así modificar los desdoblamientos túnel de tal forma que la reactividad química aumente o disminuya según convenga [58].

Siguiendo esta línea de pensamiento se ha estudiado la influencia del disolvente sobre un proceso de transferencia protónica intramolecular genérico (que se correspondería con aquel que se produce en la molécula de malonaldehído) y, más concretamente, sobre los desdoblamientos túnel que presenta, para conocer más en detalle la variación en la reactividad así como las posibilidades de control de la reacción química. Esta conexión entre

túnel y reactividad ha sido explorada a través de un método dinámico como es el de la propagación de paquetes de ondas, el cual nos permitirá desde visualizar el efecto túnel hasta obtener directamente los desdoblamientos túnel buscados.

5.1 Teoría

El sistema químico de transferencia protónica intramolecular puede ser descrito en términos físicos como un sistema de dos niveles en presencia de un campo electromagnético. Para este modelo se sabe que en ausencia de radiación toda la dinámica del sistema queda determinada por el valor del desdoblamiento entre esos dos niveles, de ahí el interés en encontrar métodos de control de dichos desdoblamientos. Modificando adecuadamente la intensidad y frecuencia del campo externo podemos aumentarlos varios órdenes de magnitud [181] (lo que implica aumentar la velocidad de paso entre uno y otro nivel) para altas intensidades del campo y frecuencias cercanas a aquellas de los pozos pertenecientes al potencial de doble pozo por el que está representado el sistema, o bien reducirlos hasta incluso la supresión de túnel (lo que implica localización de estados en uno u otro pozo) para campos poco intensos y una frecuencia adecuada, como vamos a ver en el presente estudio.

Para el hamiltoniano correspondiente a un sistema de dos niveles acoplado a un modo del campo electromagnético, se llega [182] a la siguiente expresión para los desdoblamientos túnel:

$$\Delta_n = \Delta_0 e^{-2\alpha^2} L_n(4\alpha^2) \quad (5.1)$$

donde $\alpha = c/\omega$ siendo c el parámetro de acoplamiento entre el sistema de doble pozo y el campo externo, ω la frecuencia del pozo y Δ_0 es el valor para el desdoblamiento túnel en ausencia de perturbación. L_n se refiere al polinomio de Laguerre de grado n , el número cuántico perteneciente al campo, y podemos deducir que la supresión de túnel ocurrirá cuando se cumpla $L_n(4\alpha^2) = 0$. Esta expresión es válida dentro de una teoría de perturbación de primer orden para un número arbitrario de fotones en el modo del campo electromagnético.

Cuando el modo referente al campo electromagnético es sustituido por un modo de vibración intramolecular, llegamos a un caso más *químico*. Este es el caso de la molécula de tropoleno y derivados, donde la coordenada de reacción por la que se produce la transferencia protónica $\text{OH} \cdot \cdot \text{O}$ (ver fig. 5.4) está principalmente acoplada al modo de vibración fuera del plano ν_{26} , el cual causa desplazamientos no colineales en la coordenada de reacción llegando incluso a suprimir el proceso túnel [57]. En general, se toma la

frecuencia efectiva del oscilador acoplado como mucho menor a aquella cerca del fondo del pozo biestable con el fin de poder explicar la variación de los desdoblamientos túnel (DT) con el acoplamiento. Es lo que se llama la *aproximación súbita*. En esta aproximación, se puede considerar un movimiento clásico a lo largo de la coordenada del modo acoplado y un DT unidimensional $\Delta_{1D}(c)$ para los valores en los que dicha coordenada es cero, es decir, se considera que el proceso túnel sólo se produce en el instante en que la partícula se encuentra en la posición con valor cero para la coordenada del modo acoplado (ver figs. 5.1 y 5.3), lo que es equivalente a la aproximación Condon utilizada en la teoría de transiciones no radiativas [183, 184]. Teniendo en cuenta esta aproximación, se llega para el DT designado, $\Delta_{n_1=0, n_2}$ (donde n_1 y n_2 son los números cuánticos para el doble pozo y el oscilador acoplado respectivamente) a la expresión [185]:

$$\Delta_{0, n_2} = \Delta_{1D}(c) \exp \left[-\frac{m\omega}{\hbar} \left(\frac{cx_0}{m\omega^2} \right)^2 \right] L_{n_2} \left[2 \frac{m\omega}{\hbar} \left(\frac{cx_0}{m\omega^2} \right)^2 \right] \quad (5.2)$$

donde c es el parámetro de acoplamiento entre el potencial del doble pozo y el potencial armónico que representa ahora la perturbación, ω es la frecuencia de este potencial armónico, m la masa de la partícula y x_0 un parámetro constante de la SEP $V(x, y)$ referido a la coordenada del doble pozo, x . Los polinomios de Laguerre L_{n_2} vuelven a aparecer, indicando de nuevo cuando habrá supresión de túnel.

La diferencia a nivel de resultados entre esta ecuación y la ecuación 5.1 es el comportamiento no monótono que la primera asigna a la variación de DT con el parámetro de acoplamiento c como veremos en el apartado 5.3.2.

Otra forma de calcular los desdoblamientos por túnel es a partir de las funciones de onda propias del hamiltoniano, y no como hasta ahora directamente en los niveles de energía. Esta relación nos la da la fórmula de Herring [186] (ver Apéndice D):

$$\Delta_{n_1, n_2} = \frac{2\hbar \int_{SD} d\xi \Psi \frac{\partial}{\partial n} \Psi}{m \int_{\text{pozo}} \Psi^2 dx dy} \quad (5.3)$$

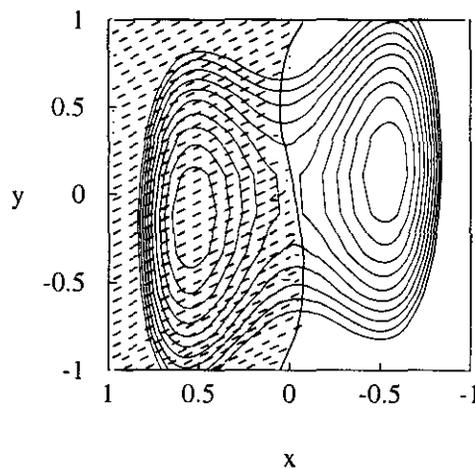


Figura 5.1: SEP para el modelo de transferencia protónica intramolecular mostrando el dominio de uno de los pozos (zona rayada), separado del otro por la línea divisoria.

donde Ψ es la función de onda correspondiente al estado (n_1, n_2) , m a la masa, ξ a la coordenada correspondiente a la superficie divisoria SD de los dos pozos, y n a la dirección normal a SD .

5.2 Método

Una vez presentado el problema desde el punto de vista de la teoría, hace falta pasar a la descripción de técnicas que nos permitan obtener los desdoblamientos túnel. Para calcular los niveles energéticos de un Hamiltoniano dado, contamos con la herramienta de la propagación de paquetes de ondas que, como bien sabemos (ver sec.2.4.4), nos proporciona el espectro de frecuencias a partir de la transformada de Fourier de la parte real de la función de autocorrelación del paquete de ondas [90].

En cuanto a las funciones de onda, también es posible aprovechar dicha propagación para su obtención según lo que se conoce como método espectral [35]. Partiendo de la base del conocimiento de los valores propios de la energía E_i , obtenidos en una propagación previa, podemos reconstruir sus funciones de onda correspondientes ϕ_i sin más que proyectar el paquete de ondas en movimiento a cada tiempo sobre la función de onda deseada ¹. Teóricamente, una sola propagación de un paquete gaussiano Ψ bastaría para obtener todas las funciones de onda. Cada una de ellas vendría dada como:

$$\phi_n(x, y) = c_0 \int_0^T \Psi(x, y, t) w(t) e^{iE_n t} dt \quad (5.4)$$

donde c_0 es una constante, T el tiempo total de propagación y $w(t)$ la función ventana

$$w(t) = 1 - \cos(2\pi t/T) \quad , 0 \leq t \leq T. \quad (5.5)$$

El principal inconveniente de este método es el elevado número de pasos de propagación necesario para convergencia, si es que esta se produce. Por eso es importante la elección del paquete de ondas inicial, que debe ser lo más próximo posible a la solución que buscamos. Aun así, en el presente trabajo sólo se han podido obtener los dos primeros estados para el hamiltoniano 2D que representa la transferencia protónica, por lo que se hizo necesario recurrir a otra técnica.

Frente a este método dinámico se desarrolló el método *estático* FGH 2D descrito en el Apéndice C, por el que se diagonaliza la matriz hamiltoniana obtenida a partir de los puntos de la malla, que son tomados como funciones de base.

¹recordemos que un paquete de ondas gaussiano es un estado puro no propio combinación de los estados propios del sistema incluyendo la dependencia temporal.

5.3 Desdoblamientos túnel

Como ya hemos mencionado en la introducción de este capítulo, el sistema químico bajo estudio es la transferencia protónica intramolecular, estudiada de forma genérica en un principio, aunque particularizada al caso de la molécula del malonaldehído para dar más contenido cuantitativo y comparativo a los resultados. La coordenada de reacción de este proceso se modela por un potencial cuártico simétrico (doble pozo). Acoplada a esta de forma lineal, representando al baño, se encuentra uno de los modos armónicos del disolvente, que se puede considerar como aquel que más contribuye a la densidad espectral $J(\omega)$ (ver sec. 1.3.6). Para este modelo bidimensional hemos calculado los desdoblamientos túnel en función del acoplamiento entre soluto y disolvente así como las funciones de onda y la dinámica de estas últimas en forma de estados preparados.

5.3.1 Modelo hamiltoniano

El hamiltoniano original es la suma del hamiltoniano correspondiente a un potencial biestable en la coordenada x y un oscilador armónico en la coordenada y , acoplados entre sí por un término bilineal caracterizado por la constante de acoplamiento c [187]:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} - \frac{m\omega_x^2}{4} x^2 + \frac{m^2\omega_x^4}{64E} x^4 + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m\omega_y^2}{2} \left(y + \frac{c x}{m\omega_y^2} \right)^2 \quad (5.6)$$

En esta expresión, m corresponde a la masa (de valor 1 para el protón), E a la barrera de energía y ω_x , ω_y a las frecuencias fundamentales del doble pozo y el oscilador armónico respectivamente.

Para poder generalizar nuestro estudio a cualquier sistema de este tipo se ha procedido a obtener un hamiltoniano reducido \bar{H} . Las transformaciones de variable utilizadas son:

$$H = \hbar\omega_x \bar{H} \quad (5.7)$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_x}} \bar{x} \quad p_x = \sqrt{m\omega_x \hbar} \bar{p}_x \quad (5.8)$$

$$y = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_y}} \sqrt{\frac{\omega_x}{\omega_y}} \bar{y} \quad p_y = \sqrt{m\omega_y \hbar} \sqrt{\frac{\omega_x}{\omega_y}} \bar{p}_y \quad (5.9)$$

$$c = m\omega_x\omega_y \bar{c} \quad D = \frac{E}{\hbar\omega_x} \quad (5.10)$$

con las que se llega a la expresión final para el hamiltoniano:

$$\bar{H} = \frac{\bar{p}_x^2}{2} - \frac{\bar{x}^2}{4} + \frac{\bar{x}^4}{64D} + \frac{\bar{p}_y^2}{2} + \frac{1}{2}(\bar{y} + \bar{c}\bar{x})^2 \quad (5.11)$$

5.3.2 Cálculo de desdoblamientos túnel

Los desdoblamientos por túnel (DT) fueron evaluados siguiendo la evolución de un paquete de ondas gaussiano de energía media ligeramente menor que la barrera de energía de la SEP del sistema ($E = 0.25$ eV) por el método de Chebyshev. Las propagaciones se llevaron a cabo en el intervalo $[0.:0.37]$ para el coeficiente \bar{c} utilizando una resolución de malla (x,y) de 80×40 puntos $[(-1.1:1.1);(-0.8:0.8) \text{ \AA}]$ para $\bar{c} = 0$. y de 80×60 puntos $[(-1.1:1.1);(-1.3:1.3) \text{ \AA}]$ para $\bar{c} = 0.37$ para así garantizar una correcta densidad de malla durante la propagación sobre la SEP deformada al incrementar el valor de \bar{c} (ver fig. 5.1). El número de bases usado en la expansión de Chebyshev fue de 30, asegurando así un error menor a 10^{-6} en la conservación de la energía. El número de pasos de cada simulación fue de 330 000 con un paso de tiempo de 0.5 fs, lo cual implica una precisión de 0.2 cm^{-1} en las frecuencias. La precisión llegó a 0.1 cm^{-1} (660000 ciclos) para las simulaciones realizadas en los puntos más cercanos a la supresión de túnel. En la figura 5.2 se muestra uno de los espectros así calculados.

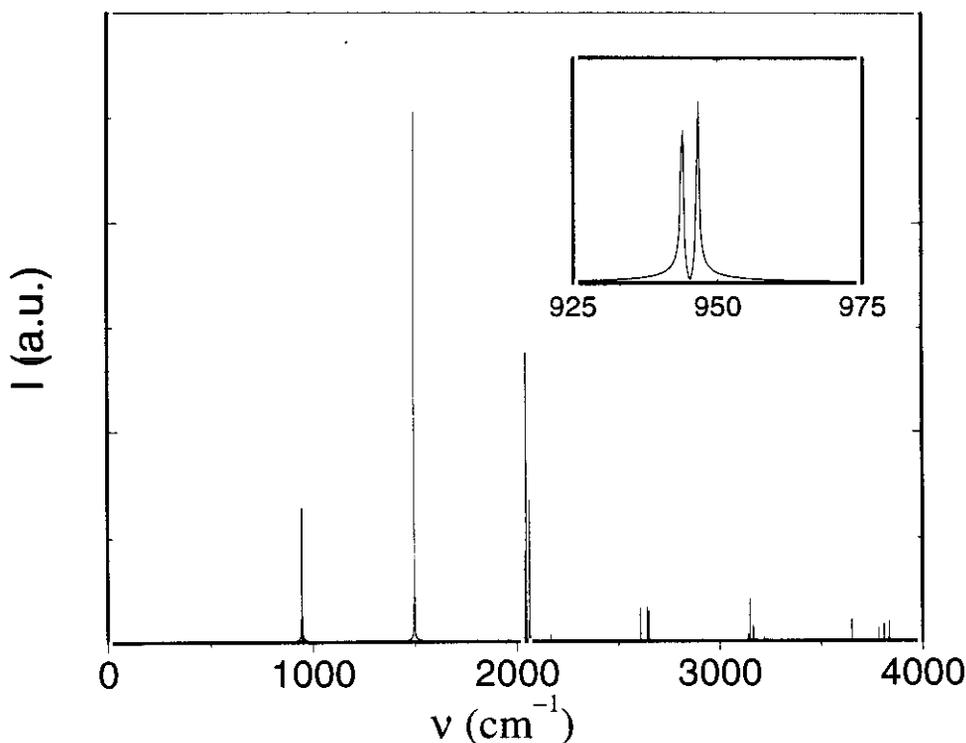


Figura 5.2: Espectro en frecuencias para el hamiltoniano de transferencia protónica para un parámetro de acoplamiento $\bar{c} = 0.109$ mostrando los desdoblamientos túnel.

Todos los resultados de simulación (SIM) que se presentan a continuación fueron evaluados para una relación de frecuencias ω_y/ω_x fija igual a 0.4, un valor bastante grande que nos servirá para comprobar las expresiones teóricas de la sección 5.1, basadas en teoría de perturbaciones (TPER) y teoría de aproximación súbita (TAS), donde se admite su validez para una relación de frecuencias máxima de 0.1, aunque en la práctica se usen también para relaciones de frecuencia del orden aquí empleado. Los DT tienen la forma general $\Delta_{n_1, n_2} = E_{n_1, n_2}^- - E_{n_1, n_2}^+$, donde n_1 y n_2 son los números cuánticos del potencial biestable y el oscilador armónico respectivamente y los signos + y - indican la simetría par e impar de los estados. Los DT calculados fueron: $\Delta_{0,0}$, $\Delta_{0,1}$, $\Delta_{0,2}$ para $n_1 = 0$ (estado fundamental), y $\Delta_{1,0}$, $\Delta_{1,1}$ para $n_1 = 1$ (estado excitado), los cuales se presentan en las figuras 5.5 y 5.6 respectivamente, donde se comparan con los valores teóricos dados por las ecuaciones 5.1 y 5.2.

El comportamiento de $\Delta_{0,0}$ es el esperado, presentando una caída monótonica con el acoplamiento con tendencia a cero. Este es el caso normal que se observa experimentalmente [56, 188]. Su explicación es sencilla, y se atribuye a que para el estado fundamental, las funciones de onda no presentan nodos, con lo que a mayor acoplamiento \bar{c} , mayor es la distancia entre los pozos de la SEP y, por tanto, menor es el solapamiento entre las funciones $(0,0)^+$ y $(0,0)^-$. Frente a los valores de simulación, la teoría de la aproximación súbita es la que peor se comporta, presentando un ligero aumento en Δ antes de caer hacia cero.

Para los casos ($n_1 = 0, n_2 \neq 0$) el comportamiento es bien distinto, presentando dependencias no monótonicas con \bar{c} con supresión de túnel, es decir, $\Delta_{0, n_2} = 0$, para ciertos valores de \bar{c} y que se explican por la estructura nodal de las funciones de onda bidimensionales, que crean solapamientos entre ellas según varía el parámetro de acoplamiento. El número de estas supresiones es el dado por los ceros del correspondiente polinomio de Laguerre (que coincide además con el número de nodos que presentan las funciones de onda en la dirección y), tal y como indica la teoría. Para el estado $(0,1)$ el cero aparece a valores de \bar{c} de 0.099, 0.191 y 0.128 para la simulación (SIM), teoría de perturbaciones (TPER)

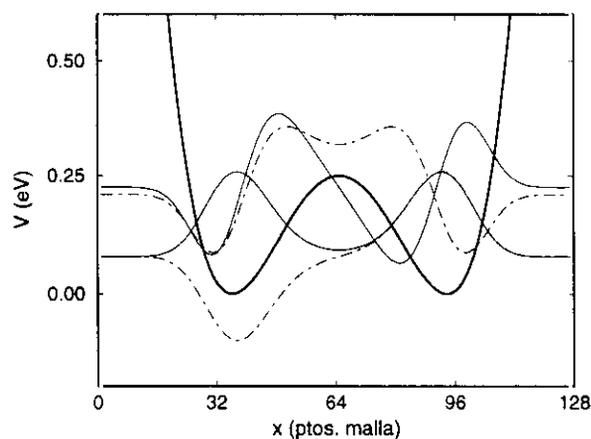


Figura 5.3: Funciones y valores propios del hamiltoniano unidimensional de transferencia protónica intramolecular ($\bar{c} = 0$, $y = 0$) para los cuatro estados debajo de la barrera.

y TAS respectivamente. SIM y TAS coinciden bastante bien, pero no así TPER, que no es capaz de presentar un máximo por encima del valor inicial de $\Delta_{0,n_2} = 2.261 \times 10^{-3}$ a $\bar{c} = 0$. Lo mismo sucederá para el estado (0,2), si bien ahora también TAS diverge de los datos de simulación. Los dos ceros aparecen para las parejas de valores $\bar{c} = 0.097$ y 0.150 , 0.097 y 0.240 , y 0.145 y 0.345 para SIM, TAS y TPER respectivamente. La apreciable diferencia entre SIM y TAS se debe a que para estados excitados, las funciones de onda ya no se pueden expresar como $\phi(x, y) = \chi(x) \cdot \varphi(y)$ como reza TAS. La TPER, por su parte, queda igualmente lejos conforme aumenta el parámetro de acoplamiento, al considerar como soluciones estacionarias del hamiltoniano las funciones de base que utiliza.

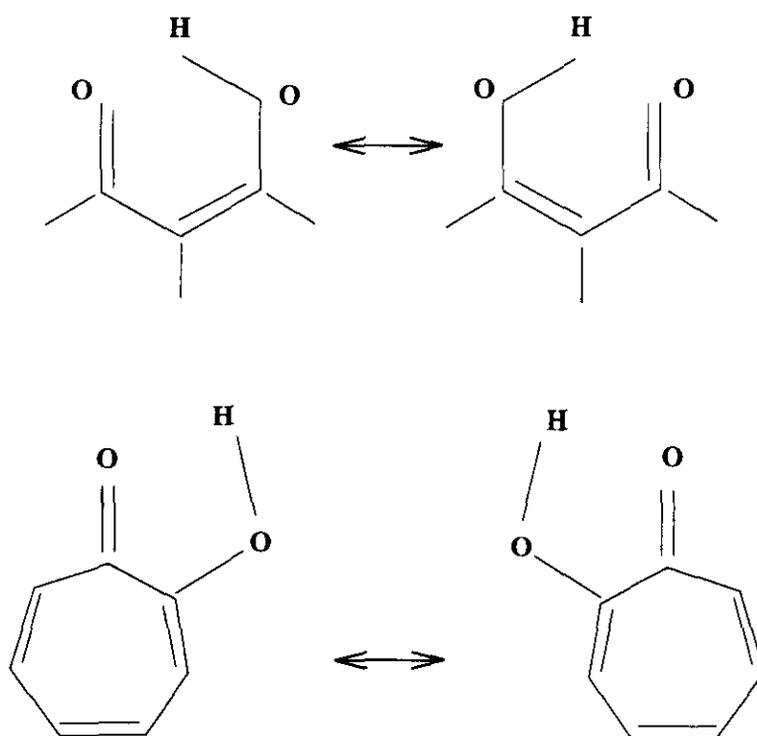


Figura 5.4: Moléculas de malonaldehído (arriba) y tropoleno (abajo) mostrando el proceso de transferencia protónica O-H...O

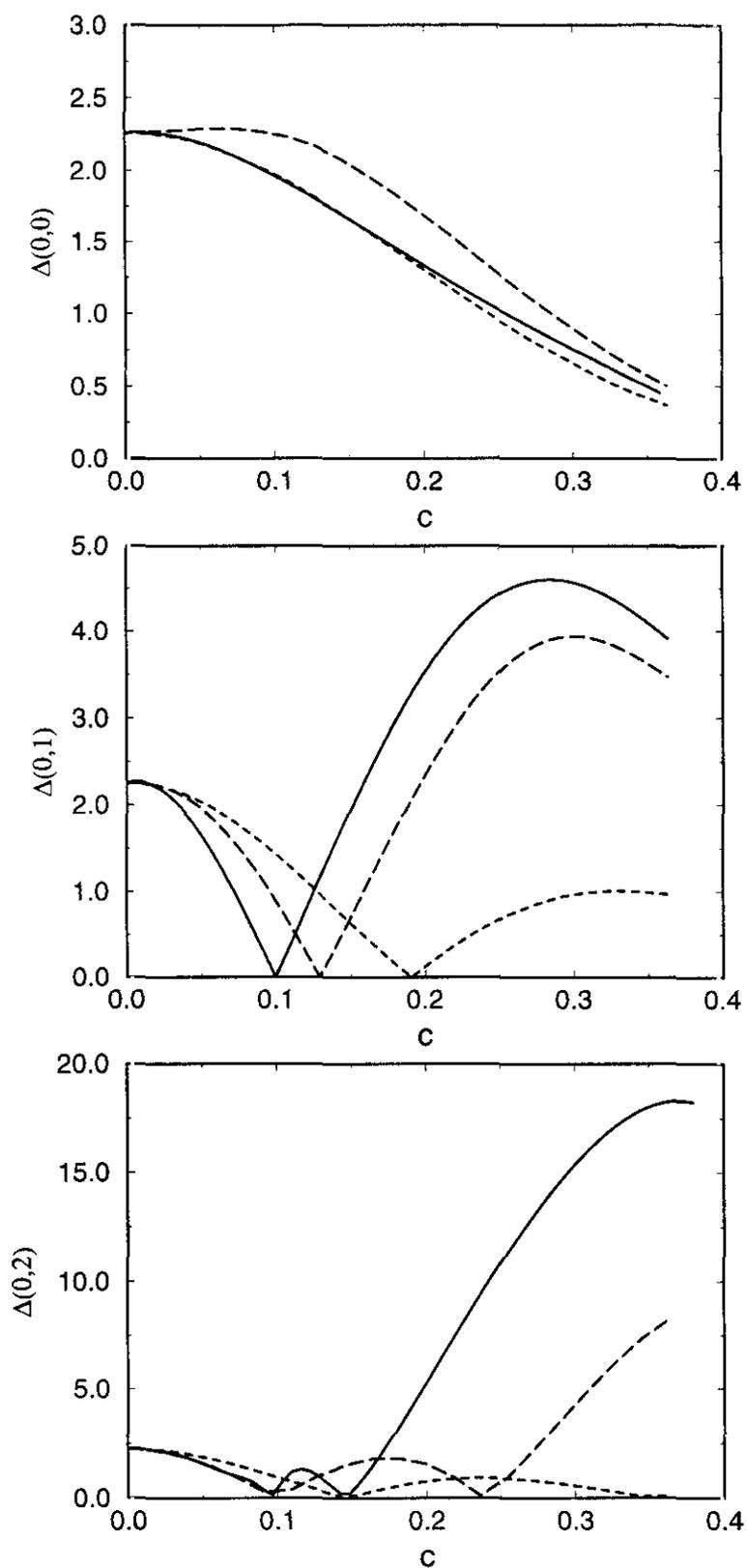


Figura 5.5: Variación del desdoblamiento túnel para los estados $(0,0)$, $(0,1)$ y $(0,2)$ con el parámetro de acoplamiento \bar{c} . SIM (—), TAS (---), TPER (- - -).

Los estados excitados con $n_1 = 1$ presentan un comportamiento equivalente. Así, para el estado $(1,0)$, con ningún nodo en la coordenada y de la función de ondas, tenemos una disminución del desdoblamiento túnel conforme aumenta el acoplamiento entre la coordenada de reacción y aquella que representa al baño. La novedad es que ahora TAS se comporta mejor que en el caso del estado fundamental. El estado $(1,1)$ presenta supresión de túnel para $\bar{c} = 0.116, 0.128$ y 0.191 para SIM, TAS y TPER respectivamente. Hay que destacar aquí que los valores de \bar{c} de supresión de túnel que presenta la teoría son iguales que para el estado $(0,1)$, y que sólo la simulación toma un valor diferente y mayor que para el estado $(0,1)$. Una explicación es la existencia de una correlación importante entre los estados $(1,n_2)$ y $(0,n_2)$, que no tienen en cuenta las teorías TAS y TPER, y que provoca un desdoblamiento mayor en los estados.

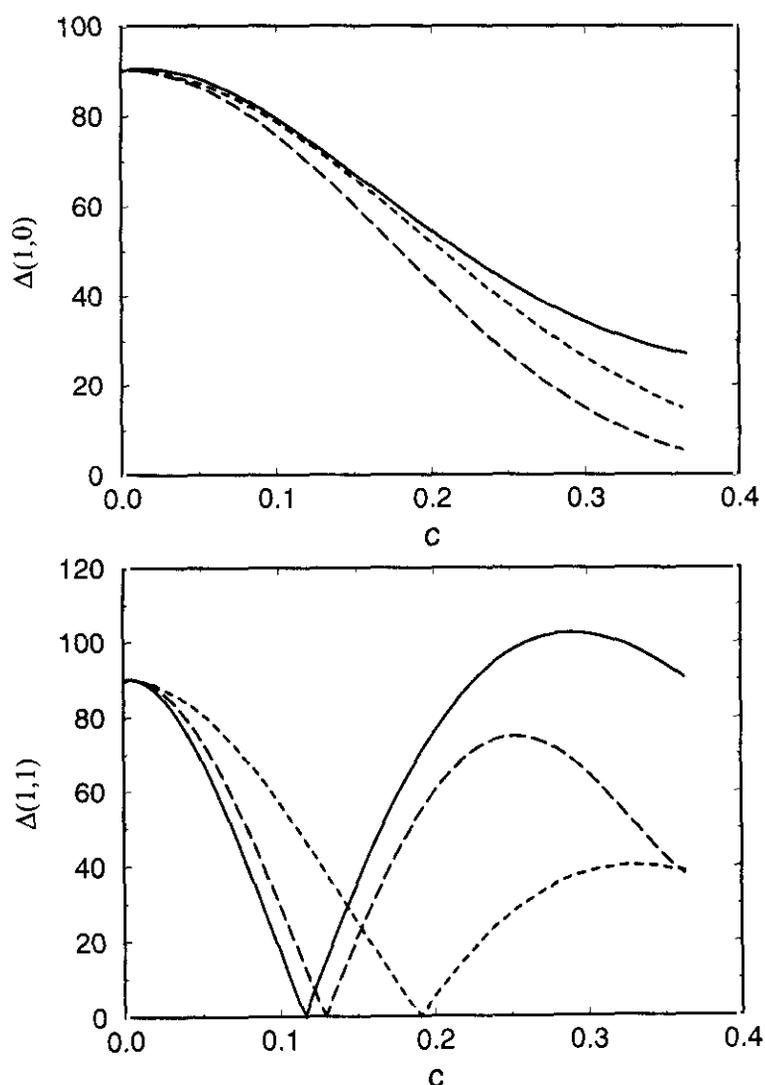


Figura 5.6: Variación del desdoblamiento túnel para los estados $(1,0)$ y $(1,1)$ con el parámetro de acoplamiento \bar{c} . SIM (—), TAS (---), TPER (- - -).

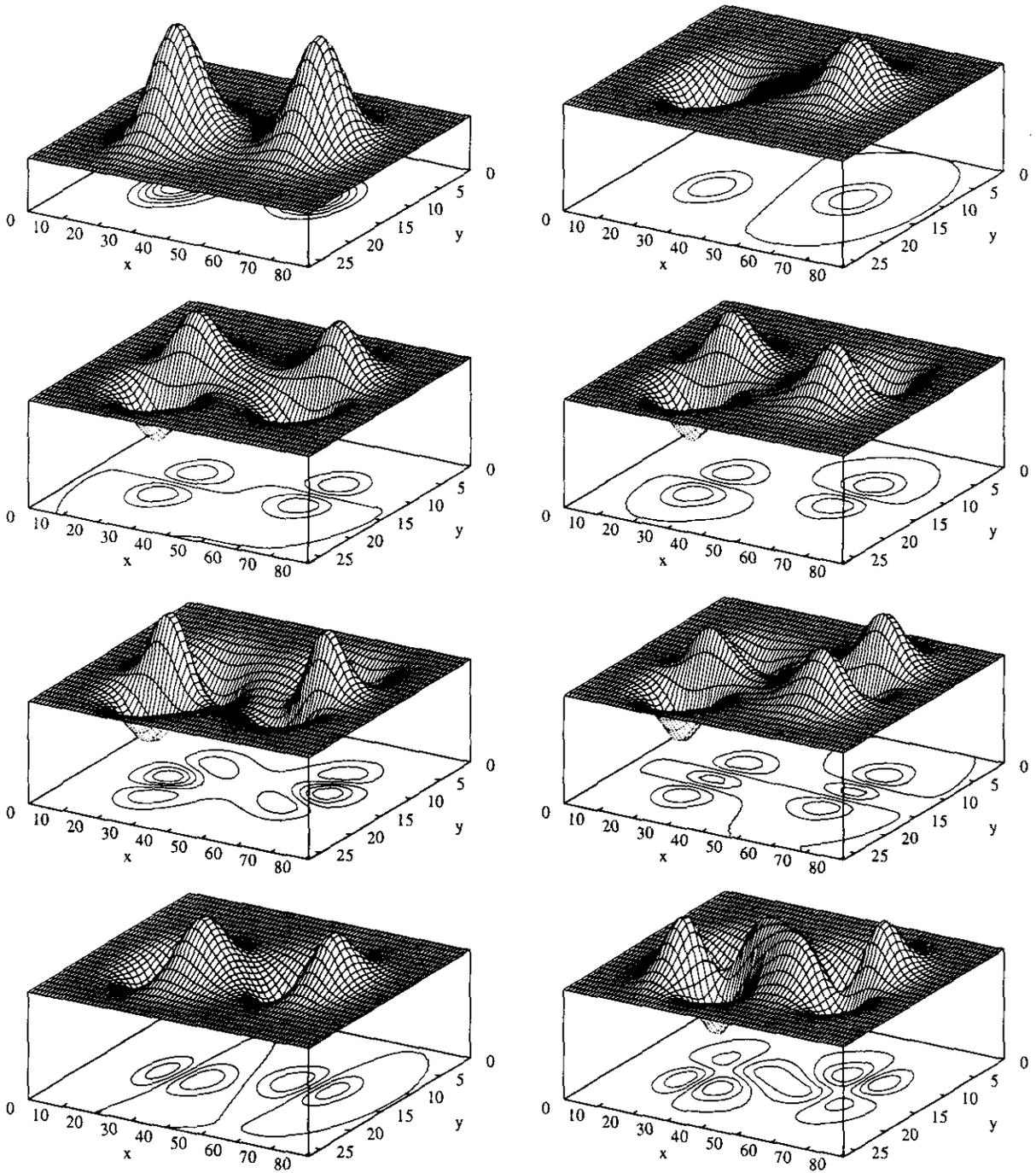


Figura 5.7: Funciones propias del hamiltoniano para un valor del parámetro de acoplamiento $\bar{c} = 0.116$ correspondiente al punto de supresión de túnel del estado $(1,1)$. Nótese la estructura nodal en ambas coordenadas x e y . De arriba a abajo: doblete $(0,0)$, $(0,1)$, $(0,2)$ y estados $(1,0)_u$ y $(1,1)_u$.

5.3.3 Dinámica de estados preparados

El método de propagación de paquetes de ondas nos permite seguir la dinámica del proceso túnel mediante el cálculo de la probabilidad de supervivencia (que llamaremos $S(t)$) o la probabilidad de túnel $P^T(t)$ de un estado concreto del sistema. Seguiremos en el tiempo la evolución de los estados localizados

$$\Psi_{n_1, n_2}(x, y, \bar{t} = 0, \bar{c}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{n_1, n_2}^+(x, y, \bar{c}) + \Psi_{n_1, n_2}^-(x, y, \bar{c}) \right) \quad (5.12)$$

En la figura 5.8 se muestra la probabilidad de supervivencia del estado localizado $\Psi_{0,0}$, $S_{0,0}(t) = | \langle \Psi_{0,0}(0) | \Psi_{0,0}(t) \rangle |$, para $\bar{c} = 0$. $S_{0,0}(t)$ se anula a $t = \tau = 5.29$ ps, punto en el cual el paquete de ondas está totalmente localizado en el otro pozo. Si en vez del estado $\Psi_{0,0}$ propagamos un estado aproximado a éste y de su misma energía, compuesto por el producto directo de las funciones de onda monodimensionales correspondientes a dos gaussianas en las direcciones x e y centradas en uno de los pozos, obtenemos una dinámica (y por tanto un tiempo τ) muy parecida, donde ahora aparecen zonas pulsadas que nos indican la presencia de otros estados propios del sistema formando parte del paquete de ondas inicial, concretamente del (1,0) y del (0,2).

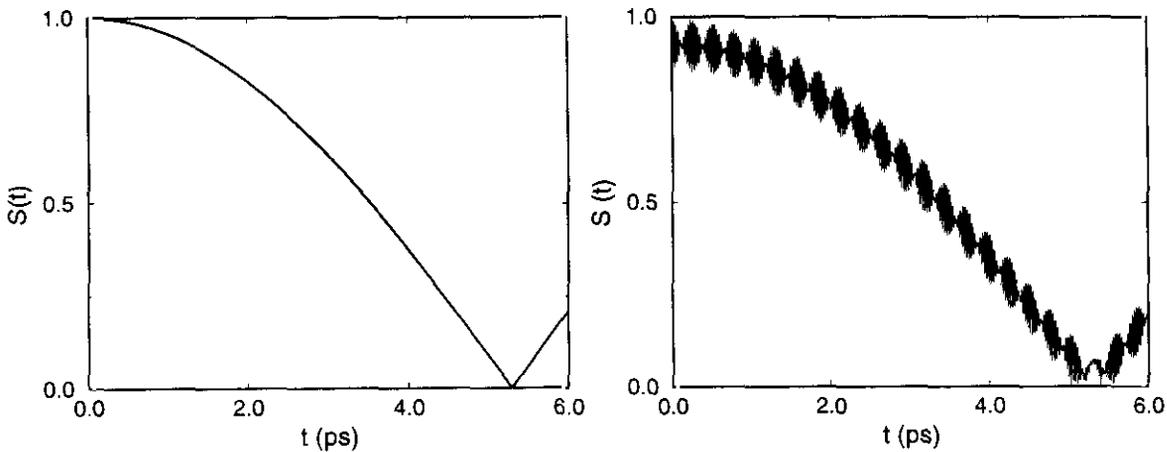


Figura 5.8: Probabilidad de supervivencia del estado (0,0) con acoplamiento nulo para el estado puro (izquierda) y un cuasiestado (ver texto)

También se ha calculado la probabilidad de túnel, definida como

$$P^T(t) = \int \int_{A_{\text{pozo}}^{s.d.}} dy dx |\Psi(x, y, t)|^2 \quad (5.13)$$

siendo $A_{\text{icft}}^{s.d.}$ el área del dominio de uno de los pozos y que llega hasta la superficie divisoria (SD) que separa ambos pozos (ver fig. 5.1).

La probabilidad de túnel muestra un comportamiento sinusoidal del tipo

$$P^T(t) \sim \frac{1 + \cos(\Delta \cdot t/\hbar)}{2} \quad (5.14)$$

por lo que una buena aproximación al desdoblamiento túnel es $\Delta = \pi/\tau$. En la figura 5.9 se ha representado $P_{0,0}^T$ a $\bar{c} = 0$. y $\bar{c} = 0.182$ respectivamente, donde el estado inicial se ha localizado primero en uno de los pozos y luego en el otro. Los tiempos τ de recurrencia son 5.29 y 8.25 ps, que corresponden según la ec. 5.14 a unos desdoblamiento túnel de 2.268×10^{-3} y 1.452×10^{-3} , valores muy cercanos a los obtenidos por el análisis del espectro de frecuencias.

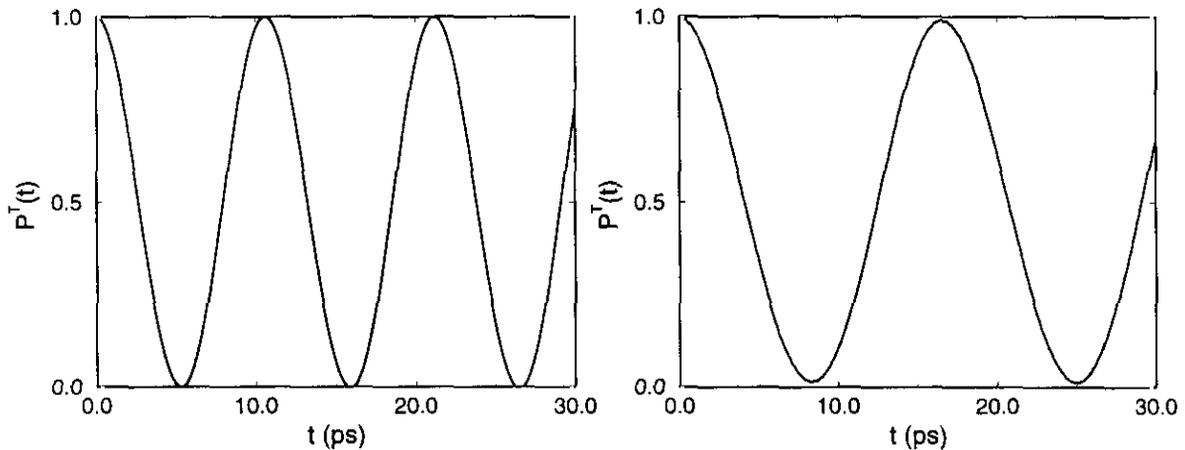


Figura 5.9: Probabilidad túnel para el estado $(0,0)$ para los parámetros de acoplamiento $\bar{c} = 0.0$ (izquierda) y $\bar{c} = 0.182$ (derecha).

Se han obtenido también las probabilidades túnel $P_{0,1}^T$ y $P_{1,1}^T$ para los que $\Delta_{0,1} \simeq 0$ y $\Delta_{1,1} \simeq 0$ (ver figura 5.10). Para el primer caso la probabilidad toma un valor promedio de 3×10^{-3} , lo que nos indica que estamos muy próximos a la supresión de túnel. Para el estado excitado el promedio es de 0.4, lo cual no significa que estemos lejos del valor

de \bar{c} para el que $\Delta_{1,1} = 0$. Simplemente, las funciones de onda del estado (1,1) penetran bastante en la barrera, como se puede apreciar en la figura 5.7, por lo que siempre vamos a tener una componente de P^T constante, además de la oscilatoria.

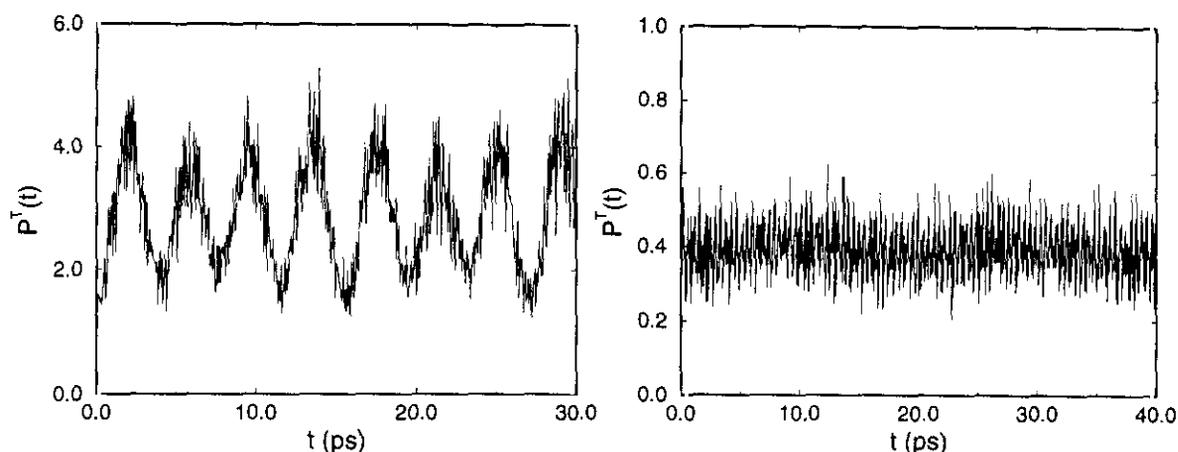


Figura 5.10: Probabilidad túnel para los estados (0,1) (izquierda) y (1,1) (derecha) para un parámetro de acoplamiento cercano al de supresión de túnel.

5.4 Reactividad

El estudio de los desdoblamientos túnel y su relación con la reactividad en moléculas aisladas se ha llevado a cabo fácilmente mediante técnicas espectroscópicas. Incluso es posible preparar la molécula en un estado localizado que, como hemos visto, evoluciona en forma oscilante (*quantum beats*) con período $\hbar\pi/\Delta$, y donde Δ puede ser resuelto en el tiempo. En fase condensada, sin embargo, el estado preparado decae irreversiblemente debido a la relajación con el disolvente siguiendo un proceso de primer orden. En este proceso acaban participando todos los estados moleculares con energía adecuada, y es de aquí de donde surge la constante cinética de reacción $K(T)$, frente a una $K(E)$ procedente del estado preparado para la molécula aislada. La sustitución del baño por un oscilador armónico acoplado a la coordenada de reacción no dará, por tanto, la verdadera constante cinética de reacción, ya que harían falta infinitos osciladores para crear el fenómeno de la irreversibilidad. No obstante, el haber elegido tal oscilador como aquel más representativo (máximo de la densidad espectral) sí puede ayudarnos a interpretar desde un punto de vista cuántico el efecto sobre la reactividad, efecto que podríamos controlar para controlar a su vez la velocidad de reacción.

5.4.1 Constantes cinéticas

El modelo inicial de partida, con una barrera de energía de 0.25 eV y una frecuencia de 1393 cm^{-1} para cada pozo del potencial biestable, corresponde *grosso modo* al potencial que describe el proceso de transferencia protónica de la molécula de malonaldehído, con barrera de energía $\sim 6 \text{ Kcal/mol}$, la cual presenta un desdoblamiento túnel para el estado fundamental de 21 cm^{-1} [115] en condiciones de molécula aislada. El sistema bidimensional del potencial biestable más oscilador armónico ha sido ya propuesto antes para el estudio dinámico [189] y reactivo [190] de esta molécula, donde se ha comprobado un decrecimiento de la reactividad (dada por los tres primeros desdoblamientos túnel hasta los 260 K) con el acoplamiento a la coordenada del baño para los estados estudiados ($n_1 \neq 0, n_2 = 0$).

La constante reactiva ha sido calculada según la ecuación [9, 191]

$$\bar{K}(T) = \bar{Z}^{-1} \sum_n \exp(-\bar{E}_n/k_B T) \Delta E_n / \hbar \quad (5.15)$$

donde la barra encima indica un promedio, siendo Z la función de partición de los reactivos $Z = \sum_n \exp(-E_n/kT)$, E_n las energías propias del sistema y ΔE_n los desdoblamientos túnel correspondientes a esas energías. Las energías medias usadas y sus desdoblamientos correspondientes se muestran en la tabla 5.1, con los que se ha obtenido la constante cinética en el intervalo de temperaturas 100–300 K (tabla 5.2).

Tabla 5.1: Valores medios de las energías y desdoblamientos túnel de los tres primeros dobletes del potencial para diferentes valores del parámetro de acoplamiento \bar{c} .

\bar{c}	$\Delta \bar{E}_1$	\bar{E}_1	$\Delta \bar{E}_2$	\bar{E}_2	$\Delta \bar{E}_3$	\bar{E}_3
0.00	3.91(-4)	0.1169	3.91(-4)	0.1860	2.59(-3)	0.2535
0.10	3.84(-4)	0.1169	3.33(-4)	0.1859	2.26(-3)	0.2536
0.27	3.42(-4)	0.1172	1.55(-5)	0.1857	9.08(-4)	0.2537
0.50	2.49(-4)	0.1180	5.23(-4)	0.1852	9.99(-4)	0.2518
0.80	1.26(-4)	0.1197	8.01(-4)	0.1843	2.56(-3)	0.2482

Parece claro que, en general, la reactividad disminuye conforme aumenta el acoplamiento. En un análisis más detallado hay que fijarse en la variación relativa de $K(T)$ con la temperatura por una parte, y en las contribuciones de cada doblete a la misma por otra. Para discutir el primer punto recurrimos a representar $K(T)$ vs. T (fig. 5.11). En ella podemos observar cómo la variación relativa de reactividad es tanto mayor cuanto más grande es el acoplamiento. Por otra parte, vemos cómo para $\bar{c} = 0.099$ se tiene la variación más pequeña, que empieza a poner de manifiesto que para ese acoplamiento, donde recordamos Δ_{01} se anulaba, $K(T)$ disminuye. Esta disminución es bastante brusca, ya que en $K(T)$ tan sólo intervienen unos pocos estados túnel, es decir, estados por

debajo de la barrera. Así observamos que apenas hay variación en la reactividad con $\bar{c} = 0.0$ y $\bar{c} = 0.036$, dando luego un brusco salto para el valor $\bar{c} = 0.099$. Para $\bar{c} = 0.182$ aún tenemos la influencia de la supresión de túnel Δ_{02} en los aledaños de $\bar{c} = 0.145$, que desaparece para $\bar{c} = 0.291$, presentando una mayor variación con T .

Tabla 5.2: $K(T)Z$ (s^{-1}) para diferentes valores de \bar{c} mostrando la contribución acumulativa a la constante cinética de los cuatro primeros estados propios. Las potencias están indicadas entre paréntesis.

$T(K)$	n	$\bar{c}=0.0$	$\bar{c}=0.036$	$\bar{c}=0.099$	$\bar{c}=0.182$	$\bar{c}=0.291$
50	1	.9974 (+0)	.9693 (+0)	.8081 (+0)	.4914 (+0)	.1666 (+0)
	2	.9974 (+0)	.9693 (+0)	.8081 (+0)	.4914 (+0)	.1666 (+0)
	3	.9974 (+0)	.9693 (+0)	.8081 (+0)	.4914 (+0)	.1666 (+0)
	4	.9974 (+0)	.9693 (+0)	.8081 (+0)	.4914 (+0)	.1666 (+0)
100	1	.7696 (+6)	.7518 (+6)	.6479 (+6)	.4313 (+6)	.1783 (+6)
	2	.7698 (+6)	.7520 (+6)	.6479 (+6)	.4317 (+6)	.1790 (+6)
	3	.7698 (+6)	.7520 (+6)	.6479 (+6)	.4317 (+6)	.1790 (+6)
	4	.7698 (+6)	.7520 (+6)	.6479 (+6)	.4317 (+6)	.1790 (+6)
150	1	.7059 (+8)	.6908 (+8)	.6019 (+8)	.4130 (+8)	.1824 (+8)
	2	.7092 (+8)	.6936 (+8)	.6020 (+8)	.4178 (+8)	.1902 (+8)
	3	.7094 (+8)	.6937 (+8)	.6020 (+8)	.4178 (+8)	.1904 (+8)
	4	.7097 (+8)	.6941 (+8)	.6024 (+8)	.4180 (+8)	.1905 (+8)
200	1	.6760 (+9)	.6621 (+9)	.5801 (+9)	.4041 (+9)	.1845 (+9)
	2	.6883 (+9)	.6726 (+9)	.5806 (+9)	.4213 (+9)	.2121 (+9)
	3	.6899 (+9)	.6740 (+9)	.5812 (+9)	.4220 (+9)	.2143 (+9)
	4	.6949 (+9)	.6791 (+9)	.5862 (+9)	.4252 (+9)	.2155 (+9)
250	1	.2622 (+10)	.2570 (+10)	.2259 (+10)	.1588 (+10)	.7394 (+10)
	2	.2729 (+10)	.2661 (+10)	.2263 (+10)	.1735 (+10)	.9737 (+10)
	3	.2759 (+10)	.2687 (+10)	.2274 (+10)	.1748 (+10)	.1012 (+10)
	4	.2862 (+10)	.2792 (+10)	.2379 (+10)	.1817 (+10)	1041 (+10)
300	1	.6474 (+10)	.6347 (+10)	.5591 (+10)	.3954 (+10)	.1866 (+10)
	2	.6922 (+10)	.6729 (+10)	.5609 (+10)	.4571 (+10)	.2841 (+10)
	3	.7139 (+10)	.6918 (+10)	.5685 (+10)	.4661 (+10)	.3105 (+10)
	4	.7916 (+10)	.7712 (+10)	.6479 (+10)	.5200 (+10)	.3343 (+10)

En cuanto a las contribuciones particulares de cada doblete a la constante, de la tabla 5.2 lo primero que llama la atención es que para temperaturas inferiores a 250 K y a cualquier acoplamiento la contribución del tercer y cuarto doblete son despreciables. El papel del tercer doblete no es relevante en ningún momento y sí lo es el del cuarto, que contribuye más a medida que el acoplamiento es mayor, lo cual es demostrable con tan

sólo ver que ocurría para $\bar{c} = 0.291$ en la figura 5.11, donde Δ se hacía muy grande. Es con el segundo doblete con el que vemos más claramente la influencia de la supresión del túnel. Cuando más se nota es para una temperatura de 200 K en el caso $\bar{c} = 0.099$, no contribuyendo a la constante cinética.

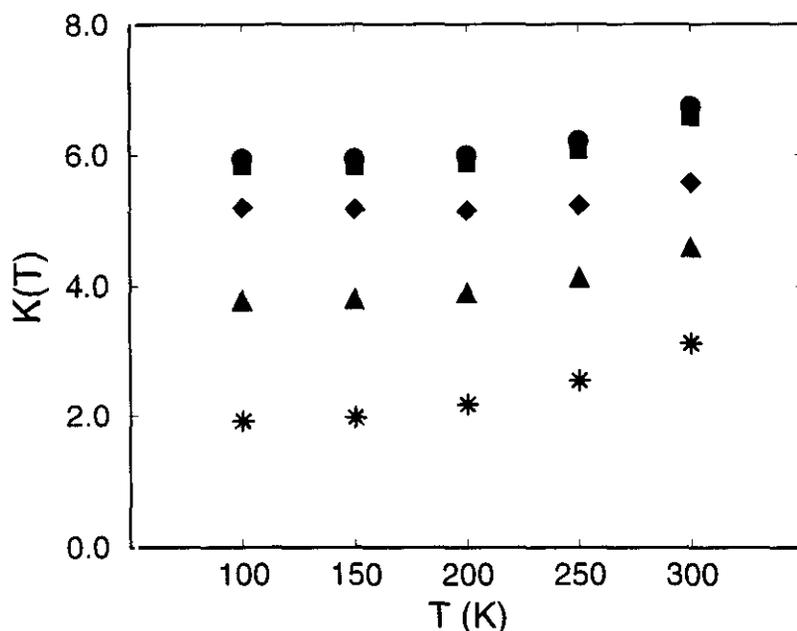


Figura 5.11: $K(T)$ vs. $T(K)$ para distintos parámetros de acoplamiento: $\bar{c} = 0.0$ (●), $\bar{c} = 0.036$ (■), $\bar{c} = 0.099$ (▼), $\bar{c} = 0.182$ (▲) y $\bar{c} = 0.291$ (*). $K(T)$ en $s^{-1} \times 10^6$.

5.4.2 Control

Como ya se ha mencionado en el apartado 5.1, mediante el adecuado ajuste de la frecuencia e intensidad de la perturbación externa podemos aumentar los desdoblamientos túnel varios órdenes de magnitud. La forma de lograrlo es sencilla. Basta con utilizar frecuencias resonantes con los niveles energéticos del sistema. Desgraciadamente, estas frecuencias suelen estar muy por encima de las frecuencias típicas de los modos del baño, por lo que es difícil alcanzar las condiciones idóneas aun ayudados de fuertes incrementos en la presión y temperatura, por lo que se hace indispensable un dispositivo de radiación externa para estimular el fenómeno.

Utilizando el potencial biestable estudiado hasta ahora, se ha sustituido el oscilador armónico acoplado por otro de frecuencia igual a la diferencia de energías entre el estado

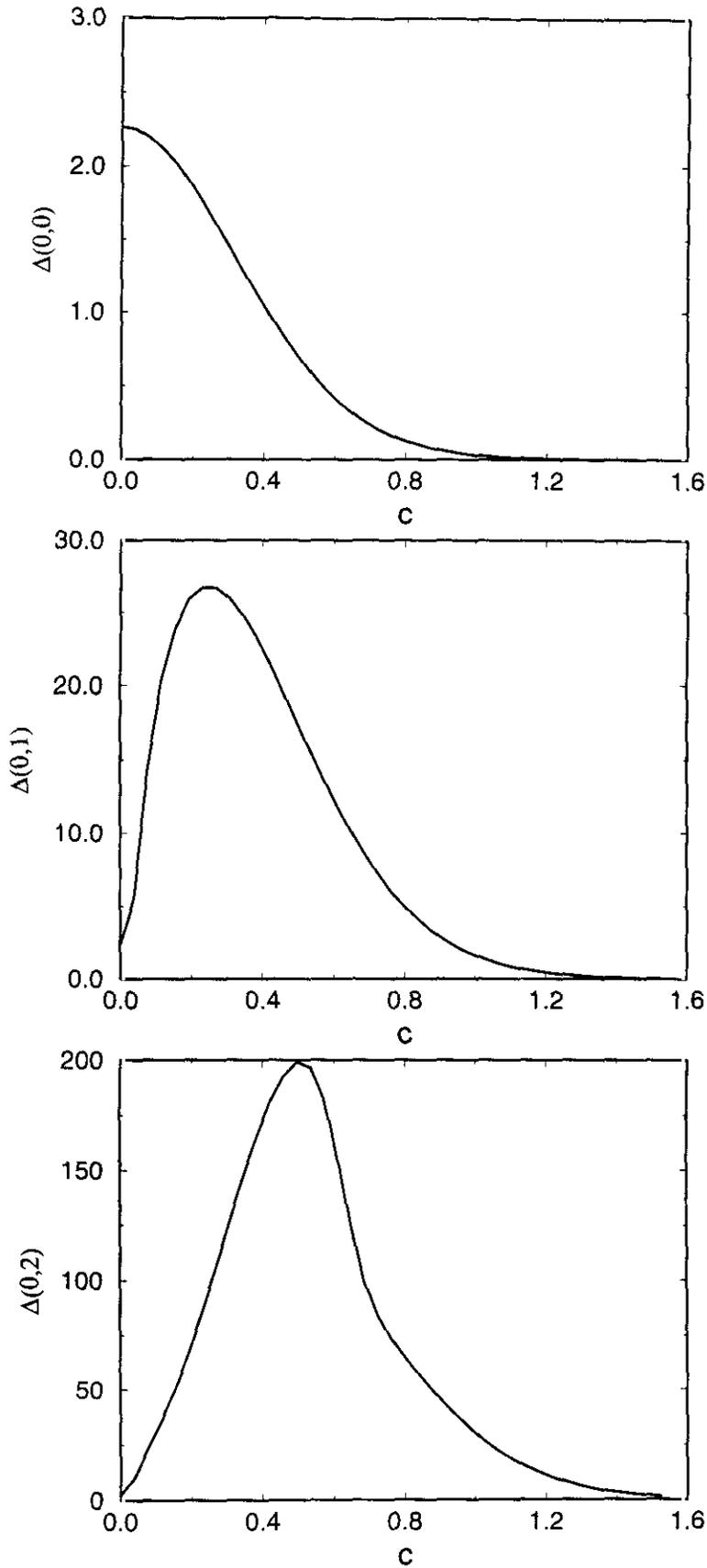


Figura 5.12: Variación del desdoblamiento túnel para los estados (0,0), (0,1) y (0,2) con el parámetro de acoplamiento \bar{c} para el caso resonante.

fundamental y el primer estado excitado para acoplamiento cero, esto es, $\omega_y \sim E_{1,0}^- - E_{0,0}^- \sim 1067 \text{ cm}^{-1}$. Esto significa que la relación de frecuencias ω_y/ω_x es aproximadamente 0.76, un valor demasiado alto para emplear las teorías de perturbación y aproximación súbita. Los resultados obtenidos para los desdoblamientos túnel $\Delta_{0,0}$, $\Delta_{0,1}$ y $\Delta_{0,2}$ en su variación con el parámetro de acoplamiento se presentan en la figura 5.12.

Lo primero que llama la atención es la ausencia de supresión de túnel para los estados excitados (0,1) y (0,2). Sólo cuando el acoplamiento tiende a infinito el túnel tiende a cero, al igual que ocurre para el estado (0,0), cuyo comportamiento es similar al del caso no resonante. Como vemos en la figura 5.12, la resonancia provoca un aumento de más de un orden de magnitud para el primer estado excitado y más de dos órdenes de magnitud para el segundo estado excitado. Las consecuencias sobre la velocidad de reacción son evidentes. Modificando adecuadamente la fuente externa de perturbación a la coordenada de reacción somos capaces, o bien de disminuir la velocidad de esta mediante frecuencias bajas, o bien de aumentarla acudiendo a las distintas resonancias entre los estados del sistema, lo que nos permite tener cierto control sobre la reacción.

Desde un punto de vista clásico, también podemos ver los efectos de la resonancia. Recurrimos para ello a la representación de la superficie de sección de Poincaré (x, p_x) correspondiente a la coordenada de reacción. Recordemos que una superficie de sección de Poincaré no es más que un corte en el espacio fásico del sistema caracterizado por la energía total de este, que es una constante del movimiento, es decir, $H(x, p_x, y, p_y) = E$, y donde $y = 0$ ². Los puntos de las familias de trayectorias con energía constante E se dibujan en el plano de fases (x, p_x) siempre que $p_y > 0$. Para su obtención se ha empleado el método de trayectorias clásicas explicado en la sección 2.1 con las modificaciones adecuadas (expresiones analíticas para las fuerzas sobre cada coordenada, construcción de la sección). Para una energía de 0.27 eV, ligeramente superior a la barrera de energía de 0.25 eV, se han realizado dos familias de 200 trayectorias, comenzando cada una de ellas en un pozo diferente. El hamiltoniano empleado contaba con un parámetro de acoplamiento de 0.4. Los resultados se muestran en la figura 5.13.

²en la práctica se ha de tomar un intervalo Δy tan próximo a cero como queramos

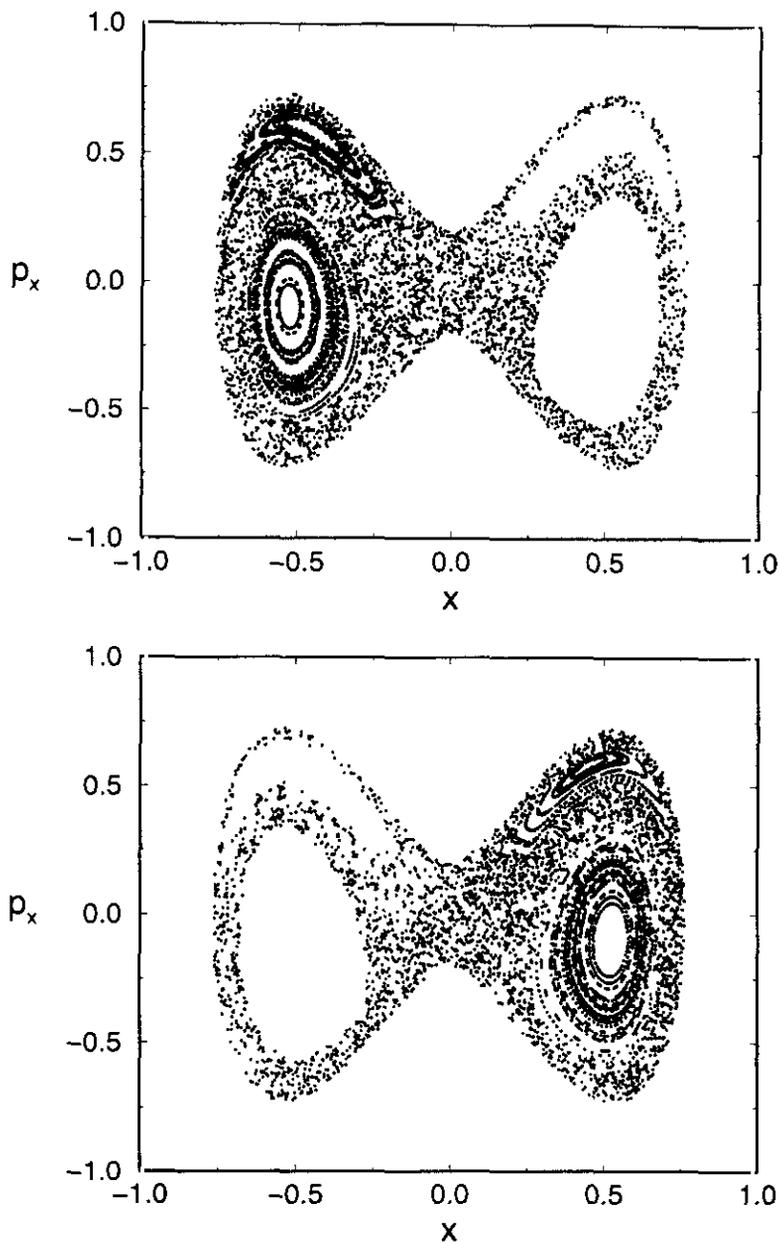


Figura 5.13: Superficie de sección de Poincaré para $E=0.27$ eV y un parámetro de acoplamiento $\bar{c} = 0.4$ para una familia de 200 trayectorias que comienzan en el pozo izquierdo (arriba) y otra en el pozo derecho (abajo).

En ellas podemos distinguir tres tipos de trayectorias [192]. Por un lado, aquellas que definen curvas cerradas, que llamaríamos cuasiperiódicas, y que rodean a un punto que recibe el nombre de fijo estable, ya que permanece invariable durante toda la dinámica. Por otro las que aun formando curvas cerradas rodean a un punto fijo inestable: son las llamadas islas de resonancia. En este caso tenemos una isla resonante en cada pozo, como cabría esperar. Y por último tenemos aquellas trayectorias que no definen curvas sino

zonas de puntos dispersos y que corresponden a regiones caóticas, es decir, a trayectorias con movimiento irregular.

Para energías menores a 0.13 eV sólo encontramos trayectorias del primer tipo rodeando con elipses ligeramente deformadas los puntos estables correspondientes a los pozos. A partir de 0.13 eV comienzan a formarse las islas de resonancia a la vez que miniregiones de caos, que llegan a formar grandes regiones caóticas a medida que nos acercamos a la barrera de energía. Para energías superiores a esta última (0.25 eV) nos encontramos con la situación mostrada por la figura 5.13 que nos indica que dentro de las trayectorias que comienzan en un pozo determinado sólo las caóticas pasan al otro pozo, mientras que las cuasiperiódicas y resonantes se mantienen localizadas en el pozo original.

Capítulo 6

Aplicación de los métodos de integrales de camino a la isomerización en disolución

Como hemos visto en el capítulo 1, se han desarrollado numerosas teorías para intentar explicar la dependencia de la velocidad de reacción y la constante cinética con la fricción o acoplamiento del disolvente con la coordenada de reacción. Aunque estos tratamientos nos ofrecen una clara visión física del problema, no siempre son aplicables a los sistemas reales químico-físicos y biológicos, bastante más complejos. De ahí la necesidad de desarrollar métodos numéricos eficientes. En el marco de la mecánica clásica, hemos hecho uso del cálculo de trayectorias (DM, GLD), las cuales exigen el seguimiento de centenares o miles de trayectorias para el tratamiento estadístico posterior. Si estamos interesados en la dinámica misma, estas trayectorias pueden ser bastante largas en el tiempo, lo que implican tiempos de ordenador elevados. Si, por el contrario, sólo nos interesa el cálculo de la constante cinética, se suele recurrir al método del flujo reactivo (sec. 1.1.5, Apéndice B) donde las trayectorias comienzan cerca del punto de silla de la SEP.

Los esquemas cuánticos que resuelven la ecuación de Schrödinger en el tiempo han sido muy usados en los últimos tiempos para el estudio de reacciones en fase gas, pero sus límites de aplicabilidad son inciertos al tratar problemas en fase condensada, donde los métodos basados en la propagación de funciones de onda deben ser sustituidos por otros que propaguen la matriz densidad. Una alternativa a estos métodos es el empleo de integrales de camino de Feynman, donde el propagador se expresa como una suma sobre caminos, y donde no se requiere la resolución explícita de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Uno de estos métodos es el método QUAPI, comentado explíci-

tamente en el capítulo 2, y aplicado con éxito a sistemas compuestos por la coordenada de reacción y un conjunto de osciladores armónicos acoplados a ella que representan el disolvente [97, 98]. El método deja de ser tan bueno — al igual que el resto de los métodos basados en integrales de camino— cuando los propagadores en tiempo imaginario a tratar presentan una naturaleza demasiado oscilatoria, con lo que los esquemas de Monte Carlo en los que se basa la resolución de las integrales multidimensionales que intervienen fallan al surgir problemas en la cancelación de la fase (problema del signo).

La idea es extender el método QUAPI a dos dimensiones para, por una parte, tratar de minimizar este efecto y, por otra, poder expresar la constante reactiva en función de dos grados de libertad intrínsecos a la molécula reactiva y no sólo de uno. El sistema químico elegido es el HNC, una molécula ampliamente estudiada debido a su aparente simplicidad, pero que presenta un complicado espectro de energías como veremos a continuación.

6.1 *Hamiltoniano del sistema*

La reacción de isomerización $\text{HNC} \rightleftharpoons \text{HCN}$ ha sido investigada tanto desde el punto de vista clásico [180] como cuántico [193, 194, 195, 196] incluyendo la propagación de paquetes de onda [51]. Aparte de la reactividad, destacan los estudios donde se analiza la estructura del espacio fásico en modelos 2D y 3D, descubriendo resonancias entre los modos moleculares (p.ej. $\frac{\omega_{\text{HC}}}{\omega_{\gamma}} \simeq \frac{6}{1}$, $\frac{\omega_{\text{CN}}}{\omega_{\gamma}} \simeq \frac{4}{1}$) reflejadas en forma de islas sobre las superficies de sección correspondientes [197], y de donde se verifica la naturaleza inestable del isómero HNC (tiempos de vida de 10^9 s a 300 K pero de 10^{-4} s a 500 K [198]) comparado con el isómero estable HCN, de tiempo de vida prácticamente infinito.

Para el presente estudio se ha elegido la SEP propuesta por Murrell y colaboradores [199], ajustada de la misma forma que en el caso de la molécula XNC (ver caps. 3 y 4). Para obtener el modelo bidimensional del proceso de isomerización se ha congelado el enlace CN al promedio de sus valores de equilibrio para los dos isómeros ($r_0^{\text{CN}} = 1.690$ Å, $r_0^{\text{NC}} = 1.528$ Å) y se han tomado las coordenadas de Jacobi R y γ como grados de libertad internos del sistema. El hamiltoniano resultante toma la forma:

$$H(P, j; R, \gamma) = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{j^2}{2I(R, r_0)} + V(R, r_0, \gamma) \quad (6.1)$$

donde se ha hecho $J = j + l = 0$ y $j = l$ [180] siendo j el momento angular rotacional del diátomo CN y l el momento angular orbital. El momento de inercia toma la forma $I(R, r_0) = \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{m r^2} \right)^{-1}$, donde m es la masa reducida del diátomo CN y μ la masa reducida del diátomo y el átomo de hidrógeno.

Las características de la SEP, así como la estructura de niveles de energía pueden apreciarse bien en una representación unidimensional como la mostrada en la figura 6.1, donde se representa la energía potencial en función del camino de mínima energía de la SEP 2D. El isómero menos estable (HNC) se encuentra a ~ 0.017 hartrees del cero de energías (isómero HCN) y presenta una barrera de energía E_b de ~ 0.040 hartrees frente a los ~ 0.057 hartrees (unas 35 Kcal/mol) del HCN. De los 26 estados por debajo de la barrera de energía, el pozo correspondiente al isómero HCN presenta nueve estados localizados frente a los doce del pozo HNC, mucho más ancho. Tras estos estados aparecen dos menos localizados antes de pasar a los tres últimos estados, totalmente deslocalizados, y de donde vendrá la mayor contribución túnel al proceso reactivo.

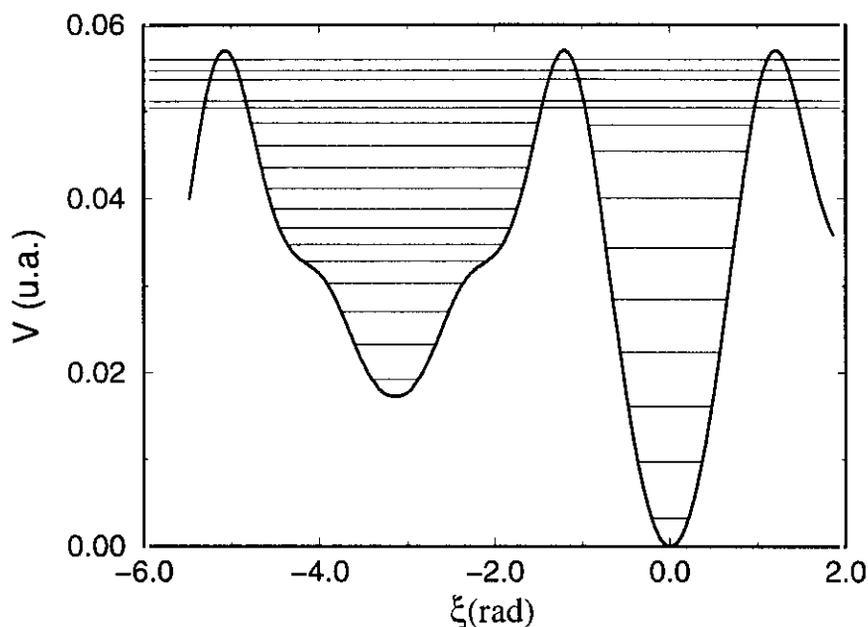


Figura 6.1: Camino de mínima energía para el modelo 2D de la molécula HNC mostrando los niveles de energía 1D. Los estados deslocalizados se señalan atravesando la barrera.

El sistema bidimensional, aún más complejo, se ha resuelto siguiendo el método FGH2D descrito en el Apéndice C y por el que se han obtenido las energías propias del sistema así como las funciones de onda correspondientes. Se ha empleado una malla de $32(R) \times 80(\gamma)$ puntos, la misma que se usará en los cálculos QUAPI2D. El sistema 2D presenta 87 estados por debajo de la barrera de energía (véase la fig. 6.2), lo que da idea de la dificultad del problema.

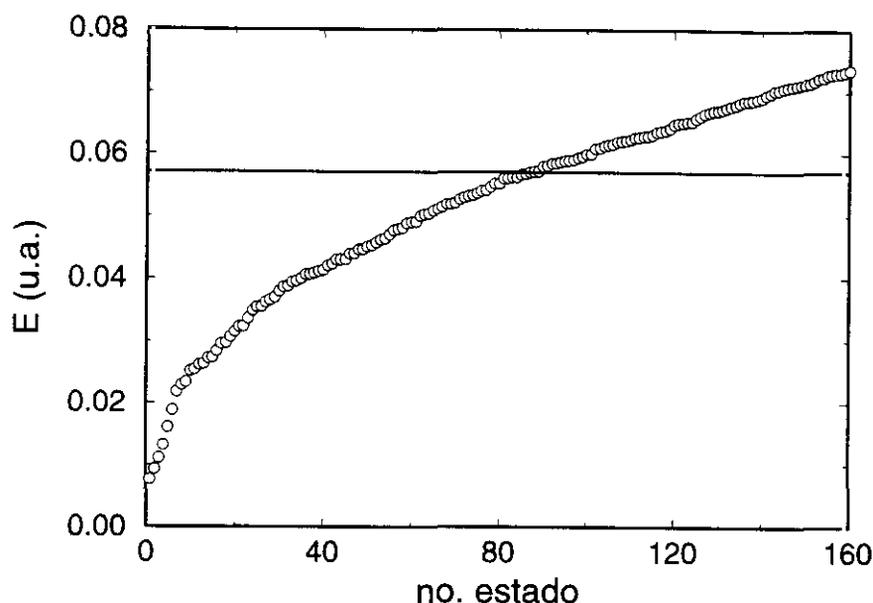


Figura 6.2: Valores propios de la energía para el hamiltoniano 2D de la molécula HNC. La línea horizontal marca la barrera de energía.

6.2 Modelado del baño

Otro punto importante del problema es el del modelado del disolvente. Como ya se ha comentado en varias ocasiones, este puede ser descrito como suma infinita de osciladores armónicos acoplados linealmente al sistema reactivo y caracterizado por su densidad espectral $J(\omega)$ (ver ec. 1.73), la cual puede expresarse como una función continua de la forma

$$J(\omega) = \eta \omega e^{-\omega/\omega_c} \quad (6.2)$$

es decir, de una forma óhmica con una función de corte exponencial, donde η es el coeficiente de fricción clásico y ω_c la frecuencia de corte, que coincide con la frecuencia para la que $J(\omega)$ presenta su máximo valor. Cuando $\omega_c \rightarrow \infty$ el baño es estrictamente óhmico, y la dinámica puede ser descrita por la ecuación ordinaria de Langevin. Sin embargo, para un valor finito de ω_c , la fricción es no local e introduce efectos de memoria en la GLE.

Los parámetros de las densidades espectrales analíticas se han obtenido por ajuste de las $J(\omega)$ resultantes de simulaciones clásicas (DM). Para ello se han termalizado muestras

de 108 átomos de Ar para varios puntos termodinámicos (p, T) con condiciones periódicas de contorno usando para la propagación un algoritmo de Verlet o *Leap-Frog* con paso de integración constante de 2.16 fs, que nos asegura una conservación de la energía hasta la tercera cifra decimal. A continuación se procedió a lanzar una trayectoria para cada una de las muestras donde previamente se había marcado una de las partículas para extraer de su dinámica el coeficiente de difusión D a través de su función de autocorrelación de velocidad como

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle v(0)v(t) \rangle \quad (6.3)$$

y el cual se relaciona fácilmente con el parámetro de fricción ξ y la viscosidad η para un fluido simple de partículas esféricas [17] como $\xi = \frac{k_B}{mD}$ y $\eta = \frac{2k_B T}{\pi \sigma D}$ respectivamente. De esa misma trayectoria (seguida durante 40 ps) se obtiene la densidad espectral como la parte real de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la energía de la partícula, esto es,

$$J(\omega) = \Re \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \langle E(0)E(t) \rangle \right\}. \quad (6.4)$$

La $J(\omega)$ así obtenida y su ajuste a la ecuación 6.2 para uno de los puntos (p, T) se muestra en la figura 6.3. Se han calculado densidades espectrales en un intervalo de temperaturas 600–1900 K y de densidad 20–50 mol/l, colectando máximos en $J(\omega)$, o lo que es lo mismo, frecuencias de corte, entre 30 y 80 cm^{-1} . La frecuencia de corte ω_c escogida para la simulación QUAPI2D ha sido un poco mayor, de 100 cm^{-1} , puesto que los esquemas basados en integrales de camino convergen mejor a mayores frecuencias de corte debido a que el acoplamiento de cada oscilador con la coordenada de reacción aumenta con la frecuencia del oscilador.

Hay que resaltar la existencia de un nutrido grupo de bajas frecuencias por debajo de los 25 cm^{-1} que siempre van a aparecer en cualquier fluido y que sin embargo no quedan recogidas en la expresión analítica de la densidad espectral. Según se discutió en la sección 1.7.1 las bajas frecuencias del disolvente pueden ejercer algún efecto significativo en las inmediaciones de la barrera, si bien en nuestro caso, para el sistema HNC, donde principalmente se va a estudiar la componente túnel a la constante cinética, este efecto va a ser nulo.

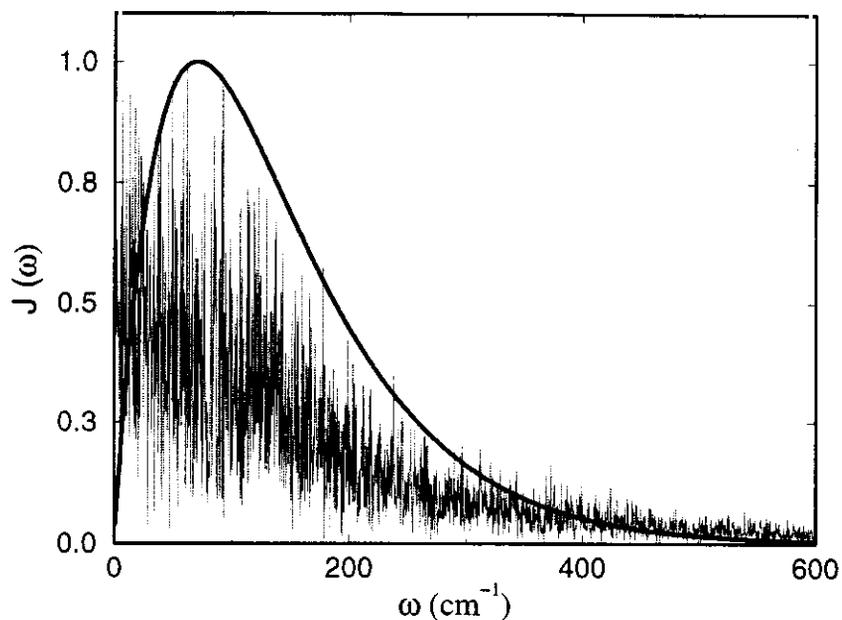


Figura 6.3: Densidad espectral normalizada para Ar a $T^* = 7.5$ y $\rho^* = 0.96$ obtenida a partir de DM . La envolvente corresponde al ajuste al funcional empleado en la simulación QUAPI2D.

6.3 Cálculos QUAPI2D

Una vez definidos el hamiltoniano de orden cero y la perturbación a éste, dada por el baño, estamos preparados para evaluar las expresiones propuestas en los apartados 1.4.3 y 2.5 referentes a la constante cinética en términos de la función de autocorrelación de flujo $C_f(t)$. Para ello se ha definido la matriz del propagador, o simplemente propagador, $\langle xy | \exp(-iH_0\Delta t_c/\hbar) | x'y' \rangle$, en una malla de 32x80 puntos usando tantas funciones propias del sistema como estados hay por debajo de la barrera de energía en el sistema sin perturbar. El propagador presenta una naturaleza oscilatoria acentuada, como ya se comentó, debido al gran número de estados considerados y a la gran cantidad de nodos que estos presentan. Como prueba de ello, en la figura 6.4 se muestra la parte real del propagador en el punto de silla de la SEP, donde se puede observar la mayor contribución del isómero HNC frente al HCN, al contener el primero un menor número de estados ligados, lo que hace que las cancelaciones de fase sean menos numerosas.

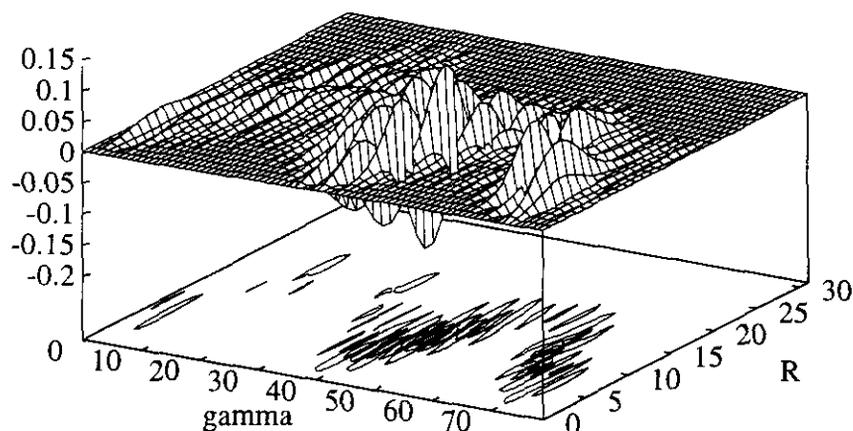


Figura 6.4: Parte real del propagador en el punto s_0 (punto de silla de la SEP) correspondiente a una temperatura de 900 K, $N=8$ y una malla de 32×80 puntos. Se puede observar cómo, en términos absolutos, la mayor contribución es la que se da en el pozo HCN, más estable (ver fig. 3.3 de un caso similar para mejor visualización).

El funcional de influencia I , el otro término de la ecuación 2.42, queda determinado una vez se ha caracterizado el baño mediante su densidad espectral $J(\omega)$, cuya frecuencia de corte ω_c se ha fijado en 100 cm^{-1} . La fricción, expresada como η en la aproximación analítica de $J(\omega)$, se ha hecho variar entre 0 y 0.5 en unidades reducidas adimensionales ($\eta/(m_0\omega_b)$). Para que el problema quede completamente determinado, resta fijar el número N de partes de longitud Δt_c en que dividimos el tiempo complejo t_c . Elegir un N adecuado es importante. El camino aleatorio de Monte Carlo (MC) se efectúa sobre una malla de dimension $2N - 2$, con lo que a mayor N , más largo será el tiempo de cálculo necesario. Por otro lado, si N es demasiado pequeño, $C_f(t)$ no va a converger correctamente. Otro factor importante es la temperatura, la cual influye mucho en el propagador. Cuanto mayor sea esta mayor debe ser N . Así, por ejemplo, para nuestro sistema químico, una temperatura de 900 K exige $N \geq 8$, mientras que para $T = 600$ K, basta un valor de $N = 5$ para llegar a buenos resultados. El número de puntos MC empleados ha sido de 10^6 por dimension, variando los radios de búsqueda (a partir del punto s_0) Δx y Δy , de 1 a 2 y de 1 a 6 puntos de malla respectivamente.

Con estos parámetros se han calculado las $C_f(t)$, como las mostradas en la figura 6.5, que nos proporciona la constante de velocidad como

$$K = Z^{-1} \int_0^{t_p} C_f(t) dt \quad (6.5)$$

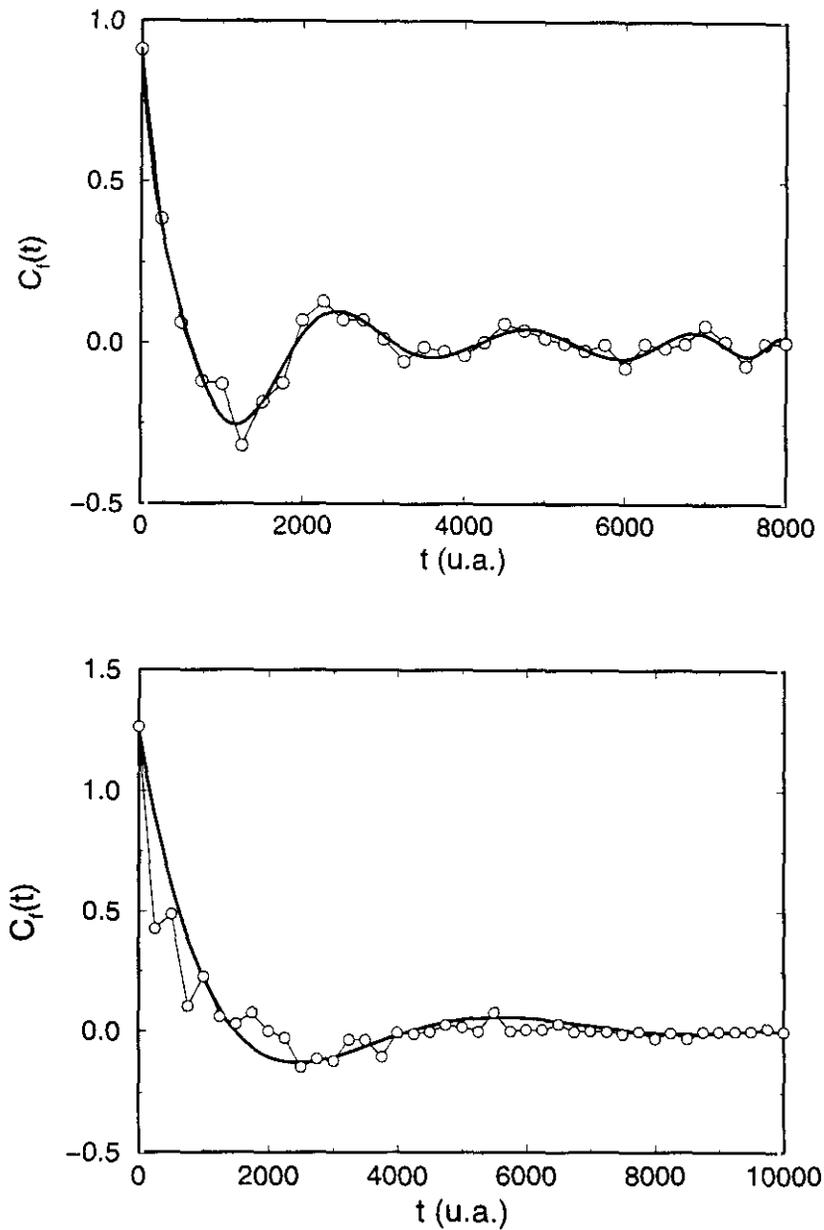


Figura 6.5: Función de autocorrelación de flujo en unidades atómicas ($\times 10^5$) sin normalizar correspondientes a la simulaciones con $N=5$, $T=600$ K y $\eta = 0.355$ (arriba), y $N=8$, $T=900$ K y $\eta = 0.254$ (abajo). La línea continua es un ajuste polinómico a ellas.

donde se ha tomado un tiempo t_p máximo de 8000 u.a. (~ 0.2 ps) con un Δt real de 250 u.a. (~ 6 fs). La función de partición del reactivo, Z , toma un valor de 2.92×10^{-2} a la temperatura de 600 K.

Se ha evaluado $K(T)$ para la isomerización del HNC a una temperatura de 600 K. A esta temperatura nos encontramos por encima de la denominada temperatura de transición o de *crossover* que marca el paso del régimen activado al régimen de túnel puro, y que viene dada por la teoría semiclásica [200] como $T_0 = \frac{\hbar\lambda_0}{2\pi k_B}$, siendo λ_0 la frecuencia reactiva que aparece en la teoría de Grote-Hynes (GH). El sistema reactivo del HNC presenta una T_0 de 285 K aproximadamente en el régimen de fricción considerado, calculada para el modelo 1D presentado en la figura 6.1. Los resultados de simulación para el modelo 2D se han comparado con aquellos que arroja la teoría para un sistema 1D (la coordenada de reacción) en términos del coeficiente de transmisión $\kappa = K/K_{TST}$, siendo $K_{TST} = (2\pi\hbar\beta Z)^{-1} e^{-\beta E_b}$. Según Wolynes [201], el coeficiente de transmisión viene dado como

$$\kappa = \frac{\lambda_0}{\omega_b} \cdot \Xi \quad (6.6)$$

$$\Xi = \prod_{j=1}^{\infty} \frac{\omega_0^2 + j^2\nu^2 + j\nu\hat{\gamma}(j\nu)}{-\omega_b^2 + j^2\nu^2 + j\nu\hat{\gamma}(j\nu)} \quad (6.7)$$

donde como vemos $\kappa_{GH} = \lambda_0/\omega_b$ y Ξ es el factor de corrección cuántico, siendo $\nu = 2\pi(\hbar\beta)^{-1}$ y $\hat{\gamma}(\lambda)$ la transformada de Laplace de la función memoria. Esta expresión para κ se considera válida para un sistema 1D de barrera parabólica a temperatura por encima de T_0 y régimen de fricción media-alta, si bien esta misma expresión ha sido obtenida posteriormente por Pollak [202] dentro de la teoría TST cuántica multidimensional. Todo esto hace que no vaya a presentar *turnover*, es decir, el tránsito del régimen energético al difusivo espacial. Para nuestro modelo 1D, la frecuencia de barrera ω_b vale 5.76×10^{-3} u.a., la frecuencia del pozo HNC, ω_0 , 2.87×10^{-3} u.a., y la masa m_0 3423.97 u.a..

Recordemos que λ_0 se obtiene de la resolución de

$$\lambda_0 = \frac{\omega_b^2}{\lambda_0 + \hat{\gamma}(\lambda_0)} \quad (6.8)$$

con

$$\hat{\gamma}(\lambda_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{J(\omega)}{m_0\omega} \frac{\lambda_0}{\omega^2 + \lambda_0^2} \quad (6.9)$$

donde $J(\omega)$ se ha tomado de la ecuación 6.2.

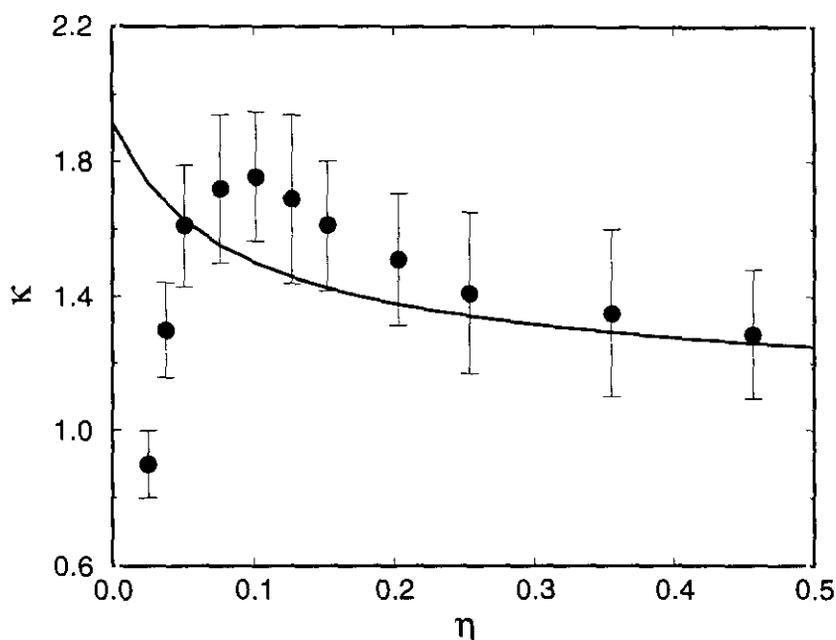


Figura 6.6: Coeficientes de transmisión obtenidos para la isomerización del HNC a una temperatura de 600 K. Los resultados según la teoría cuántica de Wolynes se representan en línea continua.

La figura 6.6 muestra los resultados obtenidos. Como era de esperar, teoría y simulación divergen a fricciones bajas, mientras que a fricciones medias y altas ambas dan resultados parecidos. Para poder comparar en el régimen de difusión energética habría que hacer uso de la versión cuántica de Rips y Pollak de la teoría PGH [105], que sí da cuenta del *turnover*. Hay que destacar aquí el valor del error relativo del coeficiente de transición obtenido por QUAPI2D, de un 12% de media, y que llega al 19% para $\eta = 0.355$, lo que denota la necesidad de usar mallas mucho más densas a la hora de obtener resultados más precisos si se quiere dar cuenta de la complejidad nodal del número tan grande de estados cuánticos involucrados. El problema surge al pensar en la capacidad de almacenamiento necesaria para hacer los cálculos. Téngase en cuenta que para la malla usada en el presente estudio se han utilizado matrices de orden $n = 2624$ a la hora de diagonalizar el hamiltoniano, que han tenido que ponerse en forma de vector unidimensional de $n \times n$ elementos al considerar los elementos de matriz del propagador, dependientes de las funciones de onda correspondientes, también de $n \times n$ elementos. El número de puntos de malla empleados era el máximo admitido por una estación de trabajo Alpha/4-233 de RAM 128 Mb, y en la que cada simulación QUAPI2D consumía unas cuatro horas y media de CPU, un tiempo relativamente pequeño. Podemos considerar que nos encontramos en el límite

del método (en cuanto a la capacidad de memoria necesaria de una estación de trabajo) que, no obstante, ofrece unos resultados satisfactorios.



Capítulo 7

Resumen y Conclusiones

Como hemos visto a lo largo de la memoria, los efectos dinámicos que el disolvente ejerce sobre la reacción química han sido estudiados e interpretados desde todos los puntos de vista posibles dentro de las limitaciones impuestas por los modelos químicos considerados. De entre los diferentes tipos de reacción química, fueron los procesos unimoleculares — la mayoría de las veces reacciones de isomerización— los elegidos para tal propósito, al garantizar una interacción no demasiado compleja, como sucede en una reacción bimolecular, entre los mismos fragmentos que forman los reactivos, y entre estos y las partículas que conforman el disolvente. En esta misma línea de pensamiento, se ha elegido un disolvente inerte — en el sentido de no presentar carga eléctrica neta alguna— y falta de estructura interna, de tal forma que no oscureciese los efectos buscados con otros de distinta naturaleza. La evolución de estos sistemas, modelados bajo hamiltonianos tanto clásicos como cuánticos, ha sido seguida en el tiempo mediante diferentes técnicas de dinámica molecular por ordenador. De la dinámica resultante, y haciendo uso principalmente de las funciones de correlación de diversos tipos (flujo reactivo, energía, fuerza o velocidad), se han obtenido observables tan valiosos como la constante cinética de reacción, tiempos de relajación de diversos fenómenos, densidades espectrales del disolvente, espectros de absorción de las moléculas de soluto, desdoblamiento túnel, etc., que han servido para llegar a conclusiones acerca de cómo la naturaleza llega a determinados productos a partir de unos reactivos dados en fase condensada los cuales, además, nos pueden ayudar a controlar dichos fenómenos. Recoger todo esto ordenadamente y comentar algo sobre cuál podría ser el camino a seguir en el futuro en este campo es el objeto del presente y último capítulo.

7.1 Resultados obtenidos

7.1.1 Métodos desarrollados

Todos los métodos de simulación, tanto clásicos como cuánticos, han sido desarrollados en nuestro laboratorio a lo largo de los últimos cuatro años, escritos en código FORTRAN y ejecutados bajo el sistema operativo UNIX.

Dentro de los esquemas clásicos han sido implementados los siguientes:

- programa de Dinámica Molecular Hamiltoniana para fase condensada que incluye los grados de libertad internos moleculares.
- programa de Dinámica Generalizada de Langevin que permite el uso de funciones memoria para cada uno de los grados de libertad de la molécula de soluto.

En cuanto a la propagación cuántica:

- programa de Dinámica Cuántica preparado para el cálculo de flujos cuánticos reactivos para la propagación de paquetes de onda en dos dimensiones basado en el método de Chebyshev.
- programa de propagación cuántica en dos dimensiones basado en las integrales de camino de Feynman (método QUAPI2D).
- algoritmo FGH2D que permite la obtención de valores y funciones propias de un hamiltoniano bidimensional cuántico dado en términos de discretización espacial.

Como agregados a los diferentes programas de propagación destacan:

- modelado y obtención de las superficies de energía potencial de los sistemas químicos estudiados.
- algoritmo para la obtención de funciones memoria y fuerzas aleatorias correspondientes procedentes del baño a partir de las fuerzas de interacción soluto-disolvente.
- algoritmo para la obtención de un pseudoespacio fásico para el seguimiento de trayectorias en fase condensada.
- método teórico-práctico para el cálculo de constantes cinéticas en fase gas y en fase condensada basado en la teoría SSP.

7.1.2 Experimentos llevados a cabo

El desarrollo y puesta en práctica de los métodos citados en la sección anterior ha permitido calcular los siguientes observables:

- Funciones memoria asociadas a cada una de las partículas que componen la molécula de soluto junto con los tiempos de relajación asociados a ellas en diversas condiciones de presión y temperatura (p,T).
- Constantes cinéticas de reacción para las isomerizaciones del XNC y metil-ciclohexano a diferentes puntos (p,T) y energías internas de la molécula de soluto usando DM y GLD.
- Tiempos de relajación asociados a la transferencia de energía intermolecular para los mismos casos (p,T) y energía interna que el punto anterior.
- Caracterización del espacio fásico asociado a la coordenada de reacción: índices de Lyapunov, dimensiones fractales y seguimiento de trayectorias — visualización de la irreversibilidad microscópica.
- Densidades espectrales del disolvente para distintos puntos (p,T).
- Constante disociativa de la molécula $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ en un modelo de dos dimensiones a diferentes energías internas y análisis poblacional de productos mediante propagación de paquetes de onda.
- Constante reactiva para la isomerización del XNC en fase gas y en fase condensada a través del cálculo de flujos cuánticos reactivos bidimensionales.
- Desdoblamiento túnel, funciones de onda y constantes cinéticas para diferentes acoplamientos con el baño de un sistema genérico de transferencia protónica intramolecular bidimensional (correspondiente a la molécula malonaldehído).
- Espectros de absorción en frecuencias en fase gas y fase condensada de todas las especies estudiadas.
- Probabilidad de supervivencia de estados correspondientes a las moléculas XNC, $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ y sistema de transferencia protónica intramolecular, así como probabilidad túnel para este último sistema.
- Constante reactiva a diferentes fricciones para la isomerización del HNC con un modelo bidimensional para el soluto.

7.2 Conclusiones particulares

Si bien las conclusiones extraídas se encuentran distribuidas a lo largo de los diferentes capítulos de la memoria, es conveniente destacar aquí algunas de las conclusiones particulares más importantes:

a) Dinámica reactiva GLD de las moléculas XNC y MeC en argón

- la diferencia entre los tiempos de relajación obtenidos del ajuste de las funciones memoria correspondientes a cada grupo atómico pone de manifiesto la necesidad del uso de funciones memoria para cada uno de los grados de libertad involucrados en el problema y no solo una función memoria genérica para el disolvente.
- presencia clara de *turnover* para MeC, que para una energía interna de 5.8 Kcal/mol por encima de la barrera de energía, presenta un máximo en la constante reactiva para una densidad de 25 mol/l en los cálculos GLD a una temperatura del medio de 600 K. Para el XNC el *turnover* no se presenta de una forma clara a partir de los resultados GLD, que parece alcanzar un máximo para una densidad de 30 mol/l en las dos energías internas estudiadas (temperatura del medio 1900 K). El paso del régimen de difusión energética al de difusión espacial sí se refleja en los resultados DM, al igual que para el caso MeC.
- se confirma la creciente competencia entre los fenómenos de transferencia intermolecular de energía y reactividad para moléculas con mayor número de grados de libertad conforme aumenta la densidad del medio.
- los valores obtenidos del coeficiente de transmisión para los sistemas XNC y MeC a partir de la teoría de Grote-Hynes son demasiado próximos a la unidad, en contra de lo que sugieren los datos obtenidos por simulación, con lo que se confirma la necesidad del uso de más de una coordenada efectiva y no solo de una única coordenada de reacción, máxime cuando ésta ha sido modelada además con una barrera armónica.
- de los tiempos de relajación vibracional obtenidos se desprende que a mayor temperatura del medio éstos varían más drásticamente con la densidad, decreciendo, en general, conforme aumenta ésta última, si bien para moléculas con pocos grados de libertad, como la XNC, esta tendencia no es monotónica. Asimismo, los tiempos T_1 son menores para energías internas menores de la molécula de soluto cuando intervienen osciladores armónicos en el intercambio de energía (caso del MeC), y mayores cuando estos son anarmónicos (caso del XNC), puesto que éstos son capaces de acoplarse en un mayor intervalo de frecuencias con los modos del baño.

b) Dinámica reactiva mediante propagación de paquetes de onda en procesos unimoleculares

- el método teórico-práctico basado en la fórmula fenomenológica de la teoría SSP aquí propuesto ha demostrado su utilidad para evaluar constantes cinéticas *cuánticas* y hacerlo con un tiempo de computación realmente pequeño, del orden de unos pocos minutos.
- la aplicación del método anterior a la reactividad en disolución teniendo en cuenta las fluctuaciones en las interacciones soluto-disolvente obtenidas por DM clásica junto a la propagación de un paquete de ondas cuántico ha resultado ser valiosa para cuantificar la influencia del disolvente en el proceso reactivo.
- la SEP bidimensional obtenida para la reacción de descomposición del 1,1,1-trifluoroetano es capaz de reflejar la dinámica de los 5 grados de libertad involucrados en el proceso concertado como lo demuestran los resultados obtenidos para las poblaciones vibracionales del fragmento HF.

c) Efecto túnel y reactividad. Aplicación a la transferencia protónica intramolecular

- se ha confirmado el comportamiento no monotónico previsto por la teoría de los desdoblamientos túnel frente al acoplamiento con los modos del baño para el modelo de pozo biestable, obteniéndose además la variación de estos desdoblamientos para estados excitados del baño, los cuales se pueden explicar de la misma manera que para los estados fundamentales.
- se han caracterizado los valores de acoplamiento sistema-baño por los cuales se suprime el túnel, y se han obtenido las constantes reactivas ligadas al sistema biestable, comprobando la importancia de este acoplamiento, que hace aumentar o disminuir la constante cinética según lo hagan o no los distintos dobletes túnel respectivamente, lo cual abre una vía de *control* sobre la reacción química.

d) Isomerización de la molécula HNC mediante el método QUAPI

- se ha puesto de manifiesto haciendo uso del método de propagadores basados en integrales de camino la presencia de los regímenes de difusión energética y de difusión espacial para la isomerización de la molécula de HNC a una temperatura del baño de 600 K. Los valores del coeficiente de transmisión obtenidos coinciden, dentro del error numérico, con aquellos que proporciona la teoría de Wolynes, la cual, por otra parte, sólo reproduce el régimen de difusión espacial.

7.3 Conclusiones generales

Junto con las conclusiones particulares expuestas en el apartado anterior, se pueden escribir otras generales:

- La teoría de la respuesta lineal — a través del segundo teorema de fluctuación–disipación— sigue teniendo validez en el estudio de sistemas tan lejos del equilibrio como los aquí expuestos, donde una perturbación puntual en el tiempo como la de un pulso laser de femtosegundo genera una molécula excitada de reactivo que puede evolucionar a productos.
- La relación entre los diferentes tiempos intra e intermoleculares (relajación, colisión, reacción, etc.) es de vital importancia a la hora de conseguir valores de constantes cinéticas de reacción bien definidas, máxime en el caso de excitaciones fuera del equilibrio donde encontramos constantes reactivas dependientes de una temperatura interna en transición para la molécula de soluto.
- El empleo de espacios fásicos reducidos es de gran utilidad para visualizar la irreversibilidad microscópica, que nos ayuda a averiguar cuáles son las configuraciones iniciales idóneas para las especies a reaccionar —qué enlace o modo de vibración excitar— y por tanto para conseguir productos estables o inestables según nuestra conveniencia.
- La comprobación en la presencia de los dos regímenes de fricción para cualquier sistema químico aunque el intervalo de fricciones sea muy corto o la variación de la constante reactiva muy pequeña. El químico debe ser capaz de buscar las condiciones experimentales idóneas para ello, ya que supone controlar la velocidad de un proceso, algo de mucho interés para la industria.
- La validación del uso de esquemas tipo GLD o GLD+DM frente a los de fuerza bruta (DM) que incluyen todos los grados de libertad existentes en el problema, cuando la esencia física del disolvente o de aquellas moléculas que no intervienen directamente en el proceso investigado puede ser modelada mediante las correspondientes funciones respuesta, lo cual supone un mejor entendimiento del problema y un ahorro de tiempo computacional de hasta dos órdenes de magnitud en el caso de sistemas biológicos.
- La mecánica cuántica, lejos de parecer inadecuada en un estudio en el que intervienen tantas partículas como es el de la reactividad en disolución, ha demostrado ser de gran ayuda para cuantificar las interacciones entre el disolvente y sistemas

que involucran partículas ligeras como el protón. Además, la posibilidad de aplicar fórmulas fenomenológicas clásicas a la dinámica cuántica (véase el método desarrollado en este trabajo basado en la teoría SSP) supone un nuevo avance cualitativo a la hora de entender los efectos del disolvente sobre la coordenada de reacción.

- La aproximación teórica de la dimensionalidad reducida está grandemente justificada. Hemos podido comprobar que dos coordenadas contienen suficiente información acerca del sistema químico considerado como para obtener resultados cuantitativamente válidos de las magnitudes de interés.
- Se puede hacer uso del conocimiento adquirido al estudiar los efectos dinámicos del disolvente sobre la reacción química de manera inversa, esto es, para generar nuevos modelos, o lo que es lo mismo, proponer nuevas y mejores superficies de energía potencial.

7.4 *Prospectiva hacia el futuro*

La compleja naturaleza del importante y ubicuo problema aquí expuesto e investigado pone de manifiesto la necesidad de aunar esfuerzos por parte de los tres pilares de las ciencias experimentales. Por una parte, hace falta formular una teoría de la reactividad química en disolución como tal que vaya más allá del enfoque de equilibrio. Por otra, se ha de avanzar en las nuevas técnicas experimentales de femtosegundo, e incluso attosegundo, cuya tecnología está en fase de pruebas, por un lado, y en las de resolución espacial – actualmente en la escala del picometro – por otro. Y a todo ello se ha de añadir el papel de la simulación por ordenador: en su versión clásica, con el desarrollo de algoritmos que hagan uso simultáneamente de esquemas DM y GLD para poder acceder así incluso a sistemas del tamaño de las biomoléculas, y en su versión cuántica, con *experimentos* que involucren paquetes de onda térmicos y, yendo más allá, de paquetes de onda estocásticos que incluyan al disolvente.

Apéndice A

Procesos estocásticos

Un proceso estocástico no es más que una función aleatoria dependiente del tiempo, diciéndose estacionario cuando sus momentos estadísticos no son afectados por un desplazamiento temporal.

Su uso es debido a la complejidad de los problemas reales que nos hace ignorantes acerca del estado microscópico de la naturaleza. Para salir de esta ignorancia sustituimos el número de Avogadro de partículas por *colectivos*, cuya estructura se caracteriza por la función densidad $\rho(x)$ ($\rho(x)dx$ sería el número de sistemas con el mismo microestado en un elemento de volumen dx) y cuya densidad de probabilidad para un observable dado se puede poner como $P_X(x) = \rho(x) / \int \rho(x')dx$. O lo que es lo mismo, inventamos los colectivos para darnos una idea de cómo es la P de una x dada. De esta forma la cantidad física acaba siendo un proceso estocástico.

Esta conexión entre lo microscópico y lo macroscópico es lo que nos da la hipótesis de regresión de Onsager, tantas veces citada en este estudio. El tiempo como variable no importa hasta que hablamos de irreversibilidad, la cual aparece solo a nivel macroscópico, de ahí la importancia de la unión entre la dinámica microscópica y la termodinámica del no equilibrio a nivel macroscópico, unidas por el tratamiento de procesos estocásticos.

A.1 *La ecuación maestra*

$$\frac{\partial P(y,t)}{\partial t} = \int \{W(y|y')P(y',t) - W(y'|y)P(y,t)\}dy' \quad (\text{A.1})$$

es la versión diferencial de la ecuación de Chapman-Kolmogorov [30, 203] válida para

cualquier proceso de Markov que obedezca

$$T_{\tau'}(y_2|y_1) = (1 - a_0\tau')\delta(y_2 - y_1) + \tau'W(y_2|y_1) + O(\tau') \quad (\text{A.2})$$

donde $W(y_2|y_1)$ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo.

Si el rango de la variable Y es discreto la ecuación maestra toma la forma de una ecuación de pérdida y ganancia para la probabilidad de cada estado.

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = \sum_{n'} \{W_{nn'}P_{n'}(t) - W_{n'n}P_n(t)\} \quad (\text{A.3})$$

Un ejemplo de este caso se encuentra en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo de Dirac, donde queda definida la regla de oro de Fermi

$$W_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{nn'}|^2 \rho(E_n) \quad (\text{A.4})$$

con $H'_{nn'}$ el elemento de matriz del hamiltoniano de perturbación y $\rho(E_n)$ la densidad de los niveles no perturbados.

La ecuación maestra nos da la evolución del sistema y es una ecuación lineal – frente a la de Chapman-Kolgomorov que es no lineal y de carácter más general – que determina el estado mesoscópico del sistema.

Para un proceso químico del tipo



la ecuación maestra [204] vendría dada por

$$\dot{P}_\nu = -\Gamma_\nu p_\nu \quad (E_\nu > E_a) \quad (\text{A.6})$$

para el proceso final y por

$$\dot{P}_\nu = \sum_{\mu} (W_{\nu\mu}P_\mu - W_{\mu\nu}P_{\nu\mu}) \quad (\text{A.7})$$

para el de equilibrio, obteniéndose a partir de ambas la total

$$\dot{P}_\nu = \sum_{\mu} W_{\nu\mu}P_\mu - \Gamma_\nu p_\nu \quad (\text{A.8})$$

para $\nu = 0, 1, 2, \dots$; $\Gamma_\nu = 0$ para $E_\nu < E_a$ donde por la ley de conservación de probabilidades tendríamos que $p_* = 1 - \sum p_\nu$; $\dot{p}_* = \sum \Gamma_\nu p_\nu$.

A.2 La ecuación de Fokker-Planck

Es un tipo especial de ecuación maestra usada normalmente como aproximación en problemas lineales. Tiene la forma de una ecuación de Schmoluchowski, la segunda ecuación de Kolmogorov o simplemente de una ecuación de difusión generalizada [30]:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} A(y)P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} B(y)P \quad (\text{A.9})$$

siendo $B(y) > 0$, y donde el primer término es el llamado de transporte, convección o deriva, y el segundo, el término difusivo o de fluctuación.

Para derivarla a partir de la ecuación maestra, expreso $W(y|y')$ como $W(y'; r)$ siendo $r = y - y'$:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int W(y - r; r)P(y - r, t)dr - P(y, t) \int W(y; -r)dr \quad (\text{A.10})$$

y supongo ahora que solo ocurren procesos de saltos muy cortos δ de forma que $W(y'; r) \approx 0$ para $|r| > \delta$ y $W(y' + \Delta y; r) \approx W(y'; r)$ cuando $|\Delta y| < \delta$. Además admito que $P(y, t)$ varía lentamente con y , desarrollándolo en serie de Taylor hasta segundo orden

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(y, t)}{\partial t} &= \int W(y; r)P(y, t)dy - \int r \frac{\partial}{\partial y} \{W(y; r)P(y, t)\}dr \\ &+ \frac{1}{2} \int r^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \{W(y; r)P(y, t)\}dr - P(y, t) \int W(y; -r)dr \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

donde el primero y el último de los términos se cancelan mutuamente. Si ahora defino los momentos de salto $a_\nu(y) = \int_{-\infty}^{\infty} r^\nu W(y; r)dr$, la ecuación quedaría como

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} \{a_1(y)P\} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \{a_2(y)P\} \quad (\text{A.12})$$

que ya es una ecuación de Fokker-Planck.

Su aplicación a la dinámica molecular es inmediata. Así, para el movimiento browniano $a_1 = \frac{\langle \Delta y \rangle}{\Delta t} = 0$; $a_2 = \frac{\langle (\Delta y)^2 \rangle}{\Delta t} = \text{constante}$, quedando su ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \frac{a_2}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (\text{A.13})$$

que es la ecuación de difusión, con lo que se deduce que el coeficiente de difusión se puede poner como $D = \frac{\langle (\Delta y)^2 \rangle}{2\Delta t}$.

Si ahora supongo que existe una fuerza de fricción: $a_1 = -g/\gamma$ y $a_2 = 2D$ siendo g la constante gravitatoria, de la EFP correspondiente se deduce que $D = \frac{k_B T}{m\gamma}$, o bien, $\gamma = \frac{2k_B T}{m} \frac{\Delta t}{\langle(\Delta y)^2\rangle}$, la versión más sencilla del teorema de fluctuación-disipación.

Resta comentar simplemente que la ecuación de Kramers sería una EFP cuasilínea bivalente.

A.3 La ecuación de Langevin

Con este apartado solo se quiere reseñar la equivalencia entre la ecuación de Fokker-Planck y la ecuación de Langevin. Aunque formalmente distintas, son equivalentes, pues sus trayectorias comparten el mismo espacio fásico. La solución de la EFP nos da la función de distribución del espacio fásico mientras que la ecuación de Langevin la obtiene tras promediar el conjunto de trayectorias. De nuevo nos encontramos con la hipótesis ergódica.

Una visión un poco más matemática es considerar que la velocidad de las partículas son combinación lineal de todas las fuerzas aleatorias que aparecen en la EL a tiempos anteriores. Dado que la distribución conjunta de estas fuerzas es gaussiana por el teorema del límite central, la velocidad también lo es, así como sus distribuciones conjuntas. Por otra parte sabemos que la solución de la EFP es gaussiana, es más, hemos escogido sus coeficientes tal que los momentos primero y segundo de ambas gaussianas son iguales, con lo que queda demostrada la equivalencia entre la FPE y la LE.

Apéndice B

Métodos clásicos para la obtención de κ

B.1 Método del flujo de sobrepoblación

Consiste en evaluar el flujo j que discurre desde la región de los reactivos R a la región de los productos P, teniendo en cuenta que todas aquellas trayectorias que llegan a P son contabilizadas y eliminadas posteriormente para que no contribuyan al flujo inverso. A este método se adscribe la teoría SSP y sus variaciones, como la implementada en el capítulo 4. Las premisas arriba mencionadas se pueden poner matemáticamente como

$$p_0(x = x_R) = \bar{p}(x_R) \quad ; \quad p_0(x = x_P) = 0 \quad (\text{B.1})$$

siendo x la coordenada de reacción, es decir, la densidad de probabilidad estacionaria \bar{p} es nula en el pozo R ($j = 0$), por un lado, y, la densidad de probabilidad de no equilibrio p_0 se hace nula en el pozo P, por otro.

Si llamamos n_0 a la población de no equilibrio dentro del dominio de atracción R

$$n_0 = \int_{x < x_{ET}} p_0(x) dx \quad (\text{B.2})$$

la velocidad de escape del pozo R es dada por

$$k = \frac{j}{n_0} \quad (\text{B.3})$$

Una forma de mejorar tan simple esquema es trabajar con el espacio fásico total de la coordenada de reacción $(x(t), \dot{x}(t))$. De esta forma, las condiciones dadas en la ec.B.1 son reemplazadas por $p_0(x, \dot{x}) = \bar{p}(x, \dot{x})$ cerca del atractor R, mientras que $p_0(x, \dot{x}) \rightarrow 0$ fuera de su dominio.

B.2 Método del flujo reactivo

Las bases de este método, el más empleado en la literatura para resolver problemas complejos que solo involucran el cálculo de κ como variable estadística y no otros observables dinámicos, han sido sentadas en la sección 1.1.5. El paso de las expresiones allí dadas a otras de carácter computacional es sencillo. De la ecuación 1.25 se puede escribir el coeficiente de transmisión $\kappa = k/k_{TS}$ como

$$\kappa = \frac{\langle \dot{x}(0)\delta(x^\ddagger - x(0))\theta_B(x(\tau)) \rangle}{\langle \dot{x}(0)\delta(x^\ddagger - x(0))\theta(\dot{x}(0)) \rangle} \quad (\text{B.4})$$

Por otro lado, la variación de k en el tiempo se puede poner en función de la distribución de probabilidad de las condiciones iniciales P^\pm definidas como

$$P^\pm(x, p) = \frac{\dot{x}\delta(x^\ddagger - x)\theta(\pm\dot{x})\exp(-\beta H(x, p))}{\int dx dp \dot{x}\delta(x^\ddagger - x)\theta(\pm\dot{x})\exp(-\beta H(x, p))} \quad (\text{B.5})$$

suponiendo la identidad $\theta(\dot{x}) + \theta(-\dot{x}) = 1$. La expresión final para $k(t)$ es

$$k(t) = \int dr dp P^+(x, p)\theta_B(x(t)) - \int dr dp P^-(x, p)\theta_B(x(t)) \quad (\text{B.6})$$

B.3 Método del tiempo medio de escape

Por este tiempo, que llamaremos \bar{t}_e , se conoce al tiempo promedio que una trayectoria de camino aleatorio que comienza en la región R toma para escapar del dominio de atracción del pozo de los reactivos, es decir, el tiempo medio que tarda en llegar a la separatriz multidimensional que separa R de P . En condiciones de poco ruido externo, es decir, perturbación pequeña a la coordenada de reacción, el tiempo de escape t_e viene a ser esencialmente independiente de las condiciones iniciales siempre y cuando la trayectoria comience lejos de la separatriz, es decir, $t_e \simeq \bar{t}_e$.

Este método, que depende mucho de la hipótesis de regresión y de la separación de escala temporal, ha sido el empleado en el capítulo 3 referente a cálculos clásicos de procesos excitados o activados y que, como vimos en el apartado 2.1.5, viene regido dinámicamente por un proceso de primer orden, donde la densidad de probabilidad de que una partícula escape a un tiempo dado es

$$P(t) = k e^{-kt} \quad (\text{B.7})$$

siendo k la constante cinética, relacionada con el tiempo de escape como $k \equiv \bar{t}_e^{-1}$.

Apéndice C

Obtención de valores y funciones propias de H por el método FGH2D

El método FGH [205] (*Fourier Grid Hamiltonian*) es un caso especial de método basado en la representación DVR (*Discrete Variable Representation*)[94]. En el se escogen como funciones de base del hamiltoniano los propios puntos de malla $\{x_i, y_j\}$. Los valores y vectores propios saldrán de diagonalizar el hamiltoniano \hat{H} en esa base. Llamando $\langle x_i y_j | \Psi \rangle = \Psi_{i,j}$, hay que evaluar los elementos de matriz H_{ijmn} en la malla. En su version continua esos elementos se pueden expresar como

$$\langle x_i y_j | \hat{H} | x_m y_n \rangle = \langle x_i y_j | \hat{T} | x_m y_n \rangle + V(x, y) \delta_{im} \delta_{jn} \quad (\text{C.1})$$

donde \hat{T} se refiere al término cinético y V al potencial, diagonal en esta representación. Por tanto, el único escollo es el término cinético. Ahora bien, sabiendo que este es diagonal en la representación de momentos k , es decir,

$$\langle k | \hat{T} | k \rangle = T_k \delta_{kk'} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{kk'} \quad (\text{C.2})$$

y que los elementos de la matriz de transformación entre las representaciones de coordenadas $\{x, y\}$ y momentos $\{k, l\}$ vienen dados por

$$\langle kl | xy \rangle = \frac{1}{2\pi} e^{-ikx} e^{-ily} \quad (\text{C.3})$$

podemos expresar la matriz cinética, tras previa inclusion del operador identidad $I_{kl} = \int_{-\infty}^{\infty} dk dl |kl\rangle \langle kl|$, como

$$T_{xyx'y'} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk dl e^{ik(x-x')} T_k \delta_{yy'} + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dl e^{il(y-y')} T_l \delta_{xx'} \quad (\text{C.4})$$

con δ las funciones delta de Dirac.

Si pasamos esta expresión a su análogo discreto, recordando que para el problema de una malla equiespaciada $\{x_i = i\Delta x, y_j = j\Delta y\}$, $\Delta k = 2\pi/N_x\Delta x$ siendo N_x el número de puntos en esa coordenada y de igual forma para $\Delta l = 2\pi/N_y\Delta y$ obtenemos

$$T_{ijmn} = \frac{1}{\Delta x N_x} \sum_{\alpha=-n_x'}^{n_x'} e^{ik2\pi(i-m)/N_x} T_k \delta_{im} + \frac{1}{\Delta y N_y} \sum_{\beta=-n_y'}^{n_y'} e^{il2\pi(j-n)/N_y} T_l \delta_{jn} \quad (C.5)$$

donde $T_k = \frac{\hbar^2}{2m_x}(l\Delta k)^2$, $T_l = \frac{\hbar^2}{2m_y}(l\Delta l)^2$, con m_x y m_y los términos diagonales de la matriz de masas y n_x, n_y vienen definidos por las relaciones $2n_x = N_x - 1$ y $2n_y = N_y - 1$ respectivamente.

Combinando los valores positivos y negativos de α y β llego a una expresión en términos de cosenos. La matriz hamiltoniana resultante es

$$H_{ijmn} = \frac{2}{N_x} \sum_{\alpha=1}^{n_x} \cos\{\alpha 2\pi(i-m)/N_x\} T_k \delta_{im} + \frac{2}{N_y} \sum_{\beta=1}^{n_y} \cos\{\beta 2\pi(j-n)/N_y\} T_l \delta_{jn} + V_{ijmn} \delta_{im} \delta_{jn} \quad (C.6)$$

donde

$$T_k = \frac{2}{m_x} \left(\frac{\hbar \pi k}{N_x \Delta x} \right)^2 ; \quad T_l = \frac{2}{m_y} \left(\frac{\hbar \pi l}{N_y \Delta y} \right)^2 \quad (C.7)$$

Los energías (autovalores) y las funciones de onda (autofunciones) del hamiltoniano bidimensional se obtienen directamente de esta expresión diagonalizando la matriz por cualquier método numérico estándar para matrices reales y simétricas.

Apéndice D

La fórmula de Herring

El cálculo de desdoblamientos túnel se aborda fácilmente una vez son conocidas las funciones de onda propias del sistema. Una simple fórmula, la fórmula de Herring [186] o también llamada fórmula de Lifshitz [206], da cuenta de ello.

A partir de la ecuación de Schödinger

$$\frac{-\hbar^2}{2M} \Delta \Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (\text{D.1})$$

definiendo las funciones de Green como:

$$\int_V [\varphi \Delta \Psi - \Psi \Delta \varphi] dV = \oint_S [\varphi \text{grad} \Psi - \Psi \text{grad} \varphi] dS \quad (\text{D.2})$$

y tomando $\varphi = \Psi_a$ y $\Psi = \Psi_b$ podemos escribir:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2M} \oint_S [\Psi_a \nabla \Psi_b - \Psi_b \nabla \Psi_a] dS &= \int_V \Psi_b \{E_a \Psi_a - V(x)\Psi_a\} - \Psi_a \{E_b \Psi_b - V(x)\Psi_b\} dV \\ &= (E_a - E_b) \int_V dV \Psi_a \Psi_b \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

Al hablar de túnel nos encontramos con dos funciones de onda cuasidegeneradas. Además, en la region entre los dos pozos tenemos que $\Psi_a \simeq \Psi_b \simeq 0$ sobre S , y $\Psi_a \simeq \pm \Psi_b$ en los pozos, con lo que $\int_V \Psi_a \Psi_b = \pm \frac{1}{2}$.

El desdoblamiento por túnel se puede escribir entonces:

$$\Delta E = E_a - E_b = \pm \frac{\hbar^2}{M} \oint_S [\Psi_a \nabla \Psi_b - \Psi_b \nabla \Psi_a] dS \quad (\text{D.4})$$

y como $dS = (dS_x, dS_y) \cdot (\frac{\partial \Psi}{\partial x}, \frac{\partial \Psi}{\partial y}) = dS_n \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial n}$, queda

$$\Delta E = \pm \frac{2\hbar^2}{M} \oint_S dS \Psi \nabla \Psi$$

Referencias

- [1] Dantus M., Rosker M.J., Zewail A.H. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2395 (1987). *Real-Time Femtosecond Probing of Transition States in Chemical Reactions.*
- [2] Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H. *J. Chem. Phys.*, **88**, 6672 (1988). *Femtosecond Real-Time Observation of Wave Packet Oscillations (Resonance) in Dissociation Reactions.*
- [3] Douhal A., Kim S.K., Zewail A.H. *Nature*, **378**, 260 (1995). *Femtosecond molecular dynamics of tautomerization in model base pairs.*
- [4] Yang T.S., Vohringer P., Arnett D.C., Scherer N.J. *J. Chem. Phys.*, **103**, 8346 (1995). *The solvent spectral density and vibrational multimode approach to optical dephasing: two-pulse photon echo response.*
- [5] S. K. Reese, S. C. Tucker and G. K. Schenter, *J. Chem. Phys.* **102**, 10 4 (1995) *The reactive flux method in the energy diffusion regime. II. Importance of the solvent's spectral profile.*
- [6] Ben-Nun M., Martinez T.J., Weber P.M., Wilson K.R. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 405 (1996). *Direct Imaging of Excited Electronic States Using Diffraction Techniques: Theoretical Considerations.*
- [7] Ben-Nun M., Wilson K.R. *J. Chem. Phys.*, , (). (en prensa desde agosto 1996) *Site Specific Time Resolved X-Ray Diffraction and Absorption.*
- [8] Eyring *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935).
- [9] Eyring H., Walter J., Kimball G.E. *Quantum Chemistry*, Wiley NY 1954.
- [10] Kramers H.A. *Physica* , **7**, 284 (1940). *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical kinetics.*
- [11] Grote R.F., Hynes J.T. *J. Chem. Phys.*, **73**, 2715 (1980). *The Stable State Picture of chemical reactions. II. Rate constants for condensed and gas phase reaction models.*
- [12] Grote R.F., Hynes J.T. *J. Chem. Phys.*, **74**, 4465 (1981). *Reactive modes in condensed phase reactions.*
- [13] Yamamoto T. *J. Chem. Phys.*, **33**, 281 (1960). *Quantum statistical mechanical theory of the rate of exchange chemical reactions in the gas phase.*
- [14] Pollak E. *J. Chem. Phys.*, **103**, 973 (1995). *Quantum theory of activated rate processes: a maximum free energy approach.*

- [15] Hynes J.T., *Theory of Chemical reaction dynamics*, Vol. IV. Ed. M. Baer. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL 1985.
- [16] Berne B.J. *Activated barrier crossing*, World Scientific, Singapore 1993.
- [17] Chandler D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press 1987.
- [18] Owrutsky J.C., Raftery D., Hochstrasser R.M. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **45**, 519 (1994). *Vibrational relaxation dynamics in solutions*.
- [19] Evans D.J., Morriss G.P. *Statistical mechanics of non equilibrium liquids*, Academic Press. Harcourt Bruce Jovanovich, Pub. 1990.
- [20] Allen M.P. y Tildesley D.J. *Computer simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [21] Brickmann J., *Chimia*, **51**, 25 (1997). *Modelling and Computer Simulations of Large Chemical Systems*.
- [22] Steinfeld J.I., Francisco J.S., Hase W.L. *Chemical kinetics and dynamics*, Prentice-Hall 1989.
- [23] Tuckerman M.E., Berne B.J. *J. Chem. Phys.*, **98**, 7301 (1993). *Vibrational relaxation in simple fluids: comparison of theory and simulation*.
- [24] Straub J.E., Berne B.J., Roux B. *J. Chem. Phys.*, **93**, 6805 (1990). *Spacial dependence of time-dependent friction for pair diffusion in a simple fluid*.
- [25] Hynes J.T. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **36**, 573 (1985). *Chemical reaction dynamics in solution*.
- [26] Bruehl M., Hynes J.T. *J. Phys. Chem.*, **96**, 4068 (1992). *Dielectric friction and solvation dynamics: a MD study*.
- [27] Fleming G.R., Wolynes P.G., *Physics Today*, mayo 1980. *Chemical dynamics in solution*.
- [28] Hänggi P., Talkner P., Borkovec M. *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251 (1990). *Reaction-rate theory: fifty years after Kramers*.
- [29] Miller W.H., Schwartz S.D., Tromp J.W. *J. Chem. Phys.*, **79**, 4889 (1983). *Quantum mechanical rate constants for bimolecular reactions*.
- [30] Van Kampen N.G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North Holland 1990.
- [31] Kubo R., Toda M., Hashitsume N. *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics*, 2.ed. Springer-Verlag, 1992.
- [32] Kubo R., *Rept. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966). *The fluctuation-dissipation theorem*.
- [33] Leforestier C., Bisseling R.H., Cerjan C., Feit M.D., Friesner R., Guldberg A., Hammerich A., Jolicard G., Karrlein W., Meyer H.D., Lipkin N., Roncero O., Kosloff R. *J. Comp. Phys.*, **94**, 59 (1991). *A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation*.
- [34] Tal-Ezar H., Kosloff R. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3967 (1984). *An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation*.

- [35] Kosloff R. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **45**, 145 (1994). *Propagation methods for quantum molecular dynamics.*
- [36] Feynman R.P., Hibbs A.R. *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw-Hill NY 1965.
- [37] Voth G.A. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8365 (1993). *Feynman path integral formulation of quantum mechanical TST.*
- [38] Oxtoby D. *J. Phys. Chem.*, **87**, 3028 (1983). *Vibrational relaxation in liquids: quantum states in a classical bath.*
- [39] Ross B.D., True N.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4871 (1983). *NMR Spectroscopy of Cyclohexane. Gas-phase conformational kinetics.*
- [40] Meschede L., Limbach H.H. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10267 (1991). *Dynamic NMR study of the kinetic HH/HD/DD isotope effects on the double proton transfer in cyclic Bis(p-fluorophenyl)formamine dimers.*
- [41] Scherer P., Seilmeier A., Kaiser W. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3948 (1985). *Ultrafast intra- and inter molecular energy transfer in solutions after selective infrared excitation.*
- [42] Sundström V., Gillbro T. *Applications of picosecond spectroscopy to chemistry*, D.Reidel Publish Co. 1984.
- [43] Redington R.L., Chen Y., Scherer G.J., Field R.W. *J. Chem. Phys.*, **88**, 627 (1988). *Laser fluorescence excitation spectrum of jet-cooled tropolene: The $\bar{A}^1B_2 - \bar{X}^1A_1$ system.*
- [44] Troe J. *J. Phys. Chem.*, **90**, 357 (1986). *Elementary reactions in compressed gases and liquids: from collisional energy transfer to diffusion control.*
- [45] Pollak E., Grabert H., Hänggi P. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4073 (1989). *Theory of activated rate processes for arbitrary frequency dependent friction: solution of the turnover problem.*
- [46] Berne B.J., Borkovec M., Straub J.E. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3711 (1988). *Classical and Modern Methods in Reaction Rate Theory.*
- [47] Hippler J., Troe J., *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 501 (1976).
- [48] Maneke G., Schroeder J., Troe J., Voss F., *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, **89**, 896 (1985).
- [49] Hasha D.L., Eguchi T., Jonas J. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2290 (1982). *High-pressure NMR study of dynamical effects on conformational isomerization of cyclohexane.*
- [50] Marks A.J., Murrell J.N., Stace A.J. *J. Chem. Phys.*, **94**, 3908 (1991). *A MD study of isomerization of CH_3NC in a dense argon fluid.*
- [51] Lan B.L., Bowman J.M. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12535 (1993). *Time-Dependent Quantum Study of the $HNC \rightarrow HCN$ Isomerization.*
- [52] Bacic Z., Gerber R.B., Ratner M.A. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3606 (1986). *Vibrational levels and tunneling dynamics by the optimal coordinates, self-consistent field method: a study of $HNC \rightleftharpoons HCN$.*

- [53] Rasband S.N. *Chaotic Dynamics of Nonlinear Systems*, Wiley-Interscience 1990.
- [54] Lichtenberg A.J., Liebermann M.A. *Regular and Stochastic Motion*, Spriger-Verlag NY 1983.
- [55] *Chem. Phys.*, **136**, (1989). *Special issue on Proton transfer*
- [56] Carrington T., Miller W.H. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4364 (1986). *Reaction surface description of intramolecular hydrogen atom transfer in malonaldehyde.*
- [57] Takada S., Nakamura H. *J. Chem. Phys.*, **102**, 3977 (1995). *Effects of vibrational excitation on multidimensional tunneling: general study and proton tunneling in tropolene.*
- [58] Sola-Reija I., Muñoz-Sanz R., Santamaría J., *J. Phys. Chem.* (enviado) *Survival of molecular reaction control in a bistable system in condensed phase.*
- [59] Toda M., Kubo R., Saito N. *Statistical Physics I. Equilibrium Statistical Mechanics*, 2.ed. Springer-Verlag, 1992.
- [60] Lebowitz J.L., Penrose O., *Physics Today*, febrero 1973.
- [61] Bolescu R. *Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics*, John Wiley NY 1975.
- [62] Davidson N. *Statistical mechanics*, McGraw-Hill 1962.
- [63] Chandler D. *J. Chem. Phys.*, **68**, 2959 (1978). *Statistical mechanics of isomerization dynamics in liquids and the transition state approximation.*
- [64] Wilhelmy, *Pogg. Anu.* , **81**, 422 (1850).
- [65] Arrhenius *J. Phys. Chem.*, **4**, 226 (1889).
- [66] Lindemann F.A., *Trans. Faraday Soc.* , **17**, 598 (1922).
- [67] Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12774 (1996). *Current status of TST.*
- [68] Laidler K.J., King M.C. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2657 (1983). *The development of Transition State Theory.*
- [69] Truhlar D.G., Hase W.L., Hynes J.T. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2664 (1983). *Current status of TST.*
- [70] Berezhkovskii A.M., Pollak E., Zitserman V.Y. *J. Chem. Phys.*, **97**, 2422 (1992). *Activated rate processes: generalization of the Kramers-Grote-Hynes and Langer theories.*
- [71] Frishman A.M., Pollak E. *J. Chem. Phys.*, **98**, 9532 (1993). *Memory and temperature induced suppression of activated rate processes.*
- [72] Miller W.H. *J. Chem. Phys.*, **62**, 1899 (1975). *Semiclassical limit of quantum mechanical TST for nonseparable systems.*
- [73] Hänggi P., Hontscha W. *J. Chem. Phys.*, **88**, 4094 (1988). *Unified approach to the quantum Kramers reaction rate.*

- [74] Brown R., *Ann. Phys. Chem.* , **14**, 294 (1928).
- [75] Einstein A., *Ann. Physik* , **17**, 549 (1905).
- [76] Einstein A. *Investigations on the theory of the brownian motion*, ed. R.Fürth (Dover, New York 1956)
- [77] Zwanzig R., *Ann. Rev. Phys. Chem.* , **16**, 67 (1965). *Time-correlation functions and transport coefficients in Statistical Mechanics*.
- [78] Schroeder J., Troe J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **38**, 163 (1987). *Elementary reactions in the gas-liquid transition range*.
- [79] Hänggi P., Motjabai F., *Phys. Rev. A* , **26**, 1168 (1982). *Thermally activated escape rate in presence of long-time memory*.
- [80] Berkowitz M., Morgan J.D., McCammon J.A. *J. Chem. Phys.*, **78**, 3256 (1983). *GLD with arbitrary time-dependent memory kernels*.
- [81] Hershkovitz E., Pollak E. *J. Chem. Phys.*, **106**, 7678 (1997). *Multidimensional generalization of the Pollak-Grabert-Hänggi turnover theory for activated rate processes*.
- [82] Zwanzig R., *J. Stat. Phys.* , **9**, 215 (1973).
- [83] Caldeira A.O., Legget A.J., *Ann. Phys.* , **149**, 374 (1983). *Quantum tunneling in a dissipative system*.
- [84] Pollak E., Talkner P., Berzhkovskii A.M. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3542 (1997). *A theory for nonisothermal unimolecular reaction rates*.
- [85] Miller W.H. *J. Chem. Phys.*, **61**, 1823 (1974). *Quantum mechanical TST and a new semi-classical model for reaction rate constants*.
- [86] Band Y.B., Freed K.F., Kouri D.J. *J. Chem. Phys.*, **74**, 4380 (1981). *Half-collision description of final state distributions of the photodissociation of polyatomic molecules*.
- [87] Kulander K.C., Light J.C. *J. Chem. Phys.*, **85**, 1938 (1986). *Theory of polyatomic photodissociation in the reactive infinite order sudden approximation: application to the Rydberg states of H₃*.
- [88] Goldfield E.M., Houston P.L., Ezra G.S. *J. Chem. Phys.*, **84**, 3120 (1986). *Nonadiabatic interactions in the photodissociation of ICN*.
- [89] Kulander K.C., Heller E.J. *J. Chem. Phys.*, **69**, 2439 (1978). *Time dependent formulation of polyatomic photofragmentation: application to H₃⁺*.
- [90] Heller E.J., *Acc. Chem. Res.* , **14**, 368 (1981). *The semiclassical way to molecular spectroscopy*.
- [91] Chandler D., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* , **85**, 341 (1988).
- [92] Schatz G.S., Ratner M.A. *Quantum mechanics in chemistry*, Prentice-Hall 1993.

- [93] Wahnström G., Metiu H. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3240 (1988). *Numerical study of the correlation function expressions for the thermal rate coefficients in quantum systems.*
- [94] Lill J.V., Parker G.A., Light J.C. *J. Chem. Phys.*, **85**, 900 (1985). *The discrete variable-finite basis approach to quantum scattering.*
- [95] Lefebvre R., Ryaboy V., Moiseyev N. *J. Chem. Phys.*, **98**, 8601 (1993). *Quantum mechanical thermal rate constants using flux-flux correlation functions and Padé analytical continuation procedures.*
- [96] Tromp J.W., Miller W.H. *J. Phys. Chem.*, **90**, 3482 (1986). *New approach to quantum-mechanical TST.*
- [97] Makri N. *Comp. Phys. Communications*, **63**, 389 (1991). *Feynman path integration in quantum dynamics.*
- [98] Topaler M., Makri N. *Chem. Phys. Lett.*, **210**, 448 (1993). *System-specific discrete variable representations for path integral calculations with quasi-adiabatic propagators.*
- [99] Topaler M., Makri N. *J. Chem. Phys.*, **101**, 7500 (1994). *Quantum rates for a double well coupled to a dissipative bath: accurate path integrals results and comparison with approximate theories.*
- [100] Li D., Voth G.A. *J. Phys. Chem.*, **95**, 10425 (1991). *Feynman path integral approach for studying intramolecular effects in proton transfer reactions.*
- [101] Langer J.S., *Ann. Phys. (NY)*, **149**, 374 (1983).
- [102] Gillan M.J., *J. Phys. C*, **20**, 3621 (1987). *Quantum classical crossover of the transition rate in the damped double-well.*
- [103] Cao J., Ungar L.W., Voth G.A. *J. Chem. Phys.*, **104**, 4189 (1996). *A novel method for simulating quantum dissipative systems.*
- [104] Cao J., Voth G.A. *J. Chem. Phys.*, **103**, 4211 (1995). *A theory for time correlation functions in liquids.*
- [105] Rips I., Pollak E. *Phys. Rev. A*, **41**, 5366 (1990). *Quantum Kramers model: solution of the turnover problem.*
- [106] Kuharski R.A., Chandler D., Montgomery J.A., Rabii F., Singer S.J. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3261 (1988). *Stochastic Molecular Dynamics study of cyclohexane isomerization.*
- [107] Bunker D.L., Hase W.L. *J. Chem. Phys.*, **59**, 4621 (1973). *On non-RRKM unimolecular kinetics: molecules in general, and CH₃NC in particular.*
- [108] Gutow J.H., Zare R.N. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2534 (1992). *Rotational effects on the overtone-induced isomerization rate for CHD₂NC → CHD₂CN.*
- [109] Reddy K.V., Berry M.J., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **67**, 188 (1979). *Reaction dynamics of state-selected unimolecular reactants.*

- [110] Shen D., Pritchard H.O. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1743 (1994). *Molecular rotation and isomerization in methyl isocyanide.*
- [111] Li Y.S., Whitnell R.M., Wilson K.R., Levine R.D. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3647 (1993). *Solvent effects on dynamics of overtone-induced dissociation.*
- [112] Hassoon S., Rajapakse N., Snovely D.L. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2576 (1992). *Vibrational overtone activation of the isomerization of methyl-isocyanide.*
- [113] Staib A., Borgis D., Hynes J.T. *J. Chem. Phys.*, **102**, 2487 (1995). *Proton transfer in hydrogen-bonded acid-base complexes in polar solvents.*
- [114] Borgis P., Hynes J.T. *J. Phys. Chem.*, **100**, 1118 (1996). *Curve crossing formulation for proton transfer reactions in solution.*
- [115] Baughcum S.L., Smith Z., Wilson E.B., Duerst R.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2260 (1984). *Microwave spectroscopic study of malonaldehyde. 3. Vibration-rotation interaction and one-dimensional model for proton tunneling.*
- [116] Shida N., Barbara P.F., Almlöf J.E. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4061 (1989). *A theoretical study of multidimensional nuclear tunneling in malonaldehyde.*
- [117] Sekiya H., Nagashima Y., Nishimura Y. *J. Chem. Phys.*, **92**, 5761 (1990). *Electronic spectra of jet-cooled tropolene. Effect of the vibrational excitation on the proton tunneling dynamics.*
- [118] Weston-Schwartz *Cinética química*, Ed. Alhambra (1976).
- [119] Bader J.S., Berne B.J., Pollak E., Hänggi P. *J. Chem. Phys.*, **104**, 1111 (1996). *The energy relaxation of a nonlinear oscillator coupled to a linear bath.*
- [120] Adelman S.A., Balk M.W. *J. Chem. Phys.*, **84**, 1752 (1986). *Generalized Langevin Theory for many-body problems in chemical dynamics: the equivalent chain equations for solute motion in molecular solvents.*
- [121] Chesnoy J., Gale G.M. *Adv. Chem. Phys.*, **70**, 297 (1988). *Vibrational relaxation in condensed phases.*
- [122] Elsaesser T., Kaiser W. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 83 (1991). *Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic molecules in liquids.*
- [123] Heilweil E.J., Casassa M.P., Cavanagh R.R., Stephenson J.C. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **40**, 143 (1989). *Picosecond vibrational energy transfer studies of surface adsorbates.*
- [124] Bakker H.J., *J. Chem. Phys.*, **98**, 8496 (1993). *Effect of intermolecular interactions on vibrational-energy transfer in the liquid phase.*
- [125] Muñoz-Crego C., Santamaría J. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 569 (1996). *The intermolecular relaxation of the NH stretching vibration of pyrrole in the liquid phase: a two-mode dynamical study.*
- [126] Muñoz-Crego C., Muñoz-Sanz R., Martens C.C., Santamaría J., Contributed paper, MOLEC X (Salamanca, Sep.1994), *Intermolecular relaxation of the N-H stretching vibration of pyrrole in liquid phase: classical study of a Fermi resonance dynamics.*

- [127] Straub J.E., Berne B.J. *J. Chem. Phys.*, **85**, 2999 (1986). *Energy diffusion in many-dimensional Markovian systems: consequences of competition between inter- and intramolecular vibrational energy transfer.*
- [128] Benettin G., Galgani L., Strelcyn J.M. *Phys. Rev. A*, **14**, 2338 (1976). *Kolmogorov entropy and numerical experiments.*
- [129] Bunker D.L., *Mat. Comp. Phys.*, **10**, 287 (1971).
- [130] Hase W.L., *Mercury*. QCPE453.
- [131] Califano S. *Vibrational States*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [132] Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky, Vetterling W.T. *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- [133] Gear C.W. *Siam. J. Num. Anal.*, **2**, 69 (1965).
- [134] Verlet L., *Phys. Rev.*, **159**, 98 (1967)
- [135] Levesque D., Verlet L., *Phys. Rev. A*, **2**, 2514 (1970). *Computer experiments on classical fluids. III. Time dependent self-correlation functions.*
- [136] Muñoz-Sanz R., Santamaría J., *Generalized Langevin method for molecular dynamics of isomerization reactions in solution*. Femtochemistry. Ultrafast chemical and physical processes in molecular systems, M.Chergui Ed. (Springer-Verlag, Berlin 1996).
- [137] Muñoz-Sanz R., Santamaría J. *Chem. Phys. Lett.* (enviado) *Generalized Langevin Molecular Dynamics of $CH_3NC \rightleftharpoons CH_3CN$ isomerization reaction in solution.*
- [138] Ermak D.L., McCammon J.A. *J. Chem. Phys.*, **69**, 1352 (1978). *Brownian dynamics with hydrodynamic interactions.*
- [139] Benjamin I., Lee L.L., Li Y.S., Wilson K.R. *Chem. Phys.*, **152**, 1 (1991). *Generalized Langevin model for MD of an activated reaction in solution.*
- [140] Smith D.E., Harris C.B. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1312 (1990). *Generalized Brownian Dynamics. II. Vibrational relaxation of diatomic molecules in solution.*
- [141] Askar A., Cakmak A.S. *J. Chem. Phys.*, **68**, 2794 (1978). *Explicit integration method for the time dependent Schrödinger equation for collision problems.*
- [142] Feit M.D., Fleck J.A., Steiger A., *J. Comput. Phys.*, **47**, 412 (1982).
- [143] Feynman R.P. *Statistical Mechanics*, Addison-Wesley 1972.
- [144] Lanczos C.J. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **45**, 255 (1959).
- [145] Park T.J., Light J.C. *J. Chem. Phys.*, **85**, 5870 (1985). *Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction.*
- [146] Williams C.J., Qian J., Tannor D.J. *J. Chem. Phys.*, **95**, 1721 (1991). *Dynamics of triatomic photodissociation in the interaction representation. I. Methodology.*

- [147] Huber J.R., Schinke R. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3463 (1993). *Photodissociation dynamics of polyatomic molecules. The relationship between potential energy surfaces and the breaking of molecular bonds.*
- [148] Schinke R. *Photodissociation dynamics*, Cambridge monographs on atomic molecular and chemical physics 1 (1993).
- [149] Balint-Kurti G.G., Dixon R.N., Marston C.C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 1741 (1990). *Time-dependent quantum dynamics of molecular photofragmentation processes.*
- [150] Neuhauser D., Baer M. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4651 (1989). *The application of wave packets to reactive atom-diatom systems: a new approach.*
- [151] Makri N., Miller W.H. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2170 (1988). *Monte Carlo path integration for the real time propagator.*
- [152] Doll J.D., Coalson R.D., Freeman D.L. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1641 (1987). *Toward a Monte Carlo theory of quantum dynamics.*
- [153] Berne B.J. *Multiple Time Scales*, Ed. Brackbill & Cohen, Academic, New York, 1985.
- [154] Cremer D., Pople J.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1354**, 97 (1975). *A general definition of ring puckering coordinates.*
- [155] Pickett H.B., Strauss H.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **7281**, 92 (1970). *Conformational structure, energy, and inversion rates of cyclohexane and some related oxanes.*
- [156] Hendrickson J.B., Cram D.J., Hammond G.S. *Organic Chemistry*, 3ed, McGraw-Hill, 1970.
- [157] Marks A.J., Stace A.J., Murrell J.N., *Mol. Phys.* **65**, 1153 (1988) *A model for the computer simulation of chemical reactions in the condensed phase.*
- [158] J. N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, P. Huxley, and J.C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions* (Wiley, Chichester, 1984)
- [159] B.M. Ladanyi and J.T. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 585 (1986) *Transition-State solvent effects on atom transfer rates in solution.*
- [160] Tucker S.C. *J. Chem. Phys.*, **101**, 2006 (1994). *The reactive flux method in the EDR. I. Effect of slow vibrational energy relaxation.*
- [161] Muñoz-Sanz R., Santamaría J., *Chem. Phys. Lett.* (enviado) *Easy visualization of irreversibility in the condensed phase $XNC \rightarrow XCN$ isomerization reaction by following individual trajectories in the local XN -mode phase space.*
- [162] Rolfe T.J., Rice S.A., *J. Chem. Phys.* **79**, 4863 (1983). *Classical trajectory studies of energy transfer in Ar-difluorodiazirine collisions.*
Santamaría J., Alvarez-Galindo G., Escribano R., Ezra G.S., *J. Mol. Structure* **142**, 529 (1986)
- [163] S.W. Benson and H.E. O'Neal, *Kinetic Data of Gas Phase Unimolecular Reactions* (NSRDS, NBS21, 1970)

- [164] Liebovitch, Toth, *Phys. Lett. A*, **141**, 386 (1989). *A fast algorithm to determine fractal dimensions by box counting.*
- [165] M.C. Wang and G.E. Uhlenbeck, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 323 (1945)
- [166] T.Fonseca, J.A.N.F.Gomes, P.Grigolini and F.Marchesoni, *Adv.Chem.Phys.* **62**, 389 (1985) *The theory of chemical reaction rates.*
- [167] S. H. Northrup and J. T. Hynes, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 248 (1978) *On reaction rate constants and rate kernels.*
- [168] S. H. Northrup and J. T. Hynes, *J. Chem.Phys.* **73**, 2700 (1980) *The stable states picture of chemical reactions.I. Formulation for rate constants and initial condition effects.*
- [169] J. B. Anderson, *J.Chem.Phys.* **58**, 4684 (1973) *Statistical theories of chemical reactions. Distributions in the transition region.*
- [170] H. C. Bennet, *Algorithms for Chemical Computation*, R.E. Ed., American Society, 1977
- [171] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (1987)
- [172] Muñoz-Sanz R., Santamaría J., *A practical wavepacket method to evaluate approximate microscopic rate constants in gas phase unimolecular reactions.* Femtochemistry. Ultrafast chemical and physical processes in molecular systems, M.Chergui Ed. (Springer-Verlag, Berlin 1996).
- [173] Muñoz-Sanz R., Santamaría J., *Chem. Phys. Lett.* (enviado) *A wavepacket dynamical approach to evaluate microcanonical rate constants in unimolecular reactions.*
- [174] Heller E.J. *J. Chem. Phys.*, **72**, 1337 (1980). *Quantum intramolecular dynamics: criteria for stochastic and nonstochastic flow.*
- [175] Sola I.R., Muñoz-Crego C., Diaz A., Muñoz-Sanz R., Santamaría J. *J. Chem. Phys.*, **106**, 445 (1997). *A three-dimensional wave-packet method for the CH overtone spectroscopy and intramolecular vibrational relaxation dynamics of the fluorofom molecule.*
- [176] Benito R.M., Santamaría J. *Chem. Phys. Lett.*, **109**, 478 (1984). *Dynamics of hydrogen fluoride elimination from halogenated hydrocarbons. A classical trajectory study of CH₃-CF₃ decomposition.*
- [177] Benito R.M., Santamaría J. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5028 (1988). *Dynamical study of the reaction CH₃-CF₃ → HF + CH₂-CF₂ by classical trajectories.*
- [178] B. Holmes and E. Setser, *J. Phys. Chem.* **82**, 2461 (1978) *Energy disposal by the four-centered unimolecular hydrogen chloride elimination reaction.*
- [179] *Spectroscopic data relative to diatomic molecules*, vol. 17 -Tables of constants and numerical data. Pergamon, NY 1970.
- [180] Tang H., Jang S., Zhao M., Rice S.A. *J. Chem. Phys.*, **101**, 8737 (1994). *On the classical theory of the rate of isomerization of HCN.*

- [181] Lin W.A., Ballentine L.E. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2927 (1990). *Quantum tunneling and chaos in a driven anharmonic oscillator.*
- [182] Plata J., Gómez-Llorente J.M., *Phys. Rev. A*, **48**, 782 (1993). *Control of tunneling in an electromagnetic cavity.*
- [183] Ovchinnikov A.A., Ovchinnikova M.Y., *Adv. Quantum Chem.*, **16**, 161 (1982). *Problems of nonlinear radiationless processes in chemistry.*
- [184] Dakhonovskii Y.I., Ovchinnikov A.A., Semenov M.B. *Mol. Phys.*, **63**, 497 (1988). *Low-temperature adiabatic chemical reactions in the condensed phase.*
- [185] Benderskii V.A., Grebenschikov S.Y., Milnikov G.V. *Chem. Phys.*, **198**, 281 (1995). *Tunneling splittings in model 2D potentials. III. Generalization to N-dimensional case.*
- [186] Herring C. *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 631 (1962). *Critique of the Heitler-London method of calculating spin couplings at large distances.*
- [187] Muñoz-Sanz R., Santamaría J., Hänggi P., *Chem. Phys.* (en preparación) *Control and Dynamics of isomerization reactions in a quantized field.*
- [188] S. L. Baugham, P. W. Duertst, Rowe W.F., Smith Z., Wilson E.B., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6296 (1981), *Ibid.* **106**, 2260 (1984) *Microwave spectroscopy study of malonaldehyde (3-hydroxy-2-propenol).*
- [189] Makri N., Miller W.H. *J. Chem. Phys.*, **87**, 5781 (1987). *Time-dependent self-consistent field (TDSCF) approximation for a reaction coordinate coupled to a harmonic bath: single and multiple configuration treatments.*
- [190] Rom N., Moiseyev N., Lefebvre R. *J. Chem. Phys.*, **95**, 3562 (1991). *Tunneling rates in a 2D symmetric double well potential surface by the exterior scaling procedure.*
- [191] Huang H., Wolfsberg M. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4039 (1984). *Tunneling in the automerization of cyclobutane.*
- [192] Muñoz-Sanz R., *Masters Thesis Intramolecular Vibrational Relaxation in polyatomic molecules.*, Dpto. Química-Física I, Universidad Complutense de Madrid, Spain (1992).
- [193] Bowman J.M., Gazdy B. *J. Phys. Chem.*, **101**, 6384 (1997). *A new perspective on isomerization dynamics illustrated by HCN→HNC.*
- [194] Wu Q., Zhang J., Bowman J.M. *J. Chem. Phys.*, **107**, 3602 (1997). *Inverse perturbation via singular value decomposition: application to correction of potential surface for HCN.*
- [195] Friesner H. *J. Chem. Phys.*, **99**, 325 (1993). *Adiabatic pseudospectral methods.*
- [196] Ling S. *J. Chem. Phys.*, **100**, 8554 (1994). *On the two reaction pathways of planar HCN isomerization.*
- [197] Founargiotakis M., Farantos S.C., Tennyson J. *J. Chem. Phys.*, **88**, 1598 (1988). *Regular/Irregular phase space structure of HCN/HNC.*

- [198] Peric M., Mladenovic M., Peyerimhoff S.D., Buenker R.J. *Chem. Phys.*, **86**, 85 (1984). *Ab initio study of the HNC→HCN isomerization.II. Calculation of the isomerization rate constant.*
- [199] Murrell J.N., Carter S., Halonen L.O. *J. Mol. Spec.*, **93**, 307 (1982). *Frequency Optimized Potential Energy Functions for the Ground-State Surfaces of HCN and HCP.*
- [200] Hänggi P., Grabert H., Ingold G.L., Weiss U. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 761 (1985). *Quantum theory of activated events in presence of long-time memory.*
- [201] Wolynes P.G. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 968 (1981). *Quantum theory of activated events in condensed phases.*
- [202] Pollak E. *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 178 (1986). *TST for quantum decay rates in dissipative systems: the high temperature limit.*
- [203] Risken H. *The Fokker-Planck Equation*, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [204] McQuarrie D.A., *J. Appl. Prob.*, **4**, 413 (1967)., *Chemical master equations*,
- [205] Marston C.C., Balint-Kurti G.G. *J. Chem. Phys.*, **91**, 3571 (1989). *The Fourier Grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions.*
- [206] Landau L.D., Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon, Oxford, 1981.