

# DINÀMICA MOLECULAR: L'ESTUDI MICROSCÒPIC DE LES REACCIONS QUÍMIQUES

per

*ANTONI AGUILAR, MARGARIDA ALBERTÍ,  
JAIME DE ANDRÉS, ROSA BLASCO, MIQUEL GILIBERT,  
XAVIER GIMÉNEZ, MIGUEL GONZALEZ, JOSEP M. LUCAS,  
MIGUEL PRIETO, RAMON SAYÓS, ALBERT SOLÉ*

Grup de Cinètica i Dinàmica Molecular  
Departament de Química Física. Facultat de Química.  
Universitat de Barcelona

## INTRODUCCIÓ

Un dels objectius centrals en l'estudi de les reaccions químiques el constitueix l'obtenció de dades quantitatives sobre aquestes, tals com la calor de reacció, el rendiment d'un cert procés o, ja en termes més generals, la influència de diferents variables sobre el comportament del sistema estudiat. Aquest objectiu es fonamenta en la utilització dels resultats de dues branques de la química, la termodinàmica i la cinètica química.

La primera ens dona informació sobre la direcció en què tindrà lloc la reacció química. Així, el criteri general d'espontaneïtat és que la variació d'energia lliure ha de ser negativa, mesurada com la diferència entre l'energia lliure de l'estat final (productes en una reacció química) i l'estat inicial (reactius). Cal ressaltar, doncs, que el resultat d'aquesta mesura o anàlisi s'expressa mitjançant funcions d'estat; llur variació durant el procés només depèn dels estats inicial i final. És ben conegut, però, que la termodinàmica no pot informar-nos sobre la velocitat amb què té lloc el procés en qüestió, de manera que pot donar-se el cas –de fet, es dona molt freqüentment– que tot i que l'estat final és força més estable que l'estat inicial, aquest no es produeix en quantitats apreciables. D'exemples, n'hi ha molts i de molt importants: el diamant és una forma al·lotròpica del carboni sòlid inestable

davant la transformació en grafit, els compostos hidrocarbonats de cadena llarga són inestables davant la descomposició en fragments de cadena més curta, els nuclis d'hidrogen són inestables davant llur fusió per donar He atòmic..., i tants d'altres. Tots aquest processos, en canvi, no s'observen en la pràctica, precisament perquè la velocitat amb què tenen lloc és pràcticament negligible.

Pot intuir-se així que, per tal de millorar la caracterització d'un procés químic, es fa necessària la informació que ens proporciona la cinètica química, com a branca de la ciència que s'ocupa d'investigar la velocitat de les reaccions químiques i la influència dels factors susceptibles de modificar-la.

A part de la velocitat pròpiament dita, els factors que poden modificar-la no són menys importants. Només cal repassar exemples com són els de les reaccions explosives, on les condicions d'explosió –velocitat extraordinàriament elevada– es donen en uns intervals de pressió i temperatura ben concrets, o també la catàlisi enzimàtica de les reaccions metabòliques, on la presència d'un enzim molt específic controla completament la velocitat del procés mitjançant llur intervenció catalítica, etc.

És ben coneguda la importància tecnològica sobre el món quotidià de l'enfocament termodinàmic o cinètic per a la caracterització dels processos químics. No és menys cert, però, que tant la termodinàmica com la cinètica química, com a ciències basades en l'experimentació macroscòpica, no són capaces de furnir una fonamentació dels processos químics basada en primers principis, per la qual cosa llur capacitat predictiva queda limitada a certes correlacions empíriques. Atesa l'extraordinària varietat de comportaments observada en el món dels fenòmens químics, es fa necessari un esforç per extraure els trets fonamentals que els caracteritzen. Aquests s'han d'obtenir evidentment de l'estudi microscòpic del comportament de les espècies químiques, atès que és en aquesta escala on es dona la veritable «transformació química».

La cinètica química ens proporciona una ruta inicial per esbrinar la connexió entre el comportament experimental observat macroscòpicament i la fonamentació microscòpica corresponent. Així, el primer resultat que hom obté de l'estudi cinètic experimental d'una reacció qualsevol és un gràfic o un conjunt de gràfics on es mostra la variació de la concentració amb el temps per a cada una de les espècies químiques que intervenen en el procés, ja siguin reactius o productes. Això ens permet establir d'una manera empírica l'equació de velocitat, la qual per a un procés del tipus:



adopta en general la forma:

$$v = k(T) [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [M]^{\mu} [N]^{\nu} \dots$$

on  $k(T)$  és la constant de velocitat –que usualment depèn de la temperatura–, específica per a cada reacció, i  $\alpha$ ,  $\beta$ ... són els exponents que afecten a les concentracions (representades per  $[X]$ ) de cada espècie, i són en general positius, negatius, semienters... En alguns casos més complicats l'equació de velocitat pot ser més complexa i contenir termes que van sumats al segon terme de l'equació anterior o fins i tot poden aparèixer termes en el denominador. Mitjançant aquesta mesura macroscòpica de l'evolució de les concentracions amb el temps és possible explicar el mecanisme que segueix la reacció per mitjà de les etapes elementals que determinen el procés global. En efecte, la majoria dels processos que acostumem a formular mitjançant una sola equació química corresponen a un procés global, en el sentit que només s'especifiquen els reactius inicials i els productes finals. En realitat, aquestes reaccions tenen lloc segons una sèrie de processos succesius i/o simultanis, on la transformació que es produeix en cada un d'ells és de menor complexitat molecular, i en la qual normalment intervien espècies intermèdies que es formen i es consumeixen totalment o parcialment en el decurs de la reacció.

L'estudi dels perfils de concentració, l'establiment de l'equació de velocitat i del mecanisme d'etapes elementals, i també l'estudi de la influència de la temperatura i altres variables d'interès sobre la constant de velocitat, constitueixen els dominis de la denominada *cinètica química formal*, branca macroscòpica de la cinètica química.

La característica fonamental de les equacions de velocitat corresponents a cada una de les etapes elementals que componen el mecanisme d'una reacció global és que l'equació de velocitat correspon al cas senzill abans esmentat, de manera que en el segon membre de l'equació només apareixen els reactius, i els exponents corresponen sempre als coeficients estequiomètrics de cada un d'aquests. Això ens permet deduir algunes coses: la velocitat global es deu a un factor comú no intrínsec, les concentracions, i a un factor intrínsec, la constant de velocitat. Acceptant que perquè es produeixi una reacció química ha de produir-se l'encontre físic entre els diferents reactius, és clara la dependència de la velocitat respecte de les concentracions, ja que un augment de concentració provoca un augment dels encontres per unitat de temps i, per tant, un augment en la velocitat. Si en l'equació de velocitat no existís la constant de velocitat  $k(T)$ , la velocitat de totes les reaccions elementals d'igual estequiometria seria la mateixa. En canvi, l'experiència ens demostra que el que ocorre és tot al contrari, ja que a igualtat de concentracions les velocitats són totes diferents, i precisament són degudes a aquesta constant de velocitat. Per tant, si el terme de concentració intervé en la velocitat modificant el nombre de

col·lisions per unitat de temps, la constant de velocitat ha d'intervenir informant-nos sobre l'efectivitat d'aquestes col·lisions perquè es produeixi la reacció química.

La quantificació explícita de com modifiquen els diferents factors el valor de la constant de velocitat (que a causa d'això, més que constant és un coeficient de velocitat) requereix introduir-nos en l'espai de dimensions moleculars i cercar l'explicació microscòpica de les col·lisions entre molècules. Aquest és el domini, junt amb la connexió estadística amb les dades macroscòpiques, de la dinàmica molecular, la presentació i descripció de la qual són l'objectiu fonamental d'aquest treball. La justificació última d'aquesta manera de treballar és la fonamentació, junt amb la química quàntica estructural, de la reactivitat química a partir de primers principis (*ab initio*).

## 2. DINÀMICA MOLECULAR: DEFINICIONS

### 2.1. Les definicions

La dinàmica molecular tracta de l'estudi del mecanisme molecular amb què tenen lloc els processos químics i físics en els quals intervé d'una manera directa la velocitat amb què es produeixen. Té a veure, per tant, amb els moviments intermoleculars i les col·lisions intramoleculars, incloent-hi les col·lisions molècula-superfície i els mitjans amb els quals s'aconsegueix produir i investigar aquestes col·lisions. D'entre aquests últims ressalten d'una manera especial els mètodes de producció i investigació basats en la interacció fotó-molècula.

La comprensió del comportament dinàmic d'un sistema a nivell molecular serà la clau llavors de la interpretació de la cinètica d'un sistema de dimensions macroscòpiques, que identificarem com un sistema en *bulk*. La certesa d'aquesta afirmació es confirmà a partir de l'acceptació general de la teoria cinètica dels gasos, que ha permès reconèixer d'una manera clara que les col·lisions intermoleculars són el mecanisme microscòpic de tots els fenòmens en els quals la velocitat és una magnitud determinant, tant en fase gasosa com líquida. En canvi, és força recent el moment des del qual el progrés de les tècniques, tant teòriques com experimentals, ha permès d'investigar els processos cinètics directament a *nivell* microscòpic o molecular.

Ens trobem ara en una època en la qual es poden observar experimentalment i entendre teòricament els detalls íntims d'un canvi físic i de la reactivitat química, com a resultat de l'experiència acumulada durant els últims setanta anys. D'aquesta manera, el naixement de la teoria dels pro-

cessos químics elementals pot situar-se en el moment de la publicació dels treballs portats a terme a l'inici dels anys trenta per M. Polanyi, E. Wigner, H. Eyring, E. Pelzer i altres.

L'impuls experimental en aquest camp va consistir essencialment en la introducció en la cinètica química formal o macroscòpica de les tècniques de l'espectrometria de masses i l'espectroscòpia d'emissió: un dels primers exemples pot ser l'estudi de les reaccions atòmiques en les flames per part del mateix M. Polanyi i col·laboradors. A partir dels anys seixanta l'adveniment de la tècnica dels feixos moleculars, promogut gràcies a la tecnologia del buit i de l'electrònica de revelació de senyals febles, ha permès la recopilació d'una àmplia informació fenomenològica, sobretot pel que es refereix al comportament dinàmic de sistemes en estats quàntics seleccionats (vibració, rotació, etc.). Aquesta selecció es pot obtenir cada cop més freqüentment i d'una manera molt precisa i refinada gràcies a les possibilitats que sorgeixen de la utilització del làser. La maduresa dels treballs efectuats en aquest camp s'afermà el 1986 amb la concessió del Premi Nobel a D. R. Herschbach, Y. T Lee i J. C Polanyi.

La dinàmica molecular ha esdevingut, per tant, un nou camp de la ciència per si mateixa, amb la dinàmica química com a subdisciplina més important. Aquesta última serveix no només com el fonament de la cinètica química macroscòpica, sinó com una font important de coneixement sobre els fenòmens bàsics involucrats en un acte químic elemental.

El fet que l'objectiu central de la dinàmica molecular sigui l'estudi dels processos químics elementals, és a dir, l'estudi del que succeeix en una sola col·lisió entre les espècies reaccionants, influencia d'una manera crítica les condicions en què tenen lloc les mesures experimentals i fa que la matèria sigui especialment adequada per ser tractada des del punt de vista teòric. Així, tot cercant les condicions de col·lisió simple –bàsicament, en fase gasosa a pressions molt baixes–, el medi experimental es trobarà lliure, en la majoria dels casos, de les petites influències que fan que els resultats experimentals no puguin comparar-se directament amb els càlculs teòrics. Per tant, mentre no s'expliciti el contrari, no ens haurem de preocupar de les influències externes al procés de col·lisió en si –fregaments, camps gravitatoris o electromagnètics, etc–, i tampoc existiran efectes deguts a fenòmens cooperatius entre diverses espècies, com ocorre en les reaccions químiques en fases condensades.

El fet que la situació experimental pugui descriure's d'una manera relativament senzilla no vol dir que la informació que es pugui extraure o que el càlcul teòric corresponent siguin simples, ni tan sols que es puguin obtenir amb facilitat; tot al contrari, l'absència de complicacions «externes» fa que, tot desitjant que teoria i experiment es trobin a un mateix nivell, l'anàlisi pugui fer-se amb molt més detall, i això complica la metodo-

logia teòrica i la tècnica experimental fins a límits certament elevats. D'aquesta manera, els tractaments teòrics poden efectuar prediccions sobre el comportament experimental i els avenços en l'experimentació poden confirmar o rebatre la validesa dels models teòrics, quan aquests són necessaris.

Quan l'obtenció de dades experimentals d'interès sobre un tema determinat resulta complicada, la teoria pot constituir-se en una valuosa font de dades *ab initio*, que esdevé un bon recanvi davant la manca de resultats experimentals. I allí on la teoria encara no està prou desenvolupada, les dades experimentals disponibles es constitueixen en un irrefutable banc de proves dels models teòrics simplificats. Aquesta situació de mútua interacció només es dona en els camps de la ciència on teoria i experiment es troben certament anivellats en el seu grau de desenvolupament, com ocorre en una bona part de les aplicacions de la dinàmica molecular.

## 2.2. Uns quants exemples il·lustratius

La discussió efectuada fins ara ens ha permès introduir i definir el camp sobre el qual es mou la dinàmica molecular. No obstant això, ha estat basada en plantejaments bàsics generals que encara no permeten fer-nos una idea concreta del tipus d'informació que es pot arribar a obtenir. Això es portarà a terme descrivint una sèrie d'exemples que han resultat cabdals per al desenvolupament històric d'aquesta ciència.

Un tipus d'informació de la qual es pot disposar típicament a partir de les noves tècniques en dinàmica molecular és la determinació de com es disposa l'energia després d'una reacció de bescanvi àtom-molècula diatòmica exoèrgica, és a dir, tal com és el cas de la reacció que escrivim a continuació:<sup>1</sup>



En el decurs d'aquesta reacció, l'enllaç HI, relativament feble, es trenca per donar pas a la formació del nou enllaç, més fort, HCl. La reacció és, per tant, exoèrgica –allibera energia química–, i la qüestió que ens plantejem és: de quina manera s'allibera aquesta energia després de produir-se la col·lisió reactiva? Per a això, hem de veure primer de quines possibilitats es disposa per a aquest alliberament. Aquestes són, a saber, energia electrònica, vibracional de la molècula HCl, rotació de la mateixa molècula i,

1. És necessari ressaltar aquí que la nomenclatura utilitzada pot no seguir les normes de la IUPAC, per tal de fer èmfasi en el tipus de procés reactiu que té lloc: En aquest cas, l'ordre s'altera per destacar que es bescanvia un àtom d'hidrogen entre els àtoms de iode i clor.

finalment, energia de translació relativa dels productes formats,  $I + \text{HCl}$ . Ara ja podem detallar una mica més la nostra pregunta: quina és la distribució relativa de l'energia respecte dels modes mencionats?

Quan la reacció s'estudia en *bulk* (d'aquí endavant ens referirem sempre a reaccions en fase gasosa), els productes de la reacció col·lideixen amb la resta de les molècules i entre si, i l'energia es transfereix en cada col·lisió de manera que es reparteix entre totes les molècules. Així, la exoergicitat total de la reacció s'allibera finalment en la forma més degradada, que és en forma de calor. És quan diem, en termes macroscòpics, que la reacció és exotèrmica.

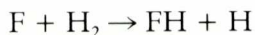
L'aproximació microscòpica de la dinàmica molecular, en canvi, estudia l'esdevenir de les col·lisions reactives individuals. Per tant, les tècniques experimentals emprades implicaran mesures a pressions molt baixes i/o a temps molt curts, tot cercant les condicions de col·lisió simple; i tracten també d'evitar que els nous productes formats donin lloc a processos de relaxació. En aquestes condicions, qualsevol excés d'energia localitzat en algun mode dels ja mencionats només es pot perdre per radiació: quan aquest fenomen té lloc, parlem de *quimiluminiscència*, que en el cas del nostre exemple és infraroja. Si es detecta aquesta radiació amb un espectròmetre es poden determinar les poblacions relatives dels diferents estats vibracionalment excitats tot just formats, i d'aquesta manera les diferents velocitat relatives de formació.

Però aquesta és només una de les opcions que s'han de considerar. L'emissió espontània és un procés de temps relativament llarg, per la qual cosa si es poden controlar les condicions de manera que sigui dominant respecte de la col·lisió per relaxació, també podran ser favorables els processos d'emissió induïda i els d'absorció de radiació electromagnètica. El primer dona lloc al làser químic, mentre que el segon és un mètode estàndard de determinació de la concentració de molècules en els diferents nivells energètics.

Quan es realitza experimentalment la mesura de la població de cada un dels nivells vibracionals per als productes de la reacció esmentada, es comprova que una fracció important de l'energia disponible es transforma en excitació vibracional de  $\text{HCl}$  (la població més elevada es troba a valors grans de  $v$ ). Aquesta distribució vibracional pot comparar-se amb la que s'hauria d'esperar quan la reacció té lloc sota condicions de *bulk*, en la qual invariablement se segueix la llei de distribució de Maxwell-Boltzmann. Segons aquesta, l'estat més probable és sempre  $v = 0$ , i la població disminueix exponencialment a mesura que augmenta el nombre quàntic vibracional. És clar, però, que aquesta distribució de població no s'obté, com ja hem esmentat, en condicions de col·lisions en les quals l'energia es va degradant a partir de la distribució inicial.

La dinàmica molecular, en el sentit més pur de la definició, intenta posar en evidència i al mateix temps entendre el procés elemental real. Llavors, està interessada a determinar la distribució naixent esmentada, però també té a veure amb els passos en els quals les col·lisions inelàstiques (amb transferiment d'energia però no reactives) porten al sistema des de la distribució inicial fins a l'equilibri tèrmic (distribució de Maxwell-Boltzmann).

El sistema químic  $\text{Cl} + \text{HI}$  no és excepcional. Moltes de les reaccions exoèrgiques cedeixen una part substancial de la seva energia com a excitació interna dels productes que s'acaben de formar. Un altre exemple força estudiat i amb importants implicacions pràctiques és:



Un cop es produeix la reacció, la distribució de població de la molècula de HF es desvia de la corresponent a l'equilibri tèrmic d'una manera molt pronunciada: la fracció de molècules en estats vibracionals elevats és molt més gran que la fracció en estats vibracionals baixos. En condicions de no-relaxació per col·lisió, l'excés d'energia s'allibera en forma d'emissió radiant la llongitud d'ona de la qual es troba en la zona de l'infraroig. Aquesta emissió pot amplificar-se si es realitza dins d'una cavitat ressonant, i una molècula excitada de HF pot ser estimulada a una nova emissió, que serà coherent i col·limada respecte de la radiació estimulante. Aquest dispositiu no és més que un LASER (*light amplification by stimulated emission of radiation*), i en concret és un làser químic, on l'energia química continguda en l'enllaç de la molècula d'hidrogen es transforma en part en radiació coherent.

### 3. PER QUÈ «DINÀMICA MOLECULAR»?

Obtenir els detalls de com es reparteix l'energia en una reacció elemental, per exemple, requereix grans dosis d'enginy en el camp experimental i la utilització d'aparells sovint sofisticats i sempre molt costosos. No obstant això actualment són nombrosos els laboratoris de tot el món dedicats a la recerca en dinàmica molecular. Perquè, o, el que és més important, què es pot aprendre de l'estudi dels processos elementals? Com en la majoria dels camps de la ciència, trobem de seguida dues justificacions per al nostre interès sobre aquesta manera tan fonamental d'aproximar-nos a aquest coneixement: són l'enfocament «pragmàtic» i l'enfocament «purista». Examinem-ne els arguments.



### 3.1. L'enfocament pragmàtic

L'estudi dels processos elementals ha donat ja els seus primers fruits, d'utilitat pràctica en nombroses àrees, tant de la física com de la química. Un dels exemples més importants és el desenvolupament del làser químic, on la font de llum és deguda a l'aprofitament de la inversió de població que es troba en la majoria de les reaccions exoèrgiques (com la ja descrita  $\text{Cl} + \text{HI}$ , o  $\text{F} + \text{H}_2$ , etc.). Per aprofitar aquest alliberament d'energia química ha de produir-se una conversió a energia radiant, i a més aquesta conversió ha de ser eficient. Per a això, no només s'ha d'efectuar una generació ràpida d'estats excitats, sinó que s'han d'eliminar aquells processos que competeixen amb l'energia radiant en la conversió d'energia, és a dir, els processos de despoblació d'estats excitats per col·lisió. A més, és necessari també eliminar del medi les molècules en l'estat final desexcitat, per tal de mantenir la inversió de població.

Una de les solucions del problema és la responsable de l'existència dels làsers d'excímer, disponibles comercialment i que abasten l'interval de freqüències ultraviolat, d'una gran importància química. El procés central és la formació d'un halur de gas noble excitat electrònicament,  $\text{Kr}^*\text{F}$ , per exemple. Ja que l'electró més extern en el  $\text{Kr}^*$  està enllaçat feblement, el seu comportament és similar al d'un àtom alcalí i el compost  $\text{Kr}^*\text{F}$  és relativament força estable. Després de donar lloc a una transició electrònica, es forma  $\text{KrF}$ , que és dissociat, i així s'eliminen els productes. El problema radica en el fet de que el làser real involucra molts passos fins a arribar a formar  $\text{Kr}^*\text{F}$ , per la qual cosa, per afavorir el correcte disseny de làsers amb prestacions òptimes, és a dir, per afavorir el progrés purament tecnològic, es fa necessari el coneixement dels processos elementals involucrats en el mecanisme global, els quals cauen dins dels objectius de la dinàmica molecular.

El fenomen de relaxació mencionat anteriorment no és completament evitable, per la qual cosa es pot dir que els fotons provinents d'un làser resulten costosos. Hem comprovat, doncs, que la generació de fotons làser necessita el coneixement dels processos moleculars, però aquesta coneixença és també necessària, de fet imprescindible, de cara a obrir nous camps d'aplicació. Un dels més prometedors és la catàlisi de reaccions químiques per làser, i d'altres no menys interessants és l'aplicació a la síntesi química. Un exemple de gran repercussió és la utilització del làser  $\text{KrF}$  per iniciar la reacció en cadena en el procés de polimerització del clorur de vinil per obtenir PVC, la producció anual del qual es mesura en megatonnes.

Una altra aplicació transcendental del coneixement dels processos elementals és la capacitat de control i manipulació dels fenòmens mediam-bientals: química atmosfèrica i ionosfèrica, combustió, contaminació de

l'aire... Aquest fenomen involucra conjunts complexos d'etapes elementals, moltes de les quals són suficientment ràpides com perquè els productes romanguin en un estat clar de desequilibri. Ja hem discutit que molt sovint els productes de les reaccions elementals exoèrgiques són desproporcionadament rics en energia química. És raonable pensar, doncs, en la influència d'aquesta excitació sobre la reactivitat posterior. En particular, si una de les etapes lentes de l'esquema global presenta una barrera d'activació, la velocitat es veurà augmentada si un dels reactius presenta una concentració anormal d'estats excitats. En molts casos aquestes reaccions són altament selectives en els seus requeriments energètics, és a dir, no tindrà el mateix efecte excitar els reactius vibracionalment que excitar-los mitjançant un augment en la seva energia translacional per tal de superar la barrera energètica. Tots aquests conceptes i termes pertanyen al domini de la dinàmica molecular, de tal manera que constitueixen part del llenguatge comú en la descripció dels fenòmens susceptibles de ser estudiats. Altres aspectes que s'han de considerar són la distribució en l'espai dels productes de reacció, la influència en la reactivitat de l'orientació relativa dels reactius, etc. En resum, una de les característiques centrals dels processos reals examinats a nivell molecular és la desviació de la uniformitat respecte d'un comportament d'equilibri.

### 3.2. L'enfocament purista

La dinàmica molecular és la conseqüència natural dels importants intents efectuats per explorar l'acte químic elemental. En la persecució d'aquest «sant gral», la cinètica química clàssica ha anat reduint la seva escala de temps fins a arribar al domini del femtosegon, i la subsegüent certesa que els successos químics elementals poden estudiar-se sota condicions de col·lisió simple ha definit el desenvolupament de la dinàmica molecular moderna. El pas següent ja és el d'investigar el mecanisme molecular de la química.

Els experiments de col·lisió simple no són patrimoni de la dinàmica molecular. La física nuclear i d'altres energies els ha vingut utilitzant des dels temps de Rutherford, i des de fa mig segle s'usen també per investigar les forces d'interacció entre partícules. Una de les principals tècniques experimentals, de la qual es parlarà amb profusió, és la tècnica de feixos de partícules. La labor del químic físic ha estat adaptar les eines de la física nuclear, tant experimentals com teòriques, a l'estudi dels processos químics elementals. A això s'ha d'afegir la utilització directa de les recents tècniques del làser, amb les quals es pot investigar la dinàmica en temps real, fins i tot sense la utilització de feixos de partícules.

L'interès de la dinàmica de les col·lisions moleculars simples va més enllà de la comprensió de la reactivitat química. Pot tractar també tot els sistemes gasosos i líquids que es troben en condicions de desequilibri, ja que de la mateixa manera que les col·lisions reactives poden produir desequilibri, les col·lisions no reactives proporcionen la clau per al retorn a la condició d'equilibri. Anant més enllà, en la mesura que avanci el coneixement sobre la dinàmica poliatòmica i de grans agregats, cal esperar alguna contribució important en el camp de la dinàmica de l'estat líquid, i eventualment, perquè no, l'estudi del desequilibri a nivell molecular pot aportar alguna cosa nova al món dels sistemes biològics.

L'exposició efectuada fins ara ha estat encaminada a proporcionar una visió general de la raó de ser i del domini de la dinàmica molecular. Manca ara descriure d'una manera més explícita les eines experimentals i teòriques que la caracteritzen, que es complementarà amb exemples il·lustratius tractats en el nostre grup de recerca al Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona.

#### 4. MÈTODES EXPERIMENTALS

L'impuls experimental en el camp de la dinàmica molecular ha estat conduït bàsicament pel desenvolupament de la tècnica dels feixos moleculars. Malgrat que altres tècniques experimentals han proporcionat també certa informació sobre detalls de processos reactius elementals —quimiluminiscència, fotòlisi de flash, etc.—, l'actual preponderància de la primera fa que centrem la descripció dels mètodes experimentals en les qüestions relacionades amb la tecnologia i la informació obtingudes mitjançant experiments de feixos moleculars.

##### 4.1. Què és un feix molecular?

Tornem als sistemes en *bulk* en els quals tenen lloc les reaccions químiques en fase gasosa. Per tal la reacció tingui lloc, caldrà que les molècules de les diferents espècies químiques que hi participen interaccionin entre elles, o dit en altres paraules, que «xoquin» entre elles, de manera que, com a conseqüència d'aquest xocs, esdevingui la reacció química d'algunes d'elles. De quin ordre de magnitud és el nombre de xocs que tenen lloc? La resposta ens la dona la teoria cinètica dels gasos, nascuda al segle passat i que descriu els sistemes gasosos com una col·lectivitat formada per bilions i bilions de partícules microscòpiques, àtoms o molècules, que es troben contínuament en moviment i que, com a conseqüència, xoquen entre

elles, i també amb la paret del recipient que les conté. Segons l'esmentada teoria, per a un gas a una pressió d'una atmosfera i 300 K, es calcula que el nombre de xocs per segon i per centímetre quadrat de paret és de l'ordre de  $10^{23}$ , que, òbviament, és un nombre prou elevat.

Suposem per un moment que col·loquem el nostre recipient que conté el gas, en les condicions de pressió i temperatura abans esmentades, dins d'un altre recipient més gran del qual hem tret l'aire que hi havia dintre fent servir bombes de buit adequades. Si aleshores fem un petit forat a la paret del recipient interior, les molècules que en principi xocarien amb la paret, ara poden eixir del recipient i escapar d'ell travessant el forat, i donant lloc a la formació d'un veritable broll de molècules de gas que viatjarien pràcticament sense xocar amb res a través del buit. Tindriem, aleshores, quelcom que es coneix amb el nom de *feix atòmic* o *molecular* [1, 2, 3] segons quina sigui la natura de l'espècie que es difon, és a dir, un col·lectiu de molècules o àtoms que es mouen en línia recta travessant un medi enrarit sense gairebé col·lidir entre elles ni amb les del medi ambient.

Abans de continuar parlant dels feixos moleculars, és convenient recordar que el seu origen pot situar-se vers el començament del segle (L. Dunoyer, 1911), si bé encara d'una manera molt rudimentària. Tanmateix, cal mencionar també els experiments d'O. Stern i W. Gerlach (1921), que van servir per posar en evidència el moviment d'espín (en anglès, *spin*) en el seu experiment amb un feix d'àtoms de plata. Malgrat tot, no fou fins a la dècada dels seixanta, després dels treballs pioners de Taylor i Datz, el 1955, que es produí una veritable i innovadora aplicació de l'esmentada tècnica en el camp de la química. Un dels principals obstacles que varen retardar notòriament el desenvolupament de la tècnica, i també el de les seves possibles aplicacions, eren les limitacions que presentaven aleshores les tècniques de fer el buit.

#### 4.2. Els experiments de col·lisió simple

Tal com abans ha estat esmentat [1, 2, 3], l'aplicació dels feixos moleculars a l'estudi de les reaccions químiques permet estudiar-les en condicions de col·lisió única, és a dir, en unes condicions tals que els productes resultants es poden estudiar abans que xoquin amb d'altres i que, com a conseqüència del xoc o els xocs posteriors, es perdi informació molt important.

Bàsicament, hi ha dues variants de la tècnica dels feixos moleculars, les anomenades *feix-cel·la* i *feix-feix*. Sense entrar en gaires detalls, en la primera de les opcions es crea, mitjançant algun procediment, un feix de molècules en fase gasosa. Això es pot fer prenent directament una substàn-

cia que en les condicions habituals és ja un gas, o bé se'n vaporitza una que normalment és un líquid o un sòlid, emprant en aquests casos un forn adequat a les necessitats de cada moment. El feix de molècules que emergeixen de la font es fa passar per un col·limador per tal de donar-li una direcció i una orientació ben definides i s'envia contra una petita cel·la que té una escaleta d'entrada i una de sortida i que és plena d'un gas determinat a pressió reduïda. Darrera de l'escaleta de sortida hi ha el detector adequat que donarà una resposta determinada. Tot el conjunt es troba dintre d'una cambra de buit on la pressió és usualment de l'ordre de  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  mbar.

En aquesta mena d'experiments, mesurant la pèrdua d'intensitat del feix en travessar la cel·la deguda als xocs entre les molècules del feix i les del gas estàtic, es pot determinar l'anomenada *secció eficaç total del procés* ( $\sigma$ ), que és donada per l'expressió següent:

$$I = \sigma v_r n_1 n_2 V$$

on  $I$  és el nombre total de partícules dispersades per unitat de temps pel volum de dispersió  $V$ ,  $n_1$  i  $n_2$  el nombre de molècules per unitat de volum en el feix molecular i en la cel·la, i  $v_r$  la velocitat relativa de col·lisió.

En la variant de feixos moleculars creuats o feix-feix, es creen dos feixos independents de partícules i ambdós s'orienten de tal manera que es creuen en una regió de l'espai molt delimitada, i així el volum del creuament és, en general, molt petit. Els productes resultants de la col·lisió surten dispersats en totes les direccions de l'espai i un detector adequat situat en una posició ben definida dona un senyal que depèn del nombre de partícules que li arriben i que, es correspon amb aquelles que surten dispersades en una certa direcció. Val a dir que, com abans, tot el conjunt es troba dintre d'una cambra de buit. Amb aquesta configuració de dos feixos, l'experiment és capaç de furnir la *secció eficaç total del procés* estudiat i també l'anomenada *secció eficaç diferencial*, que depèn de la posició on es troba el detector o, més exactament, de l'angle de dispersió, que té un paper molt important en l'estudi de certs aspectes dinàmics. Un dibuix esquemàtic d'un aparell d'aquest tipus es mostra a la figura 1.

Fins ací hem descrit a grans trets els components principals de què disposa un aparell de feixos moleculars, si bé és clar que tot el muntatge experimental pot complicar-se molt més i fer-se molt sofisticat. Això s'aconsegueix en molts casos emprant conjuntament altres tipus de tècniques que permeten obtenir molta més informació, com és el cas de combinar el feixos amb el làser, amb sistemes d'orientació i guia de les molècules, selectors de velocitat, etc. Cal indicar que, en general, un aparell donat de feixos moleculars està pensat per dur-hi a terme un determinat tipus d'experiments, i la seva configuració última està fortament delimitada per la

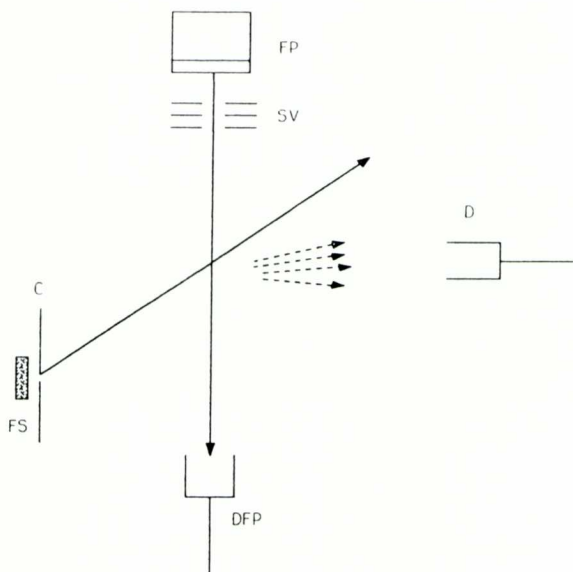


Figura 1. Esquema d'un aparell de feixos moleculars creuats. FP: font del feix primari; C: col·limador; FS: font del feix secundari; SV: selector de velocitats i col·limador; DFP: detector del feix primari; D: detector de productes.

natura d'aquells, la qual cosa obliga a concebre'l i dissenyar-lo d'acord amb allò que es vol realitzar. Si bé és veritat que de vegades es parla d'aparells de tipus universal, no és menys cert també que tenen les seves limitacions. En aquest context, podem dir que el nostre grup de recerca està desenvolupant un aparell destinat, en principi, a l'estudi de col·lisions del tipus ió-àtom o molècula del qual confiem poder-ne parlar detalladament en una altra ocasió.

#### 4.3. Tipus d'informació rellevant obtinguda en experiments de dinàmica de reacció

Tal com s'ha esmentat abans, les reaccions químiques habituals acostumen a implicar diverses reaccions més senzilles o reaccions elementals en les quals normalment participen tan sols dues molècules. És en aquest tipus de reaccions on resideix tota la informació química que, en últim terme, controla la reacció en *bulk*. Obtenir informació de com s'esdevé la reacció elemental en la seva evolució des de reactius en uns estats fixats, fins a productes també en uns estats determinats, és l'objectiu dels experiments de dinàmica [4], ja que ens proporcionen informació indirecta d'allò

que ocorre durant la reacció. És a dir, coneixent el començament i el final de la reacció, s'infereix el que passa entremig, és a dir, en la zona on els químics situen l'anomenat estat de transició [4, 5]. Tanmateix, cal remarcar que, combinant adequadament els feixos de molècules amb feixos de làsers i fent les deteccions oportunes, es pot arribar a obtenir informació sobre la zona abans esmentada, és a dir, a investigar directament l'estat de transició de la reacció.

Com ja hem indicat, la informació primària que pot obtenir-se en un experiment de feixos moleculars és la secció eficaç total del procés, magnitud característica del procés que depèn dels estats en què es troben els reactius i de l'energia de col·lisió. Una altra informació és la relacionada amb la distribució en l'espai de les molècules de productes, que està relacionada amb el tipus de mecanisme que segueix i amb la secció eficaç diferencial. També permet caracteritzar l'estat final en què es formen els productes i, per tant, la seva energia interna i translacional. Parlarem una mica de cada un d'aquests punts tot remarcant els fets més representatius.

#### a) Secció eficaç total i energia lliandar

És ben conegut el fet bastant general que, per tal que les reaccions tinguin lloc, les molècules que hi participen han de tenir almenys una determinada energia, de manera que si l'energia relativa en el moment del xoc no és prou gran, aleshores la reacció no té lloc. Aquesta energia crítica és l'anomenada *energia lliandar*, per davall de la qual no és possible la reacció mentre que per sobre d'ella el procés tindrà lloc amb una certa probabilitat, que a la seva vegada és funció de l'energia de col·lisió. Per tant, com a pas previ en qualsevol mena d'experiment de dinàmica, cal conèixer l'energia de col·lisió. Per tal d'aconseguir-ho, s'han desenvolupat diversos mètodes mecànics, entre els qual es troben el selector de velocitat multidisc i el de la mesura dels temps de vol.

El selector multidisc [1, 2] consisteix en diversos discs, tots ells del mateix radi, muntants sobre un únic eix. Cada disc té una sèrie de petites obertures distribuïdes sobre la vora del disc, les quals estan desfasades respecte a les dels discs veïns, i tot el sistema gira solidàriament amb velocitat angular constant. D'aquesta manera, si partim d'un feix en què les diverses molècules tenen velocitats diferents, tan sols poden passar a través del sistema multidisc aquelles molècules que tenen una velocitat molt ben definida. És evident que si bé la tècnica permet conèixer la velocitat de les molècules amb molta precisió, ja que el sistema multidisc actua como un filtre de molècules, es perd una notable quantitat de senyal, la qual cosa obliga a treballar amb feixos més intensos i amb un bombeig diferencial.

En la tècnica de mesura dels temps de vol [2, 3], el feix de partícules és modulad emprant un disc rotatori que té una o diverses petites obertures a la vora, de manera que, en girar, es produeixen polsos de molècules que arriben a un detector situat a una certa distància del disc modulador. Atès que cada molècula individual té una determinada velocitat, no totes arriben al detector al mateix temps, la qual cosa fa que es pugui obtenir la distribució de velocitats de les partícules en el feix.

Una vegada que som capaços de conèixer la velocitat de col·lisió, es pot arribar a determinar la secció eficaç total; en principi només cal mesurar, emprant el detector adequat, el nombre total de molècules de producte dispersades en totes les direccions de l'espai per unitat de temps. Aleshores, es pot determinar la secció eficaç  $\sigma(E)$  com una funció de l'energia de col·lisió, que és l'anomenada funció d'excitació [4]. En molts casos es troba experimentalment que la secció és nul·la fins a un valor determinant de l'energia, i a partir d'aquests comença a créixer. En aquest punt queda determinada, per tant, l'energia llindar de la reacció estudiada. El comportament posterior de la secció eficaç en funció de l'energia de col·lisió depèn de diversos factors que no entrarem a considerar.

Si bé és cert que una gran majoria de reaccions presenten el comportament mencionat, també ho és que per altres es troba que la secció eficaç és una funció monòtona decreixent de l'energia de col·lisió. És, per exemple, el cas de moltes reaccions del tipus ió-molècula. A tots els efectes, aquestes reaccions no presenten energia llindar, i com més petita és l'energia de col·lisió més gran és la seva secció eficaç; per tant, el sistema és més reactiu a baixes energies que no pas a altes energies.

El fet que les reaccions tinguin energia llindar o no en tinguin està relacionat amb les característiques de la superfície d'energia potencial implicada en la reacció, és a dir, amb les característiques del camp de forces dins del qual es mouen les molècules (conegut per *superfície d'energia potencial*, SEP), i que es deu principalment a interaccions electrostàtiques. Per a les reaccions en què els productes són més estables que el reactius (reaccions exoèrgiques), l'existència d'energia llindar està relacionada amb el fet que hi ha una barrera de potencial entre reactius i productes (per exemple, les reaccions  $I + HI$  i  $H + F_2$ ), la qual no es presenta en el cas de reaccions en què la funció d'excitació és decreixent, almenys quan es considera que la reacció té lloc seguint el camí més favorable (per exemple, és el cas de les reaccions  $O^+ + H_2$  i  $B + OH$ ).

D'una manera resumida, podem dir que el comportament de la secció eficaç depèn del tipus de reacció que es consideri, és a dir, dels participants a la reacció, i també de l'energia total implicada en el procés, sigui com a energia de col·lisió o interna associada als diferents graus de llibertat rotacional, vibracional i electrònica. Depenent també de com es troba repartit

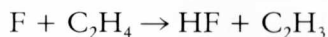
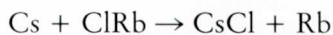


da l'energia total, es pot afavorir de manera diversa la reactivitat del procés elemental, i el tipus de repartiment que més facilita la reacció està fortament relacionat amb les característiques de la superfície de potencial implicada en la reacció; són els *efectes dinàmics* que caracteritzen el procés elemental.

Tanmateix, la mesura de seccions eficaces de reaccions elementals ha permès corroborar efectes cinètics postulats d'antuvi en el camp de la cinètica formal [6]. Per exemple, ha reeixit en l'explicació de certs comportaments dels valor de les constants de velocitat en una família de reaccions, com poden ser les anomenats *efecte de l'àtom atacant* i *efecte estèric* [7, 8]. Aquests han estat confirmats, per exemple, en reaccions entre un metall alcalí i halogenurs d'alquil, i també en molts altres casos.

### b) Distribució angular i mecanisme de reacció

Suposem un experiment on les molècules dels dos feixos són capaces de reaccionar per donar un adducte estable que no es fragmenta. En aquest cas, la nova molècula formada sortirà dispersada en l'espai en una direcció ben definida [2, 4], aquella que es correspon amb la direcció del moviment del centre de masses del sistema de les dues molècules reaccionants, i llur direcció i velocitat es pot conèixer perfectament a partir de les corresponents als dos feixos incidents. Per tant, la distribució espacial és tal que els productes sortiran dispersats en un angle molt determinat en el laboratori. Però en general, la col·lisió entre dos tipus de molècules no dona pas un adducte estable, sinó que, en tot cas, forma un complex de col·lisió, el qual es trenca per donar els corresponents productes de reacció. En el cas que el complex tingui una vida prou llarga (d'alguns picosegons o més), de manera que pugui girar força vegades entorn del centre de masses abans de trencar-se per donar els productes corresponents, els productes sortiran distribuïts amb la mateixa intensitat en totes les direccions de l'espai i la distribució angular serà isotròpica. Tal és el cas de reaccions com les següents:



Són les anomenades *reaccions amb complex de llarga vida* [4, 7].

En el cas que el complex de col·lisió no arribi a formar-se o que no pugui arribar a viure prou temps, —que és el cas més general en reactivitat química—, aleshores es troba que els productes de reacció surten dispersats en unes direccions de l'espai preferides, és a dir, la distribució angular es

anisotròpica, amb direccions preferents, en el moment d'eixir els productes. Es parla, en aquests cas, de *reaccions directes*, com és el de les reaccions  $K + I_2$  i  $K + CH_3$ .

La forma de la distribució angular de productes també està directament relacionada amb les característiques de la superfície d'energia potencial de la reacció [4], de manera que aquelles que presenten un pou d'energia segons el camí que va des de reactius fins a productes tenen tendència a donar distribucions isotròpiques a baixes energies de col·lisió. En general, quan l'energia creix l'isotropia es trenca, i és un fet ben conegut que, independentment de la reacció, la forma última de la distribució angular depèn fortament de l'energia de col·lisió.

### c) Anàlisi de productes

En una reacció exoèrgica, encara que els reactius estiguin preparats en un únic estat intern ben definit i que l'energia de col·lisió estigui fixada, normalment hi haurà diversos canals de reacció accessibles, és a dir que els productes de la reacció podran formar-se en diferents estats interns (sempre compatibles amb l'energia total), segons la seva energia total. Tal com s'ha fet notar anteriorment, la distribució naixent sol ser molt diferent de la que correspondria a una d'equilibri. Com podem arribar a conèixer en quins estats es formen els productes? Hi ha diverses tècniques que permeten obtenir aquesta informació.

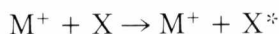
Un possible mètode consisteix a determinar l'energia translacional de les molècules mesurant la seva velocitat amb les tècniques abans esmentades [2, 3]. Si coneixem l'estructura molecular dels productes, que pot obtenir-se a partir de tècniques espectroscòpiques o bé per càlculs teòrics, coneguda l'energia total de la col·lisió serem capaços d'assignar uns estats vibracionals i rotacionals determinats compatibles amb aquella, i si bé no sempre l'assignació serà única, almenys podrem conèixer l'energia total interna i tenir així una idea aproximada sobre la distribució d'estats.

Una altra possibilitat, que es deu a l'absència de col·lisions secundàries, consisteix a efectuar una anàlisi espectroscòpica de la radiació emesa per les molècules excitades, de manera que a partir de la intensitat de les línies espectrals s'arribarà a conèixer la població dels diversos estats en què han estat formats els productes. Tenim aleshores els anomenats *mètodes de quimiluminiscència* [4, 7], en els quals l'emissió té lloc normalment en la zona de l'infraroig espectral, però també pot tenir lloc en la del visible, com ocorre quan els productes es formen en estats electrònics excitats, i que és probablement la més vistosa. En aquest últim cas, l'estudi de la quimiluminiscència ens dona informació no tan sols de l'estat electrònic en

què es formen les molècules, sinó també dels corresponents estats vibracionals i rotacionals.

Una altra tècnica relacionada amb l'anterior és la de fluorescència induïda per làser [4], que és aplicable quan el canal de reacció és fosc, és a dir, quan no emet radiació. En aquest cas, els productes de reacció en la zona de col·lisió són excitats mitjançant un raig làser a un estat electrònic superior, del qual cauen envers un altre de menor energia o al fonamental emetent un espectre característic que permet obtenir informació sobre la distribució d'estats en el canal fosc.

No cal dir que les diverses tècniques esmentades en aquest apartat han estat aplicades en molts estudis de dinàmica de processos elementals, siguin reactius o no. En particular, la tècnica de quimiluminiscència és la que nosaltres emprem en l'aparell de feixos moleculars muntat en el nostre laboratori, en el qual s'estudien excitacions electròniques induïdes per col·lisió del tipus

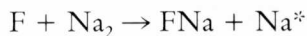


on  $M = \text{Li, Na, K, Rb}$ ;  $X$  és un metall alcalí o alcalinoterri, i  $X^*$  representa un estat electrònic excitat.

#### *d) Investigant directament l'estat de transició*

Els experiments de dinàmica molecular aplicada als sistemes reactius han fornit, tradicionalment, un tipus d'informació tal que, a partir del coneixement asimptòtic del sistema reaccionant (reactius o productes prou separats, de manera que llur interacció és negligible), s'extreu informació sobre les característiques de la zona de la superfície de potencial de forta interacció química, és a dir, en la zona de l'estat de transició, que és aquella on té lloc la veritable reestructuració dels enllaços químics.

Però fa ja més d'una dotzena d'anys que J. C. Polanyi [9] va adonar-se que estàvem en condicions de poder sondejar directament l'estat de transició de les reaccions químiques, i així ho va demostrar estudiant l'emissió de la línia D del sodi excitat que es forma en la reacció



La línia D del sodi tan sols s'observa quan l'àtom es troba aïllat o prou lluny de qualsevol altra influència pertorbadora. En la reacció esmentada, els àtoms de sodi poden emetre quan estan infinitament separats de la molècula parella de  $\text{FNa}$ , és a dir, al final de la reacció elemental que a nivell

microscòpic els produeix, però també poden començar a emetre tan aviat com es comencen a formar, és a dir, a mesura que es separen els dos fragments a partir de l'estat de transició  $[FNaNa]^\ddagger$  que es sondeja durant la col·lisió. Atès que la separació entre les corbes de potencial associades, una a l'estat fonamental de productes i l'altra al canal de reacció que forma àtoms de sodi excitats, no es manté constant al llarg de la separació entre les molècules de productes, l'anàlisi espectral de la quimiluminiscència presenta la línia D del sodi acompanyada d'unes línies molt difuses o «ales» que s'interpreten com a degudes a transicions electròniques en les quals l'àtom de sodi sent encara la influència de la resta del sistema reaccionant, o sigui, a la vora de l'estat de transició.

El temps de vida mitja de l'estat de transició en una reacció directa és molt petit, de manera que si volem seguir l'evolució espectral d'aquest en temps real amb un mínim de resolució (al voltant dels 0,1 nm), ens haurem de moure en una escala de temps de l'ordre dels femtosegons. Això ha estat possible tan sols bastant recentment, ja que es requereix una electrònica de resposta molt ràpida i també uns dispositius i un equipament experimental bastant sofisticats. Per tal de dur a terme l'espectroscòpia de l'estat de transició de processos elementals en temps real, s'han dut a terme experiments amb diversos sistemes [5], entre els quals es troba l'estudi de la dissociació de la molècula d'ICN [10], en la qual es trenca l'enllaç I-C, que és un dels sistemes més senzills amb interès químic. Per a tal fi s'utilitza una pulsació d'un feix de làser excitador d'una durada de l'ordre del femtosegon que porta la molècula a un estat electrònic excitat dissociatiu respecte de l'enllaç I-CN, i una segona pulsació de làser (làser de sondeig), també de durada d'un femtosegon, però que presenta un cert retard respecte de la primera pulsació, segueix el naixement de la molècula CN en funció del temps i de la longitud d'ona a diferents distàncies I-C. La forma d'aquest espectre transitori depèn fortament de la longitud d'ona del làser de sondeig, la qual cosa evidencia la importància d'aquest tipus d'espectroscòpia. L'anàlisi espectral proporciona informació sobre la dinàmica i les característiques de les corbes de potencial implicades en la reacció en la zona de més interès químic. Per tant, podem dir que actualment, és possible seguir d'una manera molt exhaustiva l'evolució associada a una reacció elemental, la qual cosa ha fet paleses les hipòtesis postulades en el camp teòric molts anys abans.

## 5. MÈTODES TEÒRICS

En aquest capítol centrarem el nostre interès en la reproducció, mitjançant mètodes teòrics, de la informació que és possible obtenir en els ex-

periments de dinàmica molecular, tal com s'ha descrit en el capítol anterior. Es tractarà, doncs, d'aplicar les lleis bàsiques que regeixen el comportament de la matèria a nivell microscòpic en els sistemes que donen lloc a reacció química.

### 5.1. Les diverses metodologies

L'estudi teòric dels processos elementals de col·lisió que impliquen sistemes atòmics i/o moleculars, siguin reactius o no, es pot dur a terme emprant diferents metodologies que d'una manera genèrica tenen el seu origen en el camp de la física atòmica o nuclear, on varen ser aplicades inicialment. Les diverses metodologies avui a l'abast poden ser classificades en tres grans grups: les clàssiques, les quàntiques i les semiclàssiques, i els diversos noms al·ludeixen al tipus de mètode que particularment empren. Aquestes metodologies fan referència a la manera de resoldre el moviment dels nuclis atòmics exclusivament, ja que cal esmentar prèviament que el tractament teòric en tots els casos es basa en la separació de les interaccions causades pels núvols electrònics i les repulsions internuclears del moviment propi dels nuclis en el decurs del procés de col·lisió. D'aquesta manera la interacció electrostàtica de nuclis i electrons s'obté resolent l'equació d'Schrödinger associada, mitjançant els mètodes de la química quàntica, i dona lloc, un cop calculada per suficients configuracions nuclears, a la superfície d'energia potencial (SEP), i constitueix així el potencial global que governa el moviment nuclear.

En la primera de les tècniques, es suposa que l'evolució dinàmica dels sistemes microscòpics ocorre segons les lleis clàssiques del moviment i permet, per tant, parlar de trajectòries, per exemple, associades a una reacció elemental. Segons aquesta metodologia clàssica, es suposa que els nuclis atòmics implicats en una col·lisió elemental es mouen sobre una SEP calculada prèviament seguint les ben conegudes lleis clàssiques del moviment. Resolent les oportunes equacions, per exemple les de Hamilton, es pot calcular una determinada trajectòria amb uns determinats atributs i a partir del tractament estadístic d'un nombre prou gran de trajectòries, obtenir propietats susceptibles de ser determinades experimentalment, com per exemple la secció eficaç del procés, la distribució angular... Normalment, les equacions del moviment es resolen de manera que les condicions inicials siguin compatibles amb la descripció quàntica de les molècules, i aleshores tenim l'anomenada *aproximació quasi-clàssica*. Cal, però, ser conscients de les limitacions pròpies de la mecànica clàssica, i per tant, hom espera que determinats comportaments microscòpics típicament quàntics no podran ser tractats emprant aquest tipus de metodologia. Malgrat tot,

els resultats obtinguts són prou bons en termes generals –fins i tot, sorprenentment bons en molts casos–, i el mètode presenta l'avantatge de furnir un context senzill i intuïtiu de com es desenvolupen els actes elementals, atès que utilitza el mateix llenguatge que l'usat per interpretar el món macroscòpic que ens rodeja. El mètode presenta, a més, l'avantatge que el càlcul necessari per obtenir una trajectòria és relativament senzill, si bé per una altra banda es requereix calcular un nombre molt elevat de trajectòries per tal d'arribar a resultats estadísticament significatius.

Atès que el comportament microscòpic de la matèria només pot ser tractat d'una manera exacta emprant la descripció que d'ella ens ofereix la mecànica quàntica, és aquesta metodologia la que es presenta com la més convenient per a l'estudi de les col·lisions elementals. A tal fi, cal resoldre l'equació d'Schrödinger corresponent al moviment dels nuclis en el camp de potencial de les interaccions electrostàtiques entre electrons i electrons-nuclis, en una primera aproximació. La resolució exacta de l'esmentada equació és molt costosa –demana gran capacitat i temps de càlcul– i aquest fet ha impossibilitat durant força temps la seva aplicació fins i tot en els sistemes químics més senzills. Això ha fet que durant molt de temps es dediquessin grans esforços a resoldre l'equació nuclear d'una manera aproximada, reduint la complexitat matemàtica de les equacions de manera que les simplificacions necessàries responguin a criteris físics raonables. Cal dir que, si bé avui en dia comença a ser possible abordar el problema d'una manera exacta (en gran part gràcies als grans avenços informàtics que fan factibles càlculs que eren impensables fa només deu anys), el desenvolupament dels mètodes aproximats és molt valuós, ja que dintre de les seves pròpies restriccions i limitacions, ofereixen, a un cost relativament baix, possibilitats addicionals d'interpretació dels processos elementals a les provinents del tractament exacte. No cal recordar que el tractament mecano quàntic dels processos elementals ofereix la possibilitat d'estudiar fenòmens típicament quàntics intractables segons la metodologia clàssica.

L'anomenada *metodologia semiclàssica* es troba a mig camí entre la clàssica i la purament quàntica, de manera que fa servir una barreja d'ambdues, i tracta uns determinants graus de llibertat del sistema segons el mètode clàssic i d'altres segons el quàntic, això fa viable l'estudi de fenòmens típicament quàntics i relacionar-los amb imatges clàssiques de comportament, la qual cosa pot facilitar-ne la comprensió última. Com a contrapartida, pot ocórrer, no obstant això, que els càlculs corresponents resultin sovint més costosos que els equivalents realitzats mitjançant un tractament purament quàntic.

## 5.2. Exemples

Atès que el nostre grup s'ha dedicat, des dels seus orígens, a la interpretació teòrica de la dinàmica de les reaccions elementals, creiem oportú oferir una visió resumida de la tasca desenvolupada en aquest sentit, classificada tant segons els tipus de sistemes estudiats com segons les tècniques metodològiques emprades.

### *a) Trajectòries quasi-clàssiques de sistemes a tres centres del tipus ió-molècula i àtom-molècula*

Les reaccions ió-molècula són processos importants que tenen lloc en moltes situacions d'interès tant purament científic com tecnològic (descàrregues elèctriques, ionosferes planetàries, espai interestel·lar, etc.), i ofereixen freqüentment, com a característica més destacada, la possibilitat d'estudiar la reactivitat química en absència de barreres de potencial. En particular, les reaccions de transferència d'un àtom d'hidrogen del tipus  $X^+ + H_2 \rightarrow XH^+ + H$  (o  $X = C^+, N^+, O^+$ ), i les anàlogues amb deuteri ( $D_2$ ) i hidrur de deuteri (HD), es consideren prototípiques, ja que fan possible una interacció molt forta entre teoria i experiment [11].

En general, hi ha un bon acord entre els resultats obtinguts (mecanisme de reacció, seccions eficaces, distribucions angulars i d'energia, efectes deguts a substitució isotòpica, etc.) i les dades experimentals (seccions eficaces, distribucions angulars i constants de velocitat). Alguns dels resultats obtinguts es mostren a les figures 2-4, on s'efectuen també comparacions amb models més simplificats: model de l'espectador [17] (fig. 3) i model ACCSA [46] (fig. 4).

Les reaccions halogen-hidrogen es consideren com a sistemes de referència que han tingut i tenen actualment un paper rellevant en el progrés de la cinètica química [16] i la dinàmica de reaccions [17]. Recentment, un tipus particular d'aquests sistemes,



ha estat objecte de molts estudis experimentals [18, 19]. Sorprenentment, fins i tot per aquests sistemes relativament senzills encara no es disposa de superfícies de potencial acurades.

Tot i que alguns càlculs previs de trajectòries realitzats pel sistema  $H + HI$  en el nostre grup [20], usant superfícies de potencial derivades a partir de dades teòriques *ab initio* i energies d'activació experimentals, des-

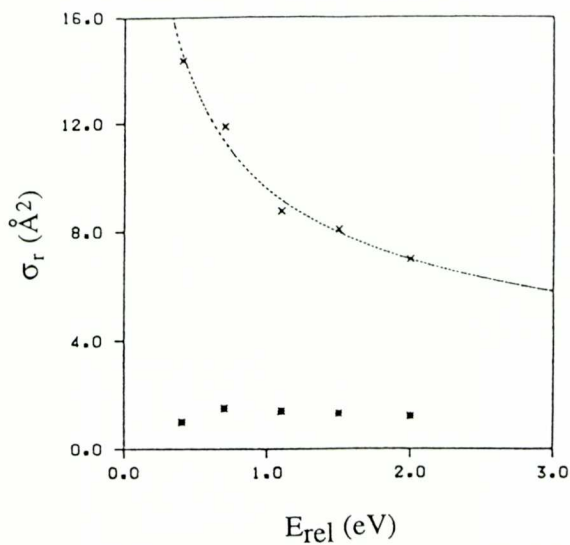


Figura 2. Secció eficaç total determinada mitjançant trajectòries per a la reacció  $C^+ + H_2$  ( $v$ ,  $J = 1$ ):  $v = 0$  (\*);  $v = 1$  (x).

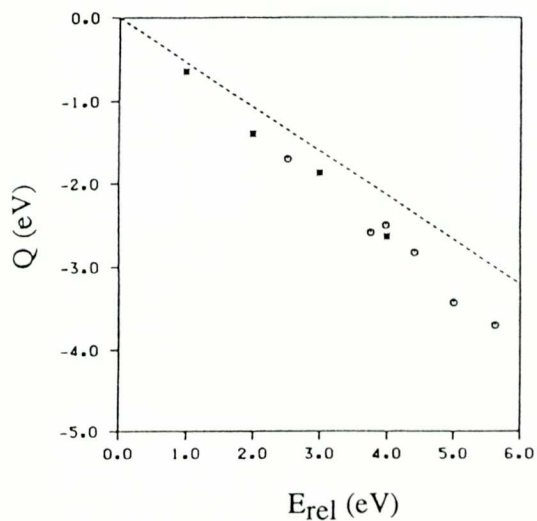


Figura 3. Exoergicitat translacional ( $Q$ , diferència entre l'energia cinètica translacional de reactius i productes) respecte a l'energia del centre de masses en la reacció  $N^+ + H_2(300\text{ K})$ , amb l'angle de dispersió de  $0^\circ$ : experiment (o); trajectòries (\*), model de l'espectador (---).



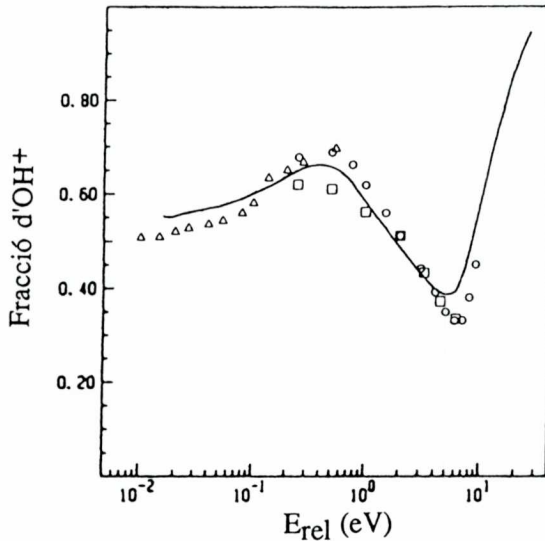


Figura 4. Fracció de  $\text{OH}^+$  ( $f(\text{OH}^+)$ ) format en la reacció  $\text{O}^+ + \text{HD}(300 \text{ K})$ , on  $f(\text{OH}^+) = \sigma(\text{OH}^+) / (\sigma(\text{OH}^+) + \sigma(\text{OD}^+))$ : experiments (—, ○), trajectòries (□), model ACCSA (Δ).

criuen força bé la dinàmica de la reacció, no ha estat possible de reproduir la inversió vibracional observada per a la molècula producte  $\text{H}_2$ , que es tradueix en una major població del primer nivell vibracional excitat que del fonamental. Recentment [21], hem reïxit a obtenir, mitjançant un procediment de prova i error encaminat a una descripció el més acurada possible de la distribució de població dels nivells rotacionals i vibracionals experimental de l' $\text{H}_2$ , una superfície de potencial empírica de tipus LEPS [21], que condueix a un excel·lent acord amb els resultats experimentals. Aquest procediment també s'ha utilitzat amb èxit en el cas del sistema  $\text{H} + \text{HBr}$  [23]. Alguns dels resultats obtinguts es mostren a les figures 5-6.

Els sistemes  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  ( $\Delta H = -32,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) i  $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$  ( $\Delta H = -76,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), implicats en les reaccions a l'alta atmosfera, ha estat, no obstant llur evident interès, objecte de pocs estudis experimentals detallats, els quals s'han centrat majorment en la mesura de constants de velocitat o distribucions vibracionals en productes [24, 25].

S'ha dut a terme l'estudi teòric [26] de la dinàmica d'ambdues reaccions ajustant primer la SEP a malles de punts *ab initio*-CI disponibles en la bibliografia per a les superfícies fonamentals d'ambdós sistemes. Les formes funcionals usades han estat del tipus Sorbie-Murrell [27], amb les quals s'ha realitzat posteriorment un estudi mitjançant trajectòries clàssiques.

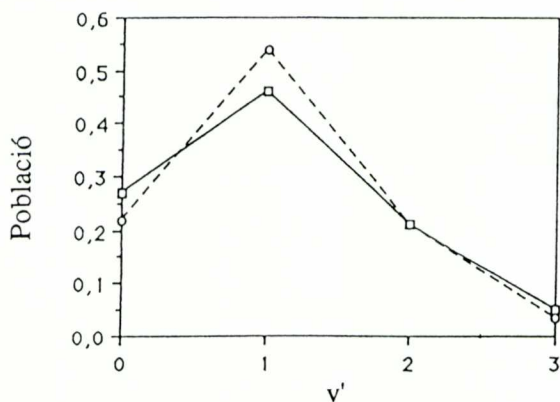


Figura 5. Poblacions vibracionals del  $H_2$  produït a la reacció  $H + HI(300\text{ K})$ : per a energies relatives de col·lisió de 0,68 eV i 1,60 eV: experiment (□), trajectòries (○).

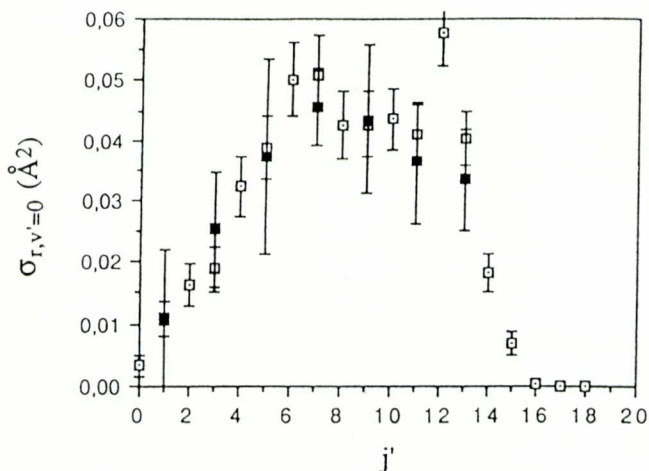


Figura 6. Seccions eficaces per a la reacció  $H + HBr(300\text{ K})$  en funció del nombre quàntic del moment angular rotacional de la molècula de productes  $H_2$ , en dues energies relatives de col·lisió: 0,68 eV i 1,60 eV: experiment (■); trajectòries (□).

Els resultats per a  $N + O_2$  mostren una clara dependència de la secció eficaz en funció de l'angle d'orientació entre l'àtom (O) i la molècula diatòmica ( $N_2$ ), fins i tot a energies elevades. D'altra banda, les distribucions vibracionals en productes obtingudes per aquest sistema concorden raonablement bé amb les dades experimentals. Per a  $N + NO$  s'observa una important dependència de la secció eficaz de l'estat rotacional inicial de la

molècula de NO, i també un comportament de la secció eficaç gairebé independent del nivell vibracional inicial del NO. Finalment, la fracció d'energia accessible que passa a energia interna de productes s'adiu molt amb els resultats experimentals. Alguns dels resultats obtinguts es mostren a les figures 7-8.

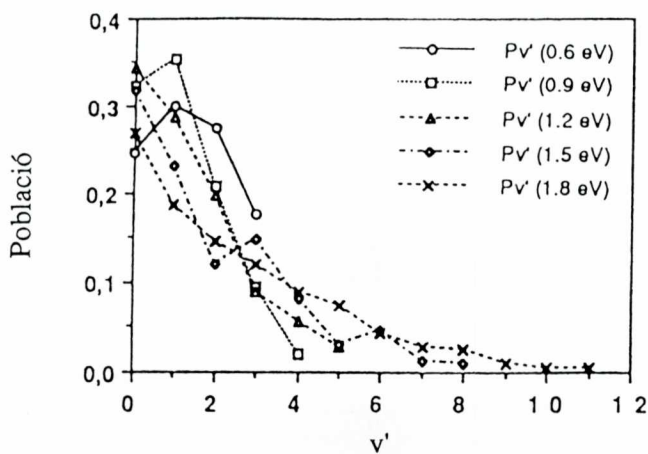


Figura 7. Poblacions vibracionals del NO produït en la reacció  $N + O_2$  ( $v = 0, J = 8$ ) calculades per trajectòries a diferents energies relatives de col·lisió.

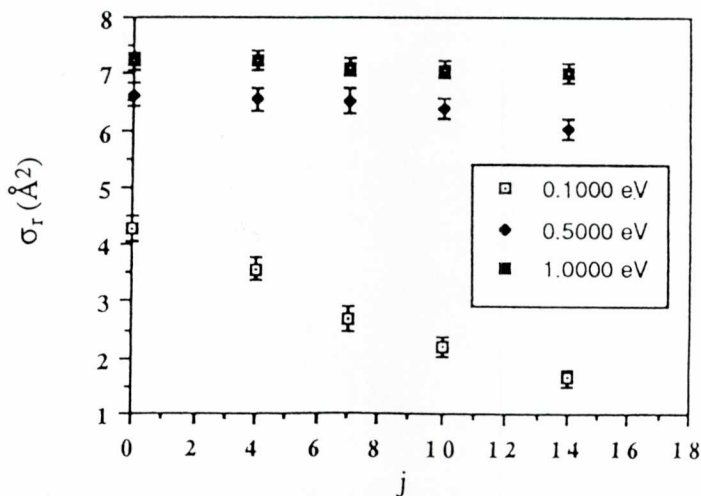
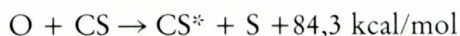


Figura 8. Secció eficaç per a la reacció  $N + NO$  ( $v = 0, J$ ) calculades per a trajectòries a diferents energies relatives de col·lisió.

*b) Trajectòries quasi-clàssiques de sistemes neutres a quatre centres i a tres centres relacionats amb els primers*

Dintre d'aquest grup s'han estudiat sistemes reactius de gran importància des del punt de vista de l'aplicació, ja que s'han considerat reaccions elementals a tres i quatre centres implicades en sistemes de tipus làser (làser químic de CO) i en processos de combustió d'hidrocarburs (reaccions d'oxidació del bor atòmic).

Les reaccions químiques elementals implicades en el làser químic de CO obtingut en mescles CS<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> han estat àmpliament estudiades des d'un punt de vista experimental (fexos moleculars creuats, fotòlisi de flaix, fluorescència induïda per làser...), però no ho han estat pas des d'un punt de vista teòric. Dues de les reaccions principals



en què la segona és la font principal de bombeig en aquests tipus de làser, han estat estudiades mitjançant el mètode de trajectòries quasi-clàssiques [28, 29].

En la reacció triatòmica s'han emprat dades espectroscòpiques i resultats de càlculs MNDO/CI per construir la SEP en l'estat electrònic fonamental del tipus Sorbie-Murrell [27, 30], que posteriorment ha estat utilitzada en la integració de les equacions clàssiques del moviment. Entre els resultats, s'ha de destacar la bona descripció de la distribució vibracional de les molècules CO, en condicions tèrmiques dels reactius, en comparació amb les dades experimentals (figura 9).

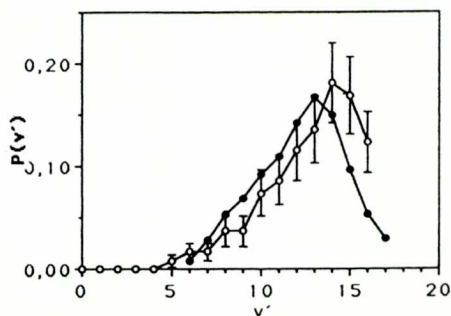
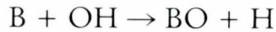


Figura 9. Distribució vibracional de la molècula CO per a la reacció O + CS: (a) Resultats de trajectòries per a E<sub>r</sub> = 0,10 eV, v = 0, J = 0. (b) Resultats experimentals de diferents autors.

En la reacció tetratòmica s'han emprat dades espectroscòpiques i resultats de càlculs MNDO, MINDO/3 i *ab initio* amb pseudo-potencials, realitzats per construir la SEP fonamental. La SEP, que ajusta un mínim *cis*-OSCS, més estable que reactius i productes, és la que dona lloc a una millor concordança amb els resultats experimentals (secció eficaç de reacció, constants de velocitat, distribucions energètiques i angulars de productes...). En la SEP que no presenta aquest mínim trobat a partir de càlculs semiempírics i *ab initio*, els resultats són molt pitjors.

Pel que fa a les reaccions del bor atòmic implicat en algunes combustions, s'han considerat les oxidacions atòmiques per radicals oxidril i per molècules d'aigua. Per a la primera de les reaccions,



l'estudi dinàmic [31] s'ha dut a terme emprant una superfície de potencial del tipus Sorbie-Murrell, que assegura una correcta descripció del canal de reactius i del de productes, dels intermedis HBO i HOB, i també de la barrera d'isomerització entre ells.

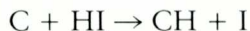
S'ha observat que les seccions eficaces de reacció disminueixen amb l'energia relativa, d'acord amb el comportament previst per a aquelles superfícies de potencial que no presenten barrera d'energia en el canal de reactius. També s'ha vist que, a partir d'un cert valor de l'energia relativa, es forma un complex que pot ser classificat com de temps de vida mitjana. L'existència d'aquest complex ha estat corroborada experimentalment, encara que no pas a partir de la reacció que estem estudiant. Pel que fa als altres tipus d'energia, s'ha vist que la vibracional fa disminuir lleugerament la reactivitat i que la rotacional, en un principi, la fa disminuir, però que comença a augmentar a partir d'un cert valor del nombre quàntic rotacional *J*. En totes les condicions estudiades, les trajectòries obtingudes són complexes, i s'observa que els tres àtoms sondegen, l'un a la vora de l'altre, les zones de la SEP corresponents als compostos intermedis.

L'estudi de la reacció  $\text{B} + \text{H}_2\text{O}$  ha mostrat [32] la formació de tres canals de productes diferents:  $\text{HOB} + \text{H}$ ,  $\text{HBO} + \text{H}$  i  $\text{BO} + \text{H}_2$ . La reactivitat més elevada correspon a la formació de  $\text{HBO} + \text{H}$  i el canal menys reactiu és el corresponent a la formació de  $\text{BO} + \text{H}_2$ . Contràriament al que s'havia observat per a la reacció  $\text{B} + \text{OH}$ , l'energia relativa fa augmentar la reactivitat, d'acord amb el comportament esperat per a aquelles superfícies de potencial que presenten una barrera d'energia propera al canal de reactius. Les trajectòries obtingudes són directes, o bé quasi directes, i no s'observa pas que la «supermolècula» sondegi les zones de la SEP corresponents als intermedis. Els productes, en qualsevol dels casos, surten vibracionalment molt excitats, i fa que, en el cas de la formació de  $\text{BO} + \text{H}_2$ , la molècula de  $\text{H}_2$  pugui fins i tot arribar a dissociar-se.

c) *Estudis mecanoquàntics col·lineals de reaccions a tres centres*

La reproducció de les característiques quàntiques de la reactivitat química, de les quals il·lustrarem alguns exemples, requereix la resolució de l'equació d'Schrödinger associada al moviment dels nuclis atòmics sota la influència del potencial donat per la SEP, com ja s'ha comentat. Un mètode a l'abast que proporciona una primera informació sobre la dinàmica global del sistema s'obté d'imposar que la col·lisió té lloc de manera que els tres centres es troben permanentment alineats (col·lisió col·lineal) o, en general, que l'orientació entre l'àtom atacant i la molècula diatòmica es manté sempre fixa. Tot i que s'ignoren els efectes de l'orientació i la rotació de la molècula diatòmica, l'aproximació és prou raonable, atès que en molts casos les característiques qualitatives de la reactivitat són determinades essencialment a partir dels resultats de l'estudi de l'orientació més favorable.

Així, mitjançant aquesta metodologia s'han estudiat les reaccions [33-36]



En la primera de les reaccions, l'estudi ha comprès tant el càlcul de les SEP fonamental i primera excitada com la posterior interpolació de la xarxa de punts per incorporar-les als càlculs dinàmics. Les principals característiques que s'han de destacar són la notable diferència entre els resultats obtinguts mitjançant trajectòries quasi-clàssiques i la dinàmica quàntica, pel que fa referència a l'energia llindar. Aquesta és deguda a l'efecte túnel, atès que en el tractament quàntic s'incorpora d'una manera natural i mostra efectivament la seva importància. Destaquen també la manera com es distribueix l'energia entre els diferents modes, i així s'observa la dificultat en la transferència entre energia vibracional i translacional. Els gràfics de la probabilitat de reacció en funció de l'energia de col·lisió es mostren en la figura 10.

En la segona i tercera reacció s'estudia la transferència d'un àtom d'hidrogen, lleuger, entre dos centres pesants (C i F, C i I, respectivament). Aquesta combinació de masses és la més apta potencialment per manifestar efectes purament quàntics, tal com es mostra en els gràfics de les figures 11-12. En aquests destaca l'aparició de pics pronunciats de reactivitat a energies molt determinades i en un interval molt estret d'aquestes, el que s'anomena *ressonàncies* [37-38]. Aquestes són de natura purament meca-

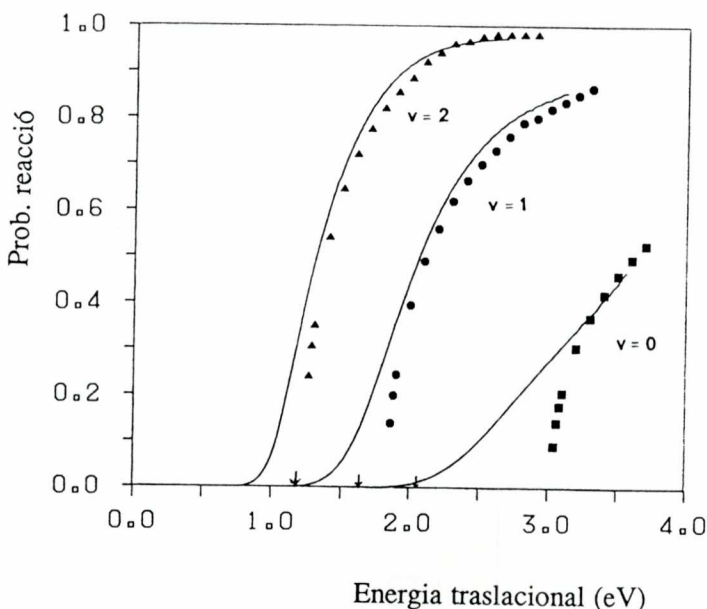


Figura 10. Reacció  $C + HF \rightarrow CF + H$ . Probabilitat de reacció, en funció de l'energia de col·lisió, per als tres primers nivells vibracionals de la molècula de reactius HF. Línia contínua: resultats quàntics. Quadrats, cercles i triangles: resultats quasi-clàssics. Les fletxes indiquen el llindar clàssic (energia dels estats vibracionals de reactius  $v = 0, 1, 2$ , de dreta a esquerra respectivament).

noquàntica i s'han relacionat amb l'existència d'estats quasi-enllaçants en la regió de l'estat de transició. Constitueixen un primer pas cap a un control extraordinàriament selectiu dels estats interns en els quals s'obtenen els productes de reacció, ja que en les energies ressonants la transició en la qual apareix el pic és altament predominant sobre les altres.

#### *d) Estudis mecanoquàntics tridimensionals (3D) aproximats*

Els efectes quàntics en la dinàmica de reaccions elementals es manifesten també en nombroses evidències experimentals. Això fa que sigui necessari desenvolupar metodologies teòriques més sofisticades que permetin una comparació quantitativa més directa entre els resultats teòrics i els experimentals. És necessari, per tant, realitzar càlculs que considerin la naturalesa tridimensional dels processos de col·lisió, encara que sigui d'una manera aproximada.

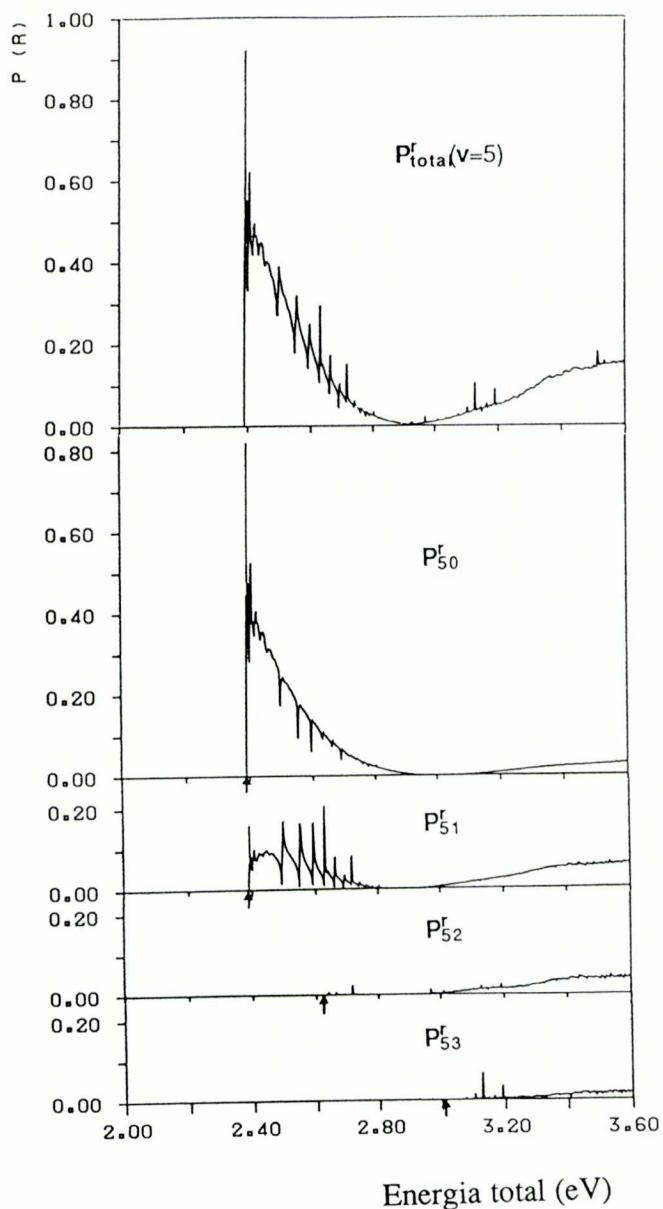


Figura 11. Reacció  $C + HF \rightarrow CH + F$ . Probabilitat de reacció en funció de l'energia total. La transició és indicada per  $P_{v'v}$ , on  $v$  és l'estat vibracional de la molècula de reactius i  $v'$  és el corresponent a productes  $P_{\text{total}}^r$  indica la suma de les probabilitats corresponents a tots els nombres quàntics vibracionals de productes. Les fletxes indiquen també el llindar clàssic per a la transició corresponent.



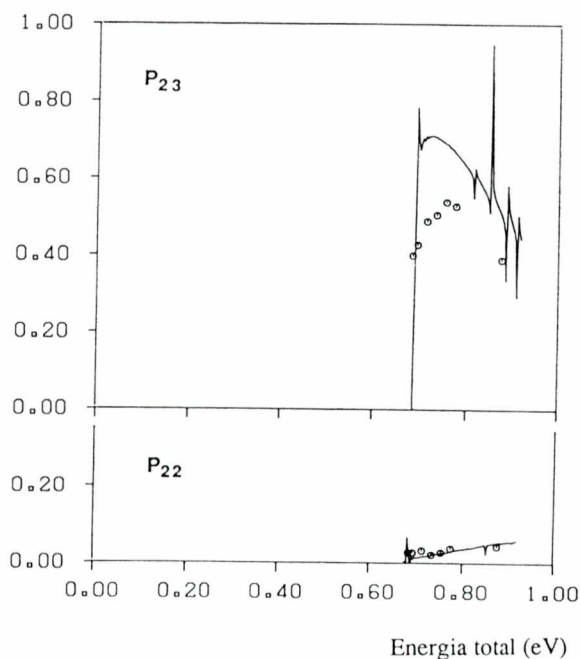
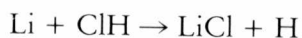
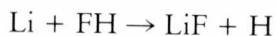


Figura 12. Reacció  $C + HI \rightarrow CH + I$ . Probabilitat de reacció en funció de l'energia total. La transició és indicada per  $P_{vv'}$ , on  $v$  és l'estat vibracional de la molècula de reactius i  $v'$  és el corresponent a productes.  $P_{total}$  indica la suma de les probabilitats corresponents a tots els nombres quàntics vibracionals de productes. Les fletxes indiquen també el llindar clàssic per a la transició corresponent. Línia contínua: resultats quàntics. Cercles: resultats quasi-clàssics.

Una possibilitat actualment a l'abast consisteix a considerar que el moviment de translació de l'àtom respecte de la molècula diatòmica és molt més ràpid que la mateixa rotació de la molècula, de manera que en certes condicions és una bona aproximació considerar que la col·lisió té lloc en un angle d'orientació fix, per fer la mitjana després sobre tots els angles d'orientació. Mitjançant aquesta tècnica, s'ha portat a terme l'estudi de diverses reaccions triatòmiques [39-43]:



amb les quals s'ha pretès establir una base de dades suficientment extensa per permetre la comparació amb els experiments en un ampli ventall de condicions i alhora estudiar d'una manera detallada la dinàmica de les col·lisions reactives tridimensionals des d'un punt de vista mecanoquàntic.

En tots els casos s'han realitzat càlculs de la secció eficaç total i diferencial en un interval ampli d'energies de col·lisió, magnituds directament comparables amb els experiments de feixos moleculars. Com a exemples, es mostra a les figures 13-14 la secció eficaç total per a la reacció



en funció de l'energia de col·lisió i la secció eficaç diferencial en dues energies seleccionades per a la reacció  $\text{Li} + \text{ClH} \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}$ .

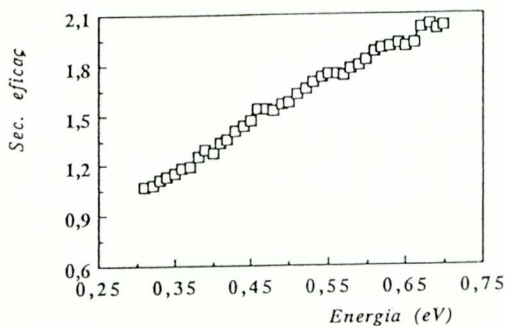


Figura 13. Reacció  $\text{Li} + \text{FH} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ . Secció eficaç total (en Å<sup>2</sup>) en funció de l'energia de col·lisió.

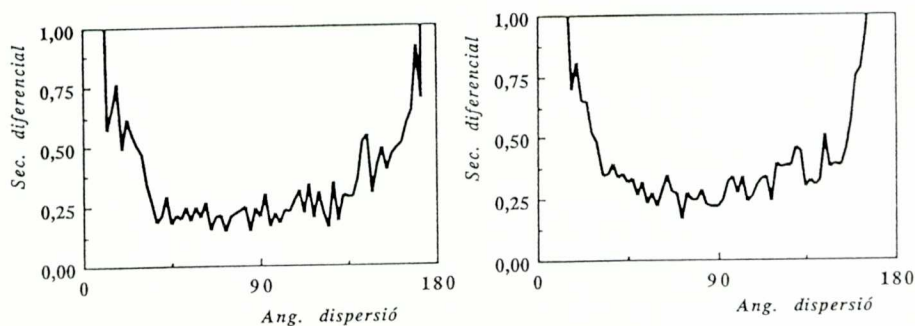


Figura 14. Reacció  $\text{Li} + \text{ClH} \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}$ . Secció eficaç diferencial (unitats atòmiques) en funció de l'angle de dispersió, a 2,9 kcal/mol (superior) i 9,2 kcal/mol (inferior) d'energia de col·lisió, respectivament.

A més, és possible donar una primera aproximació quantitativa a altres magnituds molt més detallades que donen informació més directa dels paràmetres que controlen directament la col·lisió reactiva, i que recents avenços en el camp experimental permeten ja reproduir-los [44, 45]. D'aquesta manera, s'ha estudiat quantitativament la influència de l'angle d'orientació sobre la reactivitat, i s'arribat a establir la «finestra» d'orientacions que contribueixen d'una manera apreciable a la reactivitat global. Igualment ha estat possible estudiar la influència d'altres paràmetres sobre la dinàmica, com són l'estat vibracional inicial de reactius o el moment angular orbital, també de l'estat de reactius. Un resum dels resultats més representatius es mostra en les figures 15-17, per a les reaccions  $\text{Li} + \text{FH}$ ,  $\text{Cl} + \text{HCl}$  i  $\text{H} + \text{F}_2$ , respectivament.

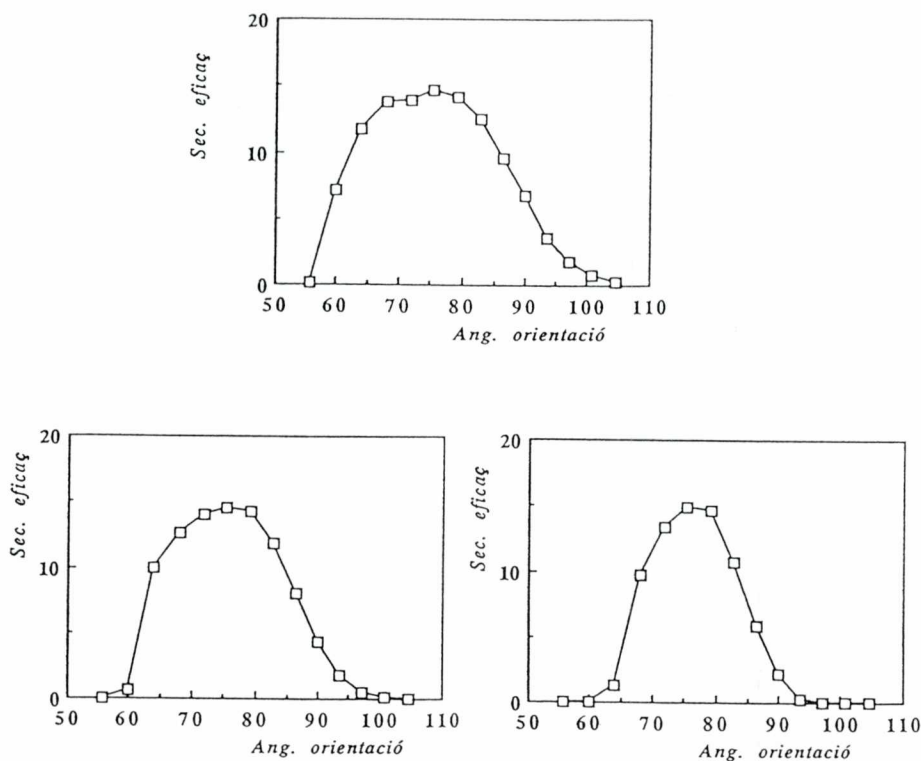


Figura 15. Reacció  $\text{Li} + \text{FH} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ . Secció efectiva en angle fix (unitats atòmiques) en funció de l'angle d'orientació inicial, a 2,9 kcal/mol (inf.), 5,5 kcal/mol (centre) i 8,7 (sup.) kcal/mol (energia de col·lisió), respectivament.

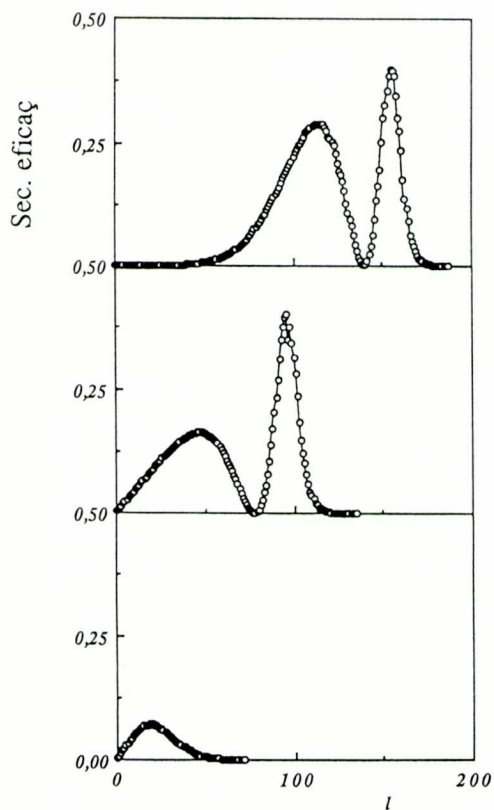


Figura 16. Reacció  $\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClH} + \text{Cl}$ . Secció eficaç en angle fix (unitats atòmiques) en funció del nombre quàntic del moment angular orbital, a 0,37 eV (inf.), 0,50 eV (central) i 0,70 eV (sup.) (energia total), respectivament.

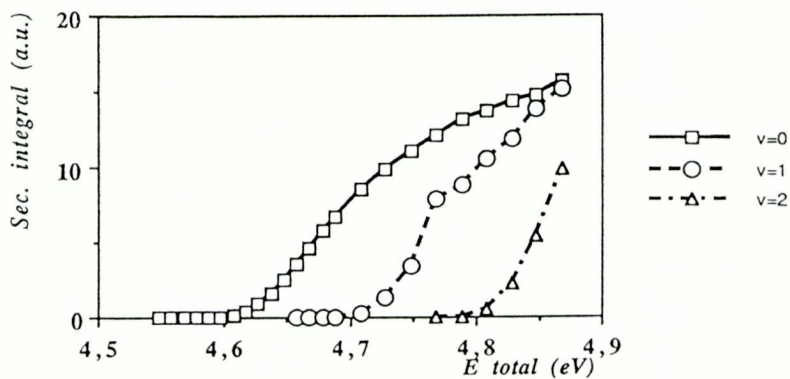


Figura 17. Reacció  $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ . Secció eficaç integral (unitats atòmiques) en funció de l'energia total, per als tres primers nivells vibracionals de reactius.

## AGRAÏMENTS

Els autors expressen el seu agraïment al Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) pel finançament del temps de CPU a l'ordinador IBM 3090/VF 600J, a la "Dirección General de Ciencia y Tecnología" del "Ministerio de Educación y Ciencia" pel projecte PB89-0185 i a la comissió Interdepartamental per a la Recerca i Innovació Tecnològica (CIRIT) per l'ajut dins la convocatòria "Projectes d'Iniciació a la Recerca", referència AR91-53.

## 6. REFERÈNCIES

1. N. F. RAMSEY: *Molecular Beams* (1956). Oxford University Press, Londres.
2. M. A. D. FLUENDY, K. P. LAWLEY: *Chemical Applications of Molecular Beams Scattering* (1973). Chapman and Hall, London.
3. G. SCOLES, ed.: *Atomic and Molecular Beams Methods* (1989). Oxford University Press, Nova York.
4. R. D. LEVINE, R. B. BERNSTEIN: *Molecular Reaction Dynamics* (1984). Oxford university Press, Oxford.
5. N. SATHYAMURTHY, ed.: *Reaction Dynamics: Recent Advances* (1991), Narosa Pub. House, Nova Delhi.
6. J. NICHOLAS: *Chemical Kinetics, A Modern Survey of Gas Reactions* (1976). John Wiley & Sons, Nova York.
7. A. GONZÁLEZ UREÑA: «Cinética y Dinámica de las reacciones Químicas Elementales» (1985). Alhambra Universidad, Madrid. E. Verdasco, V. Saez Rábanos, A. González Ureña, *Laser Chem.* 10 (1991), 51-61.
8. A. GONZÁLEZ UREÑA, *Adv. Chem. Phys.* 66 (1987), 213. A. González Ureña, a *Selectivity in Chemical Reactions*, ed. per J. C. Whitehead (1988). Kluwer Academic Publishers, Londres.
9. J. C. POLANYI, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 67 (1979), 129.
10. M. DANTUS, M. J. ROSKER, A. H. ZEWEIL, *J. Chem. Phys.* 89 (1988), 6113. M. Dantus, M. J. Rosker, A. H. Zewail, *Science* 241 (1988), 1200.
11. M. GONZÁLEZ, tesi doctoral, Universitat de Barcelona, 1987.
12. M. GONZÁLEZ, A. AGUILAR, *Chem. Phys.* 132 (1989), 443-462.
13. M. GONZÁLEZ, A. AGUILAR, R. SAYÓS, *Chem. Phys.* 132 (1989), 137-151.
14. M. GONZÁLEZ, A. AGUILAR, M. GILIBERT, *Chem. Phys.* 131 (1989), 335-346 i 347-364.
15. M. GONZÁLEZ, A. AGUILAR, J. VIRGILI, *Chem. Phys. Letters* 113 (1985), 179-186.
16. S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics* (McGraw-Hill, Nova York, 1960).

17. R. D. LEVINE, R. B. BERNSTEIN: *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford, University Press, Oxford, 1987).
18. D. A. V. KLINER, K. D. RINNEN, M. A. BUNTINE, D. E. ADELMAN, R. N. ZARE, *J. Chem. Phys.* 95 (1991), 1663-1670.
19. P. M. ACKER, G. J. GERMANN, J. J. VALENTINI, *J. Chem. Phys.* 90 (1989), 4795-4808.
20. M. GONZÁLEZ, R. SAYÓS, *Chem. Phys. Letters* 164 (1989), 643-652.
21. M. GONZÁLEZ, R. SAYÓS, A. AGUILAR, *Faraday Discussion*, Nottingham, 1991.
22. S SATO, *J. Chem. Phys.* 23 (1955), 592; 23 (1955), 2465.
23. M. GONZÁLEZ, A. AGUILAR, R. BLASCO, *XII International Symposium on Molecular Beams*, Madrid, 1991.
24. I. C. WIKLER, R. A. STACHNIK, J. I. STEINFELD, *J. Chem. Phys.* 85 (1986), 890-899.
25. J. H. LEE, J. V. MICHAEL, W. A. PAYNE, L. J. STIEF, *J. Chem. Phys.* 69 (1978), 3069-3076.
26. M. GILIBERT, M. GONZÁLEZ, R. SAYÓS, A. AGUILAR, *6<sup>th</sup> European Workshop on Molecular Spectroscopy and Photo-induced Dynamics*, Girona, 1991.
27. J. N. MURRELL, S. CARTER, S. C. FRANTOS, P. HUXLEY, A. J. C. VARANDAS, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley, Nova York, 1984.
28. R. SAYÓS, M. GONZÁLEZ, A. AGUILAR, *Chem. Phys.* 141 (1990), 401-415.
29. A. AGUILAR, M. GONZÁLEZ, F. ILLAS, J. RUBIO, R. SAYÓS, *Chem. Phys.* (1991). En fase d'impressió.
30. R. SAYÓS, tesi doctoral (Universitat de Barcelona, 1989).
31. M. ALBERTÍ, A. SOLÉ, A. AGUILAR, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991), 37-44.
32. M. ALBERTÍ, R. SAYÓS, A. SOLÉ, A. AGUILAR, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991), 1057-1068.
33. J. M. LUCAS, A. AGUILAR, A. SOLÉ, *Chem. Phys.* 123 (1988), 277.
34. X. GIMÉNEZ, J. M. LUCAS, A. AGUILAR, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. 166 (1988), 403.
35. X. GIMÉNEZ, J. M. LUCAS, A. AGUILAR, *Chem. Phys.* 136 (1989), 115.
36. A. AGUILAR, M. ALBERTÍ, X. GIMÉNEZ, M. GONZÁLEZ, J. M. LUCAS, R. SAYÓS, A. SOLÉ. *Quantum Chemistry – Basic Aspects, Actual Trends*. Elsevier, Amsterdam (1989), p. 547-555.
37. A. LAGANÀ, A. AGUILAR, X. GIMÉNEZ, J. M. LUCAS. *Faraday Discurs.* 91 (1991).
38. A. AGUILAR, M. ALBERTÍ, R. BLASCO, M. GILIBERT, X. GIMÉNEZ, M. GONZÁLEZ, J. M. LUCAS, M. PRIETO, R. SAYÓS, A. SOLÉ. *Laser Chem.* 11 (1992), 291.
39. A. LAGANÀ, X. GIMÉNEZ, E. GARCÍA, O. GERVASI. *Chem. Phys. Lett.* 176 (1991), 280.
40. A. AGUILAR, X. GIMÉNEZ, J. M. LUCAS, O. GERVASI, A. LAGANÀ. *Theor. Chim. Acta* 79 (1991), 191.

41. A. LAGANÀ, A. AGUILAR, X. GIMÉNEZ, J. M. LUCAS. *J. Chem. Phys.* 95 (1991), 2218.
42. A. LAGANÀ, A. AGUILAR, X. GIMÉNEZ, J. M. LUCAS. *ACS Series*. [En premsa].
43. X. GIMÉNEZ, tesi doctoral. Universitat de Barcelona, gener 1991.
44. R. B. METZ, A. WEAVER, S. E. BRADFORTH, T. KITSOPOULOS, D. M. NEUMARK. *J. Phys. Chem.* 94 (1990), 1377.
45. M. HOFFMEISTER, R. SCHLEYSING, H. LOESCH. *J. Phys. Chem.* 91 (1987), 5441.
46. C. E. DATEO, D. C. CLARY. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions* 85 (1989), 1685.