



TESIS DOCTORAL

Construcción de Superficies de Energía Potencial en Sistemas Poliatómicos. Evolucionando desde Reacciones Directas a Complejas. Estudio Cinético y Dinámico.

Memoria que para optar al Grado de Doctor en Química
con Mención Internacional presenta Manuel Monge Palacios

Departamento de Ingeniería Química y Química Física

El director del Trabajo

Dr. D. Joaquín Espinosa García
Catedrático de Universidad
Área de Química Física
Facultad de Ciencias
Universidad de Extremadura

Agradecimientos

Al fin, el día que hace cuatro años parecía que nunca llegaría, llegó. Son muchas las personas a las que me gustaría agradecer su compañía, ayuda y apoyo a lo largo de este periodo.

En primer lugar quisiera agradecer la ayuda y el apoyo que encontré en mi grupo de investigación, GCYDEX (Grupo de Cinética y Dinámica de la Universidad de Extremadura), dirigido por el Profesor Joaquín Espinosa García. Así, quisiera destacar las valiosas aportaciones de los Doctores José Carlos Corchado Martín-Romo y Cipriano Rangel Delgado, las cuales han contribuido sin duda a la mejora del trabajo realizado.

Sin embargo, nada de esto hubiera sido posible sin la dirección, el apoyo y la atención constante de mi director, el Profesor Joaquín Espinosa García, al que me gustaría agradecer no solo sus enseñanzas en el terreno científico, sino también en el personal. Por su implicación, estos cuatro años han sido mucho más que cuatro años de aprendizaje científico.

También es momento de recordar a mis compañeros de la Licenciatura, muchos de los cuales me han acompañado en este arduo camino investigador, lo cual nos ha permitido mantener un contacto y compartir momentos que de otra forma no hubiera sido posible. En especial a Pilar, porque sé que el día en el que todo esto comenzó, un 26 de Noviembre de 2009, se alegró por mi tanto o más que yo; y a Fran, compañero de despacho y de fatigas relacionadas con la Química Teórica durante estos cuatro años.

Me gustaría también dar las gracias al Centro Extremeño de Investigación, Innovación Tecnológica y Supercomputación (CénitS), por darnos la posibilidad de realizar numerosos cálculos en el supercomputador Lusitania.

A los Doctores Emilio Martínez Núñez y Juan José Nogueira Pérez, por darme la posibilidad de trabajar durante un periodo de dos meses en su grupo de investigación en el Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares, de la Universidad de Santiago de Compostela. Gracias por hacer de este periodo una estancia agradable y productiva.

Al Profesor Gunnar Nyman de la Universidad de Gothenburg (Suecia), por recibirme durante un periodo de tres meses en su grupo de investigación, y al Doctor Magnus Guftasson, por su ayuda y atención durante el desarrollo del proyecto de investigación realizado durante dicha estancia.

A mi familia, por hacer esto más fácil, y a María Cecilia, por su compañía y por su paciencia, especialmente durante los últimos meses, así como por su aportación a la elaboración de esta memoria.

Finalmente quisiera agradecerle al Gobierno de Extremadura la financiación aportada para el desarrollo de esta Tesis Doctoral a través de la beca-contrato de Formación del Personal Investigador (FPI). Sin esta ayuda hubiera sido imposible, o al menos mucho más complicado, llevar a cabo dicho trabajo.

A mi familia y amigos.

A todos los que alguna vez se han preocupado por mí.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral han dado lugar a la publicación de varios artículos científicos en diferentes revistas internacionales del área de la Química Física. A continuación se muestra un listado de las publicaciones correspondientes a los resultados incluidos en esta memoria:

- 1. Reaction-Path Dynamics Calculations of the Cl + NH₃ Hydrogen Abstraction Reaction: The Role of the Intermediate Complexes.** M. Monge-Palacios y J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* 114, 4418 (2010).
- 2. Analytical Potential Energy Surface for the Reaction with Intermediate Complexes NH₃ + Cl → NH₂ + HCl: Application to the Kinetics Study.** M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. C. Corchado y J. Espinosa-García, *Int. J. Quantum Chem.* 112, 1887 (2012).
- 3. QCT and QM Calculations of the Cl(²P) + NH₃ Reaction: Influence of the Reactant Well on the Dynamics.** M. Monge-Palacios, M. Yang y J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 4824 (2012); Errata, M. Monge-Palacios, M. Yang y J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 16775 (2012).
- 4. Quasi-Classical Trajectory Study of the Role of Vibrational and Translational Energy in the Cl(²P) + NH₃ Reaction.** M. Monge-Palacios, J. C. Corchado y J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 7497 (2012).
- 5. Constructing Potential Energy Surfaces for Polyatomic Systems: Recent Progress and New Problems.** J. Espinosa-García, M. Monge-Palacios y J. C. Corchado, *Adv. Phys. Chem.* 2012 (2012).
- 6. Isotope Effects on the Dynamics Properties and Reaction Mechanism in the Cl(²P) + NH₃ Reaction: a QCT and QM Study.** M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. Espinosa-García, H. Fu y M. Yang, *Theor. Chem. Acc.* 132, 1349 (2013).
- 7. Ab Initio Based Potential Energy Surface and Kinetics Study of the OH + NH₃ Hydrogen Abstraction Reaction.** M. Monge-Palacios, C. Rangel y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 138, 084305 (2013).
- 8. Dynamics Study of the OH + NH₃ Hydrogen Abstraction Reaction Using QCT Calculations Based on an Analytical Potential Energy Surface.** M. Monge-Palacios, J. C. Corchado y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 138, 214306 (2013).
- 9. Role of Vibrational and Translational Energy in the OH + NH₃ Reaction: A Quasi-Classical Trajectory Study.** M. Monge-Palacios y J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* 117, 5042 (2013).
- 10. Bond and Mode Selectivity in the OH + NH₂D Reaction. A Quasi-Classical Trajectory Calculation.** M. Monge-Palacios y J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (enviado).

Las siguientes publicaciones no forman parte de los resultados incluidos en esta memoria, sin embargo pueden ser de utilidad para complementar la información que se presenta en la misma, siendo alguna de ellas fruto de las estancias de investigación realizadas durante este periodo en el Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares, de la Universidad de Santiago de Compostela, y en el Departamento de Química y Biología Molecular de la Universidad de Gothenburg:

11. **Kinetics and Dynamics Study of the $\text{H} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl}(v', j') + \text{CCl}_3$ reaction.** J. Espinosa-García, C. Rangel, M. Monge-Palacios y J. C. Corchado, *Theor. Chem. Acc.* 128, 743 (2011).
12. **Theoretical Study of the $\text{F} + \text{NH}_3$ y $\text{F} + \text{ND}_3$ Reactions: Mechanism and Comparison with Experiment.** J. Espinosa-García y M. Monge-Palacios, *J. Phys. Chem. A* 115, 13759 (2011).
13. **Energy Transfer and Thermal Accommodation in Ozone Scattering from a Perfluorinated Self-Assembled Monolayer.** M. Monge-Palacios, Juan J. Nogueira y Emilio Martínez-Núñez, *J. Phys. Chem. C* 116, 25454 (2012).
14. **The Rate Constant for Radiative Association of HF. Comparing Quantum and Classical Dynamics.** M. Monge-Palacios, G. Nyman y M. Gustafsson, *J. Chem. Phys.* (enviado).

Índice

| | |
|---|----|
| Resumen | 1 |
| 1. Introducción | 5 |
| 2. Superficies de Energía Potencial | 13 |
| 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer | 13 |
| 2.2. Construyendo superficies de energía potencial | 16 |
| 2.3. Metodología usada en esta memoria. Método de enlace de valencia-mecánica molecular | 25 |
| 2.3.1. Elección de la forma funcional | 25 |
| 2.3.2. Proceso de calibración o ajuste | 29 |
| 3. Descripción Local de la Superficie | 31 |
| 3.1. Puntos estacionarios. | 32 |
| 3.2. Camino de reacción. Hamiltoniano | 34 |
| 4. Caracterización Teórica de Sistemas Reactivos | 41 |
| 5. Teorías Estadísticas. Teoría Variacional del Estado de Transición | 49 |
| 5.1. Teoría Convencional del Estado de Transición | 50 |
| 5.2. Visión dinámica de la Teoría del Estado de Transición | 51 |
| 5.3. Teoría Variacional del Estado de Transición | 55 |

| | |
|---|-----------|
| 5.4. Efectos cuánticos sobre la coordenada de reacción. Reflexión cuántica y efecto túnel | 56 |
| 6. Teorías Dinámicas. Dinámica Química | 63 |
| 6.1. Métodos teóricos en Dinámica Molecular. Método de trayectorias cuasiclásicas | 65 |
| 6.1.1. Ventajas y limitaciones del método QCT. Violación de la energía en el punto cero (ZPE) | 67 |
| 6.2. Análisis de las propiedades de los productos | 73 |
| 6.2.1. Probabilidad de reacción y sección eficaz total | 73 |
| 6.2.2. Función de excitación y función opacidad | 74 |
| 6.2.3. Distribución de la energía en los productos | 74 |
| 6.2.4. Asignación de los números cuánticos rotacional y vibracional | 77 |
| 6.2.5. Redistribución de energía vibracional intramolecular (IVR) | 79 |
| 6.2.6 Sección eficaz diferencial | 80 |
| 7. Condiciones de Trabajo | 83 |
| 7.1. Elección de los sistemas reactivos | 83 |
| 7.2. Métodos de cálculo de la estructura electrónica | 85 |
| 7.3. Métodos de cálculo cinético. Teoría Variacional del Estado de Transición (TVET) | 86 |
| 7.4. Métodos de cálculo dinámico. Método de trayectorias cuasiclásicas | 88 |
| 8. Resultados. I. Reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ | 91 |
| 8.1. Introducción | 92 |
| 8.2. Cálculos de estructura electrónica | 93 |
| 8.2.1. Métodos y detalles computacionales | 93 |
| 8.2.2. Resultados y discusión | 94 |
| 8.3. Superficie de energía potencial | 107 |
| 8.3.1. Introducción | 107 |
| 8.3.2. Función analítica de la SEP y proceso de ajuste | 107 |
| 8.3.3. Test de validación de la SEP-2010. Comparación con cálculos <i>ab initio</i> | 109 |
| 8.4. Estudio cinético | 114 |
| 8.4.1. Detalles computacionales | 114 |

| | |
|--|------------|
| 8.4.2. Comparación con cálculos <i>ab initio</i> | 115 |
| 8.4.3. Comparación con los resultados experimentales | 119 |
| 8.5. Estudio dinámico | 125 |
| 8.5.1. Introducción | 125 |
| 8.5.2. Detalles computacionales | 126 |
| 8.5.3. Cálculos de trayectorias cuasiclásicas | 128 |
| 8.5.4. Energía disponible y umbral energético | 132 |
| 8.5.5. Estudio dinámico QCT y QM de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$: influencia del complejo de reactivos en la dinámica | 135 |
| 8.5.6. Estudio dinámico QCT del efecto de la energía vibracional y traslacional en la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ | 147 |
| 8.5.7. Efectos isotópicos en las propiedades dinámicas y en el mecanismo de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3$: estudio QCT y QM | 163 |
| 8.5.8. Visualización de trayectorias en pozos de potencial de sistemas poliatómicos. Un problema multidimensional | 173 |
| 9. Resultados. II. Reacción $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$ | 181 |
| 9.1. Superficie de energía potencial de la reacción de transferencia de hidrógeno $\text{OH} + \text{NH}_3$ | 182 |
| 9.1.1. Introducción | 182 |
| 9.1.2. Cálculos de estructura electrónica | 182 |
| 9.1.3. Función analítica de la SEP y proceso de ajuste | 190 |
| 9.1.4. Test de validación de la nueva SEP. Comparación con cálculos <i>ab initio</i> | 192 |
| 9.2. Estudio cinético | 196 |
| 9.2.1. Detalles computacionales | 196 |
| 9.2.2. Resultados y discusión | 197 |
| 9.3. Estudio dinámico | 204 |
| 9.3.1. Introducción | 204 |
| 9.3.2. Detalles computacionales | 204 |
| 9.3.3. Cálculo de trayectorias cuasiclásicas | 206 |

| | |
|--|------------|
| 9.3.4. Análisis del mecanismo de reacción y de la distribución vibracional del producto H ₂ O . . . | 206 |
| 9.3.5. Efecto de la energía vibracional y traslacional en la reacción OH + NH ₃ | 223 |
| 9.3.6. Modo y enlace selectividad en la reacción OH + NH ₂ D | 236 |
| 10. Conclusiones | 247 |
| 11. Difusión de Resultados | 251 |
| 12. Bibliografía | 253 |

Summary

When it comes to the theoretical study of any chemical reaction in gas phase the potential energy surface represents the most useful tool. In this sense, potential energy surfaces play a main role in the kinetic and dynamic study of chemical reactions, and the accuracy of this kinetic and dynamic information depends on how well this potential energy surface describes the motion of the atomic nuclei involved in the reaction. In addition, the construction of potential energy surfaces is the bottleneck in these theoretical studies.

Currently, the construction of potential energy surfaces is an important topic in Chemistry and represents a challenge in the study of polyatomic systems with more than four atoms, for which the construction of the potential energy surface is very complicated.

In this PhD dissertation the methodology developed by our group to construct potential energy surfaces is applied to the study of chemical reactions which present intermediate complexes in the entry and exit channels. Specifically we obtained, for the first time, the potential energy surfaces for the hydrogen atom transfer reactions between ammonia and the chlorine atom and between ammonia and the hydroxyl radical. The location of the intermediate complexes in the potential energy surface of these polyatomic systems, with five and six atoms, respectively, considerably complicated the procedure.

The study of these chemical reactions in gas phase involving polyatomic systems with many intermediates is not only interesting from a theoretical point of view, but also because of they are involved in pollution phenomena such as the urban smog and the acid rain through the formation of the

amidogen free radical, NH_2 .

Both systems were studied using a similar procedure, applied until now by our group to the study of chemical reactions without intermediates complexes, that is to direct reactions. So, in this way, these reactions will also serve as a test of the ability of our well established methodology to the study of chemical reactions involving polyatomic systems with complexes in the potential energy surface.

This methodology consists of three parts. Firstly, the potential energy surface is constructed using an analytical form. This function includes a valence bond functional form (VB) to describe the stretching terms, and is augmented with molecular mechanics (MM) terms to describe the bending motions. Once the functional form is available, its parameters must be fitted in order to reproduce information from high level *ab initio* calculations. This first step, especially the fitting procedure, is far from a trivial task and it is time consuming because of it is an iterative process which needs to be repeated until convergence of all the *ab initio* information used in the fit. Consequently, this is the most difficult step in our theoretical studies but at the same time the most relevant, because the following steps, that is the kinetic and dynamic study, depends on how well the *ab initio* information is reproduced by the final functional form.

Secondly, the potential energy surface is applied to the kinetic study using the Variational Transition State Theory with tunneling contribution, with the aim of obtain kinetic properties such as the rate coefficients, the activation energy, the transmission coefficients, the equilibrium constants, etc. This kinetic study will not only provide kinetic information but also represents an additional test to the potential energy surface, as this kinetic information (neither from the *ab initio* calculations nor from experiments) was not considered in the fitting procedure.

Finally, a detailed dynamic study is made by using the quasiclassical trajectories method (QCT), which allows us to obtain some important dynamic properties such as the excitation function, the opacity function, the differential cross section (DCS), the effect of the vibrational and translational energy on the reactivity, etc. Other important dynamic property is the vibrational quantum numbers of the polyatomic molecules involved in these reactions. The calculation of these quantum numbers in polyatomic systems is not as straightforward as in the case of diatomic molecules. For this aim we used an algorithm previously developed by our group, the normal mode analysis program (AMN).

The methodology above explained permits us to obtain a huge series of both, kinetic and dynamic properties, related to the reactive system. In the kinetic study the Variational Transition State Theory with tunneling contribution turned out to be an accurate and useful tool. We observed that, in both reactions, the effect of the intermediate complexes is not important in the rate coefficients. The rate and equilibrium constants, as well as the activation energy obtained with the potential energy

surfaces developed in this work, reproduce not only the *ab initio* kinetic information, but also the kinetic information obtained with the experiments. This good agreement is encouraging taking into account that any kinetic information was considered in the fitting procedure.

Regarding the dynamic study, where the complexes showed a major influence, it should be highlighted that different reaction mechanisms give rise as a consequence of the presence of these minima in the potential energy surface: the direct mechanism, where the system is not affected by the presence of these minima, and the indirect mechanism, where the effect of the complexes is remarkable. In this sense, the product angular distributions are strongly influenced by the presence of these complexes, working as a reliable evidence of the indirect mechanism, while other dynamic properties, such as the product energy partitioning, are not significantly affected by the presence of the intermediate complexes.

It is shown that the well-known zero point energy (ZPE) violation problem, inherent to the quasiclassical trajectories method (QCT), might distort the dynamic picture if it is not properly considered, being the case of the reaction probability and the excitation function in the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ reaction. In this barrier reaction the presence of a deep well in the entry channel enhances the ZPE violation problem, and depending on the approximation used to consider this problem, it leads to an important increase of the reaction probability as the collision energy decreases, being this the typical behavior of barrierless reactions. To clarify if this result is real or is simply an artifact of our classical treatment, we applied, in collaboration with Minghui Yang from the State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics and Mathematics in Wuhan (China), quantum scattering calculations using a seven-dimensional quantum dynamics model. This QM calculation demonstrated that the peak at low collision energies in the excitation function is a consequence of the classical treatment the QCT method makes of a quantum problem. So, there is an artificial energy flux from the orthogonal motions on the reaction path (vibrational modes) into translational energy along the path, and this $V \rightarrow T$ energy transfer is used to overcome the threshold, leading to a reaction products with vibrational energy below its ZPE.

However, in the dynamic study of the $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$ reaction our QCT results reproduce the scarce experimental dynamic information, related to the H_2O product fraction of energy in vibration and the vibrational population in the H_2O product, at 298 K. Even so, we observed a hotter H_2O vibrational distribution than the experimental one, obtaining a little population in vibrational states which are not energetically accessible. This effect, as a consequence of the zero point energy violation problem, could not be corrected even using the Gaussian Binning approach, which introduces a more quantum spirit in our classical calculations, suggesting that quantum calculations are needed to study

this interesting reaction.

In the study of other interesting dynamic properties such as mode and bond selectivity in these polyatomic systems, we proved that both reactions present a negligible bond and mode selectivity, supporting the idea that bond and mode selectivity are rare phenomena in chemistry. However, the presence of several normal modes in these polyatomic systems together with the fast intramolecular vibrational redistribution (IVR), which is too fast in QCT calculations, complicates the study of these dynamic properties, suggesting again that quantum calculations are needed in order to complete the dynamic picture of these chemical reactions.

To sum up, the methodology developed by our group to construct potential energy surfaces turned out to be useful when it is applied to the study of polyatomic systems with several minima. This validates and makes more robust this methodology, extending it to the study of more complicated systems. The subsequent kinetic and dynamic study provided a wide variety of interesting kinetic and dynamic properties which, in spite of some differences, especially due to the ZPE violation problem in quasiclassical trajectories calculations, permits us to get a good knowledge about these interesting gas phase chemical reactions.

Capítulo 1

Introducción.

“The world of chemical reactions is like a stage, on which scene after scene is ceaselessly played. The actors on it are the elements”.

Clemens Winkler. Descubridor del germanio.

Uno de los objetivos más interesantes de la Química es la comprensión de los cambios que se producen en un sistema reactivo con el tiempo. Mientras la Cinética Química aborda este problema desde un punto de vista macroscópico, estudiando la influencia de parámetros macroscópicos como concentración, temperatura o presión sobre la velocidad de las reacciones químicas, la Dinámica Química o Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas tiene como objetivo principal la caracterización microscópica detallada de las reacciones químicas. Ello supone la determinación del mecanismo microscópico de reacción y de propiedades de carácter fundamental, propiedades escalares (secciones eficaces totales, distribuciones de energía, etc.) y propiedades vectoriales (secciones eficaces diferenciales, etc.), en función de las condiciones de reacción. [1]

La Dinámica Química se inició en la década de los años 30 del siglo pasado con los trabajos de M. Polanyi y J. O. Hirschfelder, pero no fue hasta mediados de los años 60 cuando comenzó su

desarrollo, con el espectacular avance en técnicas experimentales, algoritmos teóricos y capacidad de los ordenadores. En las cuatro últimas décadas este campo ha adquirido una gran importancia, fruto de la cual ha sido la concesión de tres premios Nobel de Química, en 1986 (Polanyi, Lee y Herschbach), en 1991 (Marcus) y 1999 (Zewail).

Desde el punto de vista experimental, el desarrollo de la técnica de haces moleculares y de las técnicas láser permitió un desarrollo espectacular en el grado de comprensión de la dinámica de reacción a nivel atómico y molecular. Teóricamente, en el marco de la Química Cuántica, las principales metodologías disponibles se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger para el sistema reactivo, aceptando la aproximación de Born-Oppenheimer. Una vez resuelta la parte electrónica del sistema (que permite caracterizar la superficie de energía potencial como concepto clave), se trata el movimiento nuclear empleando métodos clásicos, cuasiclásicos o cuánticos. Por lo tanto, en todo estudio teórico de la dinámica química cabe diferenciar dos fases claramente definidas, que son la construcción de la superficie de energía potencial y el estudio dinámico, bien mediante métodos de trayectorias cuasiclásicas o bien mediante métodos cuánticos.

En el estudio de las reacciones bimoleculares desde el punto de vista teórico podemos diferenciar las reacciones según la topología de las superficies en tres amplias categorías: [2, 3] reacciones con barrera (figura 1.a), reacciones sin barrera (figura 1.b) y reacciones con potenciales más complicados que pueden tener varios máximos y mínimos (figuras 1.c-1.e). Si no hay valles en el camino de reacción podemos esperar que la reacción sea directa o impulsiva (figura 1.a y 1.b), en la que las trayectorias reactivas presentan un movimiento regular y los productos presentan una recolección clara de las condiciones iniciales de los reactivos. O dicho de otro modo, el reactivo A colisiona con B y forma el producto C. La presencia de valles en el camino de reacción (figuras 1.c-1.e), asociado a la presencia de complejos de van der Waals o enlazados por puente de hidrógeno, puede alargar el tiempo de interacción de la colisión retardando las trayectorias clásicas, o en lenguaje cuántico, promocionando resonancias cuánticas, particularmente si hay una barrera en el canal de salida. Dicho de otra manera, el reactivo A sufre varias colisiones con B, cayendo o no en el valle, antes de formar los productos C y D.

Según Clary, [3] las reacciones con varios máximos y mínimos (figuras 1.c-1.e) en la superficie de energía potencial representan el reto más importante para el cálculo y ajuste de las superficies de energía potencial y para el cálculo dinámico, tanto cuasiclásico como cuántico. Este problema tiene una larga historia en dinámica química y ha sido abordado en sistemas triatómicos y tetraatómicos de interés en química atmosférica y de combustión.

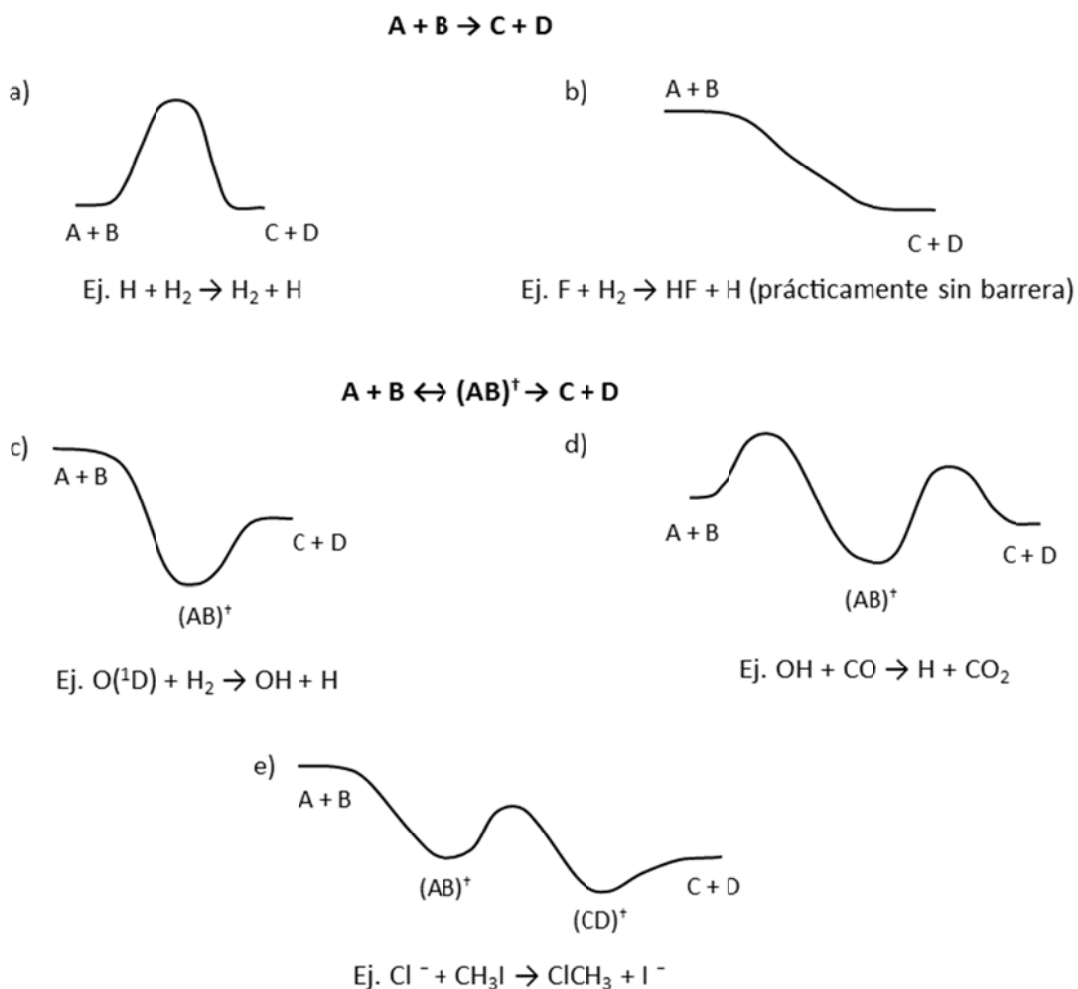


Figura 1. Perfiles de energía potencial en función de la coordenada de reacción con una barrera (a), sin barrera (b) y con potenciales más complicados (c, d y e).

Así, la reacción $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ (figura 1.c) puede ser el prototipo de reacciones átomo-diátomo donde se presenta este tipo de superficies de energía potencial con topología complicada, y se ha estudiado ampliamente tanto con cálculos de trayectorias cuasiclásicas como con cálculos cuánticos, y comparados con experimentos de haces moleculares. [4-6] Un canal de esta reacción fuertemente exotérmica correlaciona con el producto H_2O , y su superficie de potencial incluye un valle profundo. El mecanismo de reacción a bajas energías corresponde a una inserción en el enlace H_2 , vía un complejo de larga vida, con la forma característica forward-backward de la distribución angular; mientras que a energías más altas, el mecanismo corresponde a la transferencia de un átomo de H, con una orientación backward más pronunciada de la distribución angular de los productos.

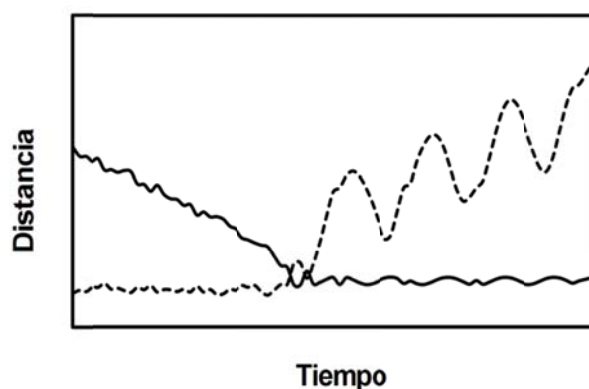
Como en el caso anterior, la reacción tetratómica $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow (\text{HOCO})^\ddagger \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ presenta un valle profundo asociado a un complejo intermedio, $(\text{HOCO})^\ddagger$ (figura 1.d). Esta reacción (directa o

inversa) también se ha estudiado ampliamente, tanto experimentalmente [7, 8] como teóricamente [9, 10]. A bajas energías de colisión la distribución angular de los productos es casi isotrópica, con una ligera tendencia hacia la zona forward, y esto era interpretado en términos de un complejo de colisión (HOCO)[‡] de corta vida. A energías de colisión más altas predomina la zona backward, y esto se ha interpretado en términos de un mecanismo directo, asociado a parámetros de impacto bajos y a un mecanismo de rebote.

En el campo de los sistemas poliatómicos las reacciones de sustitución nucleofílica S_N2 constituyen el caso más típico (figura 1.e). Estas reacciones son conocidas por su rica y variada dinámica, causada por una superficie de energía potencial complicada con una barrera por debajo de los reactivos y un acoplamiento de estados cuánticos rovibracionales [11-14]. Experimentalmente, Mikosch y col. [14] para la reacción $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{ClCH}_3 + \text{I}^-$, observaron un cambio desde un mecanismo de reacción con complejos intermedios, caracterizado por una distribución angular de los productos isotrópica, a un mecanismo directo, asociado a una distribución angular backward del producto I⁻, típico de un mecanismo de rebote.

En el caso de las reacciones indirectas con uno o más valles, tanto en sistemas triatómicos, tetraatómicos y poliatómicos, a lo largo del tiempo se han planteado diferentes mecanismos de reacción para explicar el comportamiento dinámico. Quizás el mecanismo indirecto más ampliamente aceptado es aquel en que los átomos o moléculas comienzan su aproximación, progresando desde los reactivos hacia los productos, y “encuentran” valles en el camino de reacción, llegando a quedar atrapados en ellos por un periodo de tiempo, formando intermedios de reacción. [12] Este proceso suele ir acompañado de una rápida redistribución vibracional intramolecular (IVR), dando lugar a una distribución aleatoria de energía entre sus modos vibracionales y, por lo tanto, un comportamiento estadístico. Este mecanismo típico está asociado a complejos de “larga vida”, donde su tiempo de existencia es considerablemente mayor que su periodo rotacional, dando tiempo a que el complejo sufra varias rotaciones antes de su disociación, pierda la memoria de su aproximación original y origine distribuciones angulares de los productos simétricas forward-backward. Cuando el tiempo de vida medio del complejo es similar al periodo de rotación, la secuencia de la aproximación original no se pierde completamente y da lugar a distribuciones angulares asimétricas. Estos complejos se conocen como complejos de “corta vida” y a menudo pueden presentar comportamientos no estadísticos. La figura 2 muestra estos comportamientos, donde se representan las distancias de enlace que se rompen y forman en función del tiempo de reacción, y plantea una interesante cuestión dinámica: ¿en qué extensión los productos de la reacción retienen memoria de las condiciones iniciales de colisión?

a) Complejo de "corta vida"



b) Complejo de "larga vida"

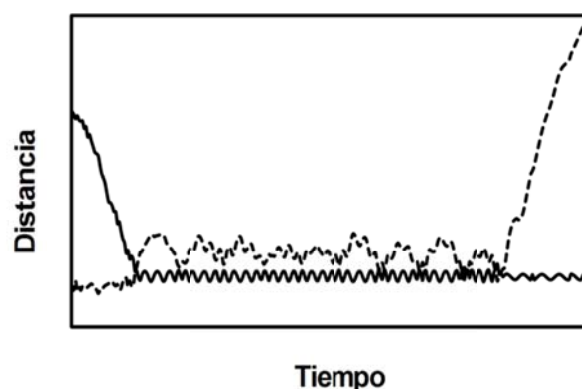


Figura 2. Complejos de "corta vida" y "larga vida". La línea continua representa la distancia del enlace que se forma y la línea discontinua la del enlace que se rompe.

En los últimos años han ido apareciendo diferentes mecanismos indirectos para explicar algunos comportamientos dinámicos. Así, Mikosch y col. [14] estudiaron la reacción de sustitución nucleofílica S_N2 $Cl^- + CH_3I$ y a altas energías encontraron que la reacción indirecta transcurre por un mecanismo "roundabout" (tiovivo). El Cl^- se aproxima al radical CH_3 como en una reacción S_N2 típica, pero en lugar de producir la salida del I^- produce la rotación del radical CH_3 , enfrentando al Cl^- y al I^- . Siguiendo la rotación del CH_3 vuelve a enfrentarse al Cl^- , que ahora sí produce la reacción. Hase y col. [13, 15] encontraron situaciones más extremas donde las reacciones indirectas llegan a evitar el valle en el camino de reacción, revelando comportamientos no-IRC, es decir, caminos que se apartan del camino de reacción. Estudiando reacciones S_N2 como $F^- + CH_3OOH$ y $OH^- + CH_3F$, establecieron que este comportamiento no-IRC era más importante a altas energías de colisión y presentaba dinámicas no estadísticas, es decir, dinámicas no-TST (figura 3).

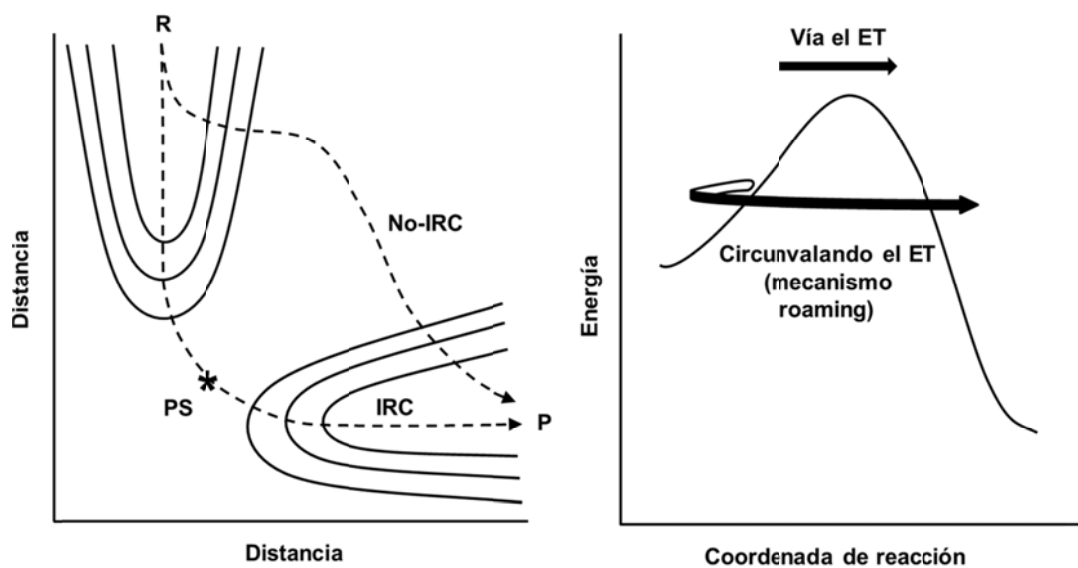


Figura 3. Comportamiento IRC y no-IRC.

Gómez-Carrasco y col. [16] estudiaron la reacción de transferencia de hidrógeno $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow HF(^1\Sigma^+) + O(^3P)$ y encontraron dos tipos de mecanismos. A altas energías la reacción es directa, mientras que a bajas energías es indirecta, con presencia de resonancias cuánticas (figura 4).

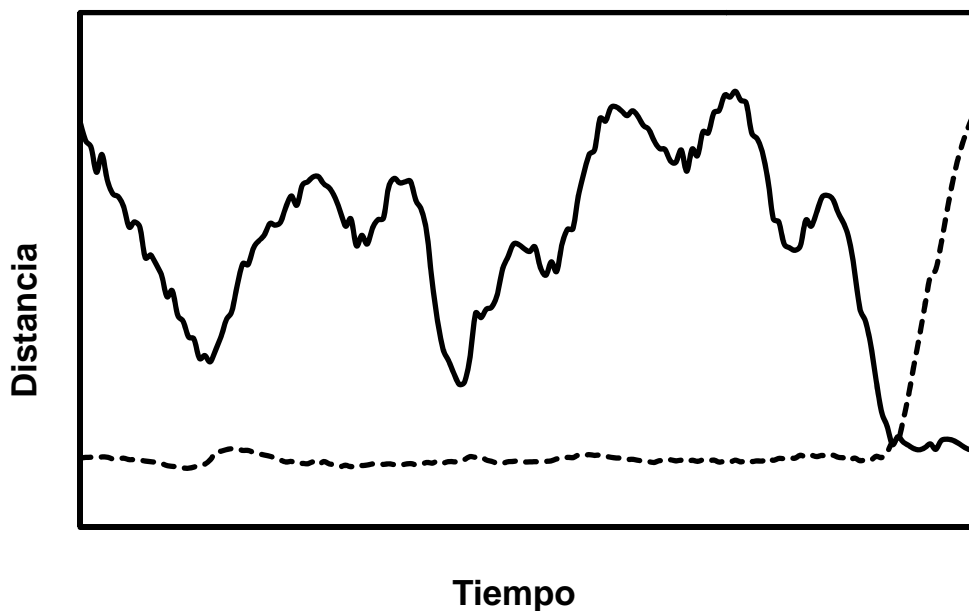


Figura 4. Comportamiento oscilatorio en la reacción $F + OH$. La línea continua representa la distancia del enlace que se forma (HF) y la línea discontinua la del enlace que se rompe (OH).

Los dos reactivos se aproximan y colisionan. Después de la primera colisión el sistema no se separa, sino que sigue unido sufriendo repetidas colisiones, donde los reactivos se aproximan y se separan. Este proceso está acompañado de una transferencia de energía de traslación a vibración y rotación del OH, quedando así atrapado el sistema. Después de varias oscilaciones, el sistema “encuentra” el camino hacia productos. La presencia de dos complejos de van der Waals a ambos lados de la barrera explica la aparición de estas oscilaciones, el análogo clásico a resonancias cuánticas.

Finalmente, y para no ser exhaustivos en la descripción de mecanismos indirectos, Bowman [17] propuso el mecanismo “roaming” para explicar la fotodisociación del formaldehído. Este mecanismo consiste en un camino de reacción que circunvala el estado de transición convencional de la reacción (figura 3).

Estos pocos ejemplos que hemos analizado para describir reacciones indirectas ponen de manifiesto, primero, el importante papel jugado por los valles en los canales de entrada y salida en la dinámica de la reacción, y segundo, que la dinámica de estas reacciones es más rica y variada que la correspondiente a reacciones directas. Esta mayor riqueza lleva aparejada una mayor complejidad en el estudio teórico, tanto en la construcción de la superficie de energía potencial como en los cálculos dinámicos, cuasiclásicos o cuánticos. En definitiva, representa un verdadero reto teórico.

Nuestro grupo de investigación tiene una larga historia en el campo de la construcción de superficies de energía potencial y en cálculos dinámicos en sistemas poliatómicos, que se remonta al año 1996 cuando construimos por primera vez en la literatura una superficie analítica para describir el sistema $F(^2P) + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$. Desde entonces se han construido más de quince superficies para diferentes reacciones, tanto simétricamente sustituidas del tipo $AX_n + B \rightarrow AX_{n-1} + XB$, donde todos los sustituyentes X sobre el átomo central A son iguales, como asimétricamente sustituidos del tipo $AX_nY_m + B \rightarrow XB + AX_{n-1}Y_m$ o $YB + AX_nY_{m-1}$. Así, en el primer caso, se han estudiado sistemas de 5 átomos, [18, 19] como el sistema $H + NH_3 \rightarrow H_2 + NH_2$, de 6 átomos [20, 21] como el sistema $H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$, y de 7 átomos, [22] como el sistema $OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$. En el campo de las superficies asimétricamente sustituidas hemos abordado el estudio de monosustituciones, [23] como la reacción $H + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_3$ y $H_2 + CH_2Cl$, y de polisustituciones, [24] como el sistema $Cl + CHClF_2 \rightarrow HCl + CClF_2$ (como canal principal).

Hasta ahora, todos los casos abordados por nuestro grupo de investigación corresponden a reacciones directas, con o sin barrera (figuras 1.a y 1.b), donde se analizaron diferentes propiedades cinéticas, como la constante de velocidad en función de la temperatura, efecto túnel, efectos cinéticos isotópicos, etc., y propiedades dinámicas, como sección eficaz, distribución de energía en los productos, ángulos de dispersión, etc. Con estos antecedentes, parecía lógico que una vía de desarrollo de nuestra

línea de investigación fuese la ampliación de estos estudios a la construcción de superficies de energía potencial analíticas en sistemas más complejos, donde la presencia de valles en los canales de entrada y salida diera lugar a reacciones indirectas y una dinámica más compleja. Este ha sido el objetivo principal de esta Tesis Doctoral. En principio, pudiera parecer que este paso desde las reacciones directas a las complejas es fácil. Sin embargo, debe destacarse que la presencia de valles en los canales de entrada y salida, con los cambios de topología y de gradiente, complica enormemente el proceso. Además, merece la pena destacar que en algunos casos se ha obtenido analíticamente no solo la energía potencial, sino también las derivadas primeras de la energía (gradientes), lo cual va a facilitar los cálculos dinámicos.

La memoria de Tesis Doctoral se estructura en dos partes bien diferenciadas. En la primera (capítulos 2-6) se describen las metodologías empleadas en estos estudios. El capítulo 2 se centra en la definición y construcción de superficies de energía potencial basadas en funciones analíticas, haciendo en el capítulo 3 una descripción local de las mismas. El capítulo 4 aborda la caracterización teórica de los sistemas reactivos mediante cálculos *ab initio*. El capítulo 5 describe la Teoría Variacional del Estado de Transición (método TVET), herramienta útil, rápida y precisa para el estudio cinético de la reactividad química, abarcando desde el cálculo de la constante de velocidad y su variación con la temperatura hasta la estimación de los efectos cinéticos isotópicos, pasando por la consideración del efecto túnel mecanocuántico. En el capítulo 6 se aborda el estudio dinámico microscópico, basado en el método de trayectorias cuasiclásicas (método QCT).

La segunda parte de esta memoria comienza con la exposición de las condiciones de trabajo (capítulo 7), y en los capítulos 8 y 9 se exponen los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral. En el capítulo 8 se construye la superficie de energía potencial analítica y se estudia cinética y dinámicamente la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$, la cual presenta una topología compleja, con valles en los canales de entrada y salida. En el capítulo 9 se abordó el estudio de la reacción de transferencia de hidrógeno $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$, la cual presenta un valle en el canal de salida y a diferencia de la anterior es fuertemente exotérmica, lo cual va a permitir un mayor grado de excitación vibracional en los productos. Las conclusiones más importantes del estudio de estos sistemas se muestran en el capítulo 10, incluyendo en el capítulo 11 algunas indicaciones acerca de la difusión de los resultados obtenidos, con el fin de facilitar el acceso de la comunidad científica a los mismos. La memoria finaliza exponiendo la bibliografía consultada, incluida en el capítulo 12.

Capítulo 2

Superficies de Energía Potencial.

“A los hombres les encanta maravillarse. Esto es la semilla de la ciencia”.

Ralph Waldo Emerson. Escritor, filósofo y poeta.

La exactitud de la descripción cinética y dinámica de una reacción química depende de la información disponible sobre la superficie de energía potencial (SEP). Esta superficie adquiere así el papel central en el estudio de la reactividad química.

Una SEP se define como una función analítica de las coordenadas de un sistema que proporciona la energía potencial dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. [25]

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.

El concepto de superficie de energía potencial surge de forma natural al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Una molécula

es un conjunto de núcleos y electrones y el comportamiento en régimen estacionario de estas partículas viene dado por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$H(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad 2-1$$

donde los vectores r y R representan las posiciones de los electrones y núcleos, respectivamente, $\Psi(r, R)$ es la función de estado y $H(r, R)$ es el operador Hamiltoniano, que dentro de un marco no relativista viene definido por

$$H(r, R) = T_N(R) + T_e(r) + V_{Ne}(r, R) + V_{NN}(R) + V_{ee}(r) \quad 2-2$$

siendo $T_N(R)$, $T_e(r)$, $V_{Ne}(r, R)$, $V_{NN}(R)$ y $V_{ee}(r)$ los operadores energía cinética de los núcleos, energía cinética de los electrones, energía potencial de interacción entre núcleo y electrón, energía potencial de interacción entre núcleos y energía potencial de interacción entre electrones, respectivamente.

Reagrupando los operadores de energía potencial resulta

$$H(r, R) = T_N(R) + T_e(r) + V(r, R) \quad 2-3$$

La aproximación de Born-Oppenheimer supone que como los núcleos son mucho más pesados que los electrones los movimientos de ambos pueden considerarse de forma independiente. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables. Así, dado que el operador T_N es inversamente proporcional a la masa de los núcleos y T_e a la masa de los electrones, podemos considerar a T_N como una perturbación respecto a T_e . Usando la teoría de perturbaciones, la ecuación de Schrödinger puede escribirse como

$$H(r, R) = H^0 + H^1 \quad 2-4$$

De esta forma, la función de estado y la energía del sistema vendrán dadas por

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi^1 \quad 2-5$$

$$E = E^0 + E^1 \quad 2-6$$

donde

$$H^0 = T_e(r) + V(r, R) \quad 2-7$$

$$H^1 = T_N(R) \quad 2-8$$

Obtenemos así una ecuación de orden cero, ecuación 2-9, y otra de orden uno, ecuación 2-10

$$H^0(r, R)\Psi^0(r, R) = E^0(R)\Psi^0(r, R) \quad 2-9$$

$$H^1(r, R)\Psi^0(r, R) + H^0(r, R)\Psi^1(r, R) = E^1(R)\Psi^0(r, R) + E^0(r, R)\Psi^1(r, R) \quad 2-10$$

La ecuación de orden cero recibe el nombre de ecuación electrónica. Describe el movimiento de

los electrones en el campo de los núcleos fijos y depende de r como variable y de R como parámetro. El valor propio $E^0(R)$ es la energía total del sistema molecular para una configuración nuclear fija, que denominaremos $E(R)$, y que viene dado por

$$E(R) = E_e(R) + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} \quad 2-11$$

donde el primer término es la energía electrónica (contiene los operadores $T_e(R)$, $V_{Ne}(r, R)$ y $V_{ee}(r)$) y el segundo la energía potencial de interacción núcleo-núcleo, $V_{NN}(R)$.

Se trata de una ecuación de valores propios, donde los vectores propios de orden cero $\Psi^0(r, R)$ se escriben frecuentemente como funciones de estado electrónicas, $\psi_\mu(r, R)$

$$H^0(r, R)\psi_\mu(r, R) = E_\mu(R)\psi_\mu(r, R) \quad 2-12$$

Puesto que las funciones propias de una ecuación de valores propios forman una base funcional completa, podemos usar las soluciones de la ecuación 2-12 para representar la función de estado completa del sistema de núcleos y electrones Ψ

$$\Psi(r, R) = \sum \chi_\mu(R) \psi_\mu(r, R) \quad 2-13$$

donde $\chi_\mu(R)$ son los coeficientes del desarrollo, que sólo dependen de las coordenadas nucleares (R), que se habían supuesto constantes en la determinación de $\psi_\mu(r, R)$ (ecuación 2-12).

Introduciendo este desarrollo en la ecuación 2-1, multiplicando por $\psi_\nu^*(r, R)$ e integrando sobre las coordenadas electrónicas, obtendremos

$$[T_N(R) + E_v(R)]\chi_\nu(R) + \sum \{ \langle \psi_\nu | T_N | \psi_\mu \rangle \chi_\mu - \langle \psi_\mu | \nabla_R | \psi_\mu \rangle M^{-1} (\nabla_R \chi_\mu) \} = E \chi_\nu(R) \quad 2-14$$

Si admitimos que la función de estado electrónica ψ varía lentamente con el desplazamiento nuclear, las integrales $\langle \psi_\nu | \nabla_R | \psi_\mu \rangle$ y $\langle \psi_\nu | T_N | \psi_\mu \rangle$ llegan a ser despreciables y la relación 2-14 podrá expresarse como

$$[T_N(R) + E_v(R)]\chi_\nu(R) = E \chi_\nu(R) \quad 2-15$$

es decir, los coeficientes del desarrollo 2-13, $\chi_\nu(R)$, son los vectores propios de la ecuación de valores propios 2-15, llamada ecuación nuclear. Esta ecuación describe el movimiento de los núcleos en un campo con potencial $E(R)$. Por esta razón, llamaremos a $E(R)$ superficie de energía potencial asociada al movimiento nuclear.

La aproximación de Born-Oppenheimer se aplica ampliamente en cálculos de estructura electrónica, pero la pregunta que nos podemos plantear es: ¿Es siempre válida esta separación de

núcleos y electrones? Pues bien, en el caso donde el término $\langle \psi_\nu | \nabla_R | \psi_\mu \rangle$ no pueda despreciarse, dicha aproximación no será válida. Para analizar este efecto escribamos dicho término en forma desarrollada

$$\langle \psi_\nu | \nabla_R | \psi_\mu \rangle = \frac{\langle \psi_\nu | \nabla_R H^0 | \psi_\mu \rangle}{E_\mu - E_\nu} \quad 2-16$$

Puede apreciarse que este término deja de ser despreciable si el denominador tiende a cero, es decir, cuando dos superficies de energía potencial correspondientes a dos estados electrónicos diferentes se aproximan (degeneración o cuasidegeneración), a menos que el numerador sea cero, que es el caso para dos estados de simetría diferente (degeneración esencial). En las regiones de no validez de la aproximación de Born-Oppenheimer la noción de superficie de energía potencial en su sentido habitual desaparece, y los movimientos nucleares y electrónicos deben describirse simultáneamente.

Las funciones de estado que dan lugar a que el término de acoplamiento 2-16 sea nulo dan lugar a superficies de potencial adiabáticas, donde la aproximación de Born-Oppenheimer es válida. En caso contrario, como ocurre por ejemplo en un cruce de estados electrónicos, las superficies son diabáticas o no adiabáticas.

2.2. Construyendo superficies de energía potencial.

Actualmente, el conocimiento de la reactividad química se basa en cálculos mecanocuánticos, y la construcción de superficies de energía potencial representa un gran desafío en los estudios teóricos de la reactividad química. Para sistemas reactivos de pequeño tamaño (tres o cuatro átomos) la construcción de la SEP es un proceso relativamente desarrollado, aunque incluso hoy en día se siguen construyendo superficies para sistemas átomo-diátomo [26-30] haciendo uso de cálculos *ab initio* de muy alto nivel. Por ejemplo, una de las superficies más recientes para sistemas átomo-diátomo fue la de Jiang y col. [30] para la reacción de transferencia de hidrógeno $H + HBr$. Para tal fin se realizaron cálculos *ab initio* con el método de interacción de configuraciones (MRCI) incluyendo la corrección de Davidson y con funciones aug-cc-pVXZ, con $X = 1-5$ y extrapolando las energías hasta el conjunto de base completo, teniendo en cuenta además la corrección espín-órbita. Con el objetivo de describir el espacio completo de configuraciones del sistema BrH_2 , se realizaron cálculos *ab initio* para más de 12000 geometrías. Posteriormente se utilizó el método de interpolación por spline cúbico tridimensional para obtener la SEP del estado fundamental de dicho sistema. Como se puede observar, el esfuerzo computacional (método de cálculo + conjunto de base + número de puntos) es muy grande, por lo que esta metodología es prohibitiva incluso hoy en día para sistemas poliatómicos.

La construcción de superficies de energía potencial en sistemas de mayor tamaño (con más de cuatro átomos) es un campo abierto y prometedor, aunque implica un elevado coste computacional. Así, para sistemas poliatómicos de n átomos, con $3n - 6$ coordenadas internas, si se necesitan m configuraciones para cada una de estas coordenadas, se necesitarían un total de $m^{(3n - 6)}$ cálculos de energía. Por ejemplo, tomando 10 como un valor típico de m , para la reacción de transferencia de hidrógeno $H + CH_4$ serían necesarios 10^{12} cálculos de energía. Esto implica un esfuerzo computacional demasiado grande como para realizar cálculos *ab initio* con precisión química (1 kcal mol^{-1}), y resulta prohibitivo si se desea alcanzar la precisión espectroscópica (1 cm^{-1}).

La construcción de superficies de energía potencial para sistemas reactivos se remonta a los inicios de la Química Cuántica, utilizando diferentes aproximaciones, básicamente empíricas o semiempíricas. Actualmente, los datos necesarios para la construcción de las superficies de energía se obtienen a partir de cálculos *ab initio* de alto nivel, aunque los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) son también muy populares, especialmente con sistemas de gran tamaño.

Como es bien sabido, la construcción de superficies de energía potencial tiene una larga tradición en la química teórica y computacional, lo cual supone una amplia bibliografía. La revisión exhaustiva de la misma está fuera de los objetivos de esta memoria, y ha sido revisada recientemente. [31, 32]

Kuntz, [33] y Wright junto con Gray [34] propusieron una serie de criterios que debe cumplir la SEP para una correcta representación de la reacción:

1. Debe caracterizar correctamente las zonas asintóticas de reactivos y productos.
2. Debe tener las propiedades de simetría correctas del sistema.
3. Debe representar el verdadero potencial en regiones de interacción donde se disponga de datos experimentales o teóricos.
4. Debe comportarse de una manera físicamente razonable en aquellas zonas donde no se disponga de datos experimentales o teóricos.
5. Debe conectar suavemente las zonas asintóticas y de interacción de una manera físicamente razonable.
6. La función de interpolación y sus derivadas deben tener una forma algebraica simple, consistente con la bondad deseable del ajuste.
7. Debe requerir el menor número posible de datos para alcanzar el ajuste correcto.

8. Debe converger a la verdadera superficie cuando se disponga de más datos.
9. Debe señalar donde es más significativo calcular los nuevos datos.
10. Debe tener el mínimo carácter “ad hoc” o “de parcheo”.

Este decálogo de condiciones representa la idealidad y como parece lógico, cumplir todas las condiciones en la construcción de una SEP se antoja una tarea prácticamente imposible.

El procedimiento más directo para describir un sistema reactivo es la realización de cálculos de estructura electrónica “**on the fly**”, también conocidos como métodos de dinámica directa o “direct dynamics”, [35] en los que cada vez que el algoritmo necesita la energía, gradiente o hessiana, se calculan a partir de métodos de estructura electrónica o de mecánica molecular. La ventaja de esta aproximación es la aplicación directa de los cálculos de estructura electrónica a problemas dinámicos sin pasos intermedios, pero cuando se necesita precisión química se requieren cálculos *ab initio* de muy alto nivel, y por lo tanto el tiempo y el coste computacional son muy elevados. Para sistemas poliatómicos esta aproximación es todavía prohibitiva. Un ejemplo es el estudio mediante trayectorias por el método “direct dynamics” del catión formaldehído con hidrógeno molecular en fase gas. [36] Incluso haciendo uso de un método *ab initio* modesto como es el MP2/6-311G(d, p), que proporciona una barrera solo 0.5 kcal mol⁻¹ inferior al valor de referencia, las 9600 trayectorias calculadas requirieron un tiempo de cálculo de CPU en torno a 2.5 años en un pequeño clúster de Linux. En este sentido, se debe tener en cuenta que los cálculos QCT requieren un gran número de trayectorias con los que muestrear adecuadamente los eventos y obtener resultados que desde el punto de vista estadístico sean tolerables, es decir con pequeños errores. Es importante aclarar que el tiempo de cálculo dedicado a los cálculos QCT es despreciable en esta escala de tiempo comparando con la construcción de la SEP.

La alternativa a los métodos “direct dynamics” es la construcción matemática de una SEP, es decir, el desarrollo de un algoritmo capaz de proporcionar la energía de cualquier geometría del sistema sin tener que recurrir a los cálculos de estructura electrónica. En este sentido, se pueden considerar tres aproximaciones: métodos de ajuste, de interpolación o analíticos (basados en el uso de una forma funcional). En realidad, los métodos de ajuste y analíticos comparten la idea del uso de una forma funcional, la cual hay que ajustar para que reproduzca la información teórica. Esta clasificación es por lo tanto arbitraria, y se pueden encontrar otras posibilidades en la literatura. [31, 32] Sin embargo, esta clasificación puede ayudar a tener una idea general sobre este campo. Los **métodos de interpolación** se han aplicado en numerosas ocasiones para la construcción de superficies de energía potencial, habiéndose desarrollado diferentes estrategias. [30, 31, 37-39] Así, Collins y col. [38, 40, 41] desarrollaron y aplicaron un método para construir superficies de energía potencial haciendo uso del método de interpolación de Shepard, convenientemente modificado. La SEP para cualquier

configuración (Z) se representa por una serie de Taylor ponderada $T_i(R)$

$$V = \sum_{i=1}^N w_i(Z) T_i(R) \quad 2-17$$

donde N es el número de configuraciones moleculares cuya energía, primera derivada (gradiente) y segunda derivada (hessiana) han sido calculadas, $w_i(Z)$ es el factor de peso normalizado, R es el conjunto de coordenadas internas, y la serie de Taylor se expande en torno al punto i

$$T_i(R) = V(R) + \sum_{k=1}^{3n-6} \frac{\partial V}{\partial R_k} [R_k - R_k(i)] \quad 2-18$$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{k=1}^{3n-6} \sum_{j=1}^{3n-6} [R_k - R_k(i)] \frac{\partial^2 V}{\partial R_k \partial R_j} [R_j - R_j(i)]$$

El uso de la energía y de las derivadas primeras y segundas hace que se trate de un método robusto, aunque computacionalmente muy costoso, especialmente si para la correcta descripción del sistema reactivo es necesario realizar cálculos *ab initio* de muy alto nivel. Por ejemplo, recientemente Collins desarrolló una nueva SEP para la reacción en fase gas $H + CH_4$ interpolando 30000 puntos calculados a un nivel *ab initio* muy alto. [42] Para la realización de los cálculos *ab initio* se necesitaron 600 días en un clúster de 8 procesadores, mientras que la evaluación de la energía potencial en todos los puntos consumió 400 días. Este método presenta tres ventajas, que enumeramos a continuación. En primer lugar, la función de interpolación se ajusta muy bien a los datos *ab initio* utilizados. En segundo lugar, la SEP calculada permite, para su mejora, la adición de nuevos puntos *ab initio*. Finalmente, la SEP es simétrica con respecto al intercambio de los átomos equivalentes en el sistema. Sin embargo, el método de interpolación de Shepard con frecuencia da lugar a pequeñas oscilaciones en la energía y en las frecuencias vibracionales (derivadas segundas de la energía); es decir, la SEP no es lo suficientemente suave como para proporcionar cambios suaves en las frecuencias vibracionales. Esto supone una limitación cuando se desea calcular el efecto túnel a bajas energías, puesto que la barrera para el efecto túnel no queda bien descrita.

Los **métodos de ajuste**, al igual que los de interpolación, se han utilizado ampliamente en la construcción de superficies de energía potencial, [43-45] y se han revisado recientemente por Albu y col. [31] y Espinosa-García y col. [32]. A continuación se describen algunos de los métodos más populares para la construcción de superficies de energía potencial usando esta alternativa.

A. Método de ajuste por mínimos cuadrados (MC).

El ajuste por mínimos cuadrados es uno de los métodos más antiguos que se conocen para ajustar una serie de valores, y aún hoy es una aproximación razonable para muchas aplicaciones. El método estándar proporciona una SEP en términos de funciones de base $b_k(R)$ (donde R denota el conjunto de coordenadas empleadas para describir el potencial) y de coeficientes a_k

$$V(R) = a^T b(R) = \sum_{k=1}^K a_k b_k(R) \quad 2-19$$

donde el superíndice T indica la “transpuesta” y K es el número de funciones de base. Se definen las coordenadas y el valor de la energía para cada punto interpolado como $R(j)$ y $e(j)$ ($j = 1, 2, \dots, J$), respectivamente, donde J es el número de puntos a ajustar.

Para determinar los coeficientes a_k consideraremos la función

$$E(V) = \sum w_i [V(R) - v(j)]^2 \quad 2-20$$

donde w_i es el peso estadístico de cada punto j .

La función b_k se puede escoger con gran libertad, pero normalmente se emplean polinomios de cualquier grado multiplicados por funciones exponenciales para las coordenadas de disociación.

Debido a su simplicidad el método de ajuste por mínimos cuadrados se ha usado ampliamente. [43, 46, 47] Desafortunadamente, la simplicidad de esta aproximación puede ser engañosa, debido a que la calidad del ajuste está fuertemente relacionada con la elección del número y la naturaleza de las funciones de base. Además, es fácil que los ajustes por mínimos cuadrados presenten una serie de defectos como pueden ser mínimos ficticios en ciertas zonas de la superficie. Como las superficies tienen a menudo una dependencia exponencial con las coordenadas, se tiende a implementar funciones en las que los parámetros son no lineales, como por ejemplo introducir parámetros dentro de los exponentes, pero esto supone una dificultad en el proceso de ajuste.

Una variante de los métodos de ajuste por mínimos cuadrados son los mínimos cuadrados móviles (MCM). En este método se usa como base los ajustes por mínimos cuadrados, pero a diferencia del método anterior, el ajuste por mínimos cuadrados se hace de forma local, es decir, el ajuste se realiza en las proximidades de las geometrías seleccionadas, y no en la superficie completa como en el caso anterior. Como las funciones de base del ajuste se utilizan en las proximidades de cada punto solamente es necesario el uso de polinomios de orden bajo.

B. Método de London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS).

Quizás la expresión más antigua para la construcción de superficies de potencial sea aquella desarrollada por London-Eyring-Polanyi-Sato, o método LEPS. Este método tiene una larga historia que pasamos a resumir a continuación.

El método arranca con la teoría de enlace de valencia desarrollada por Heitler y London en 1927 para sistemas diatómicos. Para la molécula de hidrógeno, cuando dos orbitales atómicos 1s se combinan originan dos orbitales moleculares, de energías E_{\pm} y funciones de estado Ψ_{\pm}

$$E_{\pm} = \frac{Q \pm J}{1 \pm S} \quad 2-21$$

donde Q, J y S son, respectivamente, las integrales de Coulomb, canje y solapamiento

$$Q_{AB} = \int \phi_A(1)\phi_B(2)H_{AB}\phi_A(1)\phi_B(2)dx_1dx_2 \quad 2-22$$

$$J_{AB} = \int \phi_A(1)\phi_B(2)H_{AB}\phi_A(2)\phi_B(1)dx_1dx_2 \quad 2-23$$

$$S_{AB} = \int \phi_A(1)\phi_B(2)dx_1dx_2 \quad 2-24$$

Las variaciones de las funciones de estado con la distancia internuclear originan las curvas de potencial enlazante (Ψ_+) y antienlazante (Ψ_-) del sistema. La función enlazante presenta un mínimo que corresponde a la molécula de hidrógeno estable.

Basado en este trabajo sobre la molécula de hidrógeno, London [48] en 1929 extiende el tratamiento al sistema triatómico H_3 . Un desarrollo riguroso le hubiera llevado al cálculo de integrales de Coulomb y canje de enorme dificultad para la época. En su lugar, propone tratar el sistema triatómico ABC como tres problemas diatómicos: AB, BC y AC, introduciendo las siguientes aproximaciones:

1. Sustituir la integral de Coulomb Q_{ABC} por tres integrales de Coulomb diatómicas, Q_{AB} , Q_{BC} y Q_{AC} , independientes.
2. Considerar, igualmente, tres integrales de canje independientes, J_{AB} , J_{BC} y J_{AC} .
3. No considerar la integral tricéntrica ABC.
4. Considerar orbitales ortogonales, es decir, despreciar la integral de solapamiento.

Estas drásticas aproximaciones conducen al estado fundamental del sistema H_3 , en la forma

$$E = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{AC} - \left[\frac{1}{2}(J_{AB} - J_{BC})^2 + \frac{1}{2}(J_{AB} - J_{AC})^2 + \frac{1}{2}(J_{BC} - J_{AC})^2 \right]^{1/2} \quad 2-25$$

que se conoce como ecuación de London.

Aun con las simplificaciones introducidas, estas integrales eran difícilmente evaluables en la época y Eyring y Polanyi [49] en 1931 propusieron un método alternativo que introducía dos nuevas aproximaciones. En primer lugar, asumen que cada término $E_{ij} = Q_{ij} + J_{ij}$ para el estado fundamental se represente por una función de Morse del tipo

$$E_{ij} = D_{ij} [e^{-2\alpha(R-R^0)} - 2e^{-\alpha(R-R^0)}] \quad 2-26$$

donde D_{ij} es la energía de disociación, $(R-R^0)$ el desplazamiento con respecto a la posición de equilibrio y α un coeficiente obtenido desde datos espectroscópicos. Pero como tenemos una ecuación ($E_{ij} = Q_{ij} + J_{ij}$) y dos incógnitas ($Q_{ij} + J_{ij}$) es necesario una segunda aproximación. Asumen que el cociente Q_{ij}/J_{ij} toma un valor constante e independiente de la distancia internuclear.

Claramente se trata de un método semiempírico, pues introduce información experimental (espectroscópica en este caso) para resolver las integrales moleculares, y se conoce como método de London-Eyring-Polanyi, o método LEP. Para el sistema H_3 obtienen una altura de barrera de 8.8 kcal mol⁻¹. Si comparamos este valor con los más recientes y sofisticados resultados (9.6±0.2) el acuerdo puede parecer sorprendente. Sin embargo, no hay que dejarse engañar y hay que tener en cuenta que el acuerdo se debe a una fortuita compensación de errores entre todas las aproximaciones introducidas en el método original.

En general, el método LEP presenta el inconveniente de predecir que todos los puntos a lo largo del camino de reacción presentan configuraciones lineales de los tres átomos. Sin embargo, el principal defecto del método es que produce un valle en lo alto de la barrera, que posteriormente se demostró inexistente.

No obstante, a pesar de todas las aproximaciones introducidas y los defectos comentados, el método LEP representó un salto cualitativo muy importante para el posterior desarrollo de métodos de construcción de superficies de energía potencial.

En 1955 Sato [50] sugirió una alternativa para evaluar las integrales Q_{ij} y J_{ij} . En lugar de usar la constante Q_{ij}/J_{ij} (que constituye una aproximación muy drástica y errónea), propuso usar las energías de los estados enlazantes y antienlazantes que reproduzcan las curvas de potencial de los estados singlete (fundamental) y triplete (excitado) de la molécula de hidrógeno

$${}^1E_{ij} = Q_{ij} + J_{ij} = D_{ij} [e^{-2\alpha(R-R^0)} - 2e^{-\alpha(R-R^0)}] \quad 2-27$$

$${}^3E_{ij} = Q_{ij} - J_{ij} = D_{ij} [e^{-2\alpha(R-R^0)} + 2e^{-\alpha(R-R^0)}] \quad 2-28$$

Sato también modificó la ecuación de London introduciendo un parámetro ajustable k_{ij} , que da cuenta del solapamiento

$${}^1E_+ = \frac{1}{1 + k_{ij}} (Q_{ij} + J_{ij}) \quad 2-29$$

$${}^3E_- = \frac{1}{1 - k_{ij}} (Q_{ij} - J_{ij}) \quad 2-30$$

Originalmente el parámetro k_{ij} era constante para cualquier par de átomos AB, AC y BC. Las energías ${}^1E_+$ y ${}^3E_-$ pueden obtenerse a partir de información espectroscópica, lo cual permite calcular las integrales de Coulomb y canje para cada par de átomos

$$Q_{ij} = \frac{1}{2(1 + k_{ij})} ({}^1E_+ + {}^3E_-) \quad 2-31$$

$$J_{ij} = \frac{1}{2(1 - k_{ij})} ({}^1E_+ - {}^3E_-) \quad 2-32$$

Con estas nuevas correcciones el método pasó a denominarse método de London-Eyring-Polanyi-Sato, o método LEPS.

El método LEPS origina superficies sin pozos en lo alto de la barrera, principal inconveniente del método anterior (LEP). Sin embargo, la barrera es demasiado alta, $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo cual conduce a una sobrestimación del efecto túnel.

C. Métodos de ajuste "Many Body Expansion" (MBE).

Basados en el conocimiento de los potenciales intermoleculares de 2 cuerpos (átomos, moléculas o iones), como por ejemplo, el muy popular potencial intermolecular de Lennard-Jones 6-12

$$V_{AB} = \frac{a}{r_{AB}^{12}} - \frac{b}{r_{AB}^6} \quad 2-33$$

Murrell y col. [43] desarrollaron una función para sistemas triatómicos como una expansión de muchos cuerpos, con parámetros empíricos ajustables para reproducir los valores teóricos

$$V = \sum_{i < j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + \dots \quad 2-34$$

donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , V_2 representa la interacción de dos cuerpos asociada con el par ij , V_3 la interacción de 3 cuerpos asociada al trío ijk , etc. Así, para el sistema triatómico $A + BC \rightarrow AB + C$, esta expresión general se escribe

$$V = V_{AB}(r_{AB}) + V_{BC}(r_{BC}) + V_{AC}(r_{AC}) + V_{ABC}(r_{AB}, r_{BC}, r_{AC}) \quad 2-35$$

Los términos de dos cuerpos $V_2(r_{ij})$ pueden representarse por una función de Morse

$$V_2 = D_e \{1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]\}^2 \quad 2-36$$

donde D_e y α son parámetros de ajuste, o también por funciones más complejas con más parámetros que aumentan la flexibilidad de la función.

Los términos de tres cuerpos $V_3(r_{ijk})$ se expresan como el producto de un polinomio por una función flexible (“switching function”)

$$V_3 = AP \prod_{i=1}^3 \left[1 - \tanh \frac{1}{2} a_i (r_{ij} - r_{ij}^{eq}) \right] \quad 2-37$$

donde A y a_i son parámetros de ajuste y P es un polinomio que dependiendo del grado tendrá más o menos parámetros.

Además del gran número de cálculos *ab initio* necesarios para el ajuste, inconveniente común en todos los métodos de este tipo, su principal desventaja es que como se trata de un proceso matemático de ajuste sin base física, puede conducir a hechos cuestionables sobre la superficie, como por ejemplo mínimos ficticios.

Una variante de este método es la “Double Many Body Expansion” (DMBE) introducida por Varandas y col. [43, 51]. Partiendo de la expresión MBE (2-34) estos autores realizaron un desdoblamiento de los términos del potencial

$$V_2(r_{ij}) = V_{2,HF}(r_{ij}) + V_{2,Corr}(r_{ij}) \quad 2-38$$

$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = V_{3,HF}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) + V_{3,Corr}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad 2-39$$

Como podemos apreciar cada sumando de la serie MBE se desdobra en dos términos, el primero corresponde a la energía Hartree-Fock, mientras que el segundo corresponde a una estimación de la energía de correlación electrónica, que generalmente se calcula de forma semiempírica.

D. Método del polinomio invariante.

Otro método de ajuste es el desarrollado y aplicado por Bowman y col. [52-55], en el cual los datos *ab initio* se ajustan globalmente a un polinomio simétrico respecto al intercambio de los átomos similares en el sistema. La función que describe la SEP tiene la forma

$$V = p(x) + \sum_{i < j} q_{ij}(x) y_{ij} \quad 2-40$$

donde x es un vector n -dimensional dependiente de las n distancias internucleares, definidas como

$$x_{ij} = \exp(-r_{ij}) \quad 2-41$$

$$y_{ij} = \frac{e^{-r_{ij}}}{r_{ij}}$$

siendo r_{ij} la distancia entre los núcleos i y j . Además, $p(x)$ y $q(x)$ son polinomios construidos para satisfacer las condiciones de simetría. Por ejemplo, para el sistema poliatómico CH_5^+ , [56] la SEP se ajustó a 20639 datos de energía obtenidos al nivel *ab initio* MP2/cc-pVTZ. Este ajuste contiene 2303 coeficientes y un error rms de 51 cm^{-1} . Bowman y col. han desarrollado 16 superficies de energía potencial de este tipo para sistemas poliatómicos, las cuales se han revisado recientemente. [55] En general, la aproximación utilizada para el ajuste es la de los mínimos cuadrados, por lo que estas superficies no reproducen de manera exacta la información *ab initio*.

2.3. Metodología usada en esta memoria. Método de enlace de valencia-mecánica molecular.

La tercera alternativa define la superficie de energía potencial con una forma funcional. En esta metodología los datos *ab initio* se ajustan a una forma funcional de enlace de valencia (VB), la cual se complementa con términos de mecánica molecular (MM) que dan una gran flexibilidad a la superficie de energía potencial. Esta forma funcional VB/MM [57-61] tiene una larga tradición en nuestro grupo de investigación para el desarrollo de superficies de energía potencial, aunque inicialmente las superficies eran semiempíricas puesto que para el ajuste se utilizaba información tanto teórica como experimental. Esta ha sido la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación, [31, 32, 62, 63] la cual consta de dos fases bien diferenciadas que pasamos a comentar a continuación: elección de la forma funcional y proceso de calibración o ajuste.

2.3.1. Elección de la forma funcional.

La elección de una forma funcional adecuada para describir el movimiento del sistema reactivo durante el curso de la reacción química es la primera etapa a seguir en nuestra metodología. En sistemas poliatómicos, como son los considerados en este trabajo, una sola forma funcional no describiría adecuadamente el sistema completo, por lo que se opta por una combinación de funciones que representen los enlaces y ángulos de enlace del sistema reactivo. Así, y de manera general, la superficie de energía potencial vendrá dada por la suma de dos términos, uno para las tensiones de enlace, $V_{\text{tensión}}$, y otro para las flexiones en el plano, $V_{\text{flexión}}$

$$V = V_{\text{tensión}} + V_{\text{flexión}} \quad 2-43$$

Dado que las reacciones estudiadas en esta memoria son reacciones de transferencia de hidrógeno entre la molécula de amoníaco y una especie atacante Z, para la descripción de cada uno de los términos utilizados para calcular el potencial V utilizaremos un sistema modelo del tipo $\text{NH}_3 + \text{Z} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{ZH}$.

Nos centraremos en primer lugar en el término que describe las tensiones de enlace, el cual vendrá definido como una suma de tres términos LEP, cada uno correspondiente a la permutación de uno de los tres hidrógenos del amoníaco

$$V_{\text{tensión}} = \sum_{i=1}^3 V_3(R_{\text{NH}_i}, R_{\text{NZ}}, R_{\text{H}_i\text{Z}}) \quad 2-44$$

donde N, H y Z son los átomos de nitrógeno, hidrógeno y de la especie atacante, respectivamente, y R denota la distancia entre el par de átomos indicado. La función LEP se define en función de las integrales de Coulumb y de canje correspondientes a los enlaces considerados

$$V_3(R_{\text{NH}_i}, R_{\text{NX}}, R_{\text{H}_i\text{X}}) \quad 2-45$$

$$= Q(R_{\text{NH}_i}) + Q(R_{\text{NX}}) + Q(R_{\text{H}_i\text{X}})$$

$$- \sqrt{\frac{1}{2} [J(R_{\text{NH}_i}) - J(R_{\text{NX}})]^2 + \frac{1}{2} [J(R_{\text{NH}_i}) - J(R_{\text{H}_i\text{X}})]^2 + \frac{1}{2} [J(R_{\text{NX}}) - J(R_{\text{H}_i\text{X}})]^2}$$

$$Q(R_{\text{XY}}) = \frac{{}^1\text{E}(R_{\text{XY}}) + {}^3\text{E}(R_{\text{XY}})}{2} \quad 2-46$$

$$J(R_{\text{XY}}) = \frac{{}^1\text{E}(R_{\text{XY}}) - {}^3\text{E}(R_{\text{XY}})}{2} \quad 2-47$$

donde ${}^1\text{E}$ y ${}^3\text{E}$ son los términos de los estados singlete y triplete, respectivamente, definidos como

$${}^1\text{E}(R_{\text{XY}}) = {}^1\text{D}_{\text{XY}} \{ \exp(-2\alpha_{\text{XY}}[R_{\text{XY}} - R_{\text{XY}}^0]) - 2\exp(-\alpha_{\text{XY}}[R_{\text{XY}} - R_{\text{XY}}^0]) \} \quad 2-48$$

$${}^3\text{E}(R_{\text{XY}}) = {}^3\text{D}_{\text{XY}} \{ \exp(-2\alpha_{\text{XY}}[R_{\text{XY}} - R_{\text{XY}}^0]) + 2\exp(-\alpha_{\text{XY}}[R_{\text{XY}} - R_{\text{XY}}^0]) \} \quad 2-49$$

donde ${}^1\text{D}_{\text{XY}}$ y ${}^3\text{D}_{\text{XY}}$ son las energías de disociación de los estados singlete y triplete, respectivamente, R_{XY}^0 la distancia de equilibrio entre los átomos X e Y y α_{XY} es conocido como parámetro de Morse y viene dado por una función del tipo

$$\alpha_{\text{NH}} = a_{\text{NH}} + b_{\text{NH}} \left(\frac{\tanh[c_{\text{NH}}(\bar{R} - R_{\text{NH}}^0)] + 1}{2} \right) \quad 2-50$$

siendo a_{NH} , b_{NH} y c_{NH} parámetros ajustables, R_{NH}^0 la distancia de equilibrio del enlace N-H y \bar{R} la distancia promedio de los tres enlaces N-H presentes en el sistema reactivo

$$\bar{R} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 R_{\text{NH}_i} \quad 2-51$$

Utilizando una función como la de la ecuación 2-50 conseguimos que el parámetro de Morse α_{XY} asociado a cada enlace varíe suavemente desde su valor en reactivos, $a_{\text{NH}} + (b_{\text{NH}}/2)$, hasta su valor en productos, $a_{\text{NH}} + b_{\text{NH}}$, con el curso de la reacción química. Este tipo de funciones que conectan suavemente y de manera continua los parámetros geométricos en reactivos y en productos son conocidas como funciones switching.

Uno de los problemas de esta forma funcional es que la distancia del enlace N – H se mantiene constante, siendo la misma en reactivos, productos y punto de silla. Para flexibilizar esta distancia y hacer que varíe suavemente desde reactivos a productos la distancia N-H se define por una nueva función switching, introducida por Chakraborty y col. [64] en el estudio del sistema $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$

$$R_{\text{NH}}^0 = P_1 R_{\text{NH,R}}^0 + (1 - P_1) R_{\text{NH,P}}^0 \quad 2-52$$

donde P_1 es una función que viene dada por

$$P_1 = \prod_{i=1}^3 T_1(R_{\text{NH}_i}) \quad 2-53$$

que es simétrica con respecto a cada uno de los tres átomos de hidrógeno de la molécula de amoniaco y tiende a cero conforme uno de estos átomos de hidrógeno se transfiere. T_1 es también una función switching, definida como

$$T_1(R_{\text{NH}_i}) = 1 - \tanh[w_1(R_{\text{NH}_i} - w_2)] \quad 2-54$$

siendo w_1 y w_2 parámetros ajustables.

Así, para definir el término de tensión, $V_{\text{tensión}}$, en total dispondremos de tres parámetros 1E y tres parámetros 3E , uno por cada tipo de enlace considerado en las funciones LEP, así como los tres parámetros asociados a las distancias de equilibrio de cada uno de ellos, R_{NH}^0 , R_{NZ}^0 y R_{HZ}^0 . Por otro lado, y para definir la función switching que describe el parámetro de Morse α_{NH} del enlace N-H, tendremos tres parámetros adicionales, a_{NH} , b_{NH} y c_{NH} . Los parámetros de Morse de los dos enlaces restantes se definen como tal, en lugar de usar una función switching, añadiendo así dos nuevos parámetros α_{NZ} y α_{HZ} . Finalmente, hay que considerar los parámetros w_1 y w_2 utilizados en la función switching que hace variable la distancia del enlace N-H. En total disponemos de 16 parámetros ajustables para describir el potencial de tensión del sistema.

Para describir el potencial asociado a las flexiones de los ángulos de enlace utilizaremos tres términos de potencial armónico, uno por cada ángulo de enlace en la molécula de amoniaco, los cuales se definen como

$$V_{\text{flexión}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^2 k_{ij}^0 k_i k_j (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 \quad 2-55$$

donde k_{ij}^0 y k_i son constantes de fuerza y θ_{ij}^0 es el ángulo de referencia. La constante de fuerza k_{ij}^0 viene dada por la expresión

$$k_{ij}^0 = k^{\text{NH}_2} + a_k \exp \left[-b_k (R_{\text{NH}_i} - R_{\text{NH}}^0)^2 \right] \exp \left[-b_k (R_{\text{NH}_j} - R_{\text{NH}}^0)^2 \right] \exp \left[-b_k (R_{\text{NH}_k} - R_{\text{NH}}^0)^2 \right] \quad 2-56$$

donde k^{NH_2} , a_k y b_k son parámetros ajustables y k_i se define como una función de las distancias R_{NH_i} y $R_{\text{H}_i\text{Z}}$

$$k_i = A_1 \exp \left[-A_2 (R_{\text{NH}_i} - R_{\text{NH}}^0)^2 \right] \quad 2-57$$

$$A_1 = 1 - \exp \left[-a_1 (R_{\text{H}_i\text{Z}})^2 \right] \quad 2-58$$

$$A_2 = a_2 + a_3 \exp \left[-a_4 (R_{\text{H}_i\text{Z}} - R_{\text{H}_i\text{Z}}^0)^2 \right] \quad 2-59$$

Con esta definición de k_i hemos introducido cuatro nuevos parámetros a ajustar, que son a_1 , a_2 , a_3 y a_4 .

El ángulo de referencia, al igual que la constante k_{ij}^0 , se define de forma que varíe suavemente desde el valor del ángulo H-N-H en el amoniaco, τ_{NH_3} , hasta el valor del mismo en el radical aminilo, τ_{NH_2} , haciendo uso de una función switching

$$\theta_{ij} = \tau_{\text{NH}_3} + \left\{ \tau_{\text{NH}_3} - [(2\pi - \tau_{\text{NH}_2})/2] \right\} \left[S_\varphi(R_{\text{NH}_i}) S_\varphi(R_{\text{NH}_j}) - 1 \right] + (\tau_{\text{NH}_3} - \tau_{\text{NH}_2}) \left[S_\theta(R_{\text{NH}_k}) - 1 \right] \quad 2-60$$

donde S_φ y S_θ son las funciones switching que permiten la evolución de dicho ángulo, definidas como

$$S_\varphi(R_{\text{NH}_i}) = 1 - \tanh \left\{ A_\varphi (R_{\text{NH}_i} - R_{\text{NH}}^0) \exp \left[B_\varphi (R_{\text{NH}_i} - C_\varphi)^3 \right] \right\} \quad 2-61$$

$$S_\theta(R_{\text{NH}_i}) = 1 - \tanh \left\{ A_\theta (R_{\text{NH}_i} - R_{\text{NH}}^0) \exp \left[B_\theta (R_{\text{NH}_i} - C_\theta)^3 \right] \right\} \quad 2-62$$

Para la definición del ángulo de referencia y de las funciones switching que permiten su evolución se han introducido ocho nuevos parámetros a ajustar, que son τ_{NH_3} , τ_{NH_2} , A_φ , B_φ , C_φ , A_θ , B_θ y C_θ . En total, para la descripción del término que nos describe los movimientos de flexión en el plano, disponemos de 15 parámetros a ajustar, que sumados a los 16 parámetros utilizados para definir el término de las tensiones de enlace hacen un total de 31 parámetros ajustables.

Haciendo uso de estos dos términos para describir las tensiones y las flexiones en el plano del sistema reactivo, la forma funcional nos proporciona el número correcto de frecuencias vibracionales en cada uno de los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial así como en los puntos a lo

largo del camino de reacción. Además, debido al elevado número de parámetros ajustables que presenta, la función es bastante flexible, permitiendo una adecuada descripción del sistema reactivo.

2.3.2. Proceso de calibración o ajuste.

Una vez construida la forma funcional para describir al sistema químico se debe continuar con la segunda etapa del proceso de construcción de la superficie de energía potencial, que es el proceso de calibración o ajuste de los parámetros. Es importante destacar que esta etapa, en la cual dichos parámetros se ajustan para reproducir información procedente de cálculos *ab initio*, no es una tarea trivial sino que se trata de un proceso arduo puesto que se realiza manualmente y sin hacer uso de ningún tipo de algoritmo. Son dos los motivos por los que el ajuste de la función analítica constituye un proceso extremadamente complicado. El primero de ellos se deriva de la complejidad de la forma funcional, que hace que sean necesarios numerosos parámetros para describir adecuadamente el sistema reactivo. Esto es consecuencia directa del tamaño del sistema químico, que al tratarse de sistemas poliatómicos con más de cuatro átomos hacen necesaria una forma funcional más complicada que en el caso de sistemas mucho más estudiados, como son por ejemplo los sistemas triatómicos.

En segundo lugar hay que aclarar que la filosofía seguida en nuestro grupo de investigación a la hora de realizar el ajuste persigue una descripción, al menos razonable, de todas las propiedades del sistema reactivo, cinéticas y dinámicas. Es decir perseguimos una reproducción global y razonable del sistema, lo cual complica notablemente el proceso de ajuste.

Aunque para realizar el proceso de calibración no existe una metodología determinada y bien establecida, se ha intentado seguir un protocolo basado en una serie de pasos que ha resultado efectivo para tal fin. En primer lugar se calibran los parámetros que permiten reproducir la información teórica referente a reactivos y productos, es decir sus energías, y por lo tanto el calor de reacción, sus geometrías y sus frecuencias vibracionales. En segundo lugar se ajustan los parámetros que permiten reproducir la información teórica acerca del punto de silla, ajustando su energía, es decir la altura de barrera de la reacción, geometría y frecuencias. En este punto, los parámetros ajustados en el primer paso pueden sufrir un reajuste, ya que hay parámetros que afectan tanto a los reactivos como al punto de silla. En tercer lugar se intentará reproducir la información teórica acerca de los complejos intermedios, que al igual que en los casos anteriores son su energía, geometría y frecuencias vibracionales. Este tercer paso complica notablemente el proceso de ajuste ya que los parámetros con los que reproducir estos puntos estacionarios son los mismos que utilizamos para localizar los reactivos,

productos y punto de silla, lo cual conduce a sucesivos reajustes de parámetros previamente fijados. El motivo por el que los complejos intermedios se ven muy afectados por los parámetros con los que se ajustan el resto de puntos estacionarios se debe a que dichos complejos se sitúan en la superficie de energía potencial en zonas intermedias, es decir, los posibles complejos del canal de entrada se sitúan entre los reactivos y el punto de silla, al igual que los posibles complejos del canal de salida lo hacen entre éste y los productos. Finalmente, la cuarta etapa de este proceso de ajuste consiste en reproducir la topología del camino de reacción a ambos lados del punto de silla, etapa durante la cual los parámetros pueden sufrir un nuevo reajuste puesto que los complejos intermedios y el punto de silla pueden verse afectados. En definitiva, se trata de un proceso iterativo en el que estos cuatro pasos deben repetirse hasta que toda la información *ab initio* sea reproducida por la forma funcional. Es este el momento en el que se dispone de una superficie de energía potencial adecuada.

Capítulo 3

Descripción Local de la Superficie.

“Nothing resembles a new phenomenon as much as a mistake”.

Enrico Fermi.

Como indicamos anteriormente, la energía potencial $V(R)$ de un sistema molecular es una función de las posiciones nucleares (R), y por lo tanto, de $3N$ coordenadas cartesianas para los N núcleos

$$V = V(\vec{R}) = V(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = V(X_1, Y_1, Z_1, \dots, X_N, Y_N, Z_N) \quad 3-1$$

Como la energía total queda invariante bajo una traslación o rotación global, podemos definir un nuevo sistema de coordenadas, llamadas internas (S), en el cual la energía sólo depende de $k = 3N - 6$ (o $3N - 5$ en el caso de sistemas lineales) variables independientes

$$V = V(\vec{S}) = V(\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_k) \quad 3-2$$

A priori, las coordenadas internas S pueden ser cualesquiera, sin embargo, desde un punto de vista químico, resulta más conveniente utilizar un conjunto de longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros que nos permitan describir de forma cómoda la geometría de los sistemas.

En el caso de sistemas diatómicos, puesto que la energía potencial depende solamente de una

variable (longitud de enlace), hablaremos realmente de curva de energía potencial. En sistemas poliatómicos, las curvas de energía se convierten en superficies o hipersuperficies de energía potencial. Cada una de las $3N - 6$ coordenadas internas contribuye en una dimensión a esta hipersuperficie. Obviamente, tales hipersuperficies se hacen difícilmente visualizables conforme N aumenta. Por ello, en la práctica es habitual trabajar con cortes transversales de dichas hipersuperficies de potencial, que se denominan curvas de isoenergía, representadas seleccionando las dos variables más apropiadas de las que depende la energía.

En el caso de sistemas poliatómicos el análisis de la superficie de energía potencial se simplifica considerablemente cuando se contempla la superficie global como una sucesión de formas locales. En este sentido, podemos desarrollar la función $V(S)$ en serie de Taylor en la vecindad del punto S_0 , alrededor del cual deseamos estudiar nuestra superficie de potencial. Tomaremos como origen del desarrollo una configuración nuclear de referencia definida por el vector S_0

$$V(S) = V_0 + g_0 S + 1/2 S^T H_0 S + \dots \quad 3-3$$

donde $V_0 = V(S = 0) = V(S_0)$, $g_0 = [\vec{\nabla}_S V(S)]_{S_0}$ es el gradiente de energía potencial para $S = S_0$ y $H_0 = [\vec{\nabla}_S^T \vec{\nabla}_S V(S)]_{S_0}$ es la derivada segunda de la energía potencial o matriz de constantes de fuerza para $S = S_0$. El superíndice T indica la matriz transpuesta.

Este desarrollo hasta segundo orden será válido siempre que los desplazamientos internos sean pequeños y que las matrices g_0 y H_0 no sean ambas nulas. En estos casos, el desarrollo en serie debería incluir términos superiores.

3.1. Puntos estacionarios.

La relación 3-3 va a sernos útil para estudiar regiones características de las superficies de energía potencial. [65, 66] Existen puntos particulares sobre la superficie donde el gradiente se anula

$$g_0 = 0 \quad 3-4$$

Estos puntos se conocen como **puntos estacionarios** y presentan las siguientes particularidades:

1. Corresponden a estructuras moleculares más o menos estables.
2. La fuerza sobre los núcleos es nula.
3. Su posición es independiente del sistema de referencia elegido para localizarlo.

Si reescribimos la serie de Taylor (3-3) tomando como origen del desarrollo un punto estacionario Φ ($g_0 = 0$), obtenemos

$$E(S) = E_\Phi + 1/2 S^T H_\Phi S \quad 3-5$$

donde S representa ahora los desplazamientos desde el punto estacionario. Formalmente, lo que hemos hecho es una traslación del sistema de referencia del punto inicial S_0 al punto Φ .

Las variaciones de energía alrededor de dicho punto dependen únicamente de la matriz de derivadas segundas, H_Φ . El análisis de la matriz de constantes de fuerza se simplifica si previamente realizamos una rotación del sistema de coordenadas (coordenadas S a coordenadas S') a fin de elegir una orientación para la cual la matriz de constantes de fuerza se diagonalice, con lo que la expresión 3-5 tomará una forma más simple

$$V(S') = V_0 + 1/2 S'^T U^T H U S' = V_0 + 1/2 S'^T h_0 S' \quad 3-6$$

Si v_i son las componentes del vector S' y h_{ii} los elementos diagonales de la matriz h_0 ,

$$\Delta E = 1/2 \sum_{i=1}^K v_i^2 h_{ii} \quad 3-7$$

En el nuevo sistema de coordenadas el signo de ΔE depende sólo del signo de los valores propios de H .

La hipersuperficie expresada con la ecuación 3-7 se presta a un análisis extremadamente simple:

1. Si todos los h_{ii} son positivos ΔE debe ser siempre positivo, lo que significa que todo punto a una cierta distancia de Φ tiene una energía mayor. Esta condición corresponde, por lo tanto, a un mínimo sobre la superficie de energía potencial.
2. Si todos los h_{ii} son negativos ΔE es negativo y el punto estacionario es un máximo sobre la superficie de energía potencial.
3. Por otro lado, la existencia de algunas raíces nulas indican normalmente un comportamiento asintótico. Corresponden a direcciones del espacio donde hay pérdida de curvatura. Si a lo largo de estas direcciones la energía se mantiene constante se hablará de líneas, planos o hiperplanos estacionarios, pero también puede ser creciente o decreciente y se hablará de líneas, planos o hiperplanos oblicuos.
4. El último punto de especial interés en el estudio de los sistemas químicos es el punto de silla. Se trata del caso donde todos los valores propios de H_Φ son positivos a excepción de uno, que es negativo. El sistema es un mínimo en todas las direcciones excepto en una, respecto de la cual

es un máximo. Se habla entonces, de un minimax de orden uno. Esta situación presenta un gran interés, pues representa el punto de más alta energía sobre el camino de reacción de más baja energía conectando dos mínimos, llamados, respectivamente, reactivos y productos. [67]

Los puntos estacionarios de una SEP corresponden a estructuras moleculares estables donde el gradiente energético, o derivada primera de la energía respecto a las coordenadas, es nulo, y cuya posición es independiente del sistema de coordenadas elegido. Desde el punto de vista químico estos puntos corresponden a los reactivos, productos, punto de silla y complejos intermedios de reacción.

3.2. Camino de reacción. Hamiltoniano.

Una vez obtenida la energía y el gradiente de estos puntos, y habiendo sido caracterizados como mínimos o como puntos de silla mediante un cálculo de su matriz hessiana o matriz de derivadas segundas, el siguiente paso es la obtención del **camino de reacción**. Los puntos estacionarios sobre una SEP están claramente definidos en un sentido tanto químico como matemático sin embargo, no ocurre lo mismo con el camino de reacción. Además, es posible que una reacción química pueda discurrir por caminos diferentes, surgiendo así la necesidad de clarificar por cuál o cuáles de los posibles caminos tendrá lugar principalmente el proceso químico.

En principio, puede parecer obvio que el camino de reacción corresponda al camino de menor energía sobre la superficie de energía potencial que une reactivos y productos. Partiendo de esta definición, Murrell y Laidler [67] demostraron que si hay una barrera separando reactivos y productos debe existir sobre el camino de reacción un punto de energía máxima, que corresponderá a un punto estacionario con un solo valor propio negativo de la matriz de constantes de fuerza, es decir un punto de silla. Más tarde, McIver y Komorniki [68] demostraron que la presencia de un punto de silla entre reactivos y productos no implica necesariamente que éste sea el punto de silla para la reacción estudiada, ya que podría existir un punto de silla, diferente al primero, con una energía menor y que también conecte los reactivos y los productos de la reacción química.

Luego la definición de camino de mínima energía no corresponde a una definición unívoca del camino de reacción. Esta problemática pone en evidencia la dificultad y ambigüedad que existe a la hora de definir el camino de reacción. Para intentar resolver esta problemática Steckler y Truhlar [69] propusieron relacionar el camino de reacción con una o varias coordenadas internas de especial importancia en la reacción química, que suele ser denominada como coordenada de reacción. Así,

moviéndonos en esta coordenada desde reactivos a productos y optimizando las restantes coordenadas internas, $R_k = 1, 2, \dots, 3N - 7$, obtendríamos el camino de reacción. La altura de barrera correspondería al punto de mayor energía en el perfil energético obtenido. El inconveniente de esta metodología radica en que no siempre es posible identificar una coordenada interna apropiada como coordenada de reacción.

Otra forma de definir el camino de reacción es partir del punto de silla, previamente localizado, y seguir el gradiente máximo de la energía potencial hacia la zona de reactivos y productos, de forma que la disminución de la energía potencial sea máxima. Puesto que el gradiente en el punto de silla es cero, por ser un punto estacionario, el primer paso a la hora de calcular el camino de reacción es seguir la dirección indicada por su modo normal de frecuencia imaginaria, para continuar después siguiendo el gradiente máximo. El sistema de coordenadas más conveniente es el de las coordenadas escaladas de masa, [70]. En un sistema de N átomos, denotados como $i = 1, 2, \dots, N$, definimos las coordenadas cartesianas respecto al centro de masas del sistema como $R_{i\gamma}$, con $\gamma = x, y, z$. Pues bien, las coordenadas escaladas de masa vendrán dadas por

$$x_{i\gamma} = \left(\frac{m_i}{\mu}\right)^2 R_{i\gamma} \quad 3-8$$

donde m_i es la masa del átomo i y μ es la masa reducida del sistema, calculada a partir de las masas de los reactivos A y B con la expresión

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad 3-9$$

El uso de coordenadas escaladas de masa tiene la ventaja de simplificar la energía cinética de los núcleos desde su forma en el sistema de coordenadas cartesianas

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \sum_{\gamma} \left(\frac{dR_{i\gamma}}{dt}\right)^2 \quad 3-10$$

a la siguiente expresión

$$T = \frac{1}{2} \mu \sum_{i=1}^N \sum_{\gamma} \left(\frac{dx_{i\gamma}}{dt}\right)^2 \quad 3-11$$

Así, el movimiento del sistema poliatómico bajo el potencial $V(R_{i\gamma})$ es equivalente al movimiento de un punto de masa μ bajo el mismo potencial. En este sistema de coordenadas la energía cinética del sistema es diagonal. El camino de reacción calculado bajo este sistema de coordenadas siguiendo el gradiente máximo de la energía potencial se conoce como camino de mínima energía o “minimum energy path” (MEP) [71-73], aunque hay autores que prefieren llamarlo camino de reacción intrínseco o “intrinsic reaction coordinate” (IRC) [74].

Las coordenadas escaladas de masa tienen unidades de distancia, asignándole al punto de silla un valor de la coordenada de reacción de $s = 0$. La coordenada de reacción para un punto cualquiera del IRC se calcula como la distancia entre éste y el punto de silla. Por convenio, si este punto se encuentra entre los reactivos y el punto de silla la coordenada de reacción tendrá un valor negativo, mientras que si el punto se encuentra entre el punto de silla y los productos tendrá un valor positivo. Esta será la nomenclatura que se utilizará en esta memoria para referirnos al camino de reacción y a los puntos del mismo. Asimismo, para el cálculo del IRC utilizaremos el método de Page y McIver [75], que es un algoritmo que hace uso de las derivadas primeras y segundas de la energía.

Una cuestión importante a la hora de calcular el IRC es el tamaño de paso que debe tomar el algoritmo al calcular la distancia entre un punto y el consecutivo a éste, Δs . Un tamaño de paso demasiado grande puede conducir a comportamientos oscilatorios alrededor del camino de reacción, así como a una incorrecta evaluación de determinadas propiedades del sistema reactivo, mientras que un tamaño de paso demasiado corto puede hacer el proceso excesivamente largo y costoso desde el punto de vista computacional. Podemos considerar como adecuado un valor de $\Delta s = 0.01$ böhr.

El camino de reacción es una curva sobre la superficie de energía potencial, $V = f(s)$, una simple trayectoria conectando reactivos y productos a través del punto de silla. Para un sistema de N -átomos hay $3N$ grados de libertad, entre ellos 3 de traslación y 3 de rotación total del sistema, y uno correspondiente a la coordenada de reacción. Los restantes $3N-7$ grados de libertad corresponden a vibraciones ortogonales a la coordenada de reacción. Por tanto, una descripción del sistema reactivo más detallada que la ofrecida por el camino de reacción intrínseco debe incluir además de la coordenada de reacción los modos vibracionales ortogonales al mismo, conformando lo que se denomina **valle de reacción**, donde el camino de reacción representa sólo el fondo del valle.

Mientras que los cambios en la estructura molecular a lo largo del camino de reacción pueden proporcionarnos información sobre el mecanismo de una reacción química, una detallada descripción de la dinámica de la reacción requiere mayor información. Para ello es necesario caracterizar energéticamente el valle de la reacción que nos lleve de reactivos a productos a través del punto de silla. Así, debemos definir una coordenada de reacción a lo largo del camino de reacción, siendo el resto de las coordenadas ($3N - 7$) ortogonales a ella.

Miller y col. [76] describieron el sistema reaccionante en función de s , la coordenada de reacción, mediante las geometrías $x(s)$ y los $3N - 7$ modos normales locales $\{Q_k(s)\}$ (obtenidos por diagonalización de la matriz hessiana proyectada, como analizaremos más tarde) de puntos sobre el camino de reacción. En función de estas coordenadas, $(x_S, \{Q_k(s)\})$, y sus momentos conjugados, $(p_S, \{p_k\})$, el Hamiltoniano molecular sería

$$H(x_S, p_S, \{Q_k(s)\}, \{p_k\}) = T(x_S, p_S, \{Q_k(s)\}, \{p_k\}) + V(x_S, \{Q_k(s)\}) \quad 3-12$$

Consideremos un punto α del camino de reacción. Podemos escribir la energía potencial de un punto cercano a él, x , mediante un desarrollo en serie de Taylor en torno a α

$$V(x) = V(\alpha) + g(\alpha)(x - \alpha) + 1/2 (x - \alpha)H(\alpha)(x - \alpha) + \dots \quad 3-13$$

Por la definición de MEP podemos asociar el término dependiente del gradiente en x al movimiento en la coordenada de reacción, s . Los términos asociados a movimientos en direcciones ortogonales a la de la coordenada de reacción serán dependientes únicamente de términos en derivadas segundas, ya que en estas direcciones el punto α es un punto estacionario mínimo. Definiremos un operador de proyección P que elimine de la matriz H el movimiento a través de la coordenada de reacción, además de los movimientos de rotación y traslación globales [76]

$$H^P = (1 - P)H(1 - P) \quad 3-14$$

con lo que se obtienen $3N-7$ valores propios positivos.

En la aproximación de Miller y col. la superficie de energía potencial puede expresarse mediante un desarrollo en serie en torno al camino de reacción

$$V(x_S, \{Q_k(s)\}) = V_{MEP}(s) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} \omega_k(s)^2 Q_k(s)^2 \quad 3-15$$

donde $Q_k(s)$ son los $3N - 7$ modos normales locales, que describen el movimiento armónico de un punto a lo largo de las coordenadas ortogonales al camino de reacción, y $\omega_k(s)$ son las frecuencias vibracionales armónicas asociadas a dichas coordenadas. $V_{MEP}(s)$ es la energía potencial en el punto del MEP definido por el valor de la coordenada de reacción s . Las coordenadas $Q_k(s)$ y las frecuencias $\omega_k(s)$ se calculan mediante la diagonalización de la matriz hessiana proyectada, H^P , evaluada para cada punto s .

Una vez escrita la energía potencial en función de las coordenadas x_S y $Q_k(s)$, con el fin de construir el Hamiltoniano completo para el camino de reacción deberemos escribir el término cinético en función de estas mismas coordenadas y sus momentos conjugados, p_S y $P_k(s)$. [76, 77] Para el caso de un momento angular total nulo

$$T(x_S, p_S, \{Q_k(s)\}, \{p_k\}) \quad 3-16$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-7} p_k(s)^2 + \frac{1}{2} \frac{[p_S - \sum_{k=1}^{3N-7} \sum_{k'=1}^{3N-7} Q_k(s) p_{k'}(s) B_{kk'}(s)]^2}{[1 - \sum_{k=1}^{3N-7} Q_k(s) B_{kF}(s)]^2}$$

En esta expresión aparecen los llamados términos de acoplamiento, $B_{kk'}(s)$ y $B_{kF}(s)$. Los primeros se calculan mediante la expresión

$$B_{kk'}(s) = \frac{\partial L_k(s)}{\partial s} L_{k'}(s) \quad 3-17$$

siendo L_k el vector propio de la matriz H^p asociado al modo de vibración k . Este término describe el acoplamiento entre los modos de vibración k y k' provocado por el movimiento del sistema a lo largo del camino de reacción. Si estos términos no son nulos, puede haber un flujo de energía de un modo a otro, provocando pérdida de adiabaticidad. A estos términos de acoplamiento vibración-vibración se les conoce como "acoplamientos de Coriolis".

Los términos $B_{kF}(s)$, conocidos como acoplamientos de curvatura, se calculan mediante la expresión

$$B_{kF}(s) = \frac{\partial L_k(s)}{\partial s} x(s) \quad 3-18$$

Estos términos describen el acoplamiento entre el modo vibracional k y el camino de reacción. Reflejan la capacidad de transferencia entre la energía traslacional y vibracional debida a la curvatura del camino de reacción, que lleva consigo la aparición de fuerzas centrífugas que convierten la energía cinética del sistema a lo largo del camino de reacción en energía vibracional (Glasstone y col. [78]).

Se define la curvatura total del camino de reacción, $\kappa(s)$, como

$$\kappa(s) = \left[\sum_{k=1}^{3N-7} B_{kF}(s)^2 \right]^{1/2} \quad 3-19$$

Por otra parte, consideremos la reacción bimolecular $AX + B \rightarrow A + BX$. Se puede definir el ángulo oblicuo o "skew", β , mediante la expresión

$$\cos \beta = \left[\frac{m_A m_B}{(m_A + m_X)(m_X + m_B)} \right]^{1/2} \quad 3-20$$

El ángulo "skew" representa el ángulo entre el valle de reactivos y el de productos. Este ángulo se relaciona con la curvatura del camino de reacción mediante la expresión [79, 80]

$$-\left[\int_{-\infty}^{\infty} \kappa(s) ds \right] \frac{dx^R(s)}{ds} = (1 + \cos \beta) \quad 3-21$$

siendo $x^R(s)$ las coordenadas pesadas de masa en el canal de los reactivos. Un bajo valor del ángulo β implica altos valores de $\kappa(s)$, es decir, una gran curvatura del camino de reacción. Esto ocurrirá en sistemas en los que m_X es mucho menor que m_A y m_B , es decir, en sistemas donde un átomo ligero se transfiere de un átomo pesado a otro átomo pesado (restricción cinemática Pesado-Ligero-Pesado). Así, mientras que el sistema $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ presenta un ángulo β de 60.0° , en el sistema $Cl + HD \rightarrow ClH + D$ dicho ángulo toma un valor de 36.4° , siendo para la reacción $Cl + HCl \rightarrow ClH + Cl$ de 13.5° . Es en este tipo de sistemas en los que la curvatura del camino de reacción va a tener mayor importancia. Aunque la

ecuación 3-20 se define para reacciones átomo-diátomo, podemos utilizarla para evaluar el ángulo β y estimar cualitativamente la importancia de la curvatura del camino de reacción en el caso de reacciones entre sistemas poliatómicos, tomando como m_A y m_B las masas de los subsistemas entre los que se transfiere el átomo X.

Capítulo 4

Caracterización Teórica de Sistemas Reactivos.

“It is also a good rule not to put too much confidence in experimental results until they have been confirmed by theory”.

Sir Arthur Eddington.

En el capítulo 2 se indicó que el proceso de interpolación, ajuste o calibrado en la construcción de superficies de energía potencial se basa, hoy en día, exclusivamente en cálculos de estructura electrónica *ab initio* de alto nivel. En este capítulo repasaremos brevemente esta metodología.

La resolución de la ecuación de Schrödinger 2-1 nos proporciona la función de estado, $\Psi(r, R)$, y la energía, E , del sistema. Todas las propiedades de las moléculas aisladas y del sistema reactivo pueden obtenerse a partir de esta información, la cual, en definitiva, nos permite caracterizar la superficie de energía potencial.

Actualmente, la mayoría de los métodos *ab initio* para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica se basan en el modelo de orbitales moleculares, donde cada orbital molecular se expresa como una combinación lineal de orbitales atómicos. El método de Hartree-Fock (HF) representó la primera aproximación seria a este problema, proporcionando la función de estado y la energía del

sistema. La principal deficiencia del método HF radica en que no se consideran las interacciones instantáneas de los electrones sino solamente la interacción de cada electrón con una distribución promedio del resto de los electrones. Este problema se conoce como energía de correlación electrónica, y conduce a errores significativos en el cálculo de la energía electrónica.

Para reducir lo más posible el error de correlación electrónica característico del proceso monoconfiguracional de Hartree-Fock se han propuesto diversos métodos, que se conocen genéricamente como métodos post Hartree-Fock (post-HF). Básicamente, hay tres aproximaciones al problema de la correlación electrónica (aunque esta clasificación no es única): métodos monoconfiguracionales, métodos multiconfiguracionales y métodos del funcional de la densidad (DFT).

Los **métodos monoconfiguracionales** se basan en un único determinante de Hartree-Fock, e incluyen los siguientes métodos:

A. Métodos de interacción de configuraciones (CI). [81]

En los métodos de interacción de configuraciones todo estado electrónico de una especie química se describe por varias configuraciones electrónicas. La función de estado correspondiente se escribe entonces como una combinación lineal de funciones de estado de configuración (Configuration State Function), las cuales son o bien determinantes de Slater o bien combinaciones simples de determinantes.

Estos determinantes se construyen reemplazando uno o varios orbitales ocupados de la única configuración modelo de Hartree-Fock por uno o varios orbitales virtuales.

La interacción de configuraciones se denomina completa (FULL) cuando la función de estado es una combinación lineal de la función Hartree-Fock y de aquellas que resultan de todas las sustituciones posibles, simples (S), dobles (D), triples (T), etc., teniendo en cuenta los orbitales disponibles

$$\Psi = \sum_{k>0} C_k \psi_k = C_0 \psi_0 + \sum_S C_S \psi_S + \sum_D C_D \psi_D + \dots \quad 4-1$$

Observar que en el proceso variacional sólo se optimizan los coeficientes de la expansión, C_k .

La función de estado aproximada del estado fundamental de una molécula puede escribirse como

$$\Psi_0^{\text{approx}} = \sum_k C_k \left\{ A \prod_i \sigma_i(\omega_i) \sum_p c_{pi} \left(\sum_{\mu} c_{p\mu} g_{\mu} \right) \right\}_i \quad 4-2$$

que sustituye a la función Hartree-Fock. Esta función es muy próxima a la función de estado exacta no

relativista de este estado cuando resulta de una CI completa realizada con una base correspondiente al límite Hartree-Fock.

Generalmente es imposible efectuar una interacción de configuraciones completa, estaría limitada a sistemas muy pequeños y con conjuntos de base limitados. Por ello, en la práctica se usan métodos de interacción de configuraciones limitados o truncados. Si se incluyen todas las simples y dobles sustituciones desde un determinante Hartree-Fock de referencia el método se llama CISD. Este método es variacional, pero no autoconsistente.

B. Teoría de perturbaciones de muchos cuerpos.

El método de perturbaciones de muchos cuerpos (MBPT) fue introducido originalmente por Möller y Plesset, [82] y también se conoce como método MP en muchos programas comerciales. Este método trata la parte de correlación del Hamiltoniano como una perturbación de la parte Hartree-Fock y trunca la expansión de la energía en algún orden. El método es autoconsistente en cualquier orden, pero no es variacional.

El método de perturbaciones de Möller-Plesset se basa en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger.

El Hamiltoniano H del sistema considerado se escribe como la suma de un operador no perturbado, H_0 , y de un operador de perturbación, λV , donde λ es un parámetro real

$$H = H_0 + \lambda V \quad 4-3$$

Si se admite que λV es una pequeña perturbación, las soluciones de la ecuación de Schrödinger se pueden desarrollar en series de Taylor

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad 4-4$$

y

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad 4-5$$

La introducción de estos desarrollos en la ecuación de Schrödinger permite deducir las siguientes relaciones, mediante la condición $\langle \Psi^{(0)} | \Psi \rangle = 1$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0 \quad 4-6$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)} \quad 4-7$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} \quad 4-8$$

En el método de Möller-Plesset el operador no perturbado se define como la suma de los operadores de Fock monoeléctricos

$$H_0 = \sum_i F_i \quad 4-9$$

Las funciones ψ_0 y ψ_k de la ecuación (4-1) son las soluciones de la ecuación

$$H_0 \Psi_S = E_S \Psi_S \quad 4-10$$

En cuanto al término E_S , es igual a la suma de las energías de los orbitales contenidos en Ψ_S

$$E_S = \sum_i \epsilon_i^S \quad 4-11$$

El uso de las relaciones 4-6, 4-7 y 4-8 permite encontrar las expresiones de $E^{(0)}$, $E^{(1)}$ y $E^{(2)}$

$$E^{(0)} = \sum_i \epsilon_i^0 \quad 4-12$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad 4-13$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(1)} \rangle \quad 4-14$$

La suma de $E^{(0)}$ y $E^{(1)}$ es la energía de Hartree-Fock. Para calcular $E^{(2)}$ es necesario calcular previamente la función $\Psi^{(1)}$. Con este fin, se desarrolla $\Psi^{(1)}$ en términos de la ecuación 4-10

$$\Psi^{(1)} = \sum_S C_S \Psi_S \quad 4-15$$

Llevando esta relación a la ecuación 4-7 se obtiene la expresión de los coeficientes de la ecuación 4-15

$$C_S = \frac{\langle \Psi_S | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_S} \quad 4-16$$

El término $E^{(2)}$ puede deducirse de la ecuación 4-14

$$E^{(2)} = - \sum_S \frac{|\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_S \rangle|^2}{E_S - E^{(0)}} \quad 4-17$$

Esta primera perturbación de la energía Hartree-Fock es siempre negativa. Las correcciones energéticas de orden superior se deducen de manera similar.

La notación utilizada para precisar el método de perturbación de Möller-Plesset usado debe indicar el orden de la perturbación, la naturaleza de las sustituciones que generan las funciones Ψ_S y la base empleada. Así, la notación MP2 = FULL significa que el cálculo se efectúa con el método de Möller-Plesset limitado a orden 2 considerando todas las dobles sustituciones (las otras sustituciones no contribuyen efectivamente a $E^{(2)}$). Por otra parte, la notación MP4(FC)SDTQ indica que el cálculo se ha realizado con el método de Möller-Plesset limitado a orden 4, considerando todas las sustituciones simples, dobles, triples y cuádruples, sin hacer intervenir los orbitales internos (FC = Frozen Core).

C. Teoría Coupled-Cluster (CC). [83, 84]

El método Coupled-Cluster es un método autoconsistente pero no variacional. Introduce configuraciones sustituidas en una forma multiplicativa, en lugar de hacerlo de manera aditiva, como en el método CI (ecuación 4-1)

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_{HF} \quad 4-18$$

donde Φ_{HF} representa un determinante Hartree-Fock y

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad 4-19$$

donde \hat{T}_i es el operador de excitación i-electrónico, que produce las simples, dobles, triples, etc. excitaciones. Así, los determinantes que describen las mono y biexcitaciones se obtendrían a partir de los operadores \hat{T}_1 y \hat{T}_2 , respectivamente, haciendo uso de las siguientes relaciones

$$\hat{T}_1 \Phi_{HF} = \sum_i^{\text{ocu}} \sum_a^{\text{vir}} t_i^a \Phi_i^a \quad 4-20$$

$$\hat{T}_2 \Phi_{HF} = \sum_{i<j}^{\text{ocu}} \sum_{a<b}^{\text{vir}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad 4-21$$

donde t son los coeficientes que dan idea del peso que cada uno de los determinantes excitados tiene en la función de estado total coupled cluster Ψ_{cc} . Combinando las ecuaciones 4-18 y 4-19 obtenemos la siguiente expresión para dicha función

$$\Psi_{cc} = e^T \Phi_{HF} = \left[1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \right] \Phi_{HF} \quad 4-22$$

De esta forma, el término e^T que contiene al operador se desarrolla diferenciando los términos que generan todas las excitaciones de cada tipo. Así, el primer término genera la función de estado de referencia Φ_{HF} y el segundo todos los estados monoexcitados. Los términos contenidos en el primer paréntesis generan todos los posibles estados doblemente excitados mientras que los del tercer y cuarto paréntesis generan todas las posibles funciones de estados triple y cuádruplemente excitadas, respectivamente. Si continuamos desarrollando el operador obtendríamos todas las posibles excitaciones a partir de la función de estado de referencia. Es importante destacar que los estados excitados así generados pueden ser conectados (T_i) o desconectados (T_i^n). Físicamente, un estado conectado cuádruplemente excitado, como es el generado por el operador \hat{T}_4 , considera cuatro electrones interactuando simultáneamente, mientras que un estado desconectado cuádruplemente excitado, como el que genera el operador \hat{T}_2^2 , considera dos parejas de electrones que no interactúan entre sí pero en las que cada electrón interactúa con su pareja.

La ecuación de Schrödinger con la función de estado coupled cluster queda de la forma

$$\hat{H}e^T\Phi_{HF} = Ee^T\Phi_{HF} \quad 4-23$$

Si en el desarrollo del término e^T incluyéramos todos los posibles operadores, de manera que se generaran todas las posibles funciones de estado excitadas, la energía obtenida de la resolución numérica de la ecuación de valores propios 4-23 sería exacta. Esto es imposible salvo para los sistemas más pequeños, de manera que cuando se trata de sistemas poliatómicos con numerosos electrones, como son los considerados en esta memoria, surge la necesidad de truncar el desarrollo de dicho término en algún nivel de excitación, obteniendo así una energía aproximada. Según donde se trunque al operador \hat{T} obtendremos un método coupled cluster u otro, que será más o menos exacto en función de lo severo que sea el truncamiento. Así, si por ejemplo consideramos que $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, el método estará considerando únicamente todas las mono y biexcitaciones, denotándose el método por CCSD, mientras que si además incluyéramos todas los posibles triexcitaciones el método se denotaría por CCSDT. El coste computacional al ir incluyendo cada vez un mayor orden de excitación se incrementa notablemente, por lo que métodos como los CCSDT y CCSDTQ (que incluyen las tetraexcitaciones) sólo son aplicables a sistemas con un número de electrones muy pequeño.

Una alternativa a la aplicación de métodos como el CCSDT, muy costoso computacionalmente, es el cálculo de la contribución de las triples excitaciones mediante el método MP4, que es un método basado en la teoría de perturbaciones de Möller y Plesset [82] y que es menos costoso computacionalmente. Este método, denotado como CCSD(T), incluye además un término que describe el acoplamiento entre los estados mono y triplemente excitados. A pesar de su coste computacional, los métodos CC presentan una importante ventaja en el estudio de sistemas de capa abierta, y es que tratan adecuadamente el problema de la contaminación de espín.

Un caso especial del método CC monoconfiguracional fue introducido por el grupo de Pople en 1987, denominado Quadratic Configuration Interaction, QCI [85]. Aquí las ecuaciones normales de la teoría CI se modifican introduciendo nuevos términos, los cuales son cuadráticos en los coeficientes configuracionales y aseguran la autoconsistencia en la energía resultante final. Se ha encontrado que cuando se limita a simples y dobles sustituciones, el método QCISD es equivalente al modelo CCSD.

El segundo grupo de aproximaciones al problema de la correlación electrónica son los **métodos multiconfiguracionales**. Estos métodos se basan no en un único determinante, como el método Hartree-Fock, sino en múltiples determinantes. La necesidad de la elección de configuraciones de referencia implica que no puedan aplicarse de forma automática, lo que puede conducir a resultados que no sean autoconsistentes.

Una función de estado multiconfiguracional del campo autoconsistente (MCSCF) es una

expansión corta CI, en la cual se optimizan simultáneamente los coeficientes de la expansión y los coeficientes que definen cada uno de los espín-orbitales que forman el determinante de partida. Recordar que en el método monoconfiguracional CI sólo se optimizaban los coeficientes del desarrollo, ecuación. 4-1. Una aproximación para la selección de configuraciones es el método CASSCF (full valence complete active space SCF), el cual incluye en la función de estado MCSCF todas las excitaciones desde orbitales ocupados de valencia a orbitales virtuales (en general, m electrones se distribuyen de todas las maneras posibles entre k orbitales moleculares, manteniendo el espín y la simetría del momento angular).

Por razones prácticas, un cálculo MCSCF contiene sólo un número relativamente pequeño de configuraciones distintas relativas al número total de configuraciones posibles (desde unas pocas a varios cientos). Si se desea mayor certeza en los cálculos se pueden combinar dos aproximaciones en un esquema aún más complejo. El método más usado consiste en realizar un cálculo CI comenzando con un estado de referencia MCSCF, como opuesto a un estado HF de referencia. El nuevo método se conoce como MRCI (Multireference Configuration Interaction), pero dada su dificultad está limitado a sistemas muy pequeños.

Finalmente, la tercera aproximación al problema de la correlación electrónica son los **métodos del funcional de la densidad, DFT**. Mientras que los métodos discutidos anteriormente se basan en la búsqueda de la función de estado exacta, los métodos DFT se basan en la determinación directa de la energía exacta del estado fundamental, la cual es un funcional de la densidad electrónica (una función de solamente 3 variables en lugar de $3n$), sin la necesidad de contar con una función de estado multieletrónica. Así, los métodos DFT permiten el cálculo de estructuras y propiedades de moléculas muy grandes (cientos de átomos), lo cual es normalmente un problema, y en algunos casos resulta incluso prohibitivo, con cálculos *ab initio* de alto nivel basados en la función de estado.

Aunque esta teoría surgió primeramente en el campo de la Física para el estudio de estructuras electrónicas de sólidos, superficies, etc., pronto se hizo popular en el campo de la Química debido a su certeza aceptable, bajo coste computacional y desarrollo y distribución de paquetes comerciales de Química Cuántica. Los métodos DFT se basan en el teorema de Hohenberg-Kohn, [86] enunciado en 1964, que establece que la energía total de un sistema en su estado fundamental es un funcional de sólo la densidad electrónica y la posición fija de los núcleos, y que cualquier otra densidad que la verdadera conducirá necesariamente a una energía más alta, proporcionando, por tanto, un principio variacional para encontrar la densidad. Un año más tarde (1965) Kohn y Sham [87] propusieron una aproximación práctica para realizar cálculos DFT. El método autoconsistente de Kohn-Sham se puede formular de una manera semejante a la teoría HF, donde la matriz de "solo-canje" en la teoría HF se

reemplaza formalmente por una expresión más general, que incluye un “funcional de canje” y un “funcional de correlación”. Así, las ecuaciones Hartree-Fock

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad 4-24$$

donde el operador de Fock se escribe como suma de términos monoeléctricos (H) y bielectrónicos de Coulomb (J) y de canje (K)

$$F = H + J + K \quad 4-25$$

se reemplazan por las ecuaciones de Kohn-Sham, formalmente idénticas (ecuación 4-24), donde los operadores monoeléctricos y de Coulomb son iguales que antes, pero el operador de canje se reemplaza por un “funcional de canje” y un “funcional de correlación”

$$F = H + J + K^{XC} \quad 4-26$$

En los últimos años se han propuesto una gran variedad de funcionales de canje y correlación, conduciendo a una gran variedad de métodos DFT. Así, la función K^{XC} puede evaluarse por,

1. Canje HF exacto,
2. Canje de Slater
3. Canje de Becke
4. Correlación local de Vosco, Wilk y Nusair (VWN)
5. Correlación de Lee, Yang y Parr (LYP)
6. Correlación de Perdew y Wang (PW)
7. Cualquier otra combinación de los anteriores.

Por ejemplo, el método B3LYP ha llegado a ser uno de los métodos DFT más populares. Trata el funcional de canje con el método de Becke y el funcional de correlación con el método de Lee-Yang-Parr.

Capítulo 5

Teorías Estadísticas. Teoría Variacional del Estado de Transición.

“It does not matter how beautiful your theory is, it does not matter how smart you are. If it does not agree with experiment, it is wrong”.

Richard Feynman.

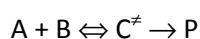
A lo largo del siglo XX se propusieron diversas teorías para explicar la reactividad química, y las que estaban basadas en el conocimiento de la superficie de energía potencial se pueden agrupar en dos amplias categorías:

1. Teorías estadísticas: Teorías del Estado de Transición, basadas en el hecho de que la constante de velocidad es una magnitud macroscópica térmicamente promediada.
2. Teorías dinámicas clásicas y cuánticas, basadas en la resolución de las ecuaciones clásicas (Hamilton) o cuánticas (Schrödinger), respectivamente, sobre la superficie de energía potencial.

5.1. Teoría Convencional del Estado de Transición.

Aprovechando que la constante de velocidad es una magnitud macroscópica térmicamente promediada, el uso de teorías estadísticas se presenta como una alternativa eficaz para su cálculo. La forma tradicional de evaluar esta constante de velocidad es la Teoría del Estado de Transición (TET), enunciada en 1935 por Eyring [88] y Evans y Polanyi.[89] La teoría se basa en los siguientes postulados: [90, 91]

1. Validez de la aproximación de Born-Oppenheimer.
2. Existencia de un complejo activado. La reacción entre los reactivos A y B ocurre a través de una cuasimolécula de alta inestabilidad que representa el estado de máxima energía en el camino de reacción, denominado complejo activado, C^\ddagger , que se descompone en productos



Matemáticamente corresponde a un punto de silla. Muchos textos usan como sinónimo “estado de transición”, pero aquí evitaremos esta terminología y reservaremos su uso para un contexto más adecuado, cuando hablemos de la Teoría Variacional del Estado de Transición.

3. En la región de transición existe una separación entre la coordenada de reacción, la cual puede tratarse como una traslación clásica, y el resto de los modos (rotación y vibración), los cuales pueden tratarse clásica o mejor aún, cuánticamente.
4. Existencia de un equilibrio térmico entre los reactivos y el complejo activado. Este postulado permite la derivación de la conocida formulación termodinámica de esta teoría. Así, la constante de velocidad usando funciones de partición viene dada por

$$k = \frac{k_B T}{h} K_{eq}^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{|C^\ddagger|}{|A||B|} = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} e^{\frac{-\Delta E^\ddagger}{RT}} \quad 5-1$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, h la constante de Planck, q^\ddagger , q_A y q_B las funciones de partición del complejo activado y de los reactivos, respectivamente (donde se supone una separación de los movimientos electrónico, vibracional, rotacional y traslacional, $q = q_e q_v q_r q_t$), R la constante de los gases ideales y ΔE^\ddagger la altura de la barrera.

Si la constante de equilibrio K_{eq}^\ddagger se expresa en función de la energía libre de Gibbs molar en el estado estándar

$$\Delta G^{\ddagger,0} = -RT \ln [K_{eq}^\ddagger / K^0] \quad 5-2$$

donde K^0 es el inverso de la concentración en el estado estándar, de valor $1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$,

entonces la ecuación 5-1 resulta

$$k = \frac{k_B T}{h} K^0 e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger,0}}{RT}} \quad 5-3$$

Teniendo en cuenta la relación entre la energía libre, la entalpía y la entropía, $\Delta G^{\ddagger,0} = \Delta H^{\ddagger,0} - T\Delta S^{\ddagger,0}$

$$k = \frac{k_B T}{h} K^0 e^{\frac{\Delta S^{\ddagger,0}}{R}} e^{\frac{-\Delta H^{\ddagger,0}}{RT}} \quad 5-4$$

donde $\Delta S^{\ddagger,0}$ y $\Delta H^{\ddagger,0}$ son las variaciones de entropía y entalpía estándar, respectivamente.

En la práctica, la constante de velocidad para una reacción bimolecular se expresa en unidades de concentración, $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, donde el término temporal s^{-1} corresponde al término $k_B T/h$. Por tanto, el estado estándar o de referencia para las magnitudes termodinámicas $\Delta G^{\ddagger,0}$, $\Delta S^{\ddagger,0}$ y $\Delta H^{\ddagger,0}$ se define en términos de concentración, 1 mol dm^{-3} .

De la ecuación 5-3 se deduce que cuanto mayor sea la energía libre de Gibbs en el complejo activado menor será la constante de velocidad. Además, en la evaluación de esta propiedad es necesario tener en cuenta los efectos energéticos y entrópicos (ecuación 5-4).

5. La velocidad de la reacción es la velocidad con la que los complejos activados se convierten en productos. Desde un punto de vista dinámico, los sistemas moleculares que atraviesan la región de transición en la dirección de los productos no pueden recruzar. Este postulado permite la derivación de la formulación dinámica de la Teoría del Estado de Transición. Desde el punto de vista de la dinámica clásica, la velocidad de la reacción corresponde al flujo neto de trayectorias en la dirección de los productos a través de una superficie divisoria, la cual es ortogonal al camino de reacción, sin posibilidad de retorno hacia reactivos. En la TET esta superficie divisoria se localiza en el punto de silla, que por convenio tiene un valor de coordenada de reacción $s = 0$.

La Teoría del Estado de Transición proporcionaría la constante de velocidad exacta si no hubiese efectos de recuce. En realidad, estos efectos de recuce tienen lugar en algunas reacciones, por lo que se puede concluir que la TET proporciona un límite superior a la verdadera constante de velocidad (en este análisis no se tiene en cuenta el efecto túnel mecanocuántico, que analizaremos posteriormente).

5.2. Visión dinámica de la Teoría del Estado de Transición.

Para entender mejor la hipótesis de no-recuce se procederá a la deducción dinámica de la

constante de velocidad, que además tiene la ventaja de mostrar claramente que la TET también asume que los sistemas reactivos se desplazan sobre la SEP.

Desde el punto de vista dinámico hablaremos del flujo de sistemas que atraviesan la superficie divisoria localizada en el punto de silla. El flujo total que atraviesa esta superficie será la suma de dos contribuciones

$$F_{\text{Total}} = F_{r \rightarrow p} + F_{p \rightarrow r} \quad 5-5$$

el flujo desde reactivos a productos ($F_{r \rightarrow p}$) y el flujo en el sentido inverso, es decir, de productos a reactivos ($F_{p \rightarrow r}$). De acuerdo con la hipótesis de no recruce, en la Teoría Convencional del Estado de Transición sólo se considera el flujo reactivo, $F_{r \rightarrow p}$, para el cálculo de la constante de velocidad.

Supongamos una reacción bimolecular $A + B \rightarrow AB^\ddagger$. En el espacio de fase el estado de una molécula con n átomos viene representado por un simple punto, caracterizado por $3n$ coordenadas espaciales (q_i) y $3n$ momentos conjugados (p_i). En este espacio de fase el elemento de volumen es

$$d\tau = \prod_{i=1}^{3n} dq_i dp_i = dq_1 \dots dq_{3n} dp_1 \dots dp_{3n} \quad 5-6$$

Por tanto, podemos definir el número de sistemas (N_A , N_B y N_{AB^\ddagger}) como el número de puntos en el espacio de fase contenidos en un volumen $d\tau$

$$N = \int_V \rho(q, p) d\tau \quad 5-7$$

donde $\rho(q, p)$ es la densidad de dichos puntos. N_A y N_B corresponden al número de sistemas encerrados en un elemento de volumen en la zona de reactivos, antes de la superficie divisoria (reactivos). N_{AB^\ddagger} corresponde al número de sistemas encerrados por unidad de volumen en la superficie divisoria (estado de transición).

Así, el cociente entre las moléculas que están en el diferencial de volumen sobre la superficie divisoria (dN^*) y las moléculas que están en la zona de reactivos ($N = N_A + N_B$) será

$$\frac{dN^*}{N} = \frac{\rho d\tau}{\int_V \rho d\tau} \quad 5-8$$

Por otra parte, si aceptamos la aproximación de equilibrio local a una temperatura T , podemos expresar la densidad de estados ρ mediante una distribución de Boltzmann

$$\rho = \rho_0 \exp(-H/k_B T) \quad 5-9$$

siendo ρ_0 una constante y H el Hamiltoniano clásico del sistema.

Observar que como se ha promediado con respecto a la temperatura, el desarrollo que estamos

siguiendo es el canónico. Si en lugar de promediar con respecto a la temperatura lo hubiéramos hecho con respecto a la energía, el desarrollo sería microcanónico. Por tanto, sustituyendo $d\tau$ (ecuación 5-6) y ρ (ecuación 5-9) en la ecuación 5-8

$$\frac{dN^*}{N} = \frac{\rho d\tau}{\int_V \rho d\tau} \quad 5-10$$

$$= \frac{\rho_o \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) dq_1^\ddagger \dots dq_{3n}^\ddagger dp_1^\ddagger \dots dp_{3n}^\ddagger}{\int_{V_R}^A \rho_o \exp\left(-\frac{H_A}{k_B T}\right) dq_1^A \dots dq_{3n}^A dp_1^A \dots dp_{3n}^A \int_{V_R}^B \rho_o \exp\left(-\frac{H_B}{k_B T}\right) dq_1^B \dots dq_{3n}^B dp_1^B \dots dp_{3n}^B}$$

Según la Termodinámica Estadística clásica, la función de partición se define como

$$z_c(T) = \frac{1}{h^{3n}} \int \rho_o \exp(-H/k_B T) d\tau \quad 5-11$$

por lo que el denominador de la ecuación 5-10 quedaría

$$N = N_A N_B = \int_{V_R} \rho d\tau = h^{3n} z_c^A(T) h^{3n} z_c^B(T) = h^{3n} z_c^A(T) z_c^B(T) V^2 \quad 5-12$$

es decir, es el producto de las funciones de partición clásicas de los reactivos por unidad de volumen.

Así

$$N = h^{3n} \frac{z_c^A(T) z_c^B(T) V^2}{N_A N_B} = h^{3n} \frac{z_c^A(T) z_c^B(T)}{|A||B|} \quad 5-13$$

Luego la ecuación 5-10 quedaría

$$dN^* = \frac{|A||B|}{h^{3n} z_c^A(T) z_c^B(T)} \rho_o \exp(-H/k_B T) dq_1^\ddagger \dots dq_{3n}^\ddagger dp_1^\ddagger \dots dp_{3n}^\ddagger \quad 5-14$$

donde dN^* es el número de moléculas por unidad de volumen en la superficie divisoria. Por lo tanto, contiene todos los estados de transición, los que provienen del flujo de reactivos a productos y los que provienen del flujo en sentido contrario. Admitiendo la hipótesis de no recuce sólo se considera el flujo desde reactivos a productos y así, la velocidad de paso de un punto representativo a través del volumen del espacio de fase sobre la superficie divisoria será

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{|A||B|}{h^{3n} z_c^A(T) z_c^B(T)} \rho_o \frac{dq_1^\ddagger}{dt} \exp(-H/k_B T) dq_2^\ddagger \dots dq_{3n}^\ddagger dp_1^\ddagger \dots dp_{3n}^\ddagger \quad 5-15$$

donde hemos supuesto que el grado de libertad asociado al camino de reacción es el número 1.

Para obtener la velocidad de reacción total se debe integrar sobre todos los espacios de fase en la superficie divisoria

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{|A||B|}{h^{3n}z_c^A(T)z_c^B(T)} \int \rho_0 \frac{dq_1^\ddagger}{dt} \exp(-H/k_B T) dq_2^\ddagger \dots dq_{3n}^\ddagger dp_1^\ddagger \dots dp_{3n}^\ddagger \quad 5-16$$

De acuerdo con la tercera hipótesis de la Teoría del Estado de Transición, separamos la coordenada de reacción (q_1^\ddagger) del resto de coordenadas. Así, el Hamiltoniano se desdobra en dos partes, H_1^\ddagger , asociado a la energía a lo largo del camino de reacción, y H' asociado a la energía de las coordenadas ortogonales al mismo

$$H = H_1^\ddagger + H' \quad 5-17$$

El Hamiltoniano H_1^\ddagger corresponde a la energía traslacional

$$H_1^\ddagger = \frac{(p_1^\ddagger)^2}{2\mu_1} \quad 5-18$$

donde μ_1 es la masa reducida, y

$$p_1^\ddagger = \mu_1 (dq_1^\ddagger / dt) \quad 5-19$$

y en la integración sólo se consideran los valores positivos de p_1^\ddagger , es decir, en la dirección de reactivos a productos (hipótesis de no recruce).

Sustituyendo las ecuaciones 5-17, 5-18 y 5-19 en la ecuación 5-16

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{|A||B|}{h^{3n}z_c^A(T)z_c^B(T)} \int \frac{p_1^\ddagger}{\mu_1} \exp\left(-\frac{(p_1^\ddagger)^2}{2\mu_1 k_B T}\right) dp_1^\ddagger \int \rho_0 \exp(-H/k_B T) dq_2^\ddagger \dots dq_{3n}^\ddagger dp_1^\ddagger dp_{3n}^\ddagger \quad 5-20$$

La integral sobre p_1^\ddagger resulta ser $k_B T$, mientras que la segunda integral tiene una forma similar a la función de partición clásica (ecuación 5-11), aunque con un grado de libertad menos, y resulta ser $z_c^*(T)h^{3n-1}V$, donde $z_c^*(T)$ es la función de partición del estado de transición por unidad de volumen con respecto a la energía de este punto. Sustituyendo en la ecuación 5-20

$$\frac{dN^*}{dt} = \frac{|A||B|}{h^{3n}z_c^A(T)z_c^B(T)} k_B T z_c^*(T) h^{3n-1} V = |A||B| \frac{k_B T}{h} \frac{z_c^*(T)}{z_c^A(T)z_c^B(T)} V \quad 5-21$$

Hay que tener en cuenta que en este desarrollo para el cálculo de las funciones de partición hemos tomado como nivel cero de energía el correspondiente a cada sistema. Tomando como cero de energía potencial el de los reactivos

$$z_c^\ddagger(T) = z_c^*(T) \exp(-\Delta E_0 / k_B T) \quad 5-22$$

donde ΔE_0 es la altura de la barrera. Así, la ecuación 5-21 resulta

$$\frac{dN}{dt} = |A||B| \frac{k_B T}{h} \frac{z_c^\ddagger(T)}{z_c^A(T)z_c^B(T)} V \exp(-\Delta E_0 / k_B T) \quad 5-23$$

Si comparamos esta ecuación con la expresión clásica de la constante de velocidad

$$v(T) = |A||B|k(T) \quad 5-24$$

la constante de velocidad resulta ser

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{z_c^\ddagger(T)}{z_c^A(T)z_c^B(T)} V \exp(-\Delta E_o/k_B T) \quad 5-25$$

Si en la ecuación 5-25 sustituimos las funciones de partición clásicas (z) por las cuánticas (q) obtenemos la expresión mostrada en la ecuación 5-1.

5.3. Teoría Variacional del Estado de Transición.

Como se dijo anteriormente, la Teoría Convencional del Estado de Transición proporcionaría la constante de velocidad exacta si no hubiese efectos de recuce. Estos efectos de recuce tienen lugar en algunas reacciones, para las que la TET proporciona un límite superior a la verdadera constante de velocidad (en este análisis no se tiene en cuenta el efecto túnel mecanocuántico).

Este límite superior de la teoría sugiere que una alternativa para mejorar los resultados sería variar la localización de la superficie divisoria para minimizar así la constante de velocidad. Esta metodología da lugar a la Teoría Variacional del Estado de Transición (TVET), y la superficie divisoria origina el estado de transición (ET). Es en este contexto de la TVET cuando se habla con propiedad de "estado de transición". Horiuti [92] en 1938 ya comenzó la formulación dinámica de esta teoría, la cual fue ampliada por Keck [93] en 1967 y desarrollada por Truhlar, Garrett y col., [80] quienes aúnan conceptos dinámicos y termodinámicos.

Desde el punto de vista termodinámico, minimizar la constante de velocidad equivale a maximizar la energía libre de Gibbs estándar de activación generalizada, $\Delta G^{G,o}(T, s)$. Por lo tanto, en esta aproximación variacional se trabaja con energías y entropías a lo largo del camino de reacción buscando el valor máximo de ΔG^o . Este valor determina la localización el estado de transición

$$k_{TETV} = \min_s k_{TET}(T, s) = \min_s \left\{ \frac{k_B T}{h} K^o \exp \left(- \frac{\Delta G^{G,o}(T, s)}{RT} \right) \right\} \quad 5-26$$

La Teoría Variacional del Estado de Transición representa un avance considerable respecto a la teoría anterior, donde los efectos de recuce se reducen localizando variacionalmente la superficie del estado de transición, con el objeto de minimizar la constante de velocidad. En este sentido dinámico también representa un puente de conexión con las teorías dinámicas de la reactividad química. Observar que cuando la superficie de separación se encuentra variacionalmente para cada energía total se denomina teoría variacional microcanónica, y cuando se encuentra para cada temperatura teoría

variacional canónica.

A la vista de esta interpretación dinámica queda claro que mientras la Teoría Convencional del Estado de Transición sólo necesita el conocimiento de tres puntos estacionarios, reactivos, productos y punto de silla, pues la superficie divisoria siempre se coloca en este último punto, en el caso de la Teoría Variacional del Estado de Transición se necesita calcular, como mínimo, el camino de reacción. Una vez calculado se construyen las superficies divisorias ortogonales a dicho camino, y aquella que minimice los efectos de recuce se considera como el estado de transición generalizado.

5.4. Efectos cuánticos sobre la coordenada de reacción. Reflexión cuántica y efecto túnel.

En la Teoría Variacional del Estado de Transición (TVET) se tienen en cuenta los efectos de recuce variando la localización del estado de transición (postulado 5), pero aún se mantiene la separación de coordenadas (postulado 3) entre la coordenada de reacción, que se trata clásicamente, y las coordenadas ortogonales al camino de reacción, que pueden tratarse cuánticamente. Por lo tanto, en la expresión variacional de la constante de velocidad (ecuación 5-26) no se incluyen los efectos cuánticos sobre la coordenada de reacción. En este sentido la TVET constituye una teoría semiclásica, a diferencia de la TET que es una teoría totalmente clásica.

En realidad, ni la coordenada de reacción puede tratarse clásicamente (no olvidar que esta coordenada es un grado de libertad más del sistema, como el resto de las vibraciones moleculares, que se suele separar por conveniencia práctica) ni siempre se puede realizar esta separación de variables (cuando analicemos la curvatura del camino de reacción veremos que puede ocurrir un acoplamiento de la coordenada de reacción con otros modos vibracionales). Una teoría completa que diera cuenta de todos estos efectos sería una Teoría Mecanocuántica del Estado de Transición, que sería la teoría equivalente a la TET clásica. Se ha realizado un gran esfuerzo en este sentido, pero los resultados no han sido satisfactorios, por lo que se han buscado alternativas.

La forma más simple de introducir estos efectos suele ser mediante un factor multiplicativo, χ , tal que

$$k^{x/\chi}(T) = \chi(T)k^x(T) \quad 5-27$$

donde x representa el método empleado para calcular la constante de velocidad. En principio, el coeficiente χ permite corregir todas las deficiencias de la constante $k^x(T)$, de forma que $k^{x/\chi}(T)$ proporcionaría el valor exacto de la constante de velocidad. Sin embargo, en la práctica, el coeficiente χ incluye únicamente el efecto cuántico dinámico de túnel y la reflexión cuántica.

Supongamos una reacción cualquiera con una barrera de activación (V^\ddagger)* entre el estado de transición y los reactivos. Desde un punto de vista clásico, si el sistema no tiene suficiente energía total (E) para superar la barrera energética que supone el estado de transición (V^\ddagger) no hay posibilidad alguna de que el sistema llegue a la zona de productos. En Mecánica Cuántica, sin embargo, la inclusión de efectos cuánticos en la coordenada de reacción debe permitir que por efecto túnel exista cierta probabilidad de atravesar la barrera de potencial. Igualmente, puede ocurrir que sistemas con energía mayor que V^\ddagger experimenten una reflexión cuántica, volviendo a la zona de reactivos. Así, aparece una nueva probabilidad cuántica de transmisión, $P_{\text{cuán}}(E)$, que permite escribir el coeficiente de transmisión haciendo uso de la expresión de distribución estadística de Boltzmann, [80] como cociente entre las probabilidades cuántica y clásica

$$\chi(T) = \frac{\int_0^\infty P_{\text{cuán}}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_0^\infty P_{\text{clás}}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} = \frac{\int_0^\infty P_{\text{cuán}}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{\int_V^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE} \quad 5-28$$

$$= \frac{1}{k_B T} \exp(V/RT) \int_0^\infty P_{\text{cuán}}(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

Es decir, $\chi(T)$ tiene en cuenta todas las probabilidades de transmisión $P_{\text{cuán}}(E)$, sabiendo que cada valor E se tiene en cuenta con un peso $\exp(-E/k_B T)$. La integral se extiende hasta infinito y así el factor multiplicativo $\chi(T)$ (ecuación 5-28) tiene en cuenta todos los efectos cuánticos sobre el movimiento a lo largo de la coordenada de reacción, es decir, la reflexión cuántica para energías por encima de la barrera y el efecto túnel para energías por debajo de ella. En la figura 5 se resumen estas dos situaciones.

La probabilidad de transmisión $P_{\text{cuán}}(E)$ se puede obtener mediante cálculos mecanocuánticos rigurosos sólo para algunas barreras de potencial sencillas, tales como barreras rectangulares, triangulares, cuadrática simétrica (parábola) y asimétrica o potencial de Eckart. Sin embargo, para barreras de potencial realistas, como las que aparecen en las reacciones químicas, esta probabilidad de transmisión no se puede obtener de manera exacta (analítica), surgiendo así alternativas más sencillas para su evaluación:

* Usamos aquí la notación V^\ddagger en lugar de ΔE^\ddagger que habíamos usado hasta ahora para evitar confusiones con la energía total, E .

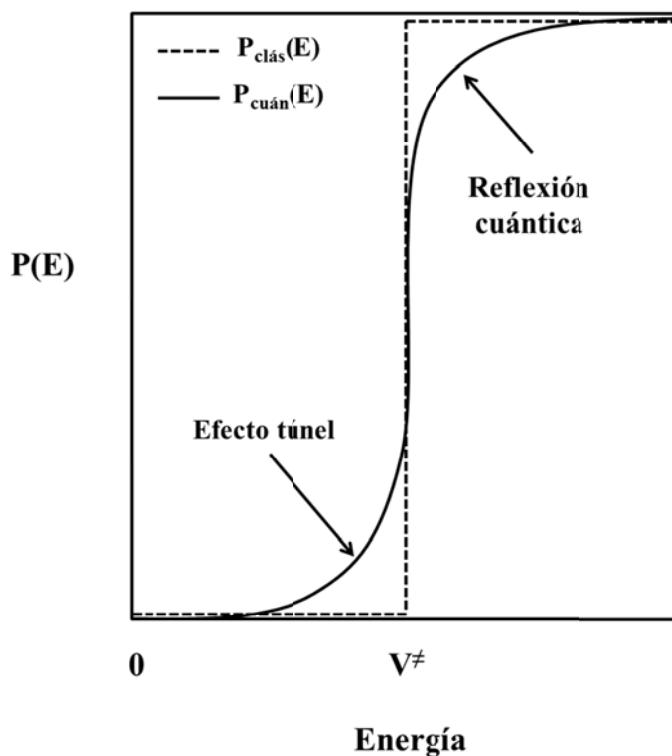


Figura 5. Probabilidad de reacción clásica y cuántica en función de la energía total del sistema.

A. Si sólo disponemos de los puntos estacionarios de la SEP el método más simple de incluir el efecto túnel, $\chi(T)$, es mediante el método desarrollado por Wigner [94] en 1932, donde se supone que el potencial tiene forma de parábola invertida, cuya derivada segunda nos proporciona la frecuencia imaginaria, w^\ddagger , en el punto de silla

$$\chi^W(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar |w^\ddagger|}{RT} \right)^2 \quad 5-29$$

Sin embargo, la aplicación de este factor de Wigner sólo es justificable para valores de temperatura suficientemente altos como para que el factor de transmisión sea muy próximo a la unidad.

B. Si disponemos del camino de reacción un método más sofisticado consiste en simular este camino mediante un potencial de Eckart. [95] Este potencial tiene la forma

$$V(s) = \frac{A}{1+A} \left[\frac{B}{1+A} + V_R \right] \quad 5-30$$

donde V_R es la diferencia de energía potencial entre productos y reactivos, y

$$A = \exp\left(\frac{2\pi s}{\lambda}\right) \quad 5-31$$

$$B = (2V^\ddagger - V_R) + 2\sqrt{V^\ddagger(V^\ddagger - V_R)} \quad 5-32$$

siendo λ un parámetro relacionado con la frecuencia imaginaria en el punto de silla mediante la expresión

$$\lambda = \sqrt{-\frac{2V^\ddagger(V^\ddagger - V_R)}{\mu B(w^\ddagger)^2}} \quad 5-33$$

Introduciendo este potencial en la ecuación de Schrödinger se obtiene la probabilidad de transmisión a través de la barrera unidimensional, que introducida en la ecuación 5-28 permite calcular el factor de túnel, $\chi(T)$.

C. Si disponemos del valle de reacción se presentan dos posibilidades: [80]

C. 1. Si no se consideran los efectos de curvatura del camino de reacción (es decir, no se considera el acoplamiento de la coordenada de reacción con los modos ortogonales al camino) un método más riguroso de calcular el efecto túnel es sustituir la curva de potencial, $E_{IRC}(s)$, por la curva de potencial vibracionalmente adiabática, $V_a(s)$, que incluye el camino de reacción y los modos vibracionales ortogonales al mismo

$$V_a(s) = E_{IRC}(s) + \varepsilon_{vib}(s) \quad 5-34$$

Así, despreciando la curvatura del camino de reacción, el movimiento del sistema se describe por el Hamiltoniano

$$H(s, p_s) = (1/2 \mu)p_s^2 + V_a(s) \quad 5-35$$

donde p_s es el momento conjugado de la coordenada de reacción s , es decir, describe el movimiento unidimensional de un punto de masa μ sobre la curva de potencial adiabática $V_a(s)$.

Definiendo V_a^{\max} como el valor máximo de la curva $V_a(s)$, para un sistema con energía menor que V_a^{\max} la cuantización de la energía implica la probabilidad de que se atravesase el potencial por efecto túnel, y para un sistema con energía mayor que V_a^{\max} aparece el efecto cuántico de reflexión.

C.2. Si se considera el efecto de la curvatura del camino de reacción, es decir, el acoplamiento entre vibración y traslación a lo largo del camino de reacción, el Hamiltoniano del sistema debe incluir este efecto, por lo que la ecuación 5-35 toma la forma

$$\begin{aligned}
H(x(s), p(s), \{Q_k(s)\}, \{p_k(s)\}) &= T(x(s), p(s), \{Q_k(s)\}, \{p_k(s)\}) + V_a(s) & 5-36 \\
&= \frac{1}{2\mu} \sum_{k=1}^{3N-7} p_k(s)^2 + \frac{1}{2\mu} \frac{[p_s - \sum_{k=1}^{3N-7} \sum_{k'=1}^{3N-7} Q_k(s) p_{k'}(s) B_{kk'}(s)]^2}{[1 + \sum_{k=1}^{3N-7} Q_k(s) B_{kF}(s)]^2} \\
&\quad + V_a(s)
\end{aligned}$$

Se puede suponer que la acción de la curvatura del camino de reacción es similar a la acción que una curva tendría sobre esa partícula en movimiento: la fuerza centrífuga apartaría la partícula del camino de menor energía haciendo que se desplace sobre una de las paredes del canal (efecto "bobsled"). En el caso de la reacción química, puesto que el efecto túnel se manifiesta mediante una energía cinética negativa, el efecto de la curvatura del camino de reacción se manifestaría como una fuerza centrífuga negativa que apartaría el sistema del IRC para hacer que se moviese sobre la cara interna (cara cóncava) del valle de reacción. La anchura de la barrera que separa reactivos de productos se ve reducida al compararla con el IRC, por lo que la probabilidad de que la reacción tenga lugar por efecto túnel aumentará (figura 6, línea de puntos).

Este método permite el cálculo del efecto túnel para sistemas con una curvatura lo suficientemente pequeña como para que se pueda suponer que el camino de túnel se mantiene dentro del valle de reacción (figura 6, línea de puntos). Sin embargo, si la curvatura del camino de reacción es importante, el camino de túnel puede situarse en una zona fuera del valle de reacción (figura 6, línea de rayas).

D. Cuando se dispone de la forma global de la SEP es posible calcular el efecto túnel de larga curvatura, LCT (large curvature tunneling), dando una descripción más detallada del sistema reactivo. Este método para evaluar el efecto túnel en la coordenada de reacción se diseñó para el estudio de reacciones en las que el camino de reacción está muy curvado. En este método se supone que los reactivos se dirigen hacia el turning point de la curva de potencial vibracionalmente adiabática a través del IRC, conservando su adiabaticidad vibracional, y que desde varios puntos del IRC pueden pasar por efecto túnel desde el valle de reactivos hacia el valle de productos. Se supone que el túnel tiene lugar a lo largo del camino de reacción y a lo largo de caminos rectos entre el valle de reactivos y el valle de productos (figura 6, línea de rayas), pudiendo alcanzar estados vibracionales superiores. Obviamente, esta mayor cantidad de información supone un mayor coste computacional, primero por la obtención de la superficie global y segundo en el tratamiento matemático del efecto túnel.

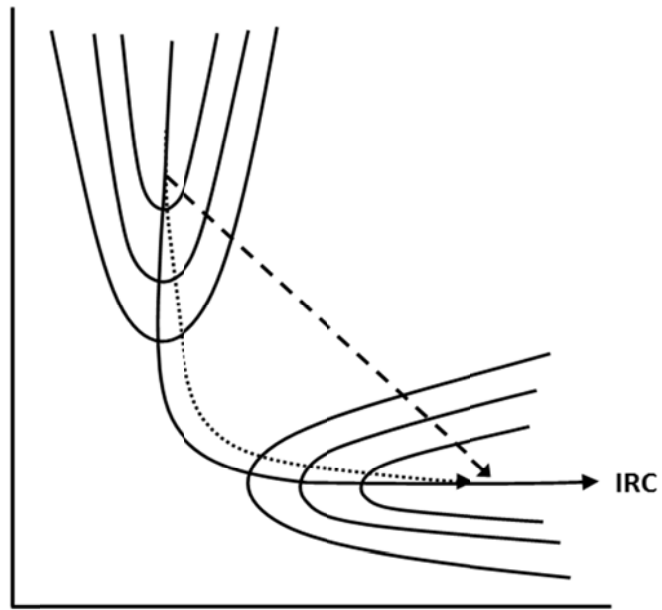


Figura 6. Representación del mecanismo de reacción por efecto túnel.

Capítulo 6

Teorías Dinámicas. Dinámica Química.

“The difficulty in science is often not so much how to make a discovery but rather to know one has made it”.

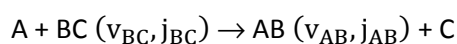
John Desmond Bernal.

La Cinética Molecular (Teoría del Estado de Transición) trata de calcular sobre una base molecular la constante de velocidad de una reacción química y su dependencia con la temperatura, la cual es un valor promedio, macroscópico, de muchos sucesos individuales. Por ejemplo, para una reacción $A + B \rightarrow \text{Productos}$, permite calcular el factor preexponencial, A , y la energía de activación, E_a , obteniendo así la constante de velocidad usando la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, no permite obtener una información más detallada de cada suceso individual, es decir, a nivel microscópico.

La Dinámica Molecular o Dinámica Química se ocupa de estos sucesos individuales. Así, responde a cuestiones tales como la variación de la probabilidad de reacción con el ángulo de colisión de los reactivos o con la energía vibracional, traslacional y rotacional de éstos, la distribución de la energía en los productos en energía vibracional, traslacional y rotacional, el ángulo de dispersión de los productos, etc.

La Dinámica Molecular se inició en la década de 1930 con los trabajos de M. Polanyi y J.O. Hirschfelder, pero no fue hasta mediados de los años 60 del siglo pasado cuando comenzó su desarrollo con el espectacular avance en técnicas experimentales, algoritmos teóricos y capacidad de los ordenadores. Así, la Dinámica Molecular tiene una larga historia, vinculada con la Teoría de Colisiones que a su vez se basa en la Teoría Cinética de los Gases. A partir de la descripción de la reactividad del sistema a nivel microscópico, evaluando tanto sus eventos reactivos como los no reactivos, se podrá determinar la probabilidad de reacción, a partir de la cual se obtiene la sección eficaz reactiva con la que calcular finalmente la constante de velocidad.

Este estudio a nivel molecular implica el conocimiento de la superficie de energía potencial y nos permitirá además estudiar la reactividad estado a estado, a diferencia de las teorías estadísticas que evalúan la constante de velocidad a nivel macroscópico y como una magnitud térmicamente promediada. Así, suponiendo una reacción general átomo-diátomo



donde la molécula BC se encuentra en el estado rovibracional (v_{BC}, j_{BC}) , podremos evaluar el proceso reactivo a través del cual se origina el producto AB en el mismo estado electrónico pero en un estado rovibracional diferente, (v_{AB}, j_{AB}) , como consecuencia de la colisión.

En general, la información que puede suministrar la Dinámica Molecular se puede resumir en los siguientes puntos: [1, 96]

1. Influencia de la energía rotacional, vibracional y traslacional de los reactivos en la probabilidad de reacción.
2. Distribución de la energía rotacional, vibracional y traslacional en los productos, analizando las posibles excitaciones rovibracionales.
3. Distribución angular de los productos, de enorme importancia en el estudio del mecanismo de la reacción.
4. Características de las colisiones, como tiempo de colisión o configuración del estado de transición.
5. Determinación de la constante de velocidad y su variación con la temperatura.

6.1. Métodos teóricos en Dinámica Molecular. Método de trayectorias cuasiclásicas.

El estudio dinámico de una reacción química se puede abordar con dos metodologías muy diferentes. La más sencilla consiste en el cálculo de trayectorias cuasiclásicas, dando lugar a los métodos conocidos como métodos QCT, que básicamente resuelven las ecuaciones del movimiento de Hamilton. La otra metodología, mucho más sofisticada pero también mucho más costosa computacionalmente, son los cálculos cuánticos o métodos QM, los cuales resuelven la ecuación de Schrödinger dependiente o independiente del tiempo.

Actualmente, la aplicación de los métodos QM con todas las dimensiones a sistemas poliatómicos con poca simetría se antoja una tarea prohibitiva, por lo que en numerosas ocasiones estos métodos se aplican eliminando algunas de las dimensiones del problema (suelen ser las menos relevantes en el proceso reactivo), conocidos como métodos QM de dimensionalidad reducida.

Sin embargo, ambas metodologías necesitan del conocimiento de la superficie de energía potencial multidimensional, que adquiere así un papel central tanto en el estudio cinético como dinámico de la reactividad química. Puesto que los estudios dinámicos realizados en esta memoria se han basado en el cálculo de trayectorias, nos centraremos en describir la metodología QCT, la cual se ha utilizado ampliamente en los últimos años.

El método QCT utiliza la Mecánica Clásica como herramienta para describir la trayectoria de los núcleos sobre la SEP, integrando numéricamente las ecuaciones clásicas del movimiento. Las ecuaciones de Hamilton se emplean frecuentemente por ser las que mejor se adaptan al tratamiento dinámico. Este proceso se puede resumir en cinco puntos: [1]

1. Disponer de la superficie de energía potencial, $V_n(R)$, lo cual constituye el cuello de botella en los estudios dinámicos.
2. Escribir las ecuaciones clásicas de Hamilton del movimiento

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad 6-1$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad 6-2$$

donde q_i es la coordenada cartesiana i -ésima, con un momento conjugado p_i , y H es el operador Hamiltoniano. En el caso de un sistema triatómico tendremos 9 coordenadas cartesianas y 9 momentos conjugados, en total 18 ecuaciones diferenciales acopladas. Como el

centro de masas se conserva a lo largo de la reacción química, sus 3 coordenadas y 3 momentos pueden eliminarse, con lo que nos quedan 12 ecuaciones diferenciales acopladas que deben integrarse numéricamente para cada trayectoria. El Hamiltoniano H representa la energía total del sistema, suma de energía cinética y potencial

$$H(\{q\}, \{p\}) = T(\{p\}) + V(\{q\}) \quad 6-3$$

3. Propagar en el tiempo la descripción inicial del sistema. La integración numérica de las ecuaciones diferenciales simultáneas de Hamilton se realiza estableciendo unas condiciones iniciales para las coordenadas y momentos de los núcleos. Cada conjunto de condiciones iniciales va a dar lugar a una trayectoria. Este conjunto de condiciones iniciales son la velocidad inicial de A relativa al centro de masas de BC, la energía vibracional y rotacional del reactivo BC y el parámetro de impacto b.

Dada la naturaleza clásica, la posición y el momento en un tiempo $t + \delta t$ se calculan conociendo su posición y momento en un tiempo t

$$q_i(t + \delta t) = q_i(t) + \dot{q}_i(t)\delta t \quad 6-4$$

$$p_i(t + \delta t) = p_i(t) + \dot{p}_i(t)\delta t \quad 6-5$$

La integración de las ecuaciones de Hamilton se realiza en forma numérica, tomando intervalos de tiempo del orden de 10^{-16} s. Puesto que cada trayectoria necesita sucesivos pasos de integración, se van acumulando pequeños errores que al final pueden ocasionar un serio problema. Como un test de calidad de las trayectorias obtenidas se usa el criterio de conservación de la energía y momento angular total.

Para realizar una descripción adecuada del sistema reactivo será necesaria la evaluación de cientos de miles de trayectorias, cada una de las cuales con unas condiciones iniciales diferentes.

4. Promediar sobre todas las trayectorias teniendo en cuenta diferentes condiciones iniciales, lo que nos permite obtener información dinámica y cinética. Entre las propiedades dinámicas más interesantes destacan la probabilidad total de reacción, la cual nos permite obtener la sección eficaz reactiva, σ_R , y la sección eficaz diferencial reactiva, $d\sigma_R/d\Omega$, donde Ω es el ángulo sólido.
5. Para obtener información de la constante de velocidad además es necesario promediar con respecto a la temperatura

$$k(T) = \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_R(v_r) v_r e^{-\mu v_r^2 / 2k_B T} 4\pi v_r^2 dv_r \quad 6-6$$

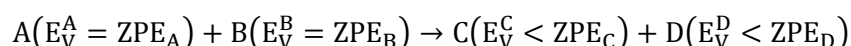
6.1.1. Ventajas y limitaciones del método QCT. Violación de la energía en el punto cero (ZPE).

Los cálculos QCT son una herramienta muy útil para el estudio dinámico de sistemas poliatómicos, donde los cálculos mecanocuánticos son aún hoy inabordables. Esta es una de las principales ventajas de este método, es decir la amplitud de sistemas a los que se puede aplicar y el reducido coste computacional con independencia del número de grados de libertad tratados.

Estas simulaciones cuasiclásicas son generalmente “ciertas” para un amplio rango de observables, como se ha demostrado en la literatura por comparación con cálculos mecanocuánticos en sistemas pequeños. Sin embargo, obviamente hay situaciones donde por su naturaleza cuántica (efecto túnel, interferencias, resonancias, energía en el punto cero, etc.) esta aproximación no es válida.

Una de las dificultades común en todos los cálculos QCT es el problema de la energía del punto cero, ZPE. Este es un error inherente en mecánica clásica, ya que la ZPE es una manifestación del principio de indeterminación. En consecuencia, no importa la certeza con que asignemos inicialmente la ZPE a cada modo normal de una molécula, después de un cierto número de pasos la energía puede fluir entre los modos sin esta restricción, produciendo comportamientos que no corresponden al sistema real (cuántico). La fluctuación de energía entre modos para un Hamiltoniano multimodo se debe al acoplamiento modo-modo a lo largo de la reacción. Si solo hubiese un modo en el Hamiltoniano la energía de este modo se conservaría. En el caso de modos separables, las energías de estos modos también se conservarían (diríamos que los modos son vibracionalmente adiabáticos). Sin embargo, cualquier acoplamiento entre modos en el Hamiltoniano causa transferencia de energía entre ellos y así es posible que un modo transfiera su energía a otros modos y aparezca con una energía vibracional menor que su ZPE, lo cual está prohibido cuánticamente.

Una consecuencia de este flujo de energía entre modos puede ser la formación de productos de reacción con menor energía vibracional que su ZPE, y este problema puede llegar a ser crítico si la ZPE es comparable a la altura de la barrera de reacción



Este serio problema se planteó desde las primeras aplicaciones de trayectorias clásicas, y desde la década de los 60 del siglo pasado han aparecido numerosos trabajos para intentar corregirlo. [97-121] Sin embargo, hay que decir que ninguna de estas alternativas es plenamente satisfactoria. Además, casi todas ellas carecen de un fundamento teórico y afectan a la dinámica de la reacción sin un fundamento físico.

En este sentido, Thompson y col. [115] encontraron que el problema de la ZPE puede ser debido

a cómo se usa e interpreta la aproximación clásica, y concluyeron que es más importante centrarse en cómo se interpretan los resultados clásicos que en forzarlos a obedecer artificialmente las condiciones cuánticas. Así, como la ZPE es un valor de expectación mecanocuántico, el equivalente clásico es un conjunto promedio. El valor de expectación mecanocuántico de la energía de cada modo de vibración armónico para un estado $|\Psi(t)\rangle$ siempre obedece la ZPE

$$E_i(t) = \left\langle \Psi(t) \left| \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 Q_i^2 \right| \Psi(t) \right\rangle \geq \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad 6-7$$

Desde el principio de correspondencia (especialmente válido en el régimen de altas energías), la relación clásica asociada es

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 Q_i^2 \right\rangle \geq \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad 6-8$$

donde el bracket implica un promedio sobre las trayectorias. Así, son las energías de cada modo promedio del conjunto, bastante más que las energías de cada trayectoria individual, las que obedecen la ZPE. Estos autores concluyeron que criterios basados en el comportamiento de trayectorias individuales, independientes del comportamiento del conjunto, no son válidos.

Los métodos que se han propuesto a lo largo del tiempo para intentar corregir el problema de la ZPE en simulaciones clásicas se pueden dividir en dos amplias categorías: pasivos y activos.

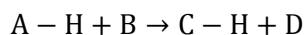
A. En los métodos pasivos las trayectorias se integran de acuerdo a las ecuaciones clásicas del movimiento, y se aplica la corrección ZPE a los resultados finales, descartando las trayectorias que violan la ZPE. Obviamente existen diferentes alternativas. Por ejemplo:

A.1. Todas las trayectorias que finalizan se incluyen en el análisis de resultados dinámicos, lo que equivale a no considerar el problema de la ZPE.

A.2. Se descartan todas las trayectorias que finalizan con los productos C y D por debajo de su ZPE. En esta memoria hemos denominado a esta aproximación como doble-ZPE o DZPE, y es similar al método ZPE3 de Nyman y Davidsson [107] o al método IEQMT de Varandas. [109]

A.3. Sin embargo, Schatz y col. [122, 123] encontraron en reacciones átomo + triátomo que esta aproximación es muy drástica, produciendo secciones eficaces pequeñas sin significado físico. Ellos

sugirieron que la corrección ZPE se debe aplicar solo al nuevo enlace formado. Por ejemplo, para una reacción del tipo



la corrección ZPE se debería aplicar sólo al producto C – H, y no al D. En este trabajo lo hemos denominado método ZPE-CH.

A.4. Otra alternativa consiste en alterar las condiciones iniciales, reduciendo u omitiendo la ZPE de los reactivos A y B. [106, 108]

A.5. Finalmente, en otros casos se reduce la dimensionalidad molecular para eliminar posibles flujos de energía y, por tanto, mitigar el problema de la ZPE. [104]

Como se observa, todos los métodos pasivos son muy artificiales y no presentan un fundamento teórico claro. Thompson y col. [115] realizaron un análisis del problema ZPE comparando distintas alternativas con cálculos cuánticos. Estos autores usaron el modelo de Henon-Heiles con dos modos vibracionales (x, y), cuyo Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2} + \frac{p_y^2}{2} + \frac{1}{2}w_x x^2 + \frac{1}{2}w_y y^2 + x^2 y - \frac{1}{3}y^3 \quad 6-9$$

La figura 7 muestra una comparación de las energías armónicas por modo (x, y) en función del tiempo usando métodos cuánticos (curva I), la aproximación clásica tradicional sin restricciones de ZPE (aproximación A.1, curva II) y dos métodos pasivos: curva III, la restricción ZPE se aplica solo al modo x (equivalente a la aproximación A.3) y curva IV, la restricción se aplica a ambos modos (x, y) (equivalente a la aproximación A.2). Estos autores concluyeron que los resultados meramente clásicos (curva II) son aún válidos, incluso si algunas trayectorias tienen una energía por modo menor que su ZPE, y que la imposición de restricciones en la ZPE (curvas III y IV) sobre las trayectorias individuales puede conducir a serios errores en las cantidades dinámicas calculadas.

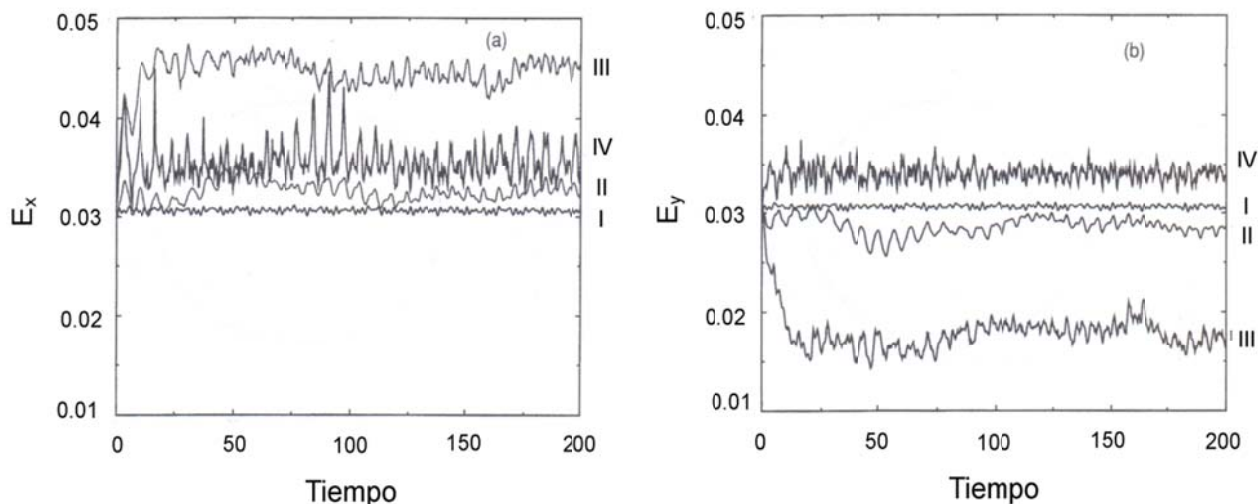


Figura 7. Energía de los modos normales frente al tiempo usando el modelo Henon-Heiles. Panel (a), energía del modo x; Panel (b), energía del modo y.

En todas las alternativas anteriores se da el mismo peso estadístico a cada trayectoria, siendo su peso (λ_i) siempre uno. Este método se conoce como método tradicional, standard (Standard Binning, SB), histogramático (Histogramatic Binning, HB) o “peso democrático”

$$HB \equiv SB \rightarrow \lambda_i = 1 \quad 6-10$$

Una alternativa es la clasificación gaussiana (Gaussian Binning, GB) o “peso aristocrático” [124-127] introducida por Rayez y Bonnet, la cual asigna a cada trayectoria un peso estadístico gaussiano, el cual es mayor cuanto más próximos son los números cuánticos vibracionales de la molécula ($\tilde{\nu}$) a su entero más próximo (ν)

$$GB(\tilde{\nu}, \nu) \rightarrow \lambda_i = \sum_{\nu} \frac{1}{\pi c} \exp \left[-\frac{\tilde{\nu} - \nu}{c} \right]^2 \quad 6-11$$

donde c es un parámetro relacionado con la anchura de la gaussiana, generalmente 0.1 (10%) (aunque los resultados dinámicos finales suelen ser insensibles a variaciones sensatas de este parámetro), lo cual equivale a desviaciones del 10% del valor entero, ν . Esto significa que los valores de $\tilde{\nu}$ en el rango $[\tilde{\nu} - 0.05, \tilde{\nu} + 0.05]$ contribuyen más a la población GB del nivel ν . Comparar este rango con los valores en el rango unidad $[\tilde{\nu} - 0.5, \tilde{\nu} + 0.5]$, los cuales contribuyen a la población SB. En la figura 8 comparamos la población “cuántica” con la obtenida usando las aproximaciones HB y GB.

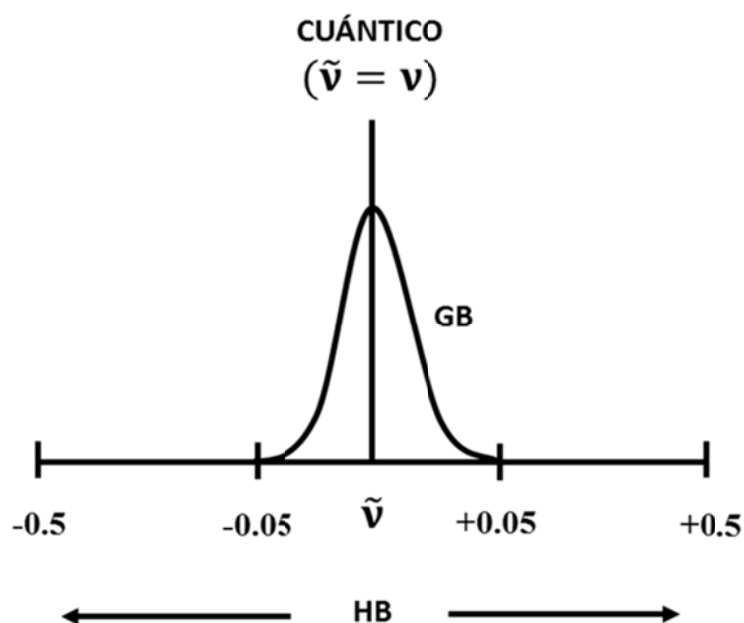


Figura 8. Histogram Binning y Gaussian Binning frente al valor cuántico.

Es importante señalar que la aproximación GB introduce un cierto “espíritu” cuántico en el análisis de las trayectorias clásicas, el cual está relacionado con la anchura de la gaussiana.

Sin embargo, la aproximación GB presenta un serio problema computacional. Con una anchura de gaussiana típica del 10%, es necesario calcular un número de trayectorias aproximadamente 10 veces superior al necesario con la aproximación SB para obtener una descripción estadística semejante. Este problema se complica enormemente en el caso de los sistemas poliatómicos. Así, como la gaussiana se aplica a cada modo normal, para un sistema poliatómico con N modos normales esto equivale a pesar cada trayectoria por un producto de N gaussianas, lo cual conduce a calcular aproximadamente 10^N veces más trayectorias que con la aproximación SB. Para hacernos una idea de esta magnitud analizaremos dos ejemplos. En la reacción $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ el producto agua presenta 3 modos normales y este incremento es aproximadamente 10^3 ; pero para la reacción $\text{F} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HF} + \text{CH}_3$ esto equivale a aproximadamente 10×10^6 , lo cual llega a ser prácticamente prohibitivo.

Para solventar esta dificultad Czako y Bowman [128] propusieron pesar cada trayectoria con una sola gaussiana, donde lo que se “cuantiza” es la energía vibracional total (E_v) en lugar de los números cuánticos vibracionales de cada modo (ν)

$$\text{GB}(E_v) \rightarrow \lambda_i = \frac{1}{\pi c} \exp \left[-\frac{\tilde{E}_v - E_v}{c} \right]^2 \quad 6-12$$

Obviamente, esta aproximación representa una considerable reducción del tiempo de cálculo y se

conoce como Gaussian Binning mono-dimensional, 1GB. [127]

B. En los métodos activos, por su parte, se fuerza la conservación de la ZPE por modo a lo largo del progreso de la trayectoria. Así, se introducen artificialmente restricciones *ad hoc* que alteran la evolución de las trayectorias individuales con el objetivo de reproducir los efectos mecanocuánticos. Como en el caso de los métodos pasivos, se han desarrollado muchas alternativas a lo largo del tiempo y como antes, ninguna presenta resultados plenamente satisfactorios.

B.1. McCormack y Lim [116] sugirieron cambiar el momento lineal en la representación de modos normales si la energía vibracional de uno de los modos caía por debajo de su ZPE. Denominaron al método “trajectory projection onto ZPE orbit” (TRAPZ). Cuando lo aplicaron a la disociación del H_3 encontraron una sobrestimación de la energía vibracional del producto H_2 .

B.2. Alimi y col. [129] propusieron un algoritmo semiclásico/clásico en el cual los modos “rígidos” se trataron semiclásicamente mientras que los modos “flexibles” se trataron clásicamente. Sin embargo, esta suposición no es siempre posible en sistemas poliatómicos.

B.3. Xie y Bowman [120] sugirieron corregir el problema ZPE introduciendo una función “switching” (que depende de la energía del modo i) para eliminar los términos de acoplamiento en el Hamiltoniano. Este método solo se aplicó al modelo Henon-Heiles con dos modos vibracionales (ecuación 6-9) pero la generalización a los sistemas poliatómicos no se ha demostrado.

B.4. Recientemente, Bonhommeau y Truhlar [121] propusieron una modificación del método TRAPZ, que corrige alguna de las deficiencias del método original y proporcionaron resultados con significado físico.

Después de esta revisión bibliográfica de métodos para intentar paliar el problema de la ZPE en cálculos QCT, estamos de acuerdo con el análisis de Thompson y col. [115] que a pesar del enorme esfuerzo realizado desde diferentes perspectivas, no se ha alcanzado una solución satisfactoria a este problema.

6.2. Análisis de las propiedades de los productos.

6.2.1. Probabilidad de reacción y sección eficaz total.

La probabilidad de reacción es una magnitud escalar que suministra información acerca de la reactividad del sistema, si bien no se trata de un observable. La probabilidad de reacción y su desviación estándar en el método QCT vienen dadas por

$$P_r = \frac{N_r}{N_t} \quad 6-13$$

$$s(P_r) = \sqrt{\frac{N_t - N_r}{N_t \cdot N_r}} \quad 6-14$$

donde N_r es el número de trayectorias reactivas y N_t el número total de trayectorias calculadas.

El valor cuantitativo de la reactividad total se obtiene mediante la determinación de la sección eficaz total de reacción, σ_r , cuya expresión, junto con la desviación estándar es

$$\sigma_r = \pi b_{\text{máx}}^2 \frac{N_r}{N_t} \quad 6-15$$

$$\Delta\sigma_r = \sigma_r \sqrt{\frac{N_t - N_r}{N_t \cdot N_r}} \quad 6-16$$

donde $b_{\text{máx}}$ es el valor del parámetro de impacto máximo al cual existe reacción.

La sección eficaz total de reacción se calcula mediante la expresión

$$\sigma_r(E_T, v, j) = \pi b_{\text{máx}}^2 P_r(E_T, v, j) = \pi b_{\text{máx}}^2 \frac{N_r(E_T, v, j)}{N_t(E_T, v, j)} \quad 6-17$$

Esta ecuación consta de un factor geométrico que depende del cuadrado de $b_{\text{máx}}$ y la probabilidad de reacción. A partir de la sección eficaz se puede calcular también la constante de velocidad de la reacción

$$k(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{A,BC}} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_r(T) \quad 6-18$$

Para el cálculo de la constante de velocidad a partir de la sección eficaz de reacción se ha de calcular ésta última haciendo que la energía traslacional y los valores de v y j de los reactivos se muestreen con una distribución Maxwell-Boltzmann a una temperatura T .

6.2.2. Función de excitación y función opacidad.

La función de excitación es la representación de la sección eficaz de reacción en función de la energía de colisión. La principal utilidad de esta función es ofrecer una visión panorámica de la reactividad global del sistema en función de la energía de colisión. De esta función se pueden extraer interesantes conclusiones sobre la altura de barrera de la reacción y sobre la influencia que ejercen las energías traslacional e interna en la reactividad del sistema.

En la función opacidad se representa la probabilidad de reacción en función de los valores del parámetro de impacto. La forma de la función opacidad puede informarnos acerca de la posible existencia de impedimentos estéricos en la reacción y el área bajo la curva es una medida de la reactividad del sistema, directamente relacionada con la sección eficaz de la reacción.

6.2.3. Distribución de la energía en los productos.

El resultado final de la integración de las ecuaciones del movimiento es un conjunto de coordenadas y momentos de los núcleos del sistema. Con estos valores es posible calcular propiedades finales de la colisión, tales como la energía traslacional relativa, las energías rotacionales y las energías vibracionales de los productos.

En un proceso de colisión reactiva del tipo $AB + CD \rightarrow AC + BD$, la energía total de los reactivos que puede ser transferida a los productos de la reacción (energía accesible, E_{acc}) en cada trayectoria será

$$E_{acc} = E_T + E_{int}(AB) + E_{int}(CD) - \Delta E = E'_T + E_{int}(AC) + E_{int}(BD) \quad 6-19$$

donde E_T y E'_T son las energías traslacionales relativas de reactivos y productos, respectivamente, $E_{int}(i)$ es la energía interna de la molécula i (igual a la suma de $E_{rot}(i)$ y $E_{vib}(i)$, si se considera válida la separación rotación-vibración) y ΔE es la diferencia de energía potencial (exotermicidad o endotermicidad) entre los productos y los reactivos (con su signo). En general, el símbolo prima en las propiedades indica que estos se refieren a productos.

La energía traslacional relativa de los productos, E'_T , se calcula de forma directa. Primero se determinan las velocidades de los centros de masa de los fragmentos formados, AC y BD. Después se calcula la velocidad relativa por diferencia

$$E'_T = \frac{1}{2} \mu_{AC,BD} (v'_{rel})^2 \quad 6-20$$

donde μ es la masa reducida de los productos.

La determinación de la energía interna de los productos es también casi inmediata. Basta con sumar las energías cinética y potencial de cada producto, las cuales se obtienen desde sus coordenadas y momentos en el final de la trayectoria reactiva. La energía cinética de cada producto se obtiene desde los momentos lineales de sus núcleos (n)

$$T_j = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2\mu} p_j^2 \quad 6-21$$

La energía potencial de cada producto mide la deformación del producto en el final de la trayectoria respecto a su geometría de equilibrio

$$V_i = (V_{R_{\text{final}}})_i - (V_{R_{\text{eq}}})_i \quad i = AC, BD \quad 6-22$$

En el caso de nuestra reacción $AB + CD \rightarrow AC + BD$ se siguen los siguientes pasos:

1. Se toman las coordenadas de cada producto al final de la trayectoria ($R_{\text{final}}^{\text{AC}}$) y ($R_{\text{final}}^{\text{BD}}$).
2. Se calcula la energía potencial del producto AC separando ambos productos 500 angstroms, el producto AC con $R_{\text{final}}^{\text{AC}}$ y el producto BD con $R_{\text{eq}}^{\text{BD}}$.
3. Se calcula la energía potencial de ambos productos separados 500 angstroms y en sus respectivas geometrías de equilibrio. En realidad este valor se conoce, pues es la energía de reacción ΔE en la ecuación 6-19. La diferencia entre las energías potenciales calculadas en los pasos 2 y 3 mide la deformación del producto AC con respecto al equilibrio, y sería su energía potencial

$$V_{\text{AC}} = (V_{\text{final}})_{\text{AC}} - (V_{\text{eq}})_{\text{AC}} \quad 6-23$$

Se procede de forma similar con el producto BD

$$V_{\text{BD}} = (V_{\text{final}})_{\text{BD}} - (V_{\text{eq}})_{\text{BD}} \quad 6-24$$

Por lo tanto, las energías internas de los productos son

$$E_{\text{int}}(i) = T(i) + V(i) \quad i = AC, BD \quad 6-25$$

El reparto de las energías internas de los productos entre los movimientos rotacionales y vibracionales es necesariamente aproximado, puesto que ambos movimientos están acoplados

$$E_{\text{int}}(i) = E_{\text{rot}}(i) + E_{\text{vib}}(i) \quad 6-26$$

Se comienza calculando la energía rotacional, $E_{\text{rot}}(i)$

$$E_{\text{rot}}(i) = \frac{1}{2} \vec{\omega} \vec{J} = \frac{1}{2I} \vec{J} \vec{J} = \frac{1}{2\mu_i R_{\text{eq}}^2} \vec{J} \vec{J} \quad 6-27$$

donde $\vec{\omega}$ es la velocidad angular, definida como $\vec{\omega} = I^{-1} \vec{J}$, I es el momento de inercia y \vec{J} es el vector momento angular rotacional, el cual se obtiene multiplicando vectorialmente los vectores posición y momento lineal de cada uno de los átomos del producto

$$\vec{J} = \sum_j \vec{q}_j \times \vec{p}_j \quad 6-28$$

Puesto que $\vec{\omega}$ depende del momento de inercia I , el cual a su vez depende de la distancia internuclear que varía al vibrar la molécula, al finalizar la trayectoria se promedia la energía rotacional sobre los últimos n pasos de la misma

$$\langle E_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n E_{\text{rot}}(l) \quad 6-29$$

Otro método para calcular la energía rotacional es promediar sobre el periodo vibracional de la molécula, τ_{vib}

$$\langle E_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{\tau_{\text{vib}}} \int_0^{\tau_{\text{vib}}} E_{\text{rot}}(\tau_{\text{vib}}) d\tau_{\text{vib}} \quad 6-30$$

En cualquier caso, la desviación estándar de E_{rot} se calcula como

$$\Delta E_{\text{rot}} = \left[\sum_{l=1}^n \frac{(E_{\text{rot}}(l) - \langle E_{\text{rot}} \rangle)^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad 6-31$$

Calculando la energía rotacional, la energía vibracional de cada producto se calcula por diferencia

$$E_{\text{vib}}(i) = E_{\text{int}}(i) - E_{\text{rot}}(i) \quad 6-32$$

Una vez calculadas cada una de las componentes energéticas de la ecuación 6-19 se procede a determinar las fracciones energéticas medias de los productos, que serán la fracción media de energía traslacional, $\langle f'_T \rangle$, la fracción media de energía vibracional, $\langle f'_{\text{vib}} \rangle$ y la fracción media de energía rotacional, $\langle f'_{\text{rot}} \rangle$. El cálculo de estas tres magnitudes se realiza mediante un promedio sobre los valores de las fracciones obtenidas para cada trayectoria reactiva

$$\langle f'_T \rangle = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \frac{E'_T(i)}{E_{\text{acc}}(i)} \quad 6-33$$

$$\langle f'_{\text{vib}} \rangle = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \frac{E'_{\text{vib}}(i)}{E_{\text{acc}}(i)} \quad 6-34$$

$$\langle f'_{\text{rot}} \rangle = \frac{1}{N_r} \sum_{i=1}^{N_r} \frac{E'_{\text{rot}}(i)}{E_{\text{acc}}(i)} \quad 6-35$$

6.2.4. Asignación de los números cuánticos rotacional y vibracional.

Abordaremos por separado el tratamiento de moléculas diatómicas y poliatómicas.

A. Moléculas diatómicas.

En el caso de las moléculas diatómicas el número cuántico rotacional j se calcula a partir del momento angular rotacional \vec{J}

$$j(j+1)\hbar^2 = J^2 \quad 6-36$$

$$j = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 + \frac{4\vec{J}^2}{\hbar^2}} \quad 6-37$$

El número cuántico vibracional v se determina empleando el método de cuantización semiclassical EBK (Einstein-Brillouin-Keller), el cual requiere calcular la integral entre los puntos de retorno clásicos del momento lineal p de la molécula

$$\int_{R_-}^{R_+} p dR = \pi \hbar \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad 6-38$$

El momento lineal del oscilador rotante se calcula a partir de la diferencia entre la energía interna y la energía potencial efectiva, es decir, la energía potencial más la contribución rotacional

$$p_i = \left[2\mu \left(E_{\text{int}_i} - V_i - \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R^2} \right) \right]^{1/2} \quad 6-39$$

Los valores de j y v son continuos, por lo que es preciso redondearlos, truncarlos o pesarlos al entero más próximo para identificarlos como números cuánticos.

B. Moléculas poliatómicas.

En el caso de productos poliatómicos la situación se complica. Así, en general, no se determinan los números cuánticos rotacionales, ya que no existen procedimientos contrastados. Los números cuánticos vibracionales se pueden determinar por dos procedimientos. Uno de ellos es el método conocido como "The fast Fourier transform" (FFT), desarrollado en el programa ACTION de Schatz y col.,

[130, 131] el cual solo sirve para sistemas triatómicos.

La otra metodología fue desarrollada por nuestro grupo de investigación, [132] la cual es aplicable sobre cualquier sistema, independientemente del número de átomos, y es menos costosa computacionalmente que el método FFT, dando unos resultados similares. Esta metodología será la utilizada en esta memoria para realizar el análisis de modos normales de los sistemas con más de dos átomos.

Considerando a los modos normales como modos armónicos independientes, la energía vibracional de cada modo normal i del sistema, E_{ar}^i , se calcula como la suma de la energía cinética, $E_{cin,ar}^i$, y la energía potencial, $E_{pot,ar}^i$

$$E_{ar}^i = E_{cin,ar}^i + E_{pot,ar}^i \quad 6-40$$

La energía cinética se calcula a partir del vector momento lineal en coordenadas cartesianas proyectado sobre el espacio de modos normales. Así, si $p_{l\gamma}$ es la componente γ ($\gamma = x, y, z$) del momento del átomo l , y $c_{l\gamma}^i$ es la componente $l\gamma$ del vector propio del modo normal i

$$E_{cin,ar}^i = \frac{1}{2} \left(\sum_l \sum_\gamma c_{l\gamma}^i p_{l\gamma} \right)^2 \quad 6-41$$

Bajo la aproximación armónica, la energía potencial se puede calcular como

$$E_{pot,ar}^i = \frac{1}{2} (w^i \Delta^i)^2 \quad 6-42$$

donde w^i es la frecuencia del modo normal i y Δ^i el desplazamiento a lo largo de dicho modo. Este desplazamiento se obtiene a partir de la diferencia entre el vector en coordenadas cartesianas asociado a la geometría de equilibrio del sistema, X^{eq} , y el vector en coordenadas cartesianas del sistema al final de la trayectoria, X , proyectado sobre el espacio de modos normales

$$\Delta^i = \sum_l \sum_\gamma (X_{l\gamma} - X_{l\gamma}^{eq}) c_{l\gamma}^i M_l \quad 6-43$$

siendo M_l la masa del átomo l . Las ecuaciones 6-40, 6-41, 6-42 y 6-43 permiten calcular la energía vibracional de cada modo normal mediante la aproximación armónica de modos normales independientes. Bajo dicha aproximación el número cuántico vibracional v_i asociado al modo normal i se obtiene a partir de la expresión

$$E_{ar}^i = E_{cin,ar}^i + E_{pot,ar}^i = \left(v_i + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad 6-44$$

Es importante aclarar que antes de iniciar la proyección de las matrices de desplazamiento y de los momentos, y debido a que durante la integración de las trayectorias el sistema puede rotar y

trasladarse libremente, es necesario aplicar una rotación y una traslación del mismo para que su orientación y posición coincidan con las de la geometría de referencia en el equilibrio. De lo contrario, se podría obtener una energía cinética y potencial por modo normal anormalmente alta, conduciendo a resultados incorrectos.

6.2.5. Redistribución de energía vibracional intramolecular (IVR).

Un proceso puede considerarse intramolecular si hay una interacción colisional despreciable con el entorno durante la escala de tiempos de interés, el cual usualmente es menor que un nanosegundo. La relajación vibracional puede definirse como el decaimiento irreversible (en la escala de tiempos de interés) de una excitación vibracional localizada en una molécula. [133] En esta memoria se ha utilizado una aproximación semiclásica que calcula directamente la redistribución de energía entre distintos modos vibracionales, que podemos asociar al verdadero IVR. [134]

Para ello se calcula un número reducido de trayectorias (en torno a 500-1000) asegurándonos de que no se da ningún tipo de interacción entre los dos reactivos, para lo cual se elige una distancia de separación inicial entre reactivos y un parámetro de impacto muy elevados. Una vez concluidas las trayectorias, y dado que las moléculas pueden rotar libremente durante el curso de la misma, se hace rotar la molécula para que coincida con la orientación de la geometría de referencia en el equilibrio, tal y como se hizo con el algoritmo del análisis de modos normales. A continuación, y haciendo uso de las expresiones 6-41 y 6-42, se calcula la energía vibracional asociada a cada uno de los modos normales i del sistema en cada instante de tiempo a lo largo de la integración de la trayectoria. Puesto que se han calculado numerosas trayectorias, la energía cinética y potencial sobre cada modo en cada instante de tiempo se promedia sobre el conjunto de trayectorias calculadas N_t

$$\langle E_{\text{cin,ar}}^i \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} (E_{\text{cin,ar}}^i)_k \quad 6-45$$

$$\langle E_{\text{pot,ar}}^i \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} (E_{\text{pot,ar}}^i)_k \quad 6-46$$

El promedio de la energía vibracional de cada modo normal vendrá dado por la suma de las ecuaciones 6-45 y 6-46

$$\langle E_{\text{ar}}^i \rangle = \langle E_{\text{cin,ar}}^i \rangle + \langle E_{\text{pot,ar}}^i \rangle \quad 6-47$$

La representación de esta energía vibracional promedio para cada modo normal en función del

tiempo nos informa de la redistribución de la energía entre los diferentes modos normales y, consecuentemente, nos indica el flujo de energía que tiene lugar entre éstos.

6.2.6. Sección eficaz diferencial.

El análisis de los ángulos de dispersión obtenidos en el cálculo de trayectorias permite obtener la sección eficaz diferencial. Esta magnitud es directamente comparable con las secciones eficaces diferenciales obtenidas en los experimentos de haces moleculares cruzados. La forma habitual de realizar este análisis es mediante la distribución de los ángulos de dispersión de las trayectorias calculadas en un histograma. La sección eficaz diferencial de reacción polar viene dada por

$$\left(\frac{\partial\sigma_r}{\partial\theta}\right)_i = \frac{\pi b_{\text{máx}}^2 N_r(\theta_i)}{\Delta\theta N} \quad 6-48$$

donde $N_r(\theta_i)$ es el número de trayectorias reactivas con ángulo de dispersión en el intervalo $(\theta_i, \theta_i + \Delta\theta_i)$ y $\Delta\theta_i$ es la anchura del intervalo para hacer el histograma. Sin embargo, para la comparación con los resultados experimentales se debe utilizar la sección diferencial de reacción por ángulo sólido, que se define como

$$\left(\frac{\partial\sigma_r}{\partial\Omega}\right)_i = \frac{\left(\frac{\partial\sigma_r}{\partial\theta}\right)_i}{2\pi\sin\bar{\theta}_i} = \frac{b_{\text{máx}}^2 N_r(\theta_i)}{2\sin\bar{\theta}_i\Delta\theta N} \quad 6-49$$

siendo $\bar{\theta}_i$ el valor medio del ángulo de dispersión en el intervalo i -ésimo del histograma. Observar que la presencia del término $\sin\bar{\theta}_i$ en el denominador favorece las secciones eficaces diferenciales de los ángulos próximos a 0° y a 180° . La sección eficaz diferencial suele normalizarse al valor máximo para realizar la comparación con los resultados experimentales.

Un método alternativo para calcular distribuciones continuas de las magnitudes en productos es expresar estas distribuciones como un desarrollo de un conjunto de funciones, y determinar los coeficientes del desarrollo. Las funciones más utilizadas son las familias de funciones ortogonales, en especial los polinomios de Legendre. [135] Con estos polinomios la sección eficaz diferencial (DCS) queda definida como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_n \langle \tilde{P}_n(c\mathbb{E}s\theta) \rangle \tilde{P}_n(c\mathbb{E}s\theta) \quad 6-50$$

donde $\tilde{P}_n(c\mathbb{E}s\theta)$ es el polinomio de Legendre normalizado, definido como

$$\tilde{P}_n(c\mathbb{Z}s\theta) = \left[\frac{(2n+1)}{2} \right]^{1/2} P_n(c\mathbb{Z}s\theta) \quad 6-51$$

siendo $P_n(c\mathbb{Z}s\theta)$ el polinomio de Legendre, que viene dado por

$$P_0(c\mathbb{Z}s\theta) = 1 \quad 6-52$$

$$P_1(c\mathbb{Z}s\theta) = c\mathbb{Z}s\theta \quad 6-53$$

$$P_{n+1}(c\mathbb{Z}s\theta) = (2n+1)c\mathbb{Z}s\theta P_n(c\mathbb{Z}s\theta) - nP_{n-1}(c\mathbb{Z}s\theta) \quad 6-54$$

En la ecuación 6-50 el término $\langle \tilde{P}_n(c\mathbb{Z}s\theta) \rangle$ es el promedio sobre todas las trayectorias consideradas en la distribución.

Capítulo 7

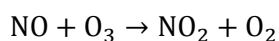
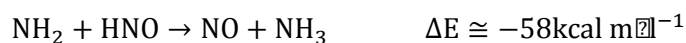
Condiciones de Trabajo.

“La frase más excitante que se puede oír en Ciencia, la que anuncia nuevos descubrimientos, no es ¡Eureka!, sino ¡Es extraño ...!”.

Isaac Asimov.

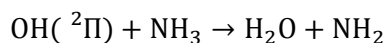
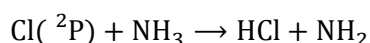
7.1. Elección de los sistemas reactivos.

Tal y como se adelantó en la introducción de esta memoria, las reacciones estudiadas corresponden a reacciones de transferencia de átomo de hidrógeno en fase gaseosa. Este tipo de reacciones, ya sea directa o indirectamente, constituyen para la atmósfera una fuente importante de radicales libres, algunos de los cuales pueden jugar en ella un papel crucial en numerosos procesos físico-químicos. Este es el caso del radical amino NH_2 , que aunque no interviene de manera directa en estos procesos sí que lo hace a través de otras reacciones en las que forma óxidos de nitrógeno como el óxido nítrico (NO), [136] el cual puede continuar oxidándose para generar dióxido de nitrógeno (NO_2) mediante una reacción muy rápida



Así, se puede considerar al radical NH_2 como una fuente importante de óxido nítrico y de dióxido de nitrógeno, que son compuestos muy abundantes en atmósferas contaminadas y cuya suma se denota como NO_x , debido a su estrecha relación de interconversión. Estos óxidos contribuyen a la formación del smog fotoquímico, fenómeno que está poniendo en serias dificultades el cumplimiento de los estándares de calidad del aire en los últimos años, siendo además precursores de HNO_3 , cuya eliminación de la atmósfera por deposición seca o por transferencia a las gotas de agua de las nubes o de la lluvia contribuye directamente a la deposición ácida, comúnmente conocida como lluvia ácida.

Las reacciones estudiadas en esta memoria son reacciones de transferencia de átomo de hidrógeno que incluyen a la molécula de amoníaco como portadora del átomo de hidrógeno a transferir, dando lugar a la formación del radical NH_2 . En concreto son dos las reacciones estudiadas, la reacción entre el amoníaco y el átomo de cloro y la reacción entre el amoníaco y el radical hidroxilo



Las reacciones entre estas especies químicas no solo tienen en común la formación del radical NH_2 , sino que además transcurren a través de complejos intermedios en los canales de entrada y salida de la reacción. Este es el eje central de esta Tesis Doctoral, en concreto el estudio del papel que estos intermedios de reacción pueden jugar en la cinética y en la dinámica de una reacción química. En este sentido, este tipo de reacciones son de gran interés desde un punto de vista teórico a la hora de dilucidar el efecto de los complejos en los valores de magnitudes tan importantes como son las constantes de velocidad. No menos relevante es dilucidar el efecto de dichos intermedios en el tipo de mecanismo de reacción que tiene lugar, mecanismo directo o indirecto, así como aclarar que se entiende por mecanismo de cada tipo.

Además, tal y como se introdujo en capítulos anteriores, la construcción de superficies de energía potencial analíticas que describan la topología tan complicada de este tipo de reacciones, que además implican especies poliatómicas, supone no solo un gran reto teórico, sino también una novedad en el arte de la construcción de superficies de energía potencial, las cuales constituyen la herramienta más valiosa a la hora de abordar los estudios cinéticos y dinámicos de cualquier reacción química.

7.2. Métodos de cálculo de la estructura electrónica.

Como ya se indicó en el capítulo 4, la caracterización teórica de los puntos estacionarios a lo largo del camino de reacción tiene gran importancia en la descripción cinética y dinámica del sistema reactivo, constituyendo además en nuestro caso el primer paso para la construcción de la superficie de energía potencial. Por lo tanto, será de gran importancia la elección de un nivel de cálculo adecuado, es decir de un método de estructura electrónica y de un conjunto de base con los que describir correctamente el sistema reactivo.

En cuanto al método de cálculo cabe decir que debido a su robustez y a sus buenos resultados al comparar con los datos experimentales, en este trabajo se ha elegido el método coupled cluster, previamente discutido en el capítulo 4. En concreto, los métodos utilizados fueron los CCSD(T) = FC y CCSD(T) = FULL, incluyendo este último la correlación con todos los electrones del sistema.

Como conjuntos de base se han elegido los conocidos como “Correlation Consistent Basis Sets” (bases cc), [137] ya que se trata de bases que describen eficazmente la correlación electrónica de los electrones de valencia, que son los más importantes en un proceso químico como son las reacciones químicas. En concreto, las bases utilizadas han sido la cc-pVTZ y la aug-cc-pVTZ. Se trata de bases triple zeta (TZ), aunque la base aug-cc-pVTZ, a diferencia de la cc-pVTZ, incluye funciones difusas con el objetivo de describir mejor los electrones más alejados de los núcleos. [138]

Siguiendo la popular notación introducida por J. A. Pople, el nivel de cálculo elegido para la optimización geométrica y para la caracterización del punto estacionario mediante el cálculo de sus frecuencias vibracionales fue el nivel CCSD(T)/cc-pVTZ. Sin embargo, es conocido que el nivel CCSD(T)/cc-pVTZ presenta un error MUE (“mean unsigned error”) de 2.86 kcal mol⁻¹. [139] Con el objetivo de minimizar este error, y teniendo en cuenta que la geometría del sistema es mucho menos sensible al nivel de cálculo que las energías relativas, se optó por utilizar también el nivel de cálculo superior CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ. Así, sobre la geometría optimizada y caracterizada al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ se realizó un cálculo simple de la energía al nivel CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, el cual presenta un error MUE de 0.47 kcal mol⁻¹. [139] Este tipo de cálculo en el que se combinan dos niveles diferentes es conocido como método “single point”, y con él se consiguió una mejor caracterización de la superficie de energía potencial, con un coste computacional razonable.

Los métodos de correlación y los conjuntos de base se mejoran continuamente con el objetivo de alcanzar la descripción total de la energía de correlación del sistema. Sin embargo, los resultados pueden converger muy lentamente con respecto al método y a la base, incrementándose el problema

con el aumento del tamaño del sistema. Para solventar este problema es frecuente el uso de esquemas de extrapolación y corrección con los que mejorar los resultados energéticos de los cálculos, manteniendo un coste computacional razonable. [140-145] Así, en nuestros cálculos también se utilizó el método conocido como “infinite basis-set extrapolation method”, o método IB, [146, 147] en el que la energía total se escribe como

$$E_{\infty}^{\text{total}} = \frac{3^{\alpha}}{3^{\alpha} - 2^{\alpha}} E_3^{\text{HF}} - \frac{2^{\alpha}}{3^{\alpha} - 2^{\alpha}} E_2^{\text{HF}} + \frac{3^{\beta}}{3^{\beta} - 2^{\beta}} E_3^{\text{corr}} - \frac{2^{\beta}}{3^{\beta} - 2^{\beta}} E_2^{\text{corr}} \quad 7-1$$

donde “corr” es la energía de correlación, en nuestro caso con el método CCSD(T) = FULL, “HF” es la energía Hartree-Fock, y los subíndices 2 y 3 representan las energías usando conjuntos de base doble o triple-zeta, respectivamente. Los parámetros α y β tienen valores de 3.39 y 2.02, respectivamente. Con este método se obtienen energías más exactas que las obtenidas al aplicar un cálculo directo con un conjunto de base séxtuple-zeta, con un coste computacional inferior al 1% del empleado por el cálculo directo.

Finalmente indicar que todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el programa Gaussian-03 [148] así como con su versión más actual Gaussian-09 [149].

7.3. Métodos de cálculo cinético. Teoría Variacional del Estado de Transición (TVET).

Los cálculos cinéticos se centraron en la obtención teórica de las constantes de velocidad mediante la Teoría Variacional del estado de transición (TVET) con inclusión del efecto túnel mecanocuántico, analizando la variación de ambas propiedades con la temperatura. Esto nos permitirá también analizar la energía de activación, la cual es directamente comparable con los resultados experimentales. Asimismo, también se calcularon los efectos cinéticos isotópicos, KIE, los cuales representan un test muy sensible de la calidad de la superficie de energía potencial construida.

El camino de mínima energía (MEP) se calcula mediante el método de Page y McIver [75] en coordenadas internas pesadas de masa, en el que se parte de la geometría optimizada del punto de silla siguiendo su frecuencia imaginaria y se avanza hacia reactivos y productos siguiendo el gradiente máximo de energía. Para el análisis de modos normales a lo largo del IRC se utilizaron coordenadas curvilíneas (funciones no lineales de las coordenadas cartesianas), [150] cuya ventaja sobre las coordenadas rectilíneas (funciones lineales de las coordenadas cartesianas) radica en que las segundas pueden dar lugar a frecuencias imaginarias a lo largo del MEP en los modos de flexión de menor frecuencia, lo cual no tiene sentido físico, corrigiéndose esto con el uso de coordenadas curvilíneas.

Una vez calculado el MEP y habiendo realizado el análisis de modos normales a lo largo del mismo, podemos obtener dos magnitudes sumamente interesantes. La primera de ellas es la curva de energía potencial vibracionalmente adiabática

$$V_a^G(s) = V_{MEP}(s) + \epsilon_{int}^G(s) \quad 7-2$$

donde $V_{MEP}(s)$ es la curva de energía potencial clásica a lo largo del camino de reacción y $\epsilon_{int}^G(s)$ es la energía del punto cero (ZPE) en s . En segundo lugar nos permite obtener los términos de acoplamiento $B_{kF}(s)$ (ecuación 3-18), con los que calcular la curvatura del camino de reacción $\kappa(s)$ (ecuación 3-19). Estos términos de acoplamiento nos permiten a su vez calcular el efecto túnel mecanocuántico y dar una explicación cualitativa de la posible excitación vibracional en reactivos o productos.

Las constantes de velocidad se calcularon usando la Teoría Variacional del Estado de Transición en sus aproximaciones canónica [80, 151] y microcanónica, [80, 151] k^{CVT} y $k^{\mu VT}$, respectivamente. El efecto túnel se calculó mediante las aproximaciones SCT (“small curvature tunneling”) [152, 153], LAT (least-action tunneling), [79] recientemente extendido al estudio de reacciones poliatómicas, [154] y μ OMT (“microcanonical optimized multidimensional tunneling approach”), [155] en el cual se considera como probabilidad de transmisión el máximo de las calculadas con las aproximaciones SCT y LCT (“large curvature tunneling”). [156] Se trata de métodos que tienen en cuenta la curvatura del camino de reacción y que requieren del conocimiento de al menos el camino y el valle de reacción.

Las funciones de partición rotacionales se calcularon clásicamente. Estas funciones de partición no tienen simetría puesto que el factor de simetría fue considerado en la expresión de la constante de velocidad, el cual representa la multiplicidad del camino de reacción, es decir el número de caminos de reacción equivalentes desde reactivos a productos. Los efectos cuánticos en los movimientos ortogonales al camino de reacción se consideraron mediante el uso de funciones de partición vibracionales cuánticas, considerando a los modos vibracionales como osciladores armónicos separables.

Puesto que las reacciones estudiadas en esta memoria implican reactivos con estados electrónicos excitados consecuencia del acoplamiento espín-órbita, dichos estados excitados se consideraron en el cálculo de las funciones de partición electrónicas, que en el caso del Cl (estado $^2P_{1/2}$) y del OH (estado $^2\Pi_{1/2}$) son, respectivamente

$$Q_e = 4 + 2\exp(-\epsilon/k_B T) \quad 7-3$$

$$Q_e = 2 + 2\exp(-\epsilon/k_B T) \quad 7-4$$

donde ϵ representa la separación entre ambos estados electrónicos, que en el caso del átomo de cloro es de 882 cm^{-1} y en el del radical hidroxilo de 140 cm^{-1} . [157] En el estado de transición se supuso que el

desdoblamiento espín-órbita es nulo, por lo que la función de partición electrónica toma valores de 2 en ambos casos.

Como consecuencia de la presencia de estados electrónicos excitados en los reactivos cabría la posibilidad de que dichos estados participen en la reactividad del sistema, por ejemplo a través de transiciones no adiabáticas. Un estudio teórico exhaustivo con el que valorar esta posibilidad está fuera de los objetivos perseguidos en esta memoria, siendo además prohibitivos en sistemas poliatómicos con numerosos electrones. Tampoco se dispone de información experimental con la que valorar la reactividad de ambos estados electrónicos. Sin embargo, para el sistema triatómico $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{H}_2$, diferentes laboratorios [158-163] han realizado estudios teóricos y experimentales para comprobar la validez de la aproximación de Born-Oppenheimer, concluyendo que la reactividad del estado electrónico fundamental del átomo de cloro, $^2\text{P}_{3/2}$, domina sobre la reactividad del estado electrónico excitado, $^2\text{P}_{1/2}$. En las reacciones estudiadas en esta memoria se supuso el mismo comportamiento, considerando así que la dinámica de ambas reacciones queda bien descrita por una única superficie de energía potencial electrónicamente adiabática.

Finalmente indicar que todos los cálculos cinéticos se realizaron con el programa Polyrate [155] sobre el sistema operativo Linux.

7.4. Métodos de cálculo dinámico. Método de trayectorias cuasiclásicas.

Los cálculos dinámicos se realizaron con el método de trayectorias cuasiclásicas (QCT), con el que se obtuvieron numerosas propiedades dinámicas de los sistemas reactivos tales como la función de excitación, función opacidad, distribuciones de energía en productos, distribuciones angulares, etc. Para ello se utilizó el programa VENUS96.

Las trayectorias se integraron combinando los algoritmos Runge-Kutta de cuarto orden y Adams-Moulton predictor-corrector de sexto orden.

El tamaño de paso para la integración de las trayectorias se eligió de manera que se asegurara la conservación de la energía total y del momento angular. Asimismo, la separación inicial de los reactivos al comienzo de la trayectoria varió en función del sistema estudiado, asegurando en todos los casos que no se da ningún tipo de interacción entre ellos.

Para la asignación de los números cuánticos vibracionales de las moléculas diatómicas se utilizó el método de cuantización semiclásica EBK (Einstein-Brillouin-Keller), implementado en el programa VENUS96, mientras que para las moléculas poliatómicas se utilizó la metodología desarrollada por

nuestro grupo de investigación. [132] Ambos métodos se describieron en el apartado 6.2.4.

El problema de la violación de la energía del punto cero, intrínseco a los cálculos de trayectorias cuasiclásicas, se consideró mediante la aplicación de diferentes aproximaciones, dentro de las metodologías Histogramatic Binning o Gaussian Binning, descritas en el apartado 6.1.1.

Finalmente, para el estudio de la variación de la probabilidad de reacción con la energía de colisión en los sistemas $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ y $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3$ se realizaron cálculos cuánticos QM de dimensionalidad reducida, 5D-QM y 7D-QM. En estos cálculos el valor del momento angular total J fue cero.

Capítulo 8

Resultados.

I. Reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$

“La raza humana necesita un desafío intelectual. Debe ser aburrido ser Dios y no tener nada que descubrir”.

Stephen William Hawking.

Este capítulo se estructurará en cinco apartados bien diferenciados. En el primero de ellos, apartado 8.1, se hará una breve introducción del problema, la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$. En el apartado 8.2 se expondrán los resultados acerca de la descripción de la superficie de energía potencial mediante cálculos de estructura electrónica. A continuación, en el apartado 8.3, se mostrarán los resultados de la construcción de la superficie de energía potencial, incluyendo en el apartado 8.4 su aplicación al estudio cinético. Finalmente, en el apartado 8.5, se realizará un detallado estudio dinámico basado en esta superficie.

8.1. Introducción.

La química de la reacción entre el amoníaco y el átomo de cloro es muy compleja debido a que son varios los intermedios de reacción que pueden verse implicados en el proceso. [164] En algunos casos, ni los productos ni las constantes de velocidad están claramente determinados. Aunque cuantitativamente es menos importante que las reacciones con H, O y OH, esta reacción también juega un papel importante en la conversión de los combustibles nitrogenados en el contaminante atmosférico NO. [165]

Experimentalmente esta reacción se ha estudiado en varias ocasiones y únicamente se han calculado los siguientes valores de las constantes de velocidad. Utilizando la técnica “flash photolysis resonance fluorescence”, Westenbeg y DeHass [166] en el año 1977 calcularon la constante de velocidad a temperatura ambiente, $k(298\text{ K}) = 1.23 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Recientemente, Gao y col. [167] haciendo uso de la técnica “time-resolved resonance fluorescence” obtuvieron la primera expresión de la variación de la constante de velocidad con la temperatura en el intervalo 290-570 K. Su ajuste para la constante de velocidad fue (en $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

$$k(T) = (1.08 \pm 0.05) \times 10^{-11} \exp(-2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \quad 8-1$$

con un valor de 1.06×10^{-13} a temperatura ambiente, en buen acuerdo con la anterior medida.

Teóricamente esta reacción también ha sido poco estudiada. Solo conocemos tres estudios teóricos. Kondo y col. [168] realizaron cálculos *ab initio* usando la teoría Gaussian-2 (G2), centrando su atención en la geometría y energía de los puntos estacionarios. Encontraron una entalpía de activación a 0 K, $\Delta H^\ddagger(0\text{ K})$, de $4.75 \text{ kcal mol}^{-1}$. Más tarde, en 2006, Gao y col. [167] construyeron el camino de reacción haciendo uso de un método DFT, concretamente del funcional MPWB1K, [169] encontrando $\Delta H^\ddagger(0\text{ K}) = 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, aunque utilizando diferentes métodos y conjuntos de base calcularon valores en el intervalo $1.7 - 3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, que en cualquier caso son considerablemente menores que el anterior valor. Las constantes de velocidad sobrestiman por un factor de en torno a 3 a las constantes de velocidad experimentales, indicando un error en la determinación de la anchura y de la altura de la barrera. Finalmente, Xu y Lin [170] realizaron un estudio computacional del mecanismo y de la cinética de la reacción. La geometría de los puntos estacionarios se optimizó con el método DFT B3LYP, y las energías se recalcularon con la teoría Gaussian-2 modificada (G2M). Obtuvieron $\Delta H^\ddagger(0\text{ K}) = 4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Las constantes de velocidad estaban en muy buen acuerdo con los resultados experimentales, aunque estos autores calcularon el efecto túnel con el modelo de Eckart, con el cual dicho efecto tiene una influencia despreciable, 1.2% a 300 K. Cuando calcularon este efecto con un modelo más

sofisticado, la aproximación de pequeña curvatura (SCT), [152, 153] el factor de túnel fue 3.99 y 1.62 a 300 y 500 K, respectivamente, empeorando claramente el acuerdo con los datos experimentales. Existe por lo tanto un desacuerdo considerable entre los resultados de estos tres estudios teóricos en relación a la altura de barrera, un parámetro de crucial importancia en el análisis cinético y el cual depende fuertemente del método de correlación electrónica y de la base de cálculo. Además, en su análisis del mecanismo de reacción, estos dos últimos grupos [167, 170] encontraron diferentes complejos en los canales de entrada y salida.

En este apartado realizaremos un estudio teórico exhaustivo de la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ utilizando un nivel de cálculo *ab initio* superior, con el principal objetivo de definir de manera precisa la altura de barrera y la estabilidad de los complejos. En primer lugar nos centraremos en localizar y caracterizar los puntos estacionarios (reactivos, productos, punto de silla y complejos en los canales de entrada y salida) utilizando cálculos de estructura electrónica de alto nivel. Después calcularemos el camino de reacción con el método de dinámica directa, [171] el cual describe una reacción química haciendo uso únicamente de la información *ab initio* (energías, gradientes y hessianas) de la región del espacio de configuración a lo largo del camino de reacción. Para obtener información cinética realizaremos cálculos con la Teoría Variacional del Estado de Transición (TVET) con inclusión del efecto túnel mecanocuántico. Los resultados teóricos se compararán con los resultados teóricos y experimentales disponibles.

8.2. Cálculos de estructura electrónica.

8.2.1. Métodos y detalles computacionales.

Se realizaron cálculos de estructura electrónica con el programa Gaussian-03. [148] Los parámetros geométricos de los puntos estacionarios se optimizaron y caracterizaron con el método CCSD(T) [83] y el conjunto de base cc-pVTZ. [138] Denotaremos este nivel como CCSD(T)/cc-pVTZ.

A este nivel se construyó el camino de mínima energía (MEP) sobre un amplio rango de la coordenada de reacción, s , -1.0 a +1.0 bohr, donde $s = 0$ corresponde a la localización del punto de silla. Con estos valores de s se cubre la parte del camino de reacción más relevante. En el resto del apartado, las unidades de s son bohr, y todos los cálculos se realizan en coordenadas escaladas de masa con un valor para la masa reducida de 1. Por lo tanto, las distancias en bohr en el sistema de coordenadas escaladas de masa son equivalentes a las distancias en bohr $\text{amu}^{1/2}$ en el sistema de coordenadas

pesadas de masa.

Se realizó un análisis de modos normales a lo largo del MEP. [76] Con esta información, en un primer paso calculamos la curva de potencial vibracionalmente adiabática del estado fundamental (ecuación 7-2). En un segundo paso se calcularon los términos de acoplamiento de curvatura (ecuación 3-18), y con ellos la curvatura del camino de reacción (ecuación 3-19).

8.2.2. Resultados y discusión.

La reacción del átomo Cl(²P) con el amoníaco transcurre a través de un punto de silla con complejos en los canales de entrada y salida. Las geometrías optimizadas y las frecuencias armónicas vibracionales al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ se muestran en la tabla 1 para los reactivos y los productos, en la tabla 2 para el punto de silla y en la tabla 3 para los complejos. La figura 9 muestra la geometría optimizada de todos los puntos estacionarios a dicho nivel de teoría.

Para los reactivos y productos, el nivel CCSD(T)/cc-pVTZ reproduce las geometrías y las frecuencias vibracionales experimentales. Aunque se puede realizar una comparación directa de la entalpía estándar de reacción (298 K) con el valor experimental, esta magnitud presenta dos serios problemas que debemos analizar de manera independiente, como son la precisión de la entalpía de reacción experimental y el acoplamiento espín-órbita. La entalpía de reacción se puede obtener desde las entalpías de formación a 298 K de reactivos y productos, ΔH_f^0 , según

$$\Delta H_R^{298} = \Delta H_f^{298}[\text{HCl}(\text{g})] + \Delta H_f^{298}[\text{NH}_2(\text{g})] - \Delta H_f^{298}[\text{Cl}(\text{g})] - \Delta H_f^{298}[\text{NH}_3(\text{g})] \quad 8-2$$

Mientras que los valores de ΔH_f^0 para el NH₃, Cl y HCl están bien establecidos, [157] los valores experimentales propuestos para el radical libre NH₂ difieren. Las tablas JANAF [157] recomiendan el valor de $45.5 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, el cual está en buen acuerdo con una medida experimental más reciente. [172] Sin embargo, recientes estudios teóricos [173] y experimentales [174] disminuyen este valor en una unidad, 44.6 ± 0.1 y $44.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente, en buen acuerdo con nuestro valor teórico, [175] $43.8 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, dentro del margen de error. Por lo tanto, la entalpía de formación del producto NH₂ parece ser una cuestión abierta y sin duda afecta fuertemente a la entalpía estándar de reacción, obteniendo para esta última propiedad valores entre 3.7 y 5.4 kcal mol⁻¹, con un valor experimental de 4.4 kcal mol⁻¹ ($\Delta H_R^0(0 \text{ K}) = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) asumiendo la medida experimental más reciente. [174] Respecto al acoplamiento espín-órbita, el átomo de cloro presenta dos estados electrónicos, ²P_{1/2} y ²P_{3/2}, con una separación [157] de $882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Un estudio relativista está fuera del objetivo de este trabajo, y para comparar nuestros resultados teóricos con los

experimentales se corrigió el valor experimental con el efecto espín-órbita, reduciéndolo por un tercio del desdoblamiento entre los dos estados, es decir, 0.8 kcal mol⁻¹. Así, el valor experimental corregido para el calor de reacción es 3.6 kcal mol⁻¹, en el cual se ha asumido que los efectos espín-órbita son despreciables en las moléculas. Este es el “valor experimental no relativista” a comparar con los valores teóricos de este trabajo. Nuestros cálculos al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ reproducen este valor (tabla 1).

Tabla 1. Propiedades de reactivos y productos.^a

| | Cl | | NH ₃ | | NH ₂ | | HCl | |
|----------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | Teor. ^b | Exp. ^c | Teor. ^b | Exp. ^c | Teor. ^b | Exp. ^c | Teor. ^b | Exp. ^c |
| Geometría | | | | | | | | |
| X-H | | | 1.014 | 1.012 | 1.027 | 1.024 | 1.277 | 1.275 |
| <H-N-H | | | 105.6 | 106.7 | 102.2 | 103.0 | | |
| Frecuencias | | | | | | | | |
| | | | 3598 | 3577 | 3458 | 3173 | 3001 | 2890 |
| | | | 3598 | 3577 | 3366 | 3220 | | |
| | | | 3472 | 3506 | 1558 | 1497 | | |
| | | | 1688 | 1691 | | | | |
| | | | 1688 | 1691 | | | | |
| | | | 1109 | 1022 | | | | |
| ZPE | | | | | | | | |
| | | | 21.7 | 21.5 | 12.0 | 11.3 | 4.3 | 4.1 |
| TC | | | | | | | | |
| | 1.5 | 1.5 | 1.8 | 2.4 | 1.8 | 2.4 | 1.5 | 2.0 |
| Energía^d | | | | | | | | |
| | | | | | | | 8.9 | |
| | | | | | | | 3.5 | |
| | | | | | | | 3.5 | 3.6 ^e |

^a Distancias en Å y ángulos en grados; frecuencias vibracionales en cm⁻¹; y energías en kcal mol⁻¹. ZPE corresponde a la energía del punto cero y TC es la corrección térmica a 298 K. ^b Cálculos al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ. ^c Referencia [157]. ^d La primera fila corresponde a la energía clásica de reacción, ΔE_R ; la segunda a la entalpía de reacción a 0 K, ΔH_R (0 K); y la tercera a la entalpía de reacción a 298 K, ΔH_R (298 K). ^e Ver el texto, donde se analiza la incertidumbre en las entalpías de formación y el efecto espín-órbita. Con estos factores, nuestra mejor estimación “experimental no relativista” es 3.6 kcal mol⁻¹.

Tabla 2. Propiedades del punto de silla.^a

| | Teor. ^b | G ^c | XL ^d |
|----------------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| Geometría | | | |
| Cl-H' | 1.433 | 1.41 | 1.382 |
| N-H' | 1.337 | 1.39 | 1.492 |
| <N-H-Cl | 152.1 | 155.6 | 160.6 |
| Frecuencias | | | |
| | 3526 | 3481 | 3508 |
| | 3420 | 3376 | 3411 |
| | 1565 | 1502 | 1589 |
| | 1171 | 1180 | 1414 |
| | 1075 | 984 | 911 |
| | 691 | 677 | 740 |
| | 458 | 400 | 429 |
| | 404 | 391 | 347 |
| | 1021 i | 622 i | 319 i |
| ZPE | | | |
| | 17.6 | 17.1 | 17.6 |
| TC | | | |
| | 2.2 | | |
| Energía^e | | | |
| | 7.6 | 5.2 | 7.6 |
| | 3.5 | 2.1 | 4.2 |
| | 2.5 | | |

^a Distancias en Å y ángulos en grados; frecuencias vibracionales en cm⁻¹; y energías en kcal mol⁻¹. ZPE corresponde a la energía del punto cero y TC es la corrección térmica a 298 K. ^b Cálculos al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ. ^c Referencia [167]. ^d Referencia [170]. ^e La primera fila corresponde a la barrera de energía clásica, ΔE^\ddagger ; la segunda a la entalpía de activación a 0 K, ΔH^\ddagger (0 K); y la tercera a la entalpía de activación a 298 K, ΔH^\ddagger (298 K).

Ahora consideraremos el punto de silla, cuya estructura se muestra en la tabla 2 y en la figura 9. La distancia del enlace que se rompe (N – H') se incrementa en un 32%, mientras que la distancia del enlace que se forma (H' – Cl) se incrementa solo en un 12%, con respecto a las moléculas NH₃ y HCl, respectivamente. Por lo tanto, la reacción estudiada transcurre a través de un estado de transición “tardío”. Este es el comportamiento esperado de acuerdo con el postulado de Hammond puesto que se trata de una reacción endotérmica. Este punto de silla presenta una estructura no lineal, con un ángulo de 152.1°, y está bien caracterizado por una frecuencia imaginaria. En general, estos valores están en buen acuerdo con cálculos teóricos anteriores, [167, 170] encontrando las mayores diferencias en la

frecuencia imaginaria. Así, Gao y col., [167] haciendo uso del método DFT MPWB1K, obtienen un valor de $622i \text{ cm}^{-1}$, mientras que Xu y Lin, [170] con el método DFT B3LYP, obtienen $319i \text{ cm}^{-1}$, ambos muy lejanos del valor obtenido en este trabajo con un nivel de teoría más sofisticado, $1021i \text{ cm}^{-1}$.

Respecto a la altura de barrera, la influencia del efecto espín-órbita se debe considerar tal y como se hizo en la determinación de la entalpía de reacción. Como se discutió anteriormente, el acoplamiento espín-órbita puede ser simulado en nuestros cálculos no relativistas añadiendo $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ a la altura de barrera, asumiendo que este acoplamiento es prácticamente inexistente en el punto de silla. Con esta corrección nuestra mejor estimación de la altura de barrera es $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($7.6 + 0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), con una entalpía de activación a 0 K , $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K}) = 4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, en muy buen acuerdo con el valor obtenido por Xu y Lin [170] que también incluyeron el efecto espín-órbita.

La altura de barrera clásica es muy sensible al conjunto de base y el uso de una base no muy completa es la mayor fuente de error en la mayoría de los cálculos *ab initio* de energías moleculares. En este trabajo se utilizó el método de extrapolación al conjunto de base infinito (IB) de Truhlar y col. [146, 147] (ecuación 7-1) basado en el nivel CCSD(T) con las bases cc-pVDZ y cc-pVTZ. [138] Haciendo uso del método de extrapolación IB, se obtiene una barrera menor, $8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, es decir $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menor que el valor teórico no extrapolado obtenido al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ, $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K}) = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Sin embargo, recientemente Truhlar y col. [139] demostraron que el nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ aún presenta un error MUE de $2.86 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que el nivel (más costoso) CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ tiene un error MUE de $0.47 \text{ kcal mol}^{-1}$. Realizando un cálculo single point al nivel CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, obtuvimos una altura de barrera de $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (incluyendo el acoplamiento espín-órbita), es decir, $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menor que el obtenido al aplicar el método IB. Este resultado demuestra la gran influencia que tiene la correlación electrónica y el conjunto de base en la correcta descripción de la altura de barrera. Estos serán los valores que utilizaremos para ajustar la SEP analítica.

Finalmente, analizaremos los complejos intermedios en los canales de entrada y salida (tabla 3). En principio, se puede esperar un paralelismo entre esta reacción y la reacción muy estudiada átomo + diátomo $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{HCl}$. Así, si despreciamos el acoplamiento espín-órbita, el estado electrónico fundamental ^2P del átomo de cloro está triplemente degenerado. La interacción con la molécula de NH_3 elimina esta degeneración, surgiendo tres estados ortogonales. En la simetría C_s los estados son: $1^2\text{A}'$, $2^2\text{A}'$ y $^2\text{A}''$. El primero corresponde al átomo de cloro apuntando hacia el átomo de nitrógeno de la molécula de NH_3 con su orbital mono-ocupado, mientras que en los estados $2^2\text{A}'$ y $^2\text{A}''$ dicho orbital $3p$ es ortogonal al eje $\text{Cl} \cdots \text{N}$.

En el caso de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{HCl}$ el átomo de cloro se aproxima al átomo H de la molécula HCl para conducir a la transferencia de hidrógeno. Sin embargo, en este caso con el NH_3 la situación es

más compleja. Primero el átomo Cl se aproxima a un átomo H del NH₃, al igual que en la reacción Cl + HCl, formando un complejo reactivo, Cl ... H – NH₂, denotado por CR1, de simetría C_s (figura 9). En segundo lugar el átomo Cl se aproxima al átomo N del NH₃ con los tres átomos H hacia el lado opuesto, formando un complejo reactivo intermedio, Cl ... NH₃, denotado por CR2 (figura 9). Finalmente, el átomo Cl se aproxima al átomo N del NH₃ pero ahora con los tres átomos H dirigidos hacia el átomo Cl, formando un complejo reactivo, Cl ... H₃N, denotado como CR3 (figura 9). Los dos complejos CR2 y CR3 presentan una simetría C_{3v}. Analizaremos estas tres situaciones de forma independiente.

Tabla 3. Propiedades de los complejos de reactivos y productos.^a

| | CR1 | CR2 | CR3 | | CP | |
|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| | Teor. ^b | Teor. ^b | Teor. ^b | XL ^c | Teor. ^b | XL ^c |
| Geometría | | | | | | |
| Cl-H | 3.077 | 2.891 | 2.495 | 2.595 | 1.296 | 1.309 |
| N-H | 1.015 | 1.010 | 1.010 | 1.055 | 1.955 | 1.890 |
| Cl-N | | 2.408 | 2.576 | | | |
| N-H-Cl | 129.5 | | | | 180.0 | 180.0 |
| H-N-Cl | | 108.4 | 74.1 | | | |
| Frecuencias | | | | | | |
| | 3590 | 3661 | 3678 | 3737 | 3495 | 3490 |
| | 3590 | 3661 | 3678 | 3737 | 3397 | 3395 |
| | 3464 | 3504 | 3506 | 3544 | 2747 | 2550 |
| | 1674 | 1653 | 1618 | 1581 | 1544 | 1520 |
| | 1671 | 1653 | 1616 | 1581 | 573 | 629 |
| | 1094 | 940 | 704 | 398 | 555 | 607 |
| | 89 | 316 | 344 | 384 | 213 | 198 |
| | 75 | 316 | 338 | 371 | 160 | 175 |
| | 47 | 270 | 239 | 223 | 145 | 162 |
| ZPE | | | | | | |
| | 21.9 | 22.8 | 22.5 | 22.2 | 19.1 | 18.3 |
| TC | | | | | | |
| | 3.3 | 2.6 | 2.6 | | 3.1 | |
| Energía^d | | | | | | |
| | -0.7 | -8.9 | -5.4 | | 2.4 | |
| | -0.5 | -7.7 | -4.6 | -3.6 | -0.9 | +0.6 |
| | -0.5 | -8.4 | -5.3 | | -1.0 | |

^a Distancias en Å y ángulos en grados; frecuencias vibracionales en cm⁻¹; energías en kcal mol⁻¹. ZPE corresponde a la energía del punto cero y TC es la corrección térmica a 298 K. ^b Cálculos al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ. ^c Referencia [170]. ^d La primera fila corresponde a la energía clásica, ΔE[‡]; la segunda a la entalpía de formación a 0 K, ΔH[‡] (0 K); y la tercera a la entalpía de formación a 298 K, ΔH[‡] (298 K).

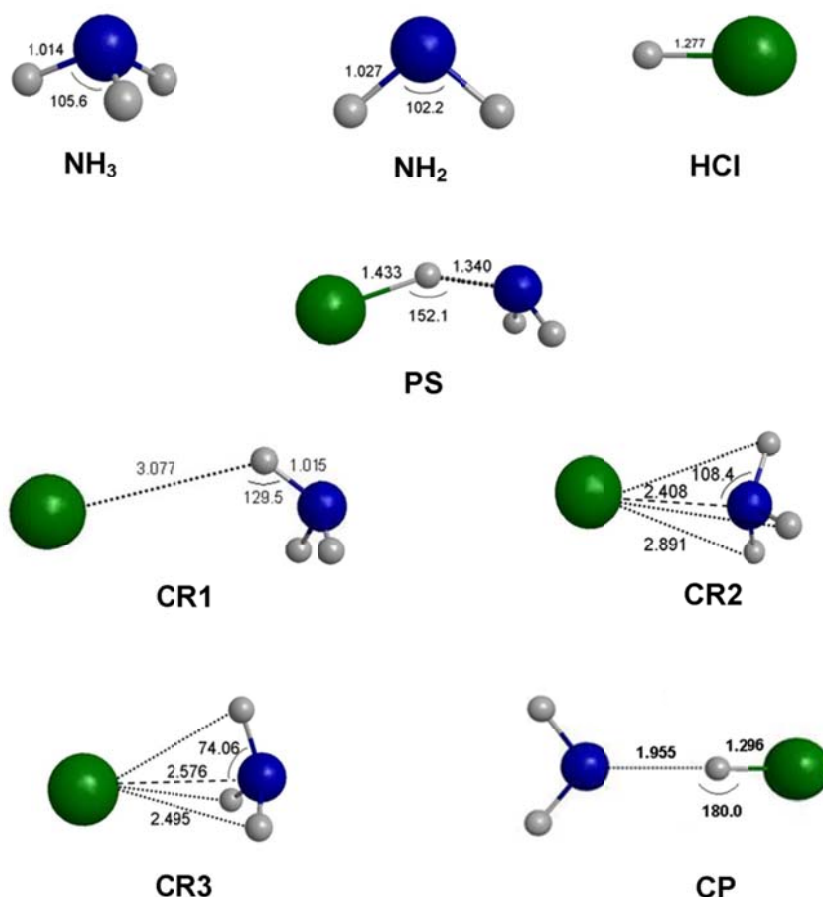


Figura 9. Parámetros geométricos (distancias en Å y ángulos en grados) de reactivos, productos, punto de silla y complejos intermedios al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ.

En el caso CR1, cálculos a niveles *ab initio* inferiores, HF/6-31G(d,p) y MP2/6-31G(d,p), mostraron que la curva $1^2A'$ era repulsiva, mientras que las curvas $2^2A'$ y $2^2A''$ presentaban un pequeño pozo en el canal de entrada, estabilizado con respecto a los reactivos por solo 0.3 y 0.6 kcal mol⁻¹, respectivamente. Con esta información, realizamos cálculos CCSD(T)/cc-pVTZ para estas curvas, encontrando un punto estacionario. Los parámetros geométricos y las frecuencias vibracionales armónicas a este nivel *ab initio* se muestran en la tabla 3 (ver también la figura 9). Este punto estacionario está caracterizado como mínimo en la superficie de energía potencial, con todas las frecuencias vibracionales reales, y estabilizado por 0.7 kcal mol⁻¹ con respecto a los reactivos. Las pequeñas diferencias geométricas entre CR1 y NH₃ causan una variación muy pequeña en las frecuencias vibracionales del complejo. Las últimas tres frecuencias de CR1 (tabla 3) son muy pequeñas, sugiriendo una superficie muy plana, y corresponden a movimientos que antes de la formación del complejo correspondían a rotaciones y traslaciones libres de los reactivos.

En los otros dos complejos intermedios, CR2 y CR3, el átomo Cl se aproxima al átomo N a lo

largo del eje C_3 . Ahora, la orientación del orbital 3p doblemente ocupado apuntando hacia el átomo N estará energéticamente desfavorecida (estados $2^2A'$ y $2^2A''$), y por lo tanto nos centraremos únicamente en el estado $1^2A'$.

Analizaremos en primer lugar el complejo CR2. Al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ este complejo está caracterizado como un mínimo en la superficie de energía potencial, con todas sus frecuencias vibracionales reales, y estabilizado por $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a los reactivos. Se observó un acortamiento de los enlaces N – H, y como consecuencia las frecuencias asociadas a las tensiones son ligeramente superiores a las de la molécula NH_3 . El análisis de los correspondientes orbitales moleculares (OMs) confirma que se trata del estado $1^2A'$. Este complejo CR2 presenta un enlace Cl – N de dos centros y tres electrones (2c-3e), en el que la combinación lineal del orbital 3p mono-ocupado del átomo Cl y el par de electrones solitarios del átomo N da lugar a dos OMs, uno enlazante con dos electrones y otro antienlazante con un electrón, $Cl \cdot \cdot N$. Este complejo (2c-3e) se localizó teóricamente y con anterioridad en diferentes grupos [167, 170, 176] haciendo uso de diferentes métodos, con energías de estabilización respecto a los reactivos en el intervalo $7.1\text{-}12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, en muy buen acuerdo con nuestros resultados, $8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Sin embargo, este complejo CR2 podría corresponder a un mecanismo de inserción cuya posterior descomposición diera lugar a los productos $NH_2Cl + H$, y por lo tanto no está en el camino de reacción del mecanismo de transferencia de átomo de hidrógeno estudiado en esta reacción. Además, cuando Xu y Lin [170] obtuvieron el estado de transición para este mecanismo encontraron una energía de activación de $48.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ en comparación con las $4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ del mecanismo de transferencia de hidrógeno, por lo que este mecanismo está cinéticamente desfavorecido.

Analizaremos ahora el complejo CR3. Este complejo resultó ser muy escurridizo en la superficie de energía potencial pero fue localizado de dos formas independientes. Por un lado, seguimos la metodología convencional de aproximación de dos subsistemas (Cl y NH_3) con pasos de tamaño constante (0.1 \AA) y haciendo al final una optimización total al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ. Por otro lado, una vez obtenido el punto de silla a este nivel, seguimos la coordenada de reacción intrínseca partiendo del punto de silla y siguiendo el gradiente máximo hacia el canal de reactivos, asegurando así que el complejo está en el verdadero camino de reacción. El complejo CR3 se optimizó y caracterizó como un verdadero mínimo, estabilizado por $5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a los reactivos (tabla 3 y figura 9). Como en el complejo CR2, el análisis de los correspondientes orbitales moleculares confirmó que se trataba del estado $1^2A'$, con un enlace Cl – N de dos centros y tres electrones, donde la combinación lineal del orbital 3p mono-ocupado del átomo Cl y el par de electrones solitarios del átomo N da lugar a la formación de dos OMs, uno enlazante con dos electrones y otro antienlazante con un electrón, $Cl \cdot \cdot N$ (figura 10).



Figura 10. Representación esquemática de los OMs enlazante y antienlazante del enlace 2c-3e Cl – N, ClN, en el complejo intermedio CR3 del canal de entrada.

Este complejo fue localizado previamente por Xu y Lin, [170] aunque al nivel inferior B3LYP. Estos autores encontraron una geometría similar, con una entalpía de reacción a 0 K de $-3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ al nivel single point G2M//B3LYP, en muy buen acuerdo con nuestro nivel de cálculo, $-4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Hay que tener en cuenta que en este caso no hemos incluido el acoplamiento espín-órbita puesto que asumimos que esta interacción estabiliza no solo al átomo Cl(2P), sino también a los diferentes complejos del canal de entrada. Por lo tanto, el complejo intermedio CR3 está en el camino de reacción, y será considerado en el estudio cinético y dinámico.

Tal y como se mencionó anteriormente, la localización del complejo CR3 en la superficie de energía potencial fue complicada. Así, se comprobó la influencia del nivel de cálculo (energía de correlación + conjunto de base) en su localización. Además de los dos niveles que se aplicaron con anterioridad (B3LYP/6-311+G(3df,2p) [170] y CCSD(T)/cc-pVTZ), el complejo se localizó y caracterizó al nivel inferior HF/6-31G(d,p), pero todos los intentos fracasaron al utilizar el nivel MP2/6-31G(d,p). Debido a que el complejo se localizó con los métodos HF y CCSD(T), parece ser que el problema está relacionado con el método MP2. Fox y Schlegel [177] encontraron un problema similar al analizar el punto de silla de la reacción de transferencia de hidrógeno $\text{H} + \text{HF}$, donde el método MP2 obtenía incorrectamente un mínimo. Concluyeron que se trataba de un problema del método MP2, dado que no encontraron dicho problema al aplicar niveles de teoría superiores e inferiores. En su análisis, rechazaron como posible explicación de este comportamiento con el método MP2 la fuerte influencia del estado excitado sobre el estado fundamental, así como problemas relacionados con la contaminación de espín. Posteriormente analizaron diferentes estructuras electrónicas que podrían estar implicadas en la formación del punto de silla, encontrando dos estados electrónicos, Σ y Π (figura 11).

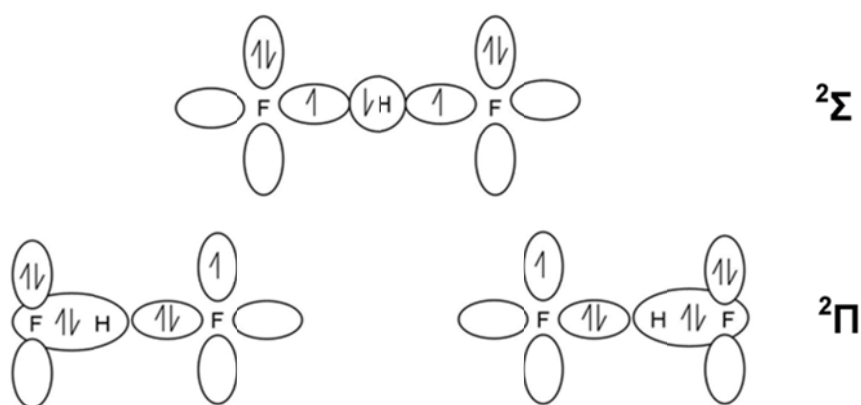


Figura 11. Representación esquemática de los tres orbitales σ implicados en la formación y rotura de los enlaces y del par de electrones solitarios π de la reacción $F + HF$. [177]

Estos estados difieren formalmente por una monoexcitación, y este es el origen del problema con el método MP2. [177] Este método (junto con otros tales como el CCD que no incluye las monoexcitaciones) no da buenos resultados, mientras que métodos tales como el CISD, QCISD, QCISD(T), CCSD y CCSD(T), los cuales incluyen las monoexcitaciones, parece que consideran esta interacción adecuadamente.

Creemos que el problema es similar en el caso del CR3. Dos estados son posibles en la formación del enlace por puente de hidrógeno (figura 11), y difieren formalmente por una monoexcitación. Como en la reacción $F + HF$, mientras que el método MP2 no considera adecuadamente esta interacción, métodos como el CCSD(T) que sí la incluyen correctamente, o que simplemente no la incluyen, como el método Hartree-Fock, dan buenos resultados, localizando fácilmente este complejo en la superficie de energía potencial. Por lo tanto se trata de una limitación del método MP2, que consiste básicamente en una forma incorrecta de considerar, desde el punto de vista cuántico, las monoexcitaciones en el complejo.

Finalmente, la reacción transcurre a través de un complejo intermedio en el canal de salida, CP, el cual es un sistema enlazado por puente de hidrógeno, $ClH \cdots NH_2$ (figura 9). Los parámetros geométricos y las frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel *ab initio* se muestran en la tabla 3. Este punto estacionario está caracterizado como mínimo en la superficie de energía potencial, con todas las frecuencias vibracionales reales. La energía clásica es $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ superior a la de los reactivos, pero está estabilizado por $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a los productos. Este profundo mínimo en el canal de salida influirá en la dinámica de la reacción.

Después de este estudio teórico exhaustivo de los complejos intermedios en el canal de entrada

y salida, y teniendo en cuenta el error MUE del nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ que se utilizó para la optimización y caracterización de los mismos, se procedió a aplicar el nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, tal y como se hizo anteriormente para la evaluación de la altura de barrera. Al nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, el complejo CR1 está débilmente estabilizado con respecto a los reactivos por $-0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K}) = -0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que el complejo CR3 está fuertemente estabilizado respecto a los reactivos por $-5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K}) = -4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Al nivel CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, mientras que la energía del complejo CR1 se modifica ligeramente, $\Delta E = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, el complejo CR3 se ve fuertemente estabilizado con respecto a los reactivos, $\Delta E = -7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nuestros cálculos muestran que, dependiendo de la orientación de los dos reactivos, pueden seguir cualquiera de los dos caminos conduciendo a la formación de cualquiera de los dos complejos. Sin duda, estos complejos en los canales de entrada y salida de la reacción influirán en la dinámica de la reacción, pero también harán que el proceso de construcción de la SEP analítica sea mucho más complicado. La figura 12 muestra, esquemáticamente, la variación de la energía potencial a lo largo del camino de la reacción de transferencia de hidrógeno estudiado al nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ// CCSD(T) = FC/cc-pVTZ.

Es importante tener en cuenta que en el complejo del canal de entrada no se consideró el acoplamiento espín-órbita, ya que asumimos que esta interacción estabiliza tanto al átomo Cl como al complejo CR3, mientras que en el canal de salida el acoplamiento espín-órbita si se incluyó, debido a que este efecto desaparece en dicho complejo. Un estudio relativista en este sistema poliatómico es muy complicado y está fuera de los objetivos de este trabajo. Sin embargo, para comprobar la validez de esta suposición acerca del acoplamiento espín-órbita a lo largo del camino de reacción, en los complejos y en el punto de silla, se realizaron cálculos siguiendo una aproximación muy cualitativa. Basándonos en una función de onda CASSCF muy simple con cinco electrones y seis orbitales, el acoplamiento espín-órbita se calculó tal y como está implementado en Gaussian-03. [148] Teniendo en cuenta como comparación que el acoplamiento espín-órbita es un tercio del desdoblamiento espín-órbita en el átomo de cloro, [157] es decir, 294 cm^{-1} , teóricamente calculamos un acoplamiento espín-órbita de 254 cm^{-1} para el átomo de cloro, en muy buen acuerdo con el valor experimental, [157] lo cual da credibilidad a la simple aproximación utilizada en este trabajo. En el complejo de reactivos CR3 obtuvimos un valor de 247 cm^{-1} , y para el punto de silla un valor de 16 cm^{-1} , confirmando que, tal y como se indicó anteriormente, el acoplamiento espín-órbita es importante en el complejo CR3 y prácticamente inexistente en el punto de silla.

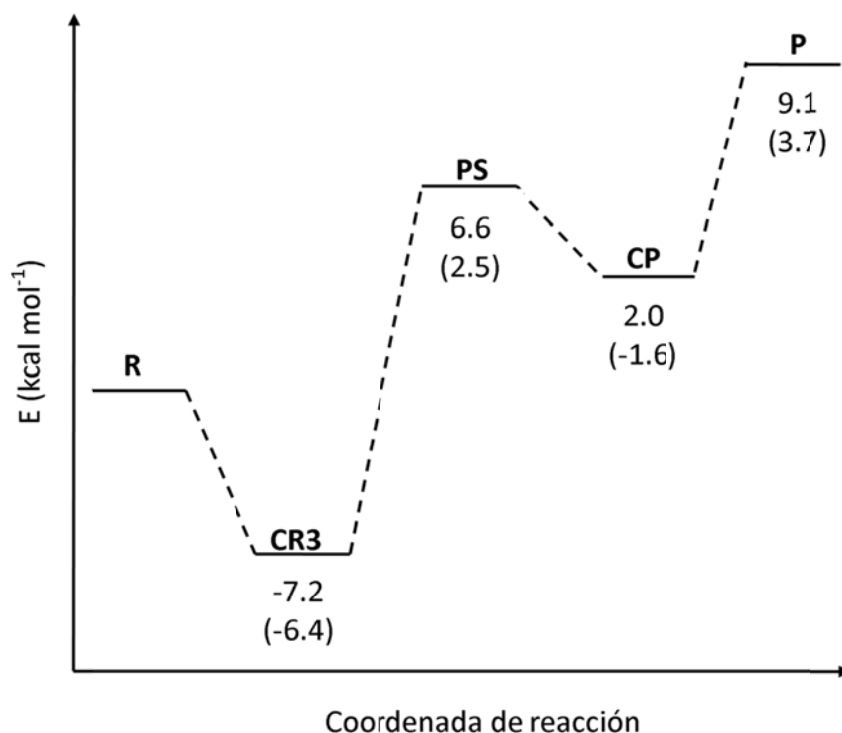


Figura 12. Perfil esquemático (incluyendo la corrección espín-órbita) de la superficie de energía potencial a lo largo del camino de reacción. Energías al nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, con respecto a los reactivos, Cl + NH₃. La primera entrada corresponde a la energía potencial clásica y la segunda entrada a la variación de la entalpía a 0 K, $\Delta H(0\text{ K})$. $\Delta H(0\text{ K})$ en el punto de silla corresponde a la entalpía de activación a 0 K.

El análisis del camino de reacción se realizó con la información obtenida al nivel CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ (energías, gradientes y hessianas). La figura 13 muestra la energía potencial clásica, V_{MEP} , la curva de energía potencial vibracionalmente adiabática del estado fundamental, ΔV_a^G , y la variación de la energía del punto cero, ΔZPE , en función de s en el intervalo de -1.0 a +1.0 bohr. ΔV_a^G y ΔZPE corresponden a la diferencia entre V_a^G en s o ZPE en s y sus valores en los reactivos. La curva ΔZPE cae en torno a $s = -0.5$ bohr y muestra una variación importante con s . Este es el comportamiento típico de una reacción de transferencia de hidrógeno, siendo la variación con s principalmente debida a la caída del modo de tensión del NH₃, correspondiente al modo normal que se rompe durante la reacción y que se convierte al modo de tensión del HCl que se forma en los productos (modo reactivo).

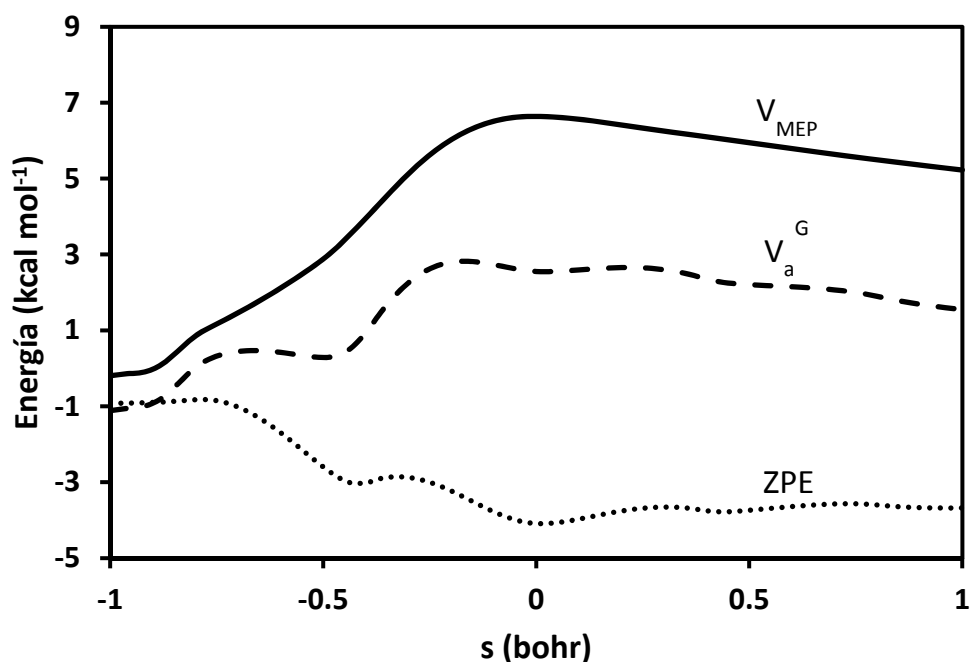


Figura 13. Curva de energía potencial, V_{MEP} , energía del punto cero, ZPE, y curva de energía potencial vibracionalmente adiabática, V_a^G , en función de la coordenada de reacción s . Todas las magnitudes se definen con respecto a los reactivos.

A lo largo del MEP los términos de acoplamiento, $B_{kF}(s)$, miden el acoplamiento entre la coordenada de reacción (F) y los modos ortogonales (k). Estos términos de acoplamiento son los componentes de la curvatura del camino de reacción, $\kappa(s)$, definida en la ecuación 3-19, y controlan el flujo no adiabático de energía entre estos modos y la coordenada de reacción. [76, 178, 179] Estos nos permitirán dar una explicación cualitativa de las posibles excitaciones de reactivos y/o productos, es decir cuestiones dinámicas, las cuales son otro test sensible sobre la nueva superficie. La figura 14 muestra la curvatura del camino de reacción en función de s . Hay tres picos, dos en la zona de reactivos, localizados en $s = -0.78$ y -0.41 bohr, con valores de 1.4 y 1.9 au, respectivamente, y uno en la zona de productos, con valor de 2.2 au en $s = +0.41$ bohr. En el canal de entrada, el primer pico es debido al fuerte acoplamiento del camino de reacción con el modo reactivo de tensión del NH_3 , y el segundo ($s = -0.41$ bohr) con los modos de flexión y de umbrella del NH_3 . Las excitaciones de estos modos podrían aumentar las constantes de velocidad térmicas de la reacción directa.

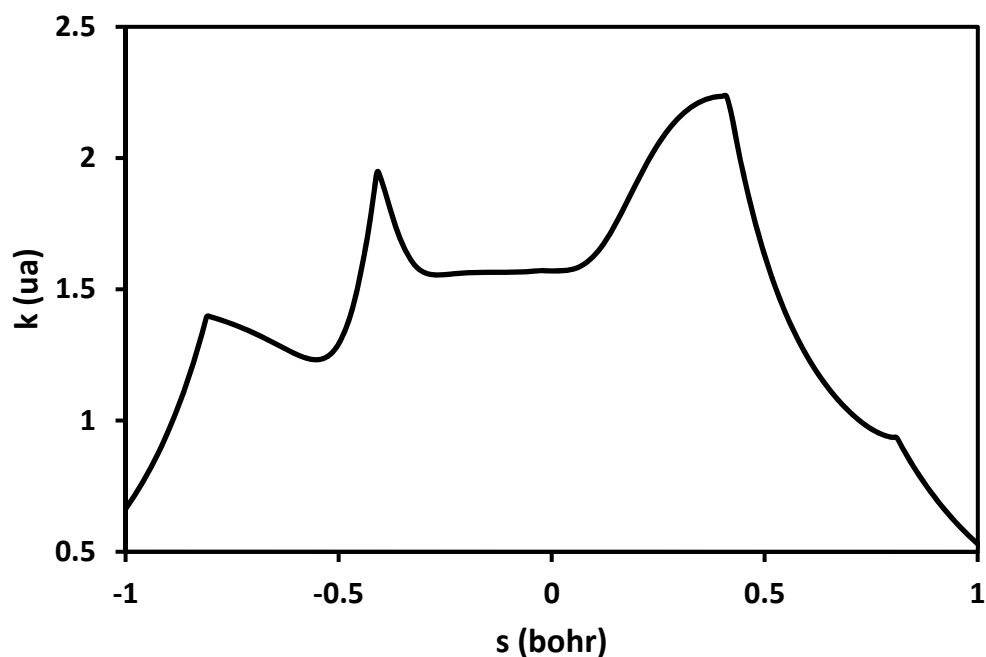


Figura 14. Curvatura del camino de reacción (factor κ) en función de s .

El tercer pico está en el canal de salida y es mayor que los dos anteriores. Es debido al acoplamiento del camino de reacción con la tensión del HCl y con la flexión del NH_2 . En reacciones térmicas, por lo tanto, estos dos modos podrían aparecer vibracionalmente excitados. Sin embargo, debido a la estabilidad del complejo por puente de hidrógeno formado en el canal de salida, CP, el sistema podría permanecer en el pozo durante un cierto tiempo antes de evolucionar hacia los productos. En este periodo de vida del complejo tienen lugar transferencias de energía entre los diferentes modos, disminuyendo las excitaciones vibracionales del HCl y el NH_2 . Cuando el sistema finalmente escape del pozo, este reparto de energía conducirá a excitaciones del HCl y NH_2 menores que en otras reacciones directas que no tienen la posibilidad de ese reparto energético. Desafortunadamente, no es posible una comparación entre estas predicciones y los resultados experimentales puesto que no existen datos experimentales. Estas predicciones cualitativas basadas en el Hamiltoniano del camino de reacción se analizarán cuantitativamente en el estudio dinámico (apartado 8.5.6).

Así, en el mecanismo de transferencia de hidrógeno el átomo Cl se aproxima a la molécula de NH_3 formando dos complejos intermedios en el canal de entrada, CR1 y CR3. En principio, podríamos asumir que el estado de transición se alcanza a través de cualquiera de ellos, y evoluciona hacia los productos a través de un complejo enlazado por puente de hidrógeno en el canal de salida. Esto implicaría que los dos caminos a través de los complejos CR1 y CR3 son factibles, por lo que ambos se deberían considerar en el estudio cinético de la reacción. En cualquier caso, realizaremos un estudio

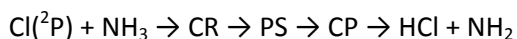
más detallado del mecanismo de reacción en el estudio cinético (apartado 8.4), donde se responderá a esta interesante cuestión.

8.3. Superficie de energía potencial.

8.3.1. Introducción.

Uno de los cuellos de botella más importantes en los estudios cinéticos y dinámicos es la construcción de la superficie de energía potencial que describa el sistema reactivo. En sistemas pequeños (tres o cuatro átomos) con un mecanismo directo, la construcción de la SEP es un campo relativamente desarrollado, aunque incluso hoy se siguen desarrollando nuevas superficies para sistemas átomo-diátomo haciendo uso de cálculos *ab initio* de muy alto nivel. [180-182] Sin embargo, la evolución hacia sistemas poliatómicos (con más de cuatro átomos) con un mecanismo directo es actualmente un desafío teórico y computacional, y nuestro grupo de investigación ha contribuido en este campo con el desarrollo de superficies de cinco, [18, 19, 183] seis, [20, 21, 184-192] y siete átomos. [22] Tal y como describimos en el capítulo 2 de esta memoria, la metodología utilizada para estos sistemas fue elegir una forma funcional adecuada que describa correctamente los movimientos de tensión y flexión del sistema, concretamente una superficie VB/MM, la cual luego se ajusta utilizando exclusivamente información teórica *ab initio* de alto nivel.

En esta memoria proponemos extender la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación para reacciones directas a reacciones con potenciales más complicados con múltiples máximos y mínimos. Para poner a prueba dicha metodología construimos la SEP para la reacción de transferencia de hidrógeno $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$



que evoluciona a través de un complejo de reactivos en el canal de entrada (CR), un punto de silla y un complejo de productos (CP) en el canal de salida.

8.3.2. Función analítica de la SEP y proceso de ajuste.

La forma funcional utilizada para construir la SEP de este sistema se describió detalladamente

en el capítulo 2. Se trata de una superficie VB/MM, dada por la suma de dos términos, un término de enlace de valencia para describir las tensiones de los enlaces, definido como la suma de tres funciones LEP, cada una correspondiente a la permutación de los tres átomos de hidrógeno en el amoniaco (ecuación 2-44), y otro término de mecánica molecular para describir los movimientos de flexión (ecuación 2-55).

El término para describir las tensiones, $V_{\text{tensión}}$, consta de un total de 16 parámetros, mientras que el término armónico para las flexiones, $V_{\text{flexión}}$, depende de 15 parámetros adicionales. La superficie, que denotaremos como SEP-2010, es simétrica con respecto a la permutación de los tres átomos de hidrógeno equivalentes en la molécula de amoniaco, una cuestión de especial interés en los cálculos dinámicos, y depende de un total de 31 parámetros, que dan gran flexibilidad a la función analítica haciendo que sea físicamente intuitiva.

Una vez seleccionada la forma funcional los 31 parámetros que describen la SEP-2010 se ajustaron utilizando como información de referencia la obtenida al nivel *ab initio* single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, describiendo todos los puntos estacionarios y el camino y el valle de reacción. El proceso de ajuste se describió detalladamente en el capítulo 2. Tal y como se dijo, la principal novedad en este proceso, aplicado en numerosas ocasiones por nuestro grupo de investigación para la construcción de superficies de reacciones directas, es la calibración de los parámetros relacionados con los complejos intermedios. Esto complica notablemente el proceso de calibración, requiriendo numerosas recalibraciones que hacen que el proceso sea largo y tedioso. De cualquier manera, el sistema Cl + NH₃ representa un buen candidato con el que extender y poner a prueba la metodología que nuestro grupo de investigación lleva aplicando durante los últimos años para el estudio de reacciones directas. La figura 15.a muestra una representación tridimensional y un mapa de contorno de la nueva SEP utilizando los parámetros ya ajustados de la forma funcional. Asimismo, se incluye el camino de reacción obtenido, figura 15.b. En ella se puede apreciar la presencia de los dos mínimos en los canales de entrada y salida. Se puede decir que nuestra metodología es válida no solo para el estudio de reacciones directas, sino también para aquellas que transcurren a través de complejos intermedios, los cuales quedan descritos tras la calibración de la forma funcional. Esto valida y hace más fiable y versátil dicha metodología.

Además, señalar que la nueva superficie no solo proporciona la energía del sistema, sino también las derivadas primeras analíticas de la energía, lo cual representa una notable ventaja en los cálculos dinámicos clásicos, cuasiclásicos o cuánticos.

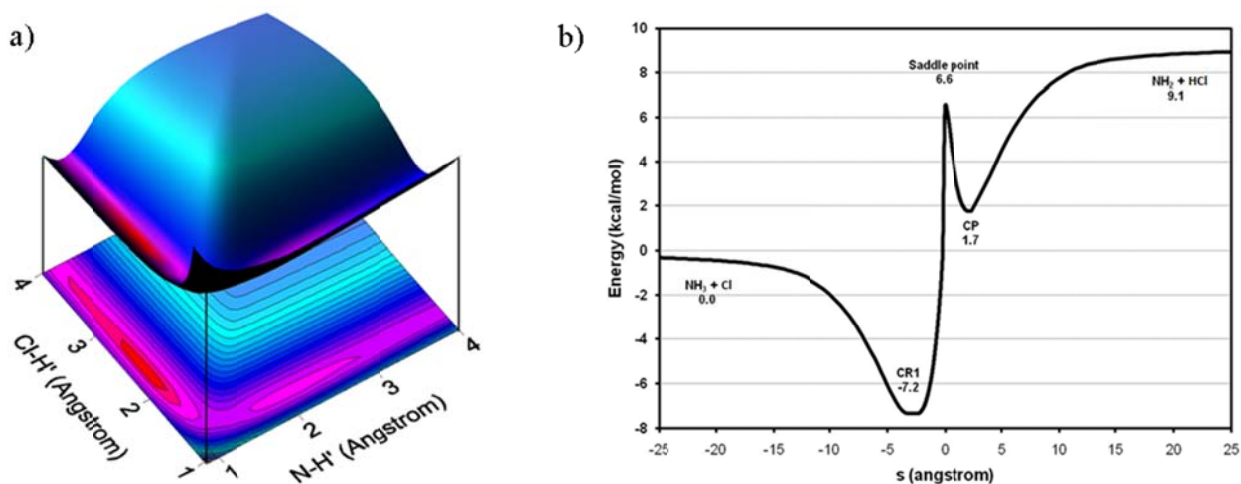


Figura 15. a) Representación tridimensional de la SEP y mapa de contorno de la reacción en fase gas Cl + NH₃. b) Representación bidimensional de la energía potencial clásica a lo largo del camino de reacción para el canal de transferencia de hidrógeno de la reacción Cl + NH₃.

8.3.3. Test de validación de la SEP-2010. Comparación con cálculos *ab initio*.

Una forma de comprobar la calidad del ajuste y de la forma analítica es analizar hasta qué punto se reproduce la información de referencia, calculada al nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, utilizada para el ajuste.

Las tablas 4 y 5 muestran los valores de las geometrías, frecuencias vibracionales y energías de los puntos estacionarios (reactivos, productos y punto de silla en la tabla 4 y complejos intermedios en la tabla 5). En general, el acuerdo entre la SEP y los valores *ab initio* es razonable, presentando las diferencias más significativas en el ángulo N – H' – Cl del punto de silla. Aunque los cálculos *ab initio* dan un ángulo no lineal, 152.1°, la SEP predice una aproximación lineal, que es el comportamiento típico de las funciones LEP utilizadas para describir los términos de tensión en el potencial, ecuación 2-44. *A priori*, se podría cuestionar el uso de funciones tipo LEP para describir la cinética y la dinámica de sistemas con puntos de silla no lineales. Dos trabajos previos realizados en nuestro grupo de investigación [193, 194] analizaron esta posibilidad, utilizando las reacciones átomo-diátomo Cl + HCl y poliatómica O(³P) + NH₃ como modelo, las cuales tienen un punto de silla de geometría no lineal con cálculos *ab initio*, 161.4° y 159.5°, respectivamente. Estos estudios mostraron que la superficie tipo LEP colineal y las superficies no lineales *ab initio* presentan un comportamiento cinético y dinámico similar. Esta capacidad de las superficies LEP para reproducir la cinética y dinámica de sistemas poliatómicos con caminos de reacción no lineales es esperanzadora y supone un gran ahorro en coste computacional.

Tabla 4. Propiedades de reactivos, productos y punto de silla.^a

| Parámetro | Geometría | | Frecuencias | | ΔV | | ΔH (0K) | |
|--|-----------|-------------------------------|-------------|------------------|------------|------------------|-----------------|------------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> ^b | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> |
| NH₃(C_{3v}). | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.014 | 1.014 | 3636 | 3598 | | | | |
| <HNN | 109.0 | 105.6 | 3639 | 3598 | | | | |
| | | | 3450 | 3472 | | | | |
| | | | 1724 | 1688 | | | | |
| | | | 1724 | 1688 | | | | |
| | | | 1174 | 1109 | | | | |
| HCl | | | | | | | | |
| R(Cl-H) | 1.277 | 1.277 | 3026 | 3001 | | | | |
| NH₂ | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.027 | 1.027 | 3545 | 3458 | 9.2 | 9.1 | 3.9 | 3.7 |
| <HNN | 103.4 | 102.2 | 3493 | 3366 | | | | |
| | | | 1550 | 1558 | | | | |
| Punto de silla | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.029 | 1.023 | 3352 | 3526 | 6.6 | 6.6 | 2.2 | 2.5 |
| R(N-H') | 1.288 | 1.337 | 3257 | 3420 | | | | |
| R(Cl-H') | 1.364 | 1.433 | 1772 | 1565 | | | | |
| <NH'Cl | 180.0 | 152.1 | 1181 | 1171 | | | | |
| | | | 972 | 1075 | | | | |
| | | | 716 | 691 | | | | |
| | | | 549 | 458 | | | | |
| | | | 480 | 404 | | | | |
| | | | 1003 i | 1021 i | | | | |

^a Distancias en Å y ángulos en grados; frecuencias vibracionales en cm⁻¹; energías en kcal mol⁻¹. ^b Cálculos al nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ.

Con respecto a la entalpía de reacción a 0 K, $\Delta H_R(0\text{ K})$, los valores de la SEP-2010 reproducen la información *ab initio*, con una diferencia de 0.2 kcal mol⁻¹. Además, la entalpía de la SEP, 3.9 kcal mol⁻¹, reproduce el valor experimental, 3.9 kcal mol⁻¹ (apartado 8.2.2).

Tabla 5. Propiedades de los complejos de reactivos y productos.^a

| Parámetro | Geometría | | Frecuencias | | ΔV | | ΔH (0 K) | |
|-----------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------|------------------|------------|------------------|------------------|------------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> ^b | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> |
| Complejo de reactivos, CR3 | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.017 | 1.010 | 3564 | 3678 | -7.2 | -7.2 | -7.3 | -6.4 |
| <HNH | 109.0 | 113.0 | 3564 | 3678 | | | | |
| | | | 3373 | 3506 | | | | |
| | | | 1720 | 1618 | | | | |
| | | | 1720 | 1618 | | | | |
| | | | 1158 | 704 | | | | |
| | | | 126 | 344 | | | | |
| | | | 46 | 338 | | | | |
| | | | 46 | 239 | | | | |
| Complejo de productos, CP | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.028 | 1.027 | 3462 | 3495 | 1.7 | 2.0 | -3.4 | -1.6 |
| R(N-H') | 2.069 | 1.955 | 3400 | 3397 | | | | |
| R(Cl-H') | 1.279 | 1.296 | 3010 | 2747 | | | | |
| | | | 1539 | 1544 | | | | |
| | | | 143 | 573 | | | | |
| | | | 70 | 555 | | | | |
| | | | 70 | 213 | | | | |
| | | | 30 | 160 | | | | |
| | | | 30 | 145 | | | | |

^a Distancias en Å y ángulos en grados; frecuencias vibracionales en cm^{-1} ; y energías en kcal mol^{-1} . ^b Cálculos al nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ.

Los dos pozos del camino de reacción se describen también razonablemente bien, aunque las diferencias entre la información *ab initio* y la SEP son mayores que en el resto de puntos estacionarios. Debido a la forma matemática de la SEP y al proceso de calibración, fuimos incapaces de obtener una mejor descripción de los complejos sin empeorar el ajuste de la zona del punto de silla. Puesto que la descripción de la zona del punto de silla es mucho más relevante para una adecuada descripción de la cinética y dinámica de la reacción, y las características de los pozos dependen fuertemente del nivel de cálculo, no intentamos ninguna mejora adicional en la descripción de los mismos.

La figura 16 muestra la variación de la energía a lo largo del camino de reacción. Con respecto al nivel single point *ab initio* de referencia, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, la variación de energía en el camino de reacción se describe razonablemente bien, encontrando las mayores diferencias ($1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) en el canal de entrada, haciendo que la caída desde el punto de silla hacia el complejo de reactivos sea más rápida que con los cálculos *ab initio*. En otra reacción podríamos esperar que esta

discrepancia tuviera un efecto significativo en la cinética de la reacción a través del efecto túnel mecanocuántico. Sin embargo, tal y como se demostrará más adelante, el efecto túnel puede despreciarse en esta reacción, y se puede esperar que esa caída más pronunciada tenga un efecto poco significativo en la reactividad.

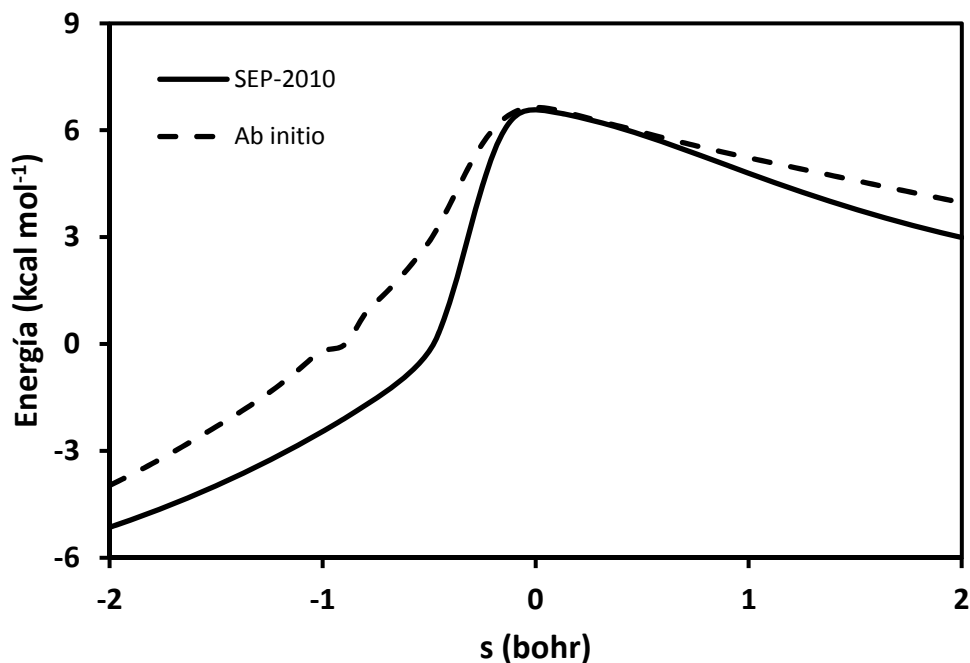


Figura 16. Energía potencial clásica en función de la coordenada de reacción (s) para la reacción de transferencia de hidrógeno entre el amoníaco y el átomo de cloro.

La figura 17 muestra la variación de la energía en función del ángulo $N - H' - Cl$, manteniendo el resto de parámetros geométricos del punto de silla constantes con respecto a su geometría de equilibrio. La SEP reproduce la información *ab initio* sobre un amplio intervalo, $90-270^\circ$. Existe una ligera desviación en la localización del mínimo, presentándose en el caso de la SEP en un valor de 180° .

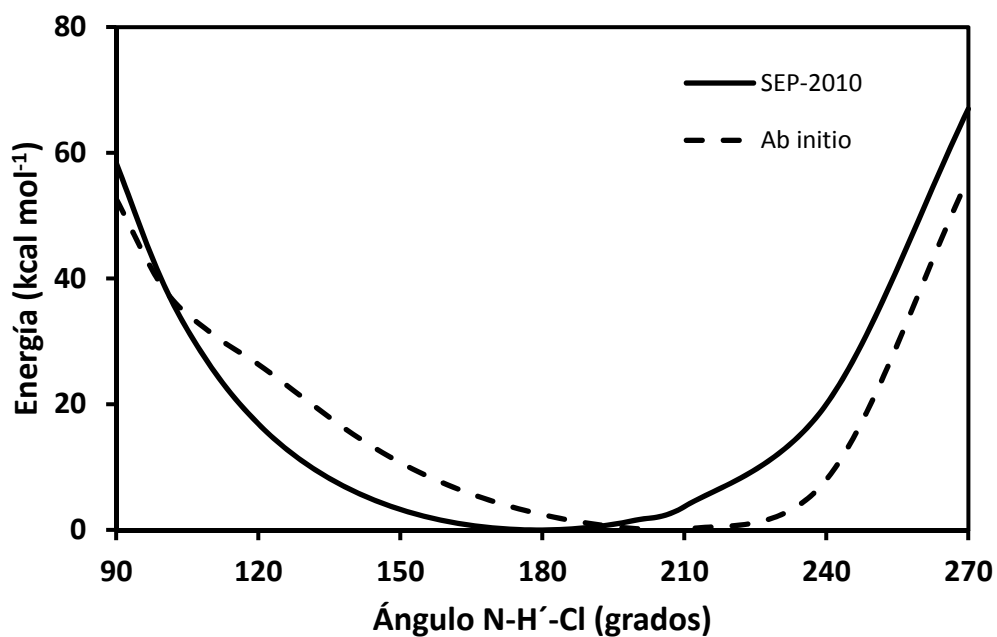


Figura 17. Variación de la energía del punto de silla en función del ángulo N – H' – Cl, desde su configuración lineal hacia 90° en ambas direcciones, desde y hacia el par de electrones libres del nitrógeno (manteniendo el resto de parámetros constantes en la geometría del punto de silla al nivel de referencia). Nivel *ab initio*: CCSD(T) = FC/cc-pVTZ.

Finalmente, en la figura 18 se muestran los mapas de contorno al nivel *ab initio* y con la SEP. En ellos se indica la localización del punto de silla, tanto al nivel *ab initio* como con la superficie de energía potencial. Además, se puede observar la presencia de los pozos de potencial en los canales de entrada y salida de la reacción. La superficie reproduce razonablemente bien el camino de reacción y el valle de reacción obtenido al nivel *ab initio*. Este comportamiento es especialmente interesante para el posterior estudio cinético y dinámico.

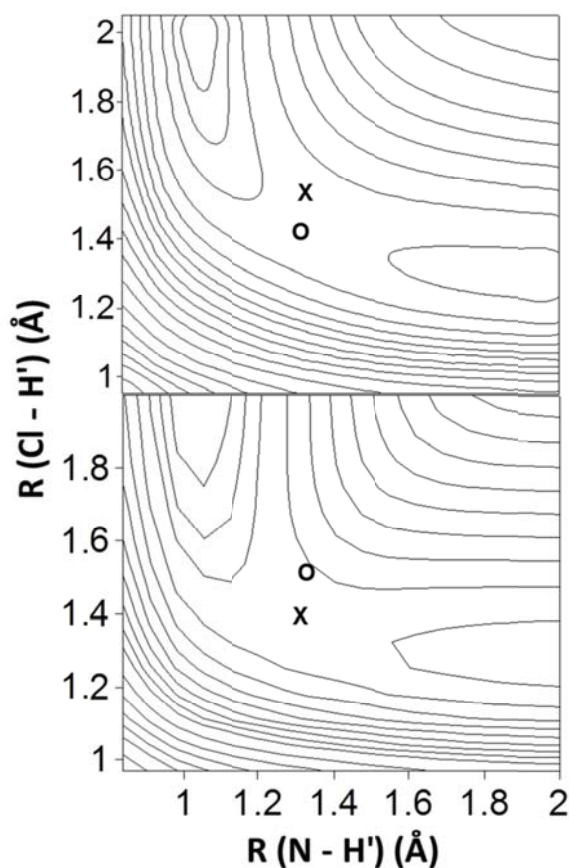


Figura 18. Mapa de contorno de la SEP analítica (panel superior) y de la SEP CCSD(T) = FC/cc-pVTZ (panel inferior) en las proximidades del punto de silla. El símbolo “X” indica la localización del punto de silla CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, mientras que el símbolo “O” es el punto de silla en la SEP analítica.

8.4. Estudio cinético.

8.4.1. Detalles computacionales.

Las constantes de velocidad se estimaron haciendo uso de la Teoría Variacional del Estado de Transición en su versión canónica (CVT) [80, 151]. Las funciones de partición rotacionales se calcularon clásicamente. El número rotacional de simetría se fijó en uno, puesto que el factor de simetría se consideró en la expresión de la constante de velocidad, el cual representa la multiplicidad del camino de reacción, es decir, el número de caminos de reacción equivalentes que unen reactivos y productos. Para la reacción directa este factor es 3, y para la reacción inversa es 2. En el cálculo de la función de partición electrónica de los reactivos, indicada en la ecuación 7-3, incluimos el estado excitado $^2P_{1/2}$ del

átomo Cl (con una energía de excitación [157] de $\varepsilon = 882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Se asumió además que el acoplamiento espín-órbita desaparece en el punto de silla. Los efectos cuánticos en las coordenadas ortogonales al camino de reacción se incluyeron mediante el uso de funciones de partición vibracionales cuánticas bajo la aproximación armónica, mientras que los efectos cuánticos en la coordenada de reacción se incluyeron con la aproximación μ OMT [155] en la cual, a cada energía total, se toma como mejor estimación del efecto túnel el mayor de los obtenidos con las aproximaciones SCT [152, 153] y LCT. [156]

Una forma alternativa de calcular el túnel es optimizar el ángulo entre el camino de reacción y el camino de túnel de manera que la probabilidad de túnel sea la mayor o la acción imaginaria la menor. Este ángulo es cero en la aproximación de túnel de cero curvatura (ZCT) y 90° en la aproximación LCT. En resumen, esta es la aproximación “least-action tunneling” (LAT) [154, 156]. Este último método es el más preciso. La aproximación μ OMT es una cruda aproximación al método LAT. Así, mientras que en el método LAT los caminos de túnel se tratan de una forma consistente, en el método μ OMT las aproximaciones SCT y LCT utilizadas para calcular la probabilidad de túnel son totalmente diferentes. Sin embargo, en este estudio, con una reacción endotérmica donde la curva $V_a^G(s)$ no presenta barrera, el factor de túnel toma el valor 1 a cualquier temperatura, y por tanto, las aproximaciones SCT, LCT y LAT coinciden.

Los cálculos cinéticos con la SEP analítica se realizaron con el programa Polyrate9.5 [155], mientras que al nivel *ab initio* se obtuvieron con el programa Gaussrate, [195] el cual actúa como una interface entre los programas Gaussian-03 [148] y Polyrate9.5. [155]

8.4.2. Comparación con cálculos *ab initio*.

Tal y como se demostró en la sección anterior, a pesar de algunas pequeñas diferencias, la nueva SEP reproduce de manera precisa la superficie CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, presentando dos importantes ventajas: el coste computacional es muy inferior y la SEP proporciona, además de las energías, las derivadas primeras analíticas de la energía, es decir, los gradientes analíticos. Así, es interesante comprobar si la cinética del sistema se describe también con precisión, teniendo en cuenta que ninguna propiedad cinética se incluyó en el ajuste. Puesto que los cálculos cinéticos al nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ son abordables (aunque costosos), se realizaron estos cálculos para comprobar la precisión de la nueva SEP. En la tabla 6 se muestran las constantes de velocidad de la reacción directa e inversa, así como las constantes de equilibrio. La tabla 7

muestra algunos de los efectos isotópicos cinéticos (KIE) calculados haciendo uso tanto de la superficie analítica como de los datos *ab initio*.

Tabla 6. Constantes de velocidad y de equilibrio.^a

| T (K) | k_f (NH ₃ + Cl) | | k_r (NH ₂ + HCl) | | K_{eq} | |
|-------|------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> |
| 250 | 4.7×10^{-14} | 6.4×10^{-14} | 2.0×10^{-11} | 2.2×10^{-11} | 2.4×10^{-3} | 2.9×10^{-3} |
| 298 | 1.2×10^{-13} | 1.5×10^{-13} | 1.2×10^{-11} | 1.3×10^{-11} | 1.0×10^{-2} | 1.1×10^{-2} |
| 300 | 1.2×10^{-13} | 1.6×10^{-13} | 1.2×10^{-11} | 1.3×10^{-11} | 1.0×10^{-2} | 1.2×10^{-2} |
| 500 | 9.1×10^{-13} | 1.2×10^{-12} | 4.2×10^{-12} | 5.2×10^{-12} | 2.2×10^{-1} | 2.4×10^{-1} |
| 800 | 3.9×10^{-12} | 5.7×10^{-12} | 3.1×10^{-12} | 4.3×10^{-12} | 1.3 | 1.3 |
| 1000 | 7.3×10^{-12} | 1.1×10^{-11} | 3.2×10^{-12} | 4.7×10^{-12} | 2.3 | 2.3 |
| 1500 | 2.1×10^{-11} | 3.2×10^{-11} | 4.6×10^{-12} | 7.2×10^{-12} | 4.6 | 4.5 |
| 2000 | 4.3×10^{-11} | 6.7×10^{-11} | 6.9×10^{-12} | 1.1×10^{-11} | 6.3 | 6.1 |

^a Constantes de velocidad CVT/SCT en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Las constantes de equilibrio son adimensionales. En este caso, SCT = 1 a todas las temperaturas.

Tabla 7. KIEs calculados con las constantes de velocidad de la SEP y *ab initio*.^a

| T (K) | KIE (ND ₃ + Cl) | | KIE (ND ₂ H + Cl) | |
|-------|----------------------------|------------------|------------------------------|------------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> |
| 300 | 9.2 | 12.3 | 6.9 | 5.2 |
| 500 | 4.0 | 4.5 | 4.9 | 4.0 |
| 1000 | 1.9 | 2.2 | 4.0 | 3.5 |
| 1500 | 1.5 | 1.7 | 3.6 | 3.2 |
| 2000 | 1.4 | 1.6 | 3.6 | 3.2 |

^a Los KIEs se calculan como el cociente entre la constante de velocidad del sistema hidrogenado y la constante de velocidad de la reacción indicada entre paréntesis (constantes de velocidad CVT/SCT).

Es importante aclarar algunos detalles acerca del cálculo de los KIEs. Estos cálculos se realizaron recalculando todos los caminos de reacción y las constantes de velocidad y teniendo en cuenta todos los posibles canales de cada sustitución isotópica. Con los cálculos *ab initio*, recalculando los caminos de reacción supondría un gran esfuerzo computacional. Así, se utilizó la aproximación de un único camino de reacción, [196] puesto que nuestras pruebas demostraron que los KIEs calculados mediante esta aproximación con nuestra SEP no se desvían más de un 10% de los obtenidos mediante un cálculo KIE completo. Esto supone una ventaja adicional de la SEP, ya que el cálculo del KIE se hace de manera

sencilla e implica un bajo coste computacional.

Del análisis de las constantes de velocidad y de los KIEs se puede concluir que la SEP analítica reproduce razonablemente bien los resultados cinéticos obtenidos al nivel *ab initio* de referencia.

8.4.2.1. Influencia de los complejos intermedios en la cinética.

Concluiremos este apartado considerando la influencia de los complejos intermedios (del canal de entrada y salida) en las constantes de velocidad. Este estudio se realizó únicamente con cálculos *ab initio*. Por razones de economía computacional, se usó el método CCSD(T)/cc-pVTZ como nivel de cálculo y, por tanto, el análisis es más cualitativo que el desarrollado anteriormente. Sin embargo, a la luz de los resultados, esto no invalida las principales conclusiones.

En la aproximación cinética usada en este trabajo, dentro de la suposición de equilibrio y en el régimen de alta presión, haremos el análisis sobre el camino de reacción correspondiente al complejo CR3, debido a que éste es más profundo que el complejo CR1 y a que es el complejo que se incluye en el camino de reacción calculado, siendo el mecanismo del tipo



Las constantes de velocidad directas, $k(T)$, vienen dadas por

$$k(T) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad 8-3$$

donde k_1 , k_{-1} y k_2 son las constantes de velocidad térmicas de la formación del complejo CR3 a partir de los reactivos, de la descomposición del complejo CR3 en reactivos y de la formación de los productos a partir del complejo CR3, respectivamente. Asumiendo la aproximación del estado estacionario para el complejo, y que $k_2 \ll k_{-1}$, la ecuación 8-3 se simplifica a

$$k(T) = K_{\text{eq}} k_2 \quad 8-4$$

donde K_{eq} es la constante de equilibrio para la formación del complejo CR3 desde los reactivos. A temperatura ambiente, por ejemplo, $K_{\text{eq}} = 2.63 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$, y $k_2 = 2.02 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Así, el valor de la constante de velocidad a temperatura ambiente es $5.31 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el mecanismo indirecto, frente al valor de $5.32 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el mecanismo directo. Así, la influencia de este complejo en las constantes de velocidad es despreciable. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por Fernández-Ramos y col. [197] para la reacción inversa $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6$, donde la existencia de un complejo en el canal de entrada tiene un efecto despreciable ($\approx 1\%$) en las constantes

de velocidad térmicas.

Analizaremos ahora la influencia del complejo CP del canal de salida. Xu y Lin [170] para la misma reacción analizaron los efectos de las múltiples reflexiones en el complejo CP utilizando la teoría estadística unificada (US) de Miller [198] en el régimen de bajas presiones. Encontraron que estos efectos disminuían las constantes de velocidad únicamente en un 17.6%.

La importancia de los efectos de recuce se puede determinar de forma rigurosa únicamente mediante cálculos de scattering cuántico, los cuales están fuera de los objetivos de este trabajo. Una forma de simular este efecto en el régimen de bajas presiones es utilizando la teoría US canónica (CUS). [80] Bajo esta aproximación

$$k^{CUS}(T) = k^{CVT}(T)R^{CUS}(T) \quad 8-5$$

donde

$$R^{CUS}(T) = \left[1 + \frac{k^{CVT}}{k^{max}} - \frac{k^{CVT}}{k^{min}} \right]^{-1} \quad 8-6$$

donde k^{CVT} se calcula en el máximo de ΔG (valor cercano al punto de silla), k^{max} en el segundo máximo (cerca de los productos, máximo absoluto de ΔG) y k^{min} en el mínimo de ΔG , definiendo ΔG con respecto a los reactivos.

Con esta aproximación se deben considerar dos cuestiones. En primer lugar, el segundo y más alto máximo de ΔG no se ha localizado rigurosamente, pero dado que el proceso de disociación $CP \rightarrow HCl + NH_2$ es una reacción sin punto de silla, se puede asumir que el estado de transición está muy cercano a los productos y que se puede aproximar el valor ΔG del estado de transición variacional de la disociación al valor en los productos. En segundo lugar, dado que estamos interesados en un análisis cualitativo de la influencia de este pozo, consideraremos únicamente las constantes de velocidad TST, en lugar de la aproximación CVT. Con estas consideraciones, a 298 K, por ejemplo, obtenemos $R^{CUS}(T) = 0.970$, es decir, la constante de velocidad a 298 K se reduce en solo un 3%. Puesto que ΔG para el segundo máximo se ha aproximado al valor de ΔG en los productos, se puede esperar que el verdadero máximo de ΔG en este proceso de disociación, el cual debe corresponder a una estructura menos rígida que los productos, tenga una energía libre ligeramente superior que los productos. En otras palabras, se puede asumir que en este cálculo se está subestimando la barrera de disociación del complejo y, por lo tanto, el efecto del complejo en la constante de velocidad. Para abordar este problema sin tener que calcular el estado de transición variacional para la reacción de disociación, asumiremos que ΔG para esta disociación es 1 kcal mol^{-1} mayor que la energía libre de los productos a 298 K, el cual es probablemente un valor muy superior al que se obtendría con un cálculo

preciso del estado de transición. Teniendo en cuenta esta aproximación, obtenemos $R^{CUS}(T) = 0.857$, lo cual significa que la constante de velocidad se reduce en menos de un 14.3%. Así, aunque este análisis es cualitativo, encontramos un buen acuerdo con los resultados de Xu y Lin, concluyendo que la influencia del complejo en el canal de salida es también despreciable en el cálculo de las constantes de velocidad.

8.4.3. Comparación con los resultados experimentales.

Las constantes de velocidad directas CVT/LAT obtenidas con SEP-2010, junto con las constantes de velocidad experimentales [167] y teóricas [167, 170] para hacer una comparación en el intervalo de temperatura 250-2000 K, aparecen en la tabla 8, y la figura 19 muestra la correspondiente representación de Arrhenius.

Tabla 8. Constantes de velocidad directas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) de la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$.

| T(K) | CVT/LAT ^a | G ^b | G ^c | XL ^d |
|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 250 | 4.7×10^{-14} | | 8.4×10^{-14} | 4.2×10^{-14} |
| 298 | 1.2×10^{-13} | | 2.5×10^{-13} | 1.0×10^{-13} |
| 300 | 1.2×10^{-13} | 1.1×10^{-13} | 2.6×10^{-13} | 1.0×10^{-13} |
| 350 | 2.4×10^{-13} | 2.1×10^{-13} | 5.9×10^{-13} | 2.2×10^{-13} |
| 400 | 4.1×10^{-13} | 3.4×10^{-13} | 1.1×10^{-12} | 4.0×10^{-13} |
| 500 | 9.1×10^{-13} | 6.8×10^{-13} | 2.7×10^{-12} | 9.9×10^{-13} |
| 600 | 1.7×10^{-12} | | 4.8×10^{-12} | 2.0×10^{-12} |
| 700 | 2.7×10^{-12} | | 7.4×10^{-12} | 3.4×10^{-12} |
| 1000 | 7.3×10^{-12} | | | |
| 1500 | 2.1×10^{-11} | | | |
| 2000 | 4.3×10^{-11} | | | |

^a Este trabajo, con la superficie SEP-2010, teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita y $\text{LAT} = 1$. ^b Valores experimentales, Referencia [167], en el intervalo de temperatura 290-570 K. ^c Valores teóricos MPWB1K DFT, referencia [167], en el intervalo 250-750 K. ^d Valores teóricos al nivel G2M//B3LYP, Referencia [170].

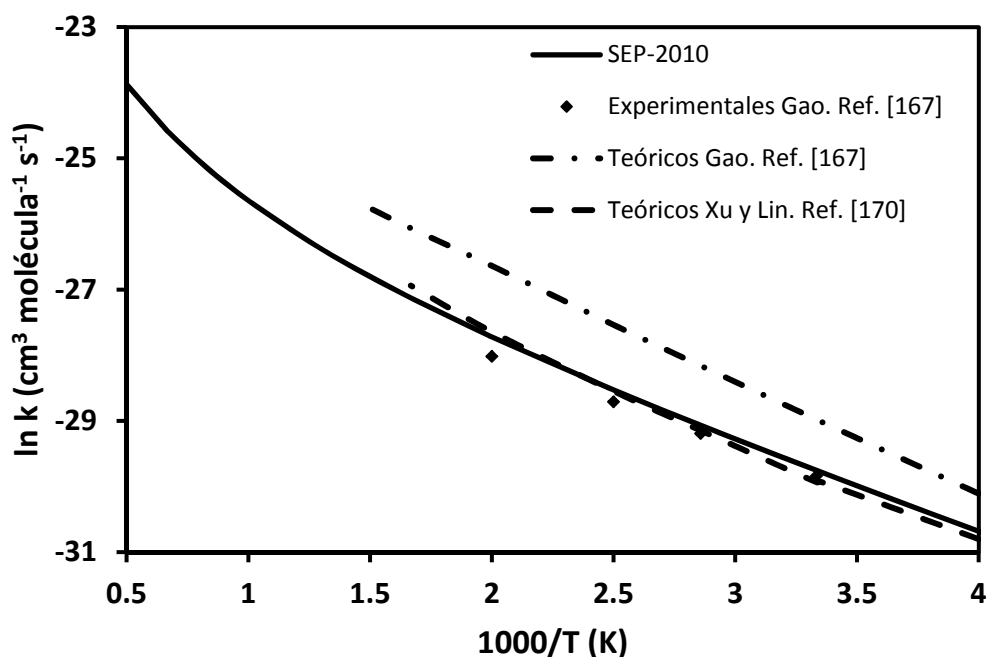


Figura 19. Representación de Arrhenius de $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) de las constantes de velocidad directas frente al inverso de la temperatura (K) en el intervalo 250-2000 K.

Para la comparación con los experimentos se utilizaron los valores de Gao y col., [167] que realizaron medidas directas recomendando la expresión de tres parámetros mostrada en la ecuación 8-1 en el intervalo de temperatura 290-570 K. Los resultados cinéticos con la superficie SEP-2010 reproducen las medidas experimentales en el completo, pero limitado, intervalo de temperatura. Este buen acuerdo es muy estimulante ya que, tal y como se dijo anteriormente, la información cinética experimental no se utilizó en el proceso de ajuste.

El hecho de que las constantes de velocidad obtenidas con la SEP-2010 y al nivel *ab initio* CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, que únicamente incluyen el camino de la transferencia de hidrógeno a través del complejo CR3 (superficie $1^2A'$), reproduzcan los resultados cinéticos experimentales corrobora que la reacción transcurre a través del complejo CR3 más estable, siendo la influencia del complejo CR1 en la cinética despreciable.

Finalmente, la energía de activación calculada como la pendiente local de la representación de Arrhenius es $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, muy cercano al valor experimental, $2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}$ [167] en el intervalo común de temperatura, 290-570 K.

Una cuestión de gran importancia y de gran interés en reacciones con átomos de halógeno libres es el papel del acoplamiento espín-órbita en la reactividad, debido a que éste efecto puede

afectar a la SEP, complicando el análisis dinámico de la reacción. [199-203] Como se dijo, el átomo de cloro presenta dos estados electrónicos separados por 2.5 kcal mol⁻¹. [157] *A priori*, esta separación energética podría hacer que la reacción con moléculas RH evolucionara sobre una superficie adiabática, que conectara el estado espín-órbita fundamental, ²P_{3/2}, con los productos, siendo la contribución del estado excitado, ²P_{1/2}, prácticamente despreciable, de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer (BO).

Sin embargo, recientemente ha surgido una controversia en relación a esta cuestión. Liu y col. [204-206] demostraron experimentalmente el comportamiento contrario en la reacción Cl + H₂, es decir, el estado excitado del átomo de cloro (Cl*) es más reactivo con el H₂ que el estado fundamental (Cl) por un factor de ≈ 6, y en cualquier caso, incluso considerando los errores experimentales, estos autores aseguraban la reactividad relativa de cada estado, Cl* > Cl, la cual podría tener un efecto significativo en la dependencia de las constantes de velocidad con la temperatura. Los autores interpretaron este resultado postulando una transición no adiabática (no validez de la aproximación BO) desde la superficie del estado excitado Cl* hasta la superficie del estado fundamental Cl, bien por un acoplamiento electrostático o un acoplamiento espín-órbita en el canal de entrada. Este estudio experimental inició un importante debate teórico y experimental sobre la influencia del estado excitado Cl* en la reactividad de la reacción Cl + H₂. Diferentes laboratorios (Alexander, Werner, Neumark, Cassavechia y col.) [158-163] demostraron tanto teórica como experimentalmente que la reacción permitida adiabáticamente, Cl(²P_{3/2}) + H₂, domina sobre la prohibida adiabáticamente, Cl(²P_{1/2}) + H₂. Así, estos resultados están en desacuerdo con los resultados experimentales de Liu y col., [204-206] sugiriendo que estos experimentos que postulan una mayor reactividad del estado excitado Cl* necesitan ser reexaminados.

Basándonos en estos estudios, en la construcción de la superficie de la reacción Cl + NH₃ se supuso un comportamiento similar, donde el papel del estado excitado Cl* será despreciable.

Otra propiedad importante son las constantes de equilibrio, K_{eq}. Bajo la aproximación de la Teoría del Estado de Transición se calculan únicamente a partir de las propiedades de reactivos y productos, y así, las características del camino de reacción no tienen ningún efecto en las mismas. En la tabla 9 se muestran los valores de K_{eq} en el intervalo de temperatura 298-2000 K junto con los valores obtenidos a partir de cálculos termoquímicos

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R}\right) \quad 8-7$$

donde ΔH_R⁰ y ΔS_R⁰ son, respectivamente, la entalpía y la entropía de reacción. Se han publicado dos series de valores termoquímicos: tablas JANAF [157] y Gao y col. [167], quienes propusieron la

expresión

$$K_{\text{eq}} = 27.3 \times T^{-0.049} \exp(-2248/T) \quad 8-8$$

en el intervalo de temperatura 200-2000 K, basándose en sus entalpías experimentales de reacción y en datos tabulados. [207]

Tabla 9. Constantes de equilibrio para la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ y constantes de velocidad inversas.^a

| T(K) | K_{eq} | | | k_{rev} | |
|------|-----------------------|----------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| | SEP-2010 ^b | G ^c | JANAF ^d | SEP-2010 ^b | G ^e |
| 298 | 0.010 | 0.011 | 0.002 | 1.2×10^{-11} | 2.3×10^{-11} |
| 300 | 0.010 | 0.011 | 0.002 | 1.2×10^{-11} | 2.3×10^{-11} |
| 400 | 0.068 | 0.074 | 0.019 | 5.9×10^{-12} | 1.5×10^{-11} |
| 500 | 0.220 | 0.220 | 0.077 | 4.2×10^{-12} | 1.2×10^{-11} |
| 600 | 0.477 | 0.470 | 0.19 | 3.5×10^{-12} | 1.0×10^{-11} |
| 800 | 1.267 | 1.180 | 0.620 | 3.1×10^{-12} | 8.8×10^{-12} |
| 1000 | 2.250 | 2.055 | 1.200 | 3.2×10^{-12} | 9.2×10^{-12} |
| 1500 | 4.606 | 4.260 | 2.740 | 4.6×10^{-12} | 1.3×10^{-11} |
| 2000 | 6.252 | 6.110 | 3.910 | 6.9×10^{-11} | 1.7×10^{-11} |

^a En $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. ^b Este trabajo, CVT/LAT. ^c Referencia [167], utilizando la expresión 8-8 en el intervalo 200-2000 K. ^d Referencia [157]. ^e Referencia [167], valores teóricos obtenidos directamente de su figura 5. En el intervalo de temperatura 250-750 K, estos autores proponen la expresión $k_{-1} = 4.08 \times 10^{-13} T^{0.343} \exp(+622/T)$.

Estas dos series de datos muestran importantes discrepancias, especialmente a bajas temperaturas. Nuestros resultados están en muy buen acuerdo con los valores de Gao y col., [167] los cuales parecen indicar que los valores de las tablas JANAF están subestimados a bajas temperaturas. Esta diferencia podría explicarse teniendo en cuenta que los valores de K_{eq} obtenidos a partir de datos termoquímicos dependen de la entalpía estándar de reacción, $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$, la cual se obtiene desde las correspondientes entalpías estándar de formación, $\Delta H_{\text{f},i}^{\circ}$, de reactivos y productos. Aunque los valores de $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ del NH_3 , Cl y HCl están bien establecidos, [157] los valores experimentales propuestos para la entalpía de formación del radical libre NH_2 presentan discrepancias, tal y como se indicó en el apartado 8.2.2. Esta incertidumbre afecta sin duda a la entalpía estándar de reacción y así a las constantes de equilibrio, ecuación 8-7. Por ejemplo, una disminución de $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ aumenta K_{eq} en un factor de ≈ 5 a 400 K y de ≈ 2 a 1000 K.

Las constantes de equilibrio nos permiten obtener las constantes de velocidad de la reacción inversa, k_r , $\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Cl}$, teniendo en cuenta la relación $K_{\text{eq}} = k_f/k_r$. Las constantes de velocidad inversas con SEP-2010 se muestran también en la tabla 9 en el intervalo de temperatura 298-2000 K, junto con otros valores teóricos [167] para hacer una comparación. La correspondiente representación de Arrhenius se muestra en la figura 20.

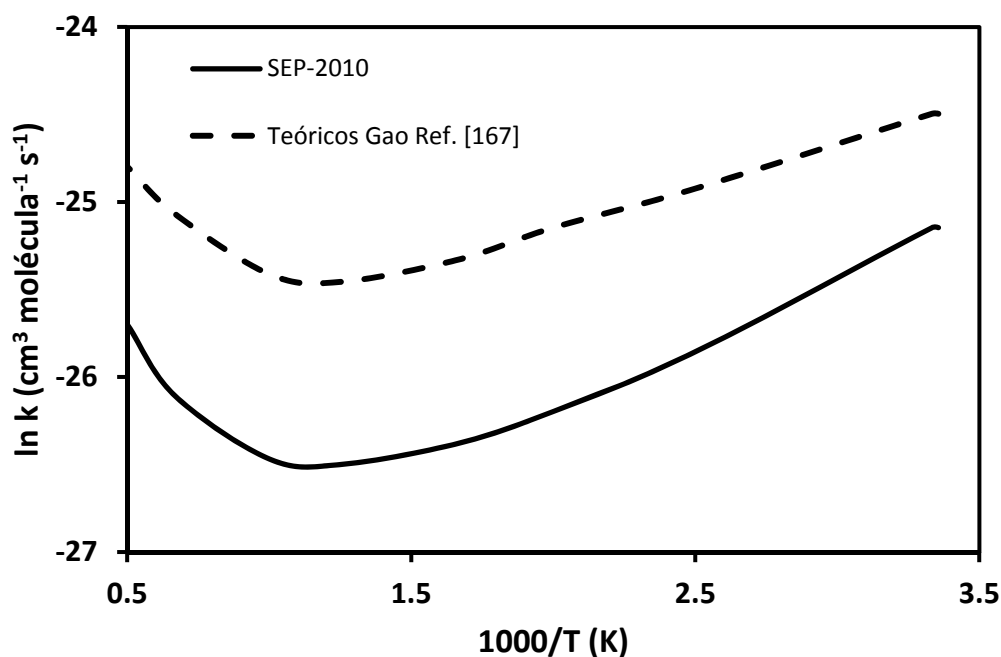


Figura 20. Representación de Arrhenius de $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) para las constantes de velocidad térmicas de la reacción inversa frente al inverso de la temperatura (K) en el intervalo 300-2000 K.

Los dos resultados teóricos presentan un comportamiento similar, es decir, una dependencia negativa con la temperatura en el intervalo 300-1000 K, cambiando a una dependencia positiva a mayores temperaturas, 1000-2000 K. Desafortunadamente, no hay datos experimentales sobre este cambio en la energía de activación para hacer una comparación.

Para comprender mejor el comportamiento de la energía de activación analizamos la evolución de los estados de transición variacionales en función de la temperatura, donde la contribución de la entalpía de activación viene dada por la expresión

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} - 2RT \quad 8-9$$

Es útil considerar la siguiente relación entre la energía de activación y la variación de la entalpía

correspondiente al estado de transición variacional

$$E_a = \Delta H^{\text{CVT},T} + 2RT \quad 8-10$$

válida en reacciones bimoleculares en fase gas. Los términos $\Delta H^{\text{CVT},T}$ y $2RT$ en función de la temperatura se muestran en la figura 21 junto con su suma, es decir, la energía de activación.

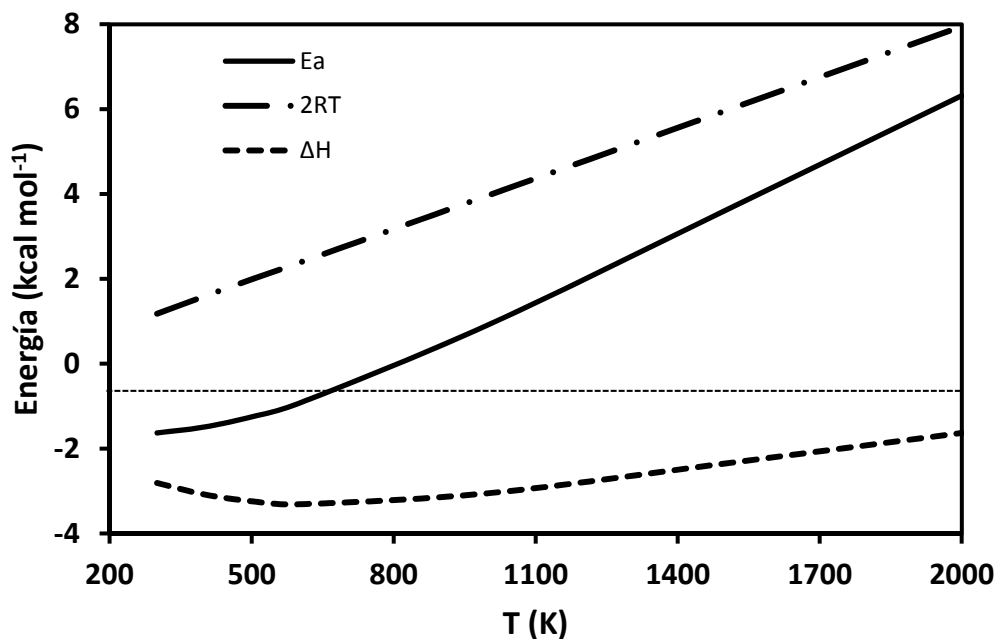


Figura 21. Perfil de energía de activación y de sus contribuciones de entalpía y $2RT$ en función de la temperatura en el intervalo 300-2000 K para la reacción inversa. Todos los valores se definen con respecto a los productos.

Para la reacción de transferencia de hidrógeno inversa, $\text{NH}_2 + \text{HCl}$, el valor de E_a depende del balance entre los términos $2RT$ y $\Delta H^{\text{CVT},T}$ (que es siempre negativo en el intervalo 298-2000 K). A altas temperaturas, $T > 800$ K, el término $2RT$ compensa el valor negativo del término $\Delta H^{\text{CVT},T}$, haciendo que la energía de activación sea positiva. Al disminuir la temperatura, el término negativo $\Delta H^{\text{CVT},T}$ se hace lo suficientemente grande en valor absoluto como para hacer que la energía de activación tenga un valor negativo.

La reacción inversa presenta un complejo reactivo en el canal de entrada, CP, estabilizado por $7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a los productos (figura 12). Es la presencia de este complejo intermedio la responsable de los valores negativos de E_a a temperaturas por debajo de 800 K.

8.5. Estudio dinámico.

8.5.1. Introducción.

El papel de los complejos en la dinámica de una reacción química depende del sistema químico en cuestión. En el canal de entrada estos complejos pueden tener un efecto estereodinámico mediante la orientación de los reactivos conforme éstos se aproximan, conduciendo al sistema hacia la zona del estado de transición o alejándolo de la misma. Por ejemplo, se ha comprobado [208] que un complejo de van der Waals no muy profundo en el canal de entrada de la reacción $\text{Cl} + \text{HD}$ tiene una fuerte influencia en la dinámica de la reacción. Así, las interacciones de van der Waals muestran una marcada preferencia por el producto DCI , pero cuando este complejo se elimina los productos HCl y DCI se forman prácticamente en la misma proporción. Por su parte, los pozos en el canal de salida pueden afectar a la distribución rotacional de los productos o a los ángulos de scattering. [209] Las distribuciones forward-backward se suelen asociar a la presencia de complejos de larga vida en el canal de salida.

Otra cuestión interesante es el estudio de la dinámica del sistema excitando vibracionalmente las moléculas de reactivos, cuestión relacionada con la modo y enlace selectividad y con el problema acerca de qué movimiento (vibración o traslación) es más efectivo a la hora de favorecer la reacción. En el caso de sistemas poliatómicos, Zare y col. [210-213] y Crim y col. [214-216] analizaron la modo y enlace selectividad centrándose en la reacción de átomos de H y Cl con metano y sus análogos isotópicos. En la reacción del átomo de Cl con CH_2D_2 vibracionalmente excitado observaron [210] una importante modo y enlace selectividad, confirmando la validez del modelo espectador. Sin embargo en la reacción de H y Cl con CHD_3 [213] este comportamiento no fue tan claro, encontrando que con el átomo de H la validez del modelo espectador era más clara que con el átomo de Cl , donde este modelo fallaba. Basándonos en superficies de energía potencial propias, [20, 192] nuestro grupo realizó cálculos de trayectorias cuasiclásicas (QCT) en las reacciones de H y Cl con CHD_3 vibracionalmente excitado. [217, 218] En ambas reacciones, se encontró en primer lugar que el flujo de energía debido a la redistribución vibracional intramolecular (IVR) que tiene lugar en el reactivo CHD_3 antes de la colisión con el átomo H o Cl es pequeña, y en segundo lugar, que tras la colisión hay una importante mezcla de modos.

Otra cuestión dinámica importante relacionada con moléculas vibracionalmente excitadas es la eficacia de la energía vibracional o traslacional a la hora de favorecer la reactividad de un sistema. En reacciones átomo-diátomo se trata de una cuestión relativamente sencilla de abordar haciendo uso de

las reglas de Polanyi, [219] que predicen que para un estado de transición temprano la energía traslacional es más efectiva que una cantidad similar de energía vibracional a la hora de aumentar la reactividad, dándose el comportamiento contrario en el caso de un estado de transición tardío. En el caso de sistemas poliatómicos la aplicación de estas reglas no es tan clara, debido al mayor número de modos vibracionales implicados y a la posibilidad del IVR. Así, nuestro grupo encontró resultados contradictorios al analizar las reacciones $F + CH_4$ y $F + CH_2D_2$. [220, 221] Realizando cálculos QCT sobre una SEP desarrollada por nuestro grupo de investigación, [189] se encontró para estas reacciones con estados de transición tempranos que mientras la reacción $F + CH_4$ está de acuerdo con lo que predicen las reglas de Polanyi, la reacción $F + CH_2D_2$ muestra el comportamiento contrario, lo cual se interpretó por el fuerte acoplamiento entre los modos vibracionales, relacionado con el IVR.

Basándonos en estos estudios, concluimos que este simple planteamiento dinámico deducido de los casos con moléculas diatómicas, el modelo espectador y las reglas de Polanyi, no es directamente aplicable a sistemas poliatómicos, donde la situación es más complicada debido al mayor número de grados de libertad implicados.

Finalmente, otra cuestión dinámica interesante es el papel de las sustituciones isotópicas, es decir, el efecto de dichas sustituciones en el comportamiento dinámico del sistema.

Es interesante resaltar que la dinámica de la reacción de transferencia de hidrógeno $Cl + NH_3$ no se ha estudiado con anterioridad ni teórica ni experimentalmente. Los resultados del estudio dinámico de este sistema se mostrarán en cuatro apartados bien diferenciados. En el primero de ellos, apartado 8.5.5, se analizará mediante cálculos QCT y QM la influencia del complejo del canal de entrada en la dinámica de la reacción, así como el mecanismo a nivel atómico, problema en estudio hoy en día incluso en sistemas átomo-diátomo. A continuación, en el apartado 8.5.6, se estudiará el efecto de la energía vibracional y traslacional en el comportamiento dinámico, así como la aplicación de las reglas de Polanyi en este sistema poliatómico. El apartado 8.5.7 incluye los resultados del análisis QCT y QM de los efectos isotópicos en las propiedades dinámicas y en el mecanismo de reacción, en concreto del estudio de la reacción $Cl(^2P) + ND_3$. Finalmente, en el apartado 8.5.8, se hace un análisis más detallado de las trayectorias indirectas intentando obtener información adicional, a nivel microscópico, del mecanismo indirecto.

8.5.2. Detalles computacionales.

Para los estudios dinámicos se utilizó la superficie de energía potencial previamente

desarrollada y aplicada al estudio cinético, SEP-2010, la cual consiste, básicamente, en tres funciones LEP para los términos de tensión y en un término armónico para los movimientos de flexión. La SEP-2010 se ajustó exclusivamente a cálculos *ab initio* de alto nivel (CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ) y demostró ser útil en el estudio cinético, aplicándose ahora al estudio dinámico.

Para analizar la influencia del complejo del canal de entrada en la dinámica de la reacción, se construyó además una superficie modelo, denominada SEP-mod, en la cual se eliminó el complejo de reactivos manteniendo el resto de propiedades de la superficie (altura de barrera, endotermicidad y complejo de productos) prácticamente invariables con respecto a SEP-2010. La forma funcional es similar a la desarrollada para SEP-2010, presentando también 31 parámetros que se ajustaron siguiendo un procedimiento similar pero evitando el complejo del canal de entrada. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al eliminar el complejo del canal de entrada el complejo del canal de salida también se vio afectado. De hecho, este complejo es menos estable que en la SEP-2010. Es importante destacar que esta SEP-mod constituye únicamente una herramienta para el estudio de la dinámica real, y será utilizada únicamente con propósitos comparativos y con el único objetivo de analizar la influencia del complejo de reactivos.

La figura 22 muestra la variación de la energía a lo largo del camino de reacción con las SEP-2010 y SEP-mod. La SEP-2010 presenta el complejo de reactivos en el canal de entrada, mientras que este complejo se ha eliminado en SEP-mod manteniendo la topología del resto de zonas de la superficie.

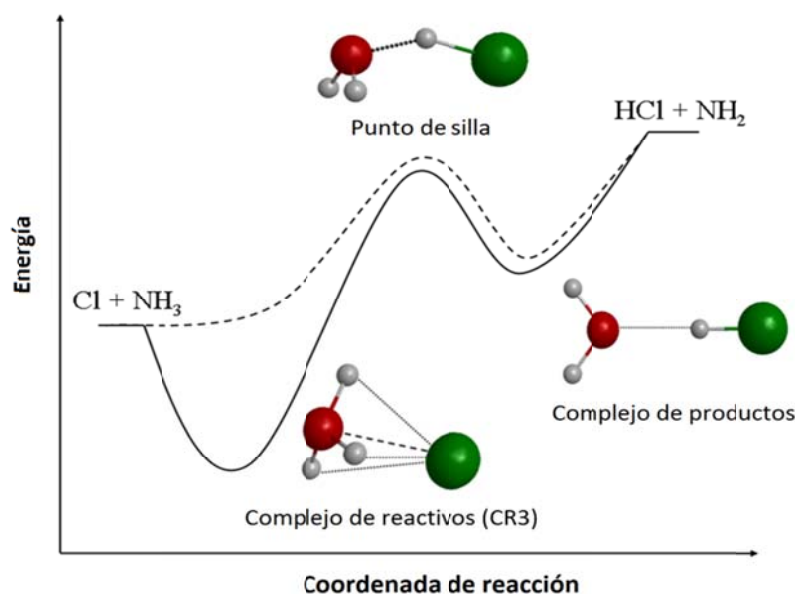


Figura 22. Representación del perfil energético no relativista a lo largo del camino de reacción con las SEP-2010 y SEP-mod (línea discontinua).

En la figura 23 se comparan los mapas de contorno y las representaciones 3D de las SEP-2010 y SEP-mod. Ambas superficies presentan unas características similares, con la diferencia más importante en el canal de entrada.

Dado el interés suscitado por esta reacción compleja y las dificultades encontradas a la hora de interpretar los resultados, en colaboración con el Prof. Minghui Yang del Laboratorio de Resonancia Magnética, Física Atómica y Molecular y Matemáticas de Wuhan (China), realizamos cálculos QM de dimensionalidad reducida, 5D y 7D. Diversas pruebas confirmaron que la dimensionalidad no influía significativamente en los resultados finales. Los detalles computacionales de los cálculos QM se pueden encontrar en el trabajo original. [222]

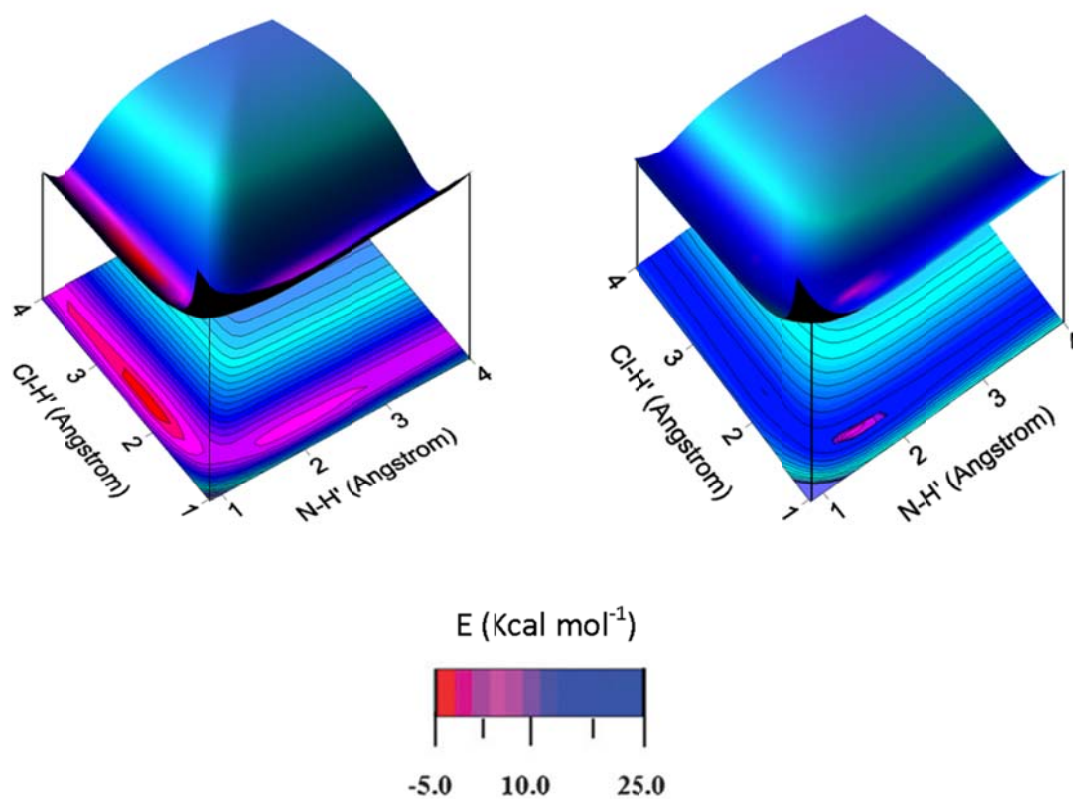


Figura 23. Representación tridimensional y mapa de contorno de la reacción en fase gas Cl + NH₃ para la SEP-2010 y la reacción modelo (panel derecho).

8.5.3. Cálculos de trayectorias cuasi-clásicas.

Los cálculos de trayectorias cuasi-clásicas [223, 224] se realizaron con el programa VENUS96

[225], adaptado para nuestra SEP analítica. La precisión de las trayectorias se comprobó mediante la conservación de la energía total y del momento angular total. El tamaño de paso para la integración fue de 0.1 fs, con una distancia inicial de separación entre los centros de masas de los reactivos de 6 y 10 Å para los sistemas Cl(²P) + NH₃ y Cl(²P) + ND₃, respectivamente. No obstante, se realizaron pruebas adicionales a mayores distancias de separación, 12 y 14.0 Å, no habiendo diferencias en los resultados finales. Las trayectorias se finalizaron cuando la separación Cl – N se hacía superior a 11.0 Å. A bajas energías de colisión, esta distancia tan grande supone tiempos de integración muy grandes en comparación con los obtenidos a altas energías de colisión. Por ejemplo, mientras que a 10 kcal mol⁻¹ el tiempo medio de integración es 360 fs, a 1 kcal mol⁻¹ este valor se incrementa hasta 1550 fs. La energía vibracional de la molécula de NH₃ corresponde a la de su estado vibracional fundamental, salvo en el estudio del efecto de la excitación vibracional, donde se excitaron vibracionalmente con un cuanto los diferentes modos normales vibracionales. La energía rotacional del NH₃ se eligió de una distribución de Boltzmann a 300 K. Para cada una de las reacciones consideradas, es decir a las diferentes energías de colisión y en los diferentes estados vibracionales del NH₃, se calcularon conjuntos de 50000 trayectorias, salvo en la reacción del sistema deuterado, Cl + ND₃ donde se calcularon, a cada energía, conjuntos de 200000 trayectorias. En los casos en los que los cálculos QCT se realizaron sobre ambas superficies, SEP-2010 y SEP-mod, el esfuerzo computacional requerido fue doble. En cada caso, el valor del parámetro máximo de impacto reactivo, $b_{m\acute{a}x}$, se determinó calculando conjuntos de 10000 trayectorias a valores fijos del parámetro de impacto, b , aumentando sistemáticamente el valor de b hasta que no se obtenían trayectorias reactivas. Este valor varió considerablemente dependiendo de la energía de colisión.

A cada energía de colisión y para cada estado vibracional considerado se calcularon conjuntos de trayectorias en los que el parámetro de impacto, b , se muestreó con la expresión

$$b = b_{m\acute{a}x}R^{1/2} \quad 8-11$$

donde R es un número aleatorio en el intervalo $[0, 1]$. Además, para realizar una correcta comparación con los cálculos cuánticos (QM) que se realizaron con un valor del momento angular total $J = 0$, algunos de los cálculos sobre la SEP-2010 se repitieron con un parámetro de impacto $b = 0$. Esto supuso un importante esfuerzo computacional puesto que fue necesario calcular un elevado número de trayectorias.

La sección eficaz reactiva se calculó mediante la expresión

$$\sigma_r = \pi b_{m\acute{a}x}^2 \left(\frac{N_r}{N_T} \right) \quad 8-12$$

Debido al gran número de trayectorias calculadas, el muestro con respecto al parámetro de impacto y a los estados rovibracionales es lo suficientemente bueno como para que los resultados

finales no se vean afectados por errores estadísticos. Así, a pesar de su simplicidad, se puede aplicar la ecuación 8-12 para el cálculo de la sección eficaz total.

Para obtener información acerca de la evolución en el tiempo de la energía media de cada modo normal en el canal de entrada, antes de la colisión entre los reactivos, lo cual está relacionado con la redistribución vibracional intramolecular (IVR), y acerca de las distribuciones vibracionales del reactivo NH_3 y del producto NH_2 , se realizaron dos modificaciones originales [132] en el programa VENUS96, las cuales, tal y como se explicó en mayor detalle en los apartados 6.2.4 y 6.2.5, van precedidas de una rotación y una traslación del sistema con el objetivo de mantener la orientación de su respectiva geometría de equilibrio de referencia (Q_0). Hecho esto, se realiza una proyección de las matrices de desplazamiento ($Q_R - Q_0$) y del momento (P_R) sobre el correspondiente espacio de modos normales, calculando la energía cinética y potencial, y así la energía total, para cada modo normal (i), según las ecuaciones 6-41, 6-42 y 6-44, respectivamente.

Este cálculo se realiza para cada trayectoria, y luego se promedia la energía total. Para estudiar el IVR en el reactivo $\text{NH}_3(v)$ se calcularon conjuntos de 1000 trayectorias, correspondiendo en este caso la geometría de equilibrio de referencia (Q_0) al reactivo NH_3 . Las condiciones iniciales se eligieron de forma que no se diera ningún tipo de interacción entre los reactivos durante el periodo de tiempo analizado en cada trayectoria. Así, la separación entre los centros de masas de los reactivos es ahora mayor, 10 Å, y el parámetro de impacto se fijó en 10 Å. La variación de la energía media en cada modo normal es un indicador del flujo de energía interna entre los modos normales del $\text{NH}_3(v)$. Aclarar que este flujo de energía tiene lugar antes de la colisión con el átomo de Cl, por lo que no está relacionado con el acoplamiento modo-modo a lo largo del camino de reacción (términos de acoplamiento de Coriolis) que consideramos como un análisis cualitativo del flujo de energía cuando tiene lugar una colisión reactiva.

Para asignar los números cuánticos vibracionales en los cálculos QCT se aplicó el algoritmo AMN (análisis de modos normales) desarrollado por nuestro de investigación para sistemas poliatómicos. [132] Para analizar los estados vibracionales del producto $\text{NH}_2(v)$ en las trayectorias reactivas, y del producto $\text{NH}_3(v)$ en las trayectorias no reactivas, el método AMN utiliza una aproximación semiclásica armónica en la que la energía de cada modo normal armónico se calcula para la última geometría (coordenadas y momentos) de cada trayectoria finalizada y promediando sobre el conjunto de trayectorias finalizadas. En este caso, la geometría de equilibrio de referencia (Q_0) corresponde a los productos $\text{NH}_3(v')$ o $\text{NH}_2(v)$, dependiendo de si se analizan las trayectorias no reactivas o las reactivas. Dado que en los cálculos se utilizó la aproximación armónica, este análisis podría no ser válido en estados muy excitados. Sin embargo, puesto que estamos interesados en los estados vibracionales más

bajos de $\text{NH}_3(v')$ y $\text{NH}_2(v)$, se puede asumir que este método es lo suficientemente preciso para nuestros objetivos.

Tal y como se analizó en el apartado 6.1.1, uno de los principales problemas de los métodos cuasiclásicos es la conservación de la energía del punto cero. Para corregir este efecto mecanocuántico se han propuesto varias metodologías, pero ninguna resultó ser realmente satisfactoria. En nuestro estudio dinámico, para los cálculos QCT se utilizaron los métodos pasivos (apartado 6.1.1), en los que las trayectorias se calculan sin ningún tipo de condición cuántica para analizar posteriormente estas trayectorias descartando aquellas que no están permitidas cuánticamente, aun sabiendo que este método afecta a la estadística y a los resultados finales. [115] Así, en la ecuación 8-12, el cálculo correcto del número de trayectorias reactivas, N_r , y del número total de trayectorias, N_T , se debe realizar teniendo en cuenta el problema de la ZPE. En este sentido, tenemos tres posibles formas de calcular N_r : contar todas las trayectorias reactivas (N_r^{all}), contar solo aquellas que conduzcan a ambos productos con energía vibracional por encima de su ZPE, criterio HB-DZPE, y contar solo aquellas trayectorias que conduzcan al producto con el nuevo enlace formado, HCl, con energía vibracional por encima de su ZPE, HB-ZPE-HCl.

Sin embargo, esta forma de eliminar las trayectorias del conjunto N_r sin considerar el comportamiento del conjunto total de trayectorias puede conducir a resultados erróneos, porque tal y como se dijo, afecta a la estadística. [111, 115, 226]. Así, contaremos el número total de trayectorias, N_T , de dos formas. En primer lugar consideraremos el número total de trayectorias calculadas, N_T^{all} . En la segunda aproximación, N_T será sustituido en la ecuación 8-12 por el número total de trayectorias menos el número de trayectorias reactivas cuya energía vibracional final esté por debajo de la ZPE de los dos productos o del producto HCl (dependiendo si utilizamos la aproximación HB-DZPE o HB-ZPE-HCl), y menos el número de trayectorias no reactivas cuya energía vibracional final esté por debajo de la ZPE del reactivo NH_3 . A este número lo llamaremos N_T^* . Por lo tanto, tenemos seis métodos de conteo para el cálculo de la probabilidad de reacción, N_r/N_T , y de la sección eficaz: $N_r^{\text{all}}/N_T^{\text{all}}$, $N_r^{\text{HB-DZPE}}/N_T^{\text{all}}$, $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^{\text{all}}$, N_r^{all}/N_T^* , $N_r^{\text{HB-DZPE}}/N_T^*$ y $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$.

Como se indicó anteriormente, el problema de la ZPE es un problema intrínseco a los cálculos QCT y de difícil solución. Para aclarar en cierta medida este problema, nuestro grupo realizó un estudio exhaustivo para la reacción $\text{H} + \text{NH}_3$. [227] Así, tomando como referencia resultados QM de dimensionalidad completa, se encontró que el mejor acuerdo se obtenía con la aproximación $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$. Obviamente, ambos cálculos, QCT y QM, se realizaron sobre la misma SEP.

8.5.4. Energía disponible y umbral energético.

Como ya se adelantó en la introducción (apartado 8.5.1), para esta reacción no se dispone de ningún tipo de información dinámica, ni teórica ni experimental. Normalmente, los estudios dinámicos teóricos toman como referencia a la hora de realizar los cálculos la energía de colisión experimental. Pero, ¿qué ocurre cuando dicha información experimental no está disponible? En esta reacción endotérmica, la energía mínima que se requiere para dar lugar a la transferencia de átomo de hidrógeno no depende de la barrera asociada al estado de transición, 2.2 kcal mol⁻¹, sino de la energía de reacción, 3.9 kcal mol⁻¹ (tabla 4). Debido a la endotermicidad de la reacción, *a priori* se podría esperar que los encuentros con energías de colisión por debajo de este valor no den lugar a la formación de los productos. Sin embargo, en esta reacción esta cuestión merece algo más de atención.

Partiendo de los reactivos en el estado vibracional fundamental la energía adiabática disponible (considerando la energía del punto cero) para esta reacción endotérmica viene dada por

$$E_{\text{dis}} = E_{\text{col}} + E_{\text{rot}} - \Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K}) \quad 8-13$$

donde E_{col} , E_{rot} y $\Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K})$ son, respectivamente, la energía de colisión, la energía rotacional del reactivo NH₃ y la endotermicidad. Así, la energía de colisión mínima a la que se podrían detectar los productos experimentalmente sería

$$E_{\text{col}} \geq \Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K}) - E_{\text{rot}} \quad 8-14$$

surgiendo así dos cuestiones.

En primer lugar, la entalpía de reacción experimental no está determinada de forma precisa, ya que se obtiene a partir de las entalpías de formación correspondientes, $\Delta H_{\text{f}}(0 \text{ K})$, y como ya se indicó, la entalpía de formación del radical NH₂ presenta cierta incertidumbre. Esto hace que el valor de la entalpía de reacción varíe dentro de un rango considerable de energía, 3.1-4.9 kcal mol⁻¹. Nuestra SEP-2010 reproduce el último valor experimental propuesto para la entalpía de reacción, 3.9 kcal mol⁻¹.

En segundo lugar, la energía rotacional del NH₃ se puede calcular teóricamente con el principio de equipartición de la energía, ($3/2 RT$), o se puede obtener, como se hizo en el estudio de esta reacción, de una distribución térmica a 300 K. Obviamente, esta energía rotacional estará disponible, al menos en cierta medida, en la reacción. A esta temperatura, $3/2 RT \approx 0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Con la distribución térmica encontramos que en el 40% de las trayectorias el NH₃ tiene una energía rotacional superior a 0.9 kcal mol⁻¹, lo cual representa una energía rotacional promedio de 1.6 kcal mol⁻¹, con un 10% de las trayectorias en las que el NH₃ tienen una energía rotacional superior a 2.0 kcal mol⁻¹.

Por lo tanto, teniendo en cuenta la energía rotacional y la incertidumbre en el valor de la entalpía de reacción, es difícil establecer una energía de colisión mínima con la que superar el umbral energético de la reacción. Una aproximación teórica razonable es establecer un límite inferior para la energía de colisión, $\geq 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. En el caso del sistema deuterado, $\text{Cl} + \text{ND}_3$, donde el valor de la entalpía de reacción que se obtiene con la SEP-2010 es superior que en el caso del sistema sin deuterar, $\Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K}) = 5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, este límite se estableció en $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Obviamente, cabe esperar que la detección experimental de los productos a estos límites inferiores de energía, 2.5 y $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, siempre y cuando el encuentro resulte reactivo, será problemática ya que la señal de los productos se verá afectada por el ruido experimental, representando esta reacción un verdadero reto experimental a bajas energías.

En cuanto al estudio de la dinámica del sistema $\text{Cl} + \text{NH}_3(\text{v}) \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ excitándolo con energía traslacional así como con energía vibracional en sus diferentes modos normales, en la figura 24 se muestran los límites energéticos considerados en dicho estudio, donde Menor y Mayor E_{col} corresponden, respectivamente, a los límites de bajas y altas energías de colisión considerados, mientras que Menor y Mayor E_{vib} corresponden a la energía de excitación de los modos de tensión asimétrica y flexión fuera del plano del NH_3 , respectivamente. La energía total adiabática (incluyendo la energía del punto cero) disponible para la reacción viene dada por la ecuación 8-13. Clásicamente, solo los encuentros con E_{dis} por encima del umbral energético, $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, podrán dar lugar a la formación de los productos.

Como se indicó anteriormente, otro de los objetivos de este trabajo es el análisis de la excitación vibracional de los reactivos en la dinámica de la reacción, que se abordará en el apartado 8.5.6. Con respecto a la energía interna del $\text{NH}_3(\text{v})$, las frecuencias vibracionales armónicas de los reactivos y de los productos obtenidas con la SEP-2010 se muestran en la tabla 10.

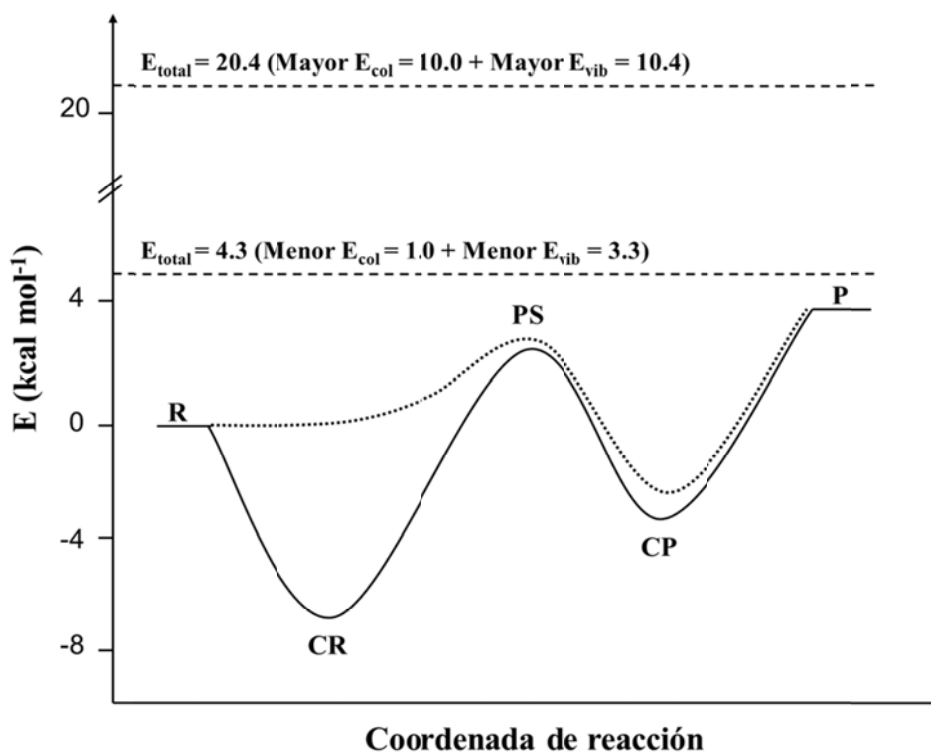


Figura 24. Perfil esquemático de la energía vibracionalmente adiabática (incluyendo la energía del punto cero) no relativista con SEP-2010 y SEP-mod (línea discontinua). E_{total} es la energía total disponible en reactivos, donde no se incluye para mayor claridad la energía rotacional del NH_3 , la cual se obtiene de una distribución de Boltzmann a 300 K. CR, PS y CP son, respectivamente, el complejo de reactivos, el punto de silla y el complejo de productos.

Tabla 10. Frecuencias vibracionales armónicas (cm^{-1}) con la SEP-2010.^a

| NH_3 | NH_2 |
|--|---------------------------------------|
| 3636 (ν_1) Tensión asimétrica | 3545 (ν'_1) Tensión asimétrica |
| 3450 (ν_2) Tensión simétrica | 3493 (ν'_2) Tensión simétrica |
| 1724 (ν_3) Flexión en el plano | 1550 (ν'_3) Flexión en el plano |
| 1174 (ν_4) Flexión fuera del plano | |

^a HCl: 3026 cm^{-1} . Desde el punto de vista espectroscópico los estados vibracionales del NH_3 se denotan como: ν_1, ν_4, ν_2 y ν_3 . Para el NH_2 : ν'_1, ν'_2 y ν'_3 .

El amoniaco pertenece al grupo de simetría C_{3v} y tiene seis grados de libertad vibracionales, los cuales tienen únicamente cuatro frecuencias. De estos seis modos vibracionales, hay dos modos que están doblemente degenerados con frecuencias ν_1 y ν_3 , y dos modos no degenerados con frecuencias ν_2 y ν_4 . Los cuatro modos con sus frecuencias se muestran en la tabla 10. Así, cuando estos modos se excitan

vibracionalmente de manera individual, se añade una energía adicional a los reactivos, desde 3.3 kcal mol⁻¹ para excitar el modo de flexión fuera del plano, hasta 10.4 kcal mol⁻¹ para excitar la tensión asimétrica NH. Para realizar una correcta comparación con los resultados obtenidos en el estudio dinámico del sistema en el estado vibracional fundamental, la energía rotacional también se calculó en este caso a partir de una distribución de Boltzmann a 300 K. Como aproximación, esto es equivalente a una energía rotacional media de 0.9 kcal mol⁻¹. Así, la energía interna del NH₃ contribuye, aproximadamente, con energías en el intervalo 4.2-11.3 kcal mol⁻¹, dependiendo del modo excitado. Finalmente, en esta memoria excitando la molécula de NH₃ se consideraron dos energías de colisión: 1.0 y 10.0 kcal mol⁻¹. Así, la energía total disponible varía entre 5.2 y 21.3 kcal mol⁻¹ (incluyendo la energía rotacional media), que está por encima del umbral energético, 3.9 kcal mol⁻¹ (figura 24).

8.5.5. Estudio dinámico QCT y QM de la reacción Cl(²P) + NH₃: influencia del complejo de reactivos en la dinámica.

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos del primer estudio dinámico sobre la reacción de transferencia de hidrógeno Cl(²P) + NH₃, donde se incluyen los cálculos QM de dimensionalidad reducida realizados en colaboración con M. Yang.

A. En primer lugar nos centraremos en el estudio de la probabilidad de reacción y de la influencia del complejo de reactivos en dicha propiedad. La figura 25 muestra la probabilidad de reacción en función de la energía de colisión (kcal mol⁻¹) con la superficie SEP-2010, con cálculos QCT con el parámetro de impacto $b = 0$ y con cálculos QM con el momento angular total $J = 0$. Para los cálculos QM se utilizó un modelo de dimensionalidad reducida para la reacción $X + YNZ_2$. [228] El modelo incluía 7 de las 9 dimensiones del sistema y su movimiento se describió con las coordenadas de Jacobi. Esta comparación nos permitirá evaluar el efecto del método dinámico, pues ambos métodos trabajan sobre la misma SEP. Se incluye también la probabilidad de reacción QCT con la SEP-mod con $b = 0$, con el objetivo de comparar con los datos de la SEP-2010 para analizar así el efecto del complejo del canal de entrada. Los cálculos QCT se muestran con la aproximación HB-DZPE.

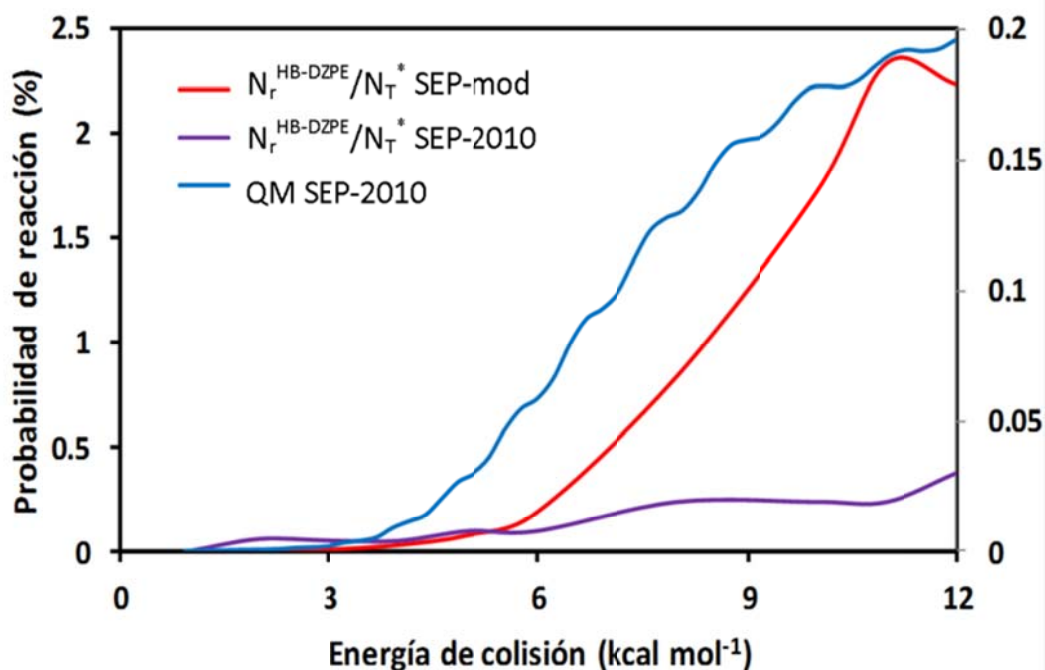


Figura 25. Probabilidad de reacción en función de la energía de colisión (kcal mol^{-1}) para la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ con las superficies SEP-2010 y SEP-mod. Los cálculos QCT se realizaron con $b = 0$, para una correcta comparación con los cálculos QM en los que $J = 0$. Para mayor claridad, las escalas de los ejes verticales izquierdo y derecho son diferentes: los resultados con SEP-mod se muestran en el eje vertical izquierdo mientras que los resultados QCT y QM con SEP-2010 se muestran en el eje vertical derecho.

En primer lugar, comparando los valores QM y QCT con la SEP-2010 se observa el comportamiento normal en reacciones con barrera, es decir una probabilidad de reacción nula a energías por debajo del umbral energético (establecido con nuestra aproximación en $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) y un aumento continuo de la probabilidad de reacción conforme la energía de colisión aumenta. Además, esta comparación nos corrobora que el criterio HB-DZPE es un criterio demasiado estricto, proporcionando una reactividad inferior a la obtenida con cálculos QM de dimensionalidad reducida en el intervalo completo de energía colisión estudiado.

En segundo lugar, comparando los resultados QCT con las SEP-2010 y SEP-mod, observamos un comportamiento similar en la probabilidad de reacción, es decir un aumento de ésta con la energía de colisión, por lo que el complejo del canal de entrada no ejerce ningún efecto en esta propiedad.

Finalmente, también se examinó la influencia del parámetro de impacto. Todos los cálculos QCT se realizaron también con $b_{\text{máx}}$ (en lugar de con $b = 0$). La variación de la probabilidad de reacción con la energía de colisión presenta una forma similar a la obtenida con $b = 0$, por lo que no se muestra.

Tal y como se analizó en el apartado 6.1.1, el problema de la ZPE supone un serio problema en los cálculos QCT. Se analizaron las diferentes alternativas a la puramente clásica, N_r/N_T . La figura 26 muestra la probabilidad de reacción frente a la energía de colisión en el intervalo 0.5-12.0 kcal mol⁻¹ con cálculos QCT con diferentes aproximaciones para corregir el problema de la ZPE, junto con los resultados QCT incluyendo todas las trayectorias y los cálculos QM para hacer una comparación. Aclarar que todos los cálculos QCT se realizaron con un parámetro de impacto igual a cero para una adecuada comparación con los cálculos QM ($J = 0$).

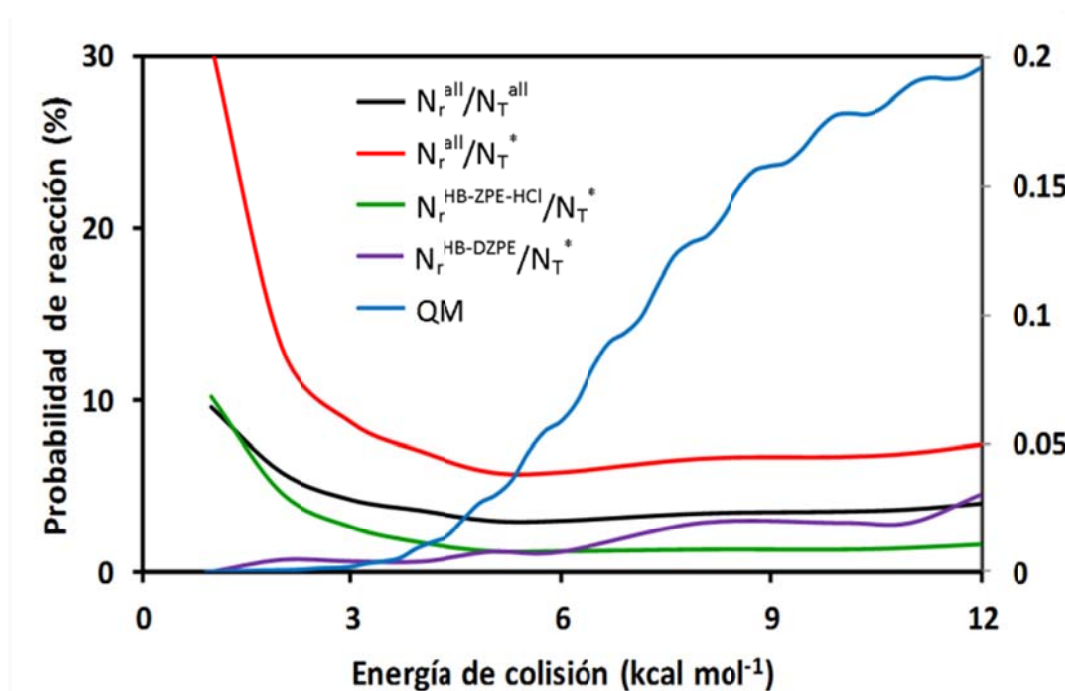


Figura 26. Probabilidad de reacción QM y QCT en función de la energía de colisión con la superficie SEP-2010. Las escalas de los ejes verticales izquierdo y derecho son diferentes: en el eje derecho se muestran los resultados de las aproximaciones QM y $N_r^{HB-DZPE}/N_T^*$.

Con la SEP-2010, y con las aproximaciones N_r^{all}/N_T^{all} , N_r^{all}/N_T^* y $N_r^{HB-ZPE-HCl}/N_T^*$, el método QCT muestra un cambio con la energía de colisión en torno a 4 kcal mol⁻¹, lo cual sugiere un cambio en el mecanismo de reacción a nivel atómico con la energía. Por encima de este valor la probabilidad de reacción aumenta con la energía, siendo este el comportamiento típico en reacciones con barrera. Hay que tener en cuenta que el umbral adiabático para nuestros estudios teóricos se estableció en 2.5 kcal mol⁻¹. Resulta llamativo que con los cálculos clásicos y aplicando estas tres aproximaciones se obtenga probabilidad de reacción a energías por debajo de dicho umbral. Sin embargo, este comportamiento no se reproduce con los cálculos QM ni con los QCT con la aproximación $N_r^{HB-DZPE}/N_T^*$, tal y como se

comprobó anteriormente, que reproducen el comportamiento habitual de las reacciones con barrera energética. Esto indica que este aumento de la probabilidad de reacción a bajas energías de colisión con las aproximaciones N_r^{all}/N_T^{all} , N_r^{all}/N_T^* y $N_r^{HB-ZPE-HCl}/N_T^*$ obtenido con la SEP-2010 es artificial y se debe a una sobrestimación de las transferencias de energía vibracional en traslacional, $V \rightarrow T$, que tienen lugar en el pozo del canal de entrada, el cual favorece artificialmente el uso de esta energía para conducir a la formación de los productos, dándose la reacción incluso cuando la energía del sistema está por debajo del umbral cuántico. Así, los cálculos QM para la reacción $Cl + NH_3$ muestran el comportamiento típico de las reacciones con barrera, no teniendo lugar ni resonancias ni ningún otro efecto cuántico a energías inferiores al umbral energético.

Aunque no se muestran los resultados, haciendo uso de la superficie SEP-mod, en la cual se eliminó el complejo del canal de entrada, y con el único objetivo de hacer una comparación, con las aproximaciones N_r^{all}/N_T^{all} , N_r^{all}/N_T^* y $N_r^{HB-ZPE-HCl}/N_T^*$ se observó un aumento de la probabilidad de reacción con la energía de colisión, comportamiento típico de las reacciones con barrera. Por lo tanto, el comportamiento a bajas energías de la figura 26 con estas tres aproximaciones para la ZPE es artificial y es consecuencia directa de la presencia del complejo de reactivos.

B. Para analizar en mayor profundidad el comportamiento de las SEP-2010 y SEP-mod se realizó un análisis detallado de las trayectorias. Comenzando con la superficie SEP-2010, a bajas energías de colisión se observó que todas las trayectorias reactivas aparecen con el producto NH_2 con una energía vibracional por debajo de su ZPE, efecto conocido como violación de la ZPE. Así, parte de esta energía vibracional puede ser utilizada para potenciar la reactividad, y la reacción tiene lugar incluso cuando la energía de colisión es inferior al umbral mecanocuántico de la reacción (umbral adiabático, incluyendo la energía del punto cero). En otras palabras, aunque el método QCT supone un movimiento clásico a lo largo del camino de reacción, hay cierta posibilidad de que la reacción ocurra disminuyendo la energía vibracional por debajo de la ZPE, aunque no haya suficiente energía para superar el umbral. Esta es la razón de los valores tan altos de la probabilidad de reacción a bajas energías de colisión que se observan en la figura 26. En el análisis de las trayectorias en el régimen de bajas energías se observó que los movimientos ortogonales al camino de reacción (modos vibracionales asociados a NH_3-NH_2) se transforman en energía traslacional a lo largo del camino, y que las transferencias $V \rightarrow T$ se usan para superar el umbral. Por lo tanto, el producto NH_2 aparece con energía vibracional por debajo de su ZPE, lo cual está cuánticamente prohibido. Por ejemplo, a una energía de colisión extrema, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, la energía vibracional media que se transfiere es de $6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, que es suficiente como para superar el umbral de la reacción, $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, e incluso la endotermicidad, $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Al usar la superficie

SEP-mod, la energía promedio transferida es similar, $7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, pero el comportamiento es muy diferente.

C. Con el objetivo de determinar la naturaleza de las trayectorias y el mecanismo a nivel atómico se realizó un análisis individual de las trayectorias en el intervalo de energía de colisión considerado. Para esta reacción endotérmica con mínimos profundos en los canales de entrada y salida, este análisis mostró que diferentes mecanismos aparecen en la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ en función de la energía de colisión (figura 27).

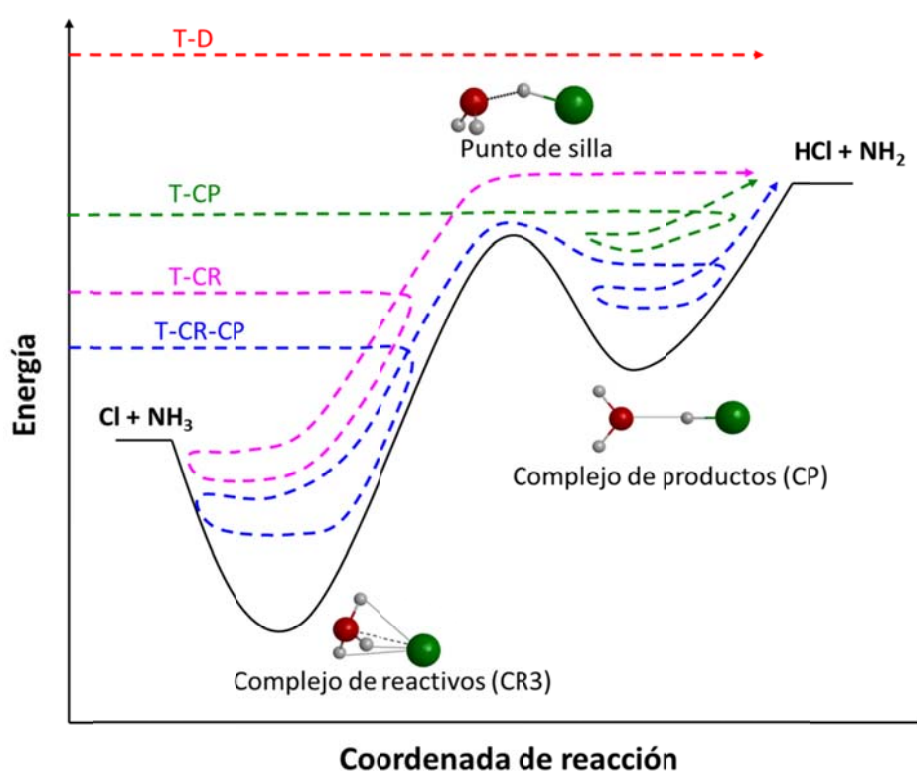


Figura 27. Análisis individual de las trayectorias reactivas mostrando diferentes mecanismos de reacción con la superficie SEP-2010.

En concreto, la reacción a bajas y altas energías de colisión tiene lugar a través de diferentes mecanismos. En esta memoria se diferenció entre mecanismo directo e indirecto (a través de los complejos). El primero implica un encuentro muy breve entre los reactivos (trayectoria T-D en la figura 27), y es el más frecuente en el régimen de altas energías. En el segundo (trayectorias T-CR, T-CP y T-CR-CP en la figura 27, donde CR y CP significa, respectivamente, complejo de reactivos y complejo de productos), la influencia de los pozos del canal de entrada y/o de salida es importante, siendo además el

factor dominante en el régimen de bajas energías.

La tabla 11 resume la influencia de la energía de colisión en el mecanismo de reacción, mostrando los porcentajes de trayectorias reactivas que ocurren a través de un mecanismo directo e indirecto con cada superficie.

Tabla 11. Mecanismo de reacción a nivel atómico en función de la energía de colisión con SEP-2010 y SEP-mod.

| Energía de colisión ^a | Trayectorias directas ^b (%) | | Trayectorias indirectas ^c (%) | |
|----------------------------------|--|---------|--|---------|
| | SEP-2010 | SEP-mod | SEP-2010 | SEP-mod |
| 1.0 | 10 | 42 | 90 | 58 |
| 2.5 | 62 | 50 | 38 | 50 |
| 3.0 | 85 | 60 | 15 | 40 |
| 15.0 | 100 | 100 | 0 | 0 |

^a En kcal mol⁻¹. ^b Porcentaje calculado con respecto al total de las trayectorias reactivas. ^c Porcentaje total de trayectorias indirectas (calculadas con respecto al total de las trayectorias reactivas), incluyendo las trayectorias que caen en el complejo de entrada y/o de salida.

Los datos corresponden a cuatro energías de colisión: 2.5 kcal mol⁻¹ como régimen de bajas energías (umbral energético, tal y como se discutió anteriormente), 3.0 kcal mol⁻¹ como límite de este umbral y 15.0 kcal mol⁻¹ como régimen de altas energías. Se consideró también el valor de 1.0 kcal mol⁻¹ como límite extremo de bajas energías, aunque solo se usará como dato para entender el comportamiento a bajas energías de colisión ya que a esta energía el efecto de la violación de la ZPE se sobrestima considerablemente y los resultados carecen de significado físico.

Para ilustrar el tipo de trayectorias implicadas en esta reacción la figura 28 muestra el comportamiento típico, en cada caso, de la evolución de las distancias N-H (línea discontinua) y H-Cl (línea continua) en función del tiempo.

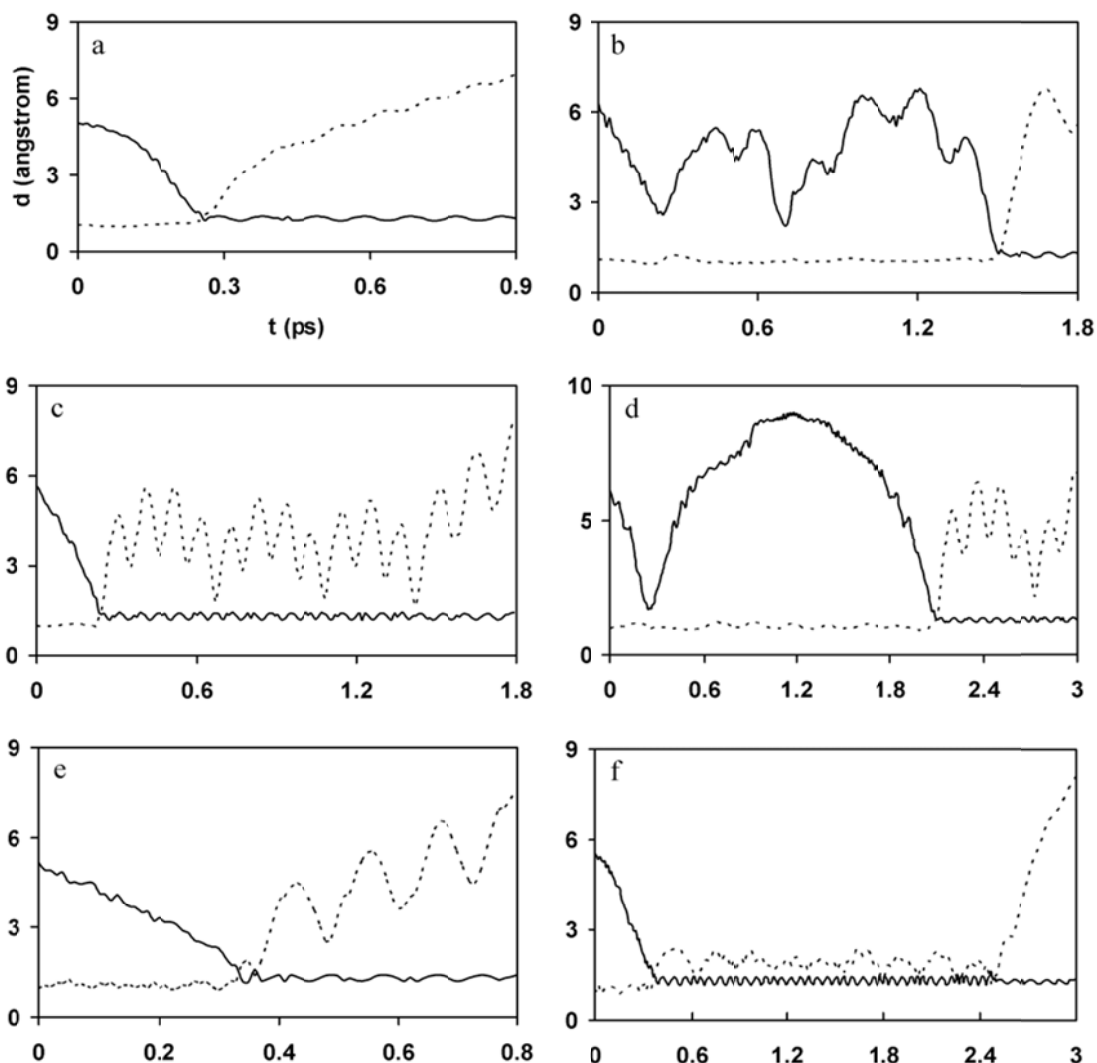


Figura 28. Representación de los diferentes mecanismos de reacción, mostrados como evolución de las distancias N-H (línea discontinua) y H-Cl (línea continua) en función del tiempo (ps). Con la superficie SEP-2010: panel (a) trayectoria directa (T-D); panel (b) trayectoria indirecta en el canal de entrada (T-CR); panel (c) trayectoria indirecta en el canal de salida (T-CP); panel (d) trayectoria indirecta en los canales de entrada y salida (T-CR-CP). Con la superficie SEP-mod: panel (e) trayectoria indirecta con complejo de corta vida; y panel (f) trayectoria indirecta con complejo de larga vida.

En el mecanismo directo o impulsivo (figura 28.a) el átomo de Cl colisiona con el NH_3 y forma el producto HCl que inmediatamente se separa. Con la superficie SEP-2010, con complejos en los canales de entrada y salida, en torno a un 62% de las trayectorias son directas a bajas energías (tabla 11), mientras que esta cantidad aumenta hasta el 100% a altas energías. Con la SEP-mod (donde se ha eliminado el complejo de reactivos) estos porcentajes son de 50% y 100% a bajas y altas energías, respectivamente.

En el mecanismo indirecto (figuras 27 y 28 y tabla 11) la situación es más complicada debido a que las trayectorias pasan por las zonas de los complejos. Con la SEP-2010 se encontraron dos tipos básicos de trayectorias, las que entran en la región del complejo del canal de entrada (figura 27 (tipo T-CR) y figura 28.b) y las que entran en la región del complejo de productos (figura 27 (tipo T-CP) y figura 28.c). En el primer caso los reactivos Cl y NH₃ sufren varias colisiones en el canal de entrada, con transferencias de energía traslacional, rotacional y vibracional. El sistema reactivo no se separa después de estas colisiones, y después de un cierto tiempo la trayectoria encuentra el camino hacia los productos. Así, el complejo en el canal de entrada permite varios encuentros entre los reactivos antes de la formación de los productos, lo cual explica el incremento en la probabilidad de reacción a bajas energías de colisión (figura 26). En el segundo caso (figura 28.c), una vez formados los productos HCl y NH₂ no se separan. En su lugar sufren varias colisiones en el canal de salida, normalmente asociadas con la rotación del producto HCl. Después de un cierto tiempo (cuya magnitud depende de la trayectoria) los productos se separan. Obviamente, también es posible la combinación de estos dos tipos de trayectorias (figuras 28.b y 28.c), tal y como se comprobó en la visualización individual de las trayectorias (figura 27 (T-CR-CP) y figura 28.d). A bajas energías de colisión estos mecanismos indirectos (figuras 28.b-28.d) representan en torno al 38% de las trayectorias, mientras que a altas energías de colisión representan prácticamente el 0%. Clásicamente estas trayectorias atrapadas, muy similares al movimiento de un “yo-yo”, son una consecuencia directa de la presencia del complejo de reactivos, debido a que no se encontraron al usar la superficie SEP-mod. A una energía de colisión de 3.0 kcal mol⁻¹ solo el 15% son trayectorias indirectas, y prácticamente todas caen en la zona del complejo de productos (figura 28.c). También se analizaron los resultados a 1.0 kcal mol⁻¹, como dato adicional para entender el comportamiento en el régimen de bajas energías de colisión. En este caso extremo el 90% son trayectorias indirectas (figura 28.b-28.d), y el mecanismo “yo-yo” es más evidente. Así, la posibilidad de detectar estos encuentros en el canal de reactivos supone un reto desde el punto de vista experimental.

Además, con la superficie SEP-mod la situación cambia considerablemente. No se detectaron trayectorias con el mecanismo “yo-yo”, y en su lugar se encontraron complejos de transición (complejos de corta vida con un tiempo de vida media de 20-100 fs y complejos de larga vida con un tiempo de vida media de 100-2100 fs, figuras 28.e y 28.f, respectivamente). A bajas energías de colisión en torno al 25% de trayectorias daban lugar a la formación del complejo de corta vida y el 45% al complejo de larga vida, mientras que a altas energías de colisión las proporciones eran del 0% en ambos casos.

Esta dependencia energética del tipo de comportamiento de las trayectorias se puede explicar teniendo en cuenta que mientras mayor sea la energía de colisión, mayor es la cantidad de energía que se necesita transferir desde la coordenada de reacción a las vibraciones y rotaciones como para que el

sistema se mantenga atrapado.

D. Para el análisis del reparto de la energía en productos se utilizó el método de conteo HB-ZPE-HCl. La figura 29 muestra, para las superficies SEP-2010 y SEP-mod (en porcentaje), la energía traslacional, f_{tras} , e interna, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$ y $f_{\text{int}}(\text{HCl})$, promedio de los productos, en función de la energía de colisión.

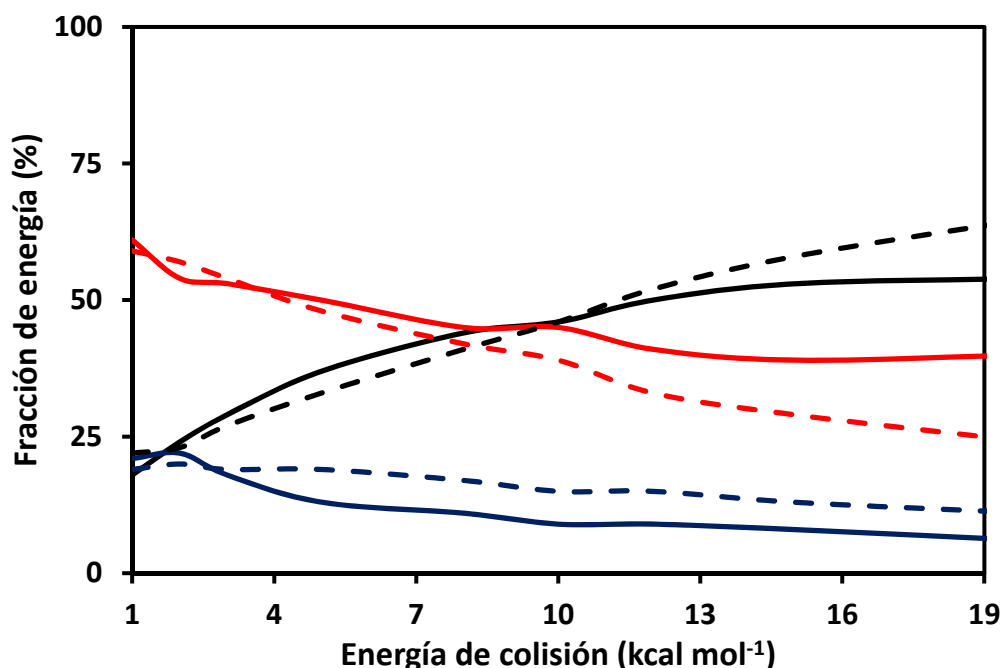


Figura 29. Resultados QCT con la SEP-2010 (línea continua) y con la SEP-mod (línea discontinua) para la energía traslacional promedio (en negro), f_{tras} , y la energía interna promedio de los productos, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$ (en azul) y $f_{\text{int}}(\text{HCl})$ (en rojo), en porcentaje, en función de la energía de colisión.

La energía interna de los productos decrece con la energía de colisión, mientras que la energía traslacional se incrementa en la misma cantidad.

Con la superficie SEP-mod el comportamiento es similar, lo cual implica que el reparto de energía en los productos no se ve afectado por la presencia del complejo del canal de entrada.

Para comprobar la influencia de la corrección de la energía del punto cero en esta propiedad se realizaron también cálculos con los otros métodos de conteo alternativos, es decir incluyendo todas las trayectorias y con el método HB-DZPE. En esta propiedad las tres aproximaciones dieron resultados

similares, por lo que concluimos que el reparto de energía en los productos es independiente de la aproximación utilizada para considerar el problema de la ZPE.

E. El análisis de las distribuciones rovibracionales se realizó también con el criterio HB-ZPE-HCl. A todas las energías de colisión consideradas, 0.5-30.0 kcal mol⁻¹, los productos NH₂ y HCl aparecen principalmente en su estado vibracional fundamental, $\nu = 0$. Solo a energías de colisión muy altas, 25-30 kcal mol⁻¹, el producto HCl presentó una pequeña población (2%-3%) en $\nu = 1$. Con la SEP-mod el porcentaje de HCl($\nu = 1$) fue algo mayor, en torno al 10% a energías por encima de 15 kcal mol⁻¹. Este comportamiento de la superficie modelo está de acuerdo con el reparto de la energía vibracional en el producto HCl, la cual es ligeramente mayor en la reacción modelo.

Las distribuciones rotacionales QCT del producto HCl($\nu = 0$) con la superficie SEP-2010 se muestran en la figura 30 a tres energías de colisión, 2.5, 10.0 y 15.0 kcal mol⁻¹, como bajas, moderadas y altas energías de colisión, respectivamente.

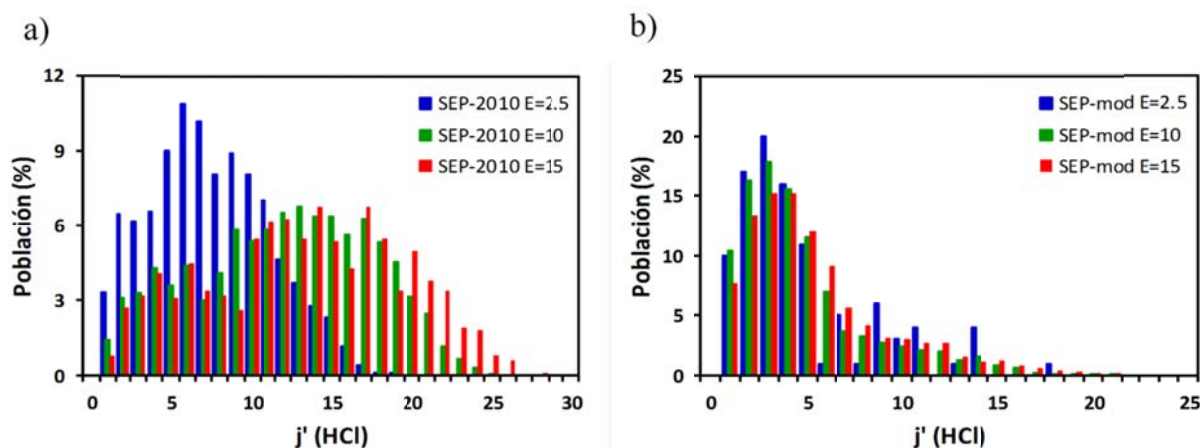


Figura 30. Distribución de energía rotacional para el HCl($\nu = 0$) con la SEP-2010 (panel a) y SEP-mod (panel b) a tres energías de colisión, baja, moderada y alta: 2.5, 10 y 15 kcal mol⁻¹.

El producto HCl aparece con una distribución rotacional ancha y caliente, aumentando con la energía de colisión. Así, el valor de j_{\max} es 11, 12 y 13 a energías de colisión de 2.5, 10 y 15 kcal mol⁻¹, respectivamente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los métodos QCT tienden a dar distribuciones rotacionales que son más calientes y más anchas que las obtenidas experimentalmente y con métodos cuánticos, [229-234] lo cual es una limitación del método QCT. Debido a que esta reacción presenta un estado de transición lineal, el cual genera un pequeño torque, *a priori* se podría esperar una

distribución rotacional más fría. Desafortunadamente, no hay resultados experimentales ni teóricos disponibles con los que hacer una comparación. Con la SEP-mod la distribución rotacional del producto HCl es muy diferente (figura 30, panel b). Los valores de j_{\max} son 4, 3 y 4 para el HCl($v = 0$) a 2.5, 10 y 15 kcal mol⁻¹, respectivamente, siendo distribuciones rotacionales mucho más frías. Puesto que ambas superficies SEP-2010 y SEP-mod presentan un estado de transición lineal, la distribución rotacional más caliente de SEP-2010 podría ser debida a la presencia del complejo en el canal de entrada. La interacción más atractiva que se da en el canal de reactivos proporciona un mayor torque y así una mayor excitación rotacional. Sin embargo, no se puede despreciar otra posible explicación propuesta por Rudic y col. [235] para comprender las diferentes distribuciones rotacionales en reacciones Cl + alcanos y Cl + alcoholes, presentando esta última un pozo en el canal de salida y una distribución más caliente. En este caso, ambas superficies, SEP-2010 y SEP-mod, presentan un estado de transición lineal, igual endotermicidad y un pozo en el canal de salida. Pero mientras que el complejo de productos en SEP-2010 tiene una profundidad de 7.5 kcal mol⁻¹ (con respecto a los productos), el de SEP-mod es menos profundo, 4.7 kcal mol⁻¹. La interacción más atractiva en la superficie SEP-2010 podría proporcionar un mayor torque en los dos productos que se separan, y un mayor reparto de la energía rotacional, lo cual explicaría también la distribución rotacional más caliente.

F. La distribución angular de los productos es sin duda una de las propiedades dinámicas más sensibles con la que hacer un test de calidad de la superficie y analizar el papel de los complejos intermedios de reacción. Analizaremos en primer lugar el comportamiento a bajas energías de colisión (2.5 kcal mol⁻¹). Para la superficie SEP-2010 la distribución angular de scattering del producto HCl con respecto al átomo de Cl incidente, obtenida como la sección eficaz diferencial, DCS, que se ajustó a los polinomios de Legendre, [135] se muestra en la figura 31 para los cálculos QCT con la aproximación HB-ZPE-HCl, considerando las trayectorias directas, indirectas y totales (suma de las directas y las indirectas). Analizaremos en primer lugar los resultados con SEP-2010 (panel a). Al considerar todas las trayectorias (directas e indirectas), la distribución angular muestra una forma forward-backward. La figura también muestra de manera independiente el comportamiento del mecanismo directo e indirecto. Así, el mecanismo directo (el cual supone el 62% de la reactividad) muestra un comportamiento isotrópico con una clara tendencia forward, de acuerdo con un mecanismo asociado a altos parámetros de impacto. El mecanismo indirecto (38% de la reactividad) se caracteriza por una distribución forward-backward, típica de reacciones que transcurren a través de mínimos profundos. Debido al peso de ambos conjuntos de trayectorias, al considerar todas las trayectorias se observa una distribución forward-backward, con tendencia forward.

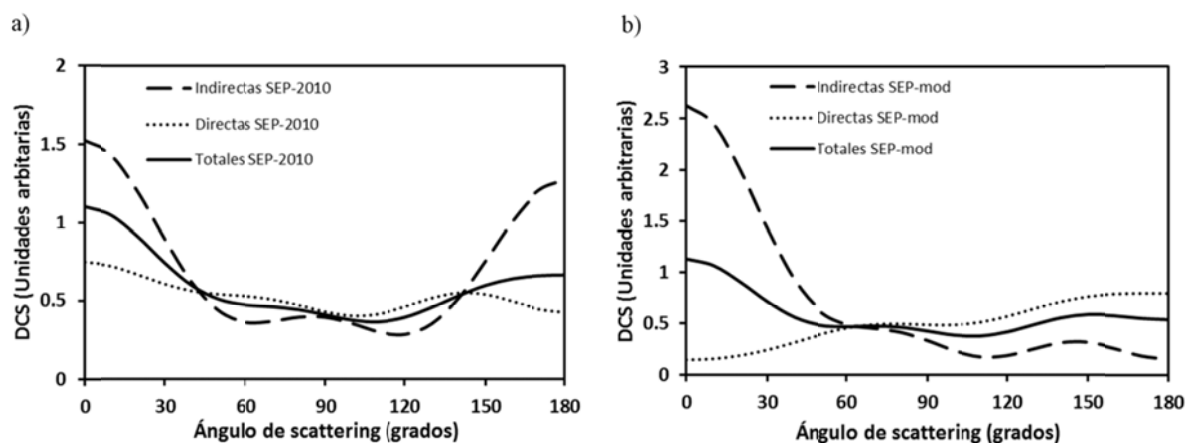


Figura 31. Resultados QCT a la energía de colisión de $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ con las SEP-2010 (panel a) y SEP-mod (panel b) para la distribución angular del producto HCl (con respecto al Cl incidente) para la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$. Las distribuciones angulares de las trayectorias directas e indirectas no están escaladas a sus correspondientes porcentajes.

Utilizando nuevamente la SEP-mod como herramienta para analizar la influencia del complejo de reactivos nos encontramos un comportamiento totalmente diferente (figura 31, panel b). La distribución es prácticamente isotrópica con una ligera tendencia forward-backward. Esta forma es una combinación de las contribuciones del mecanismo directo e indirecto, donde el mecanismo directo (50% de las trayectorias reactivas) presenta una distribución más forward. Esta forma de la DCS se suele interpretar como resultado de la formación de un complejo intermedio, que fue lo que se observó en el análisis de las trayectorias debido a la presencia del complejo del canal de salida. El sistema detecta este pozo en el que se forman complejos de corta y larga vida, lo cual permite la distribución aleatoria de los ángulos de scattering, dando lugar a distribuciones isotrópicas. Esta forma simétrica muestra que el complejo intermedio permanece durante un tiempo lo suficientemente grande como para rotar varias veces, olvidando la dirección inicial de aproximación antes de que los productos se formen.

Hay que tener en cuenta que este comportamiento a bajas energías es completamente diferente al comportamiento observado con la SEP-2010, y muestra los diferentes mecanismos implicados en este régimen de bajas energías y la influencia del complejo de reactivos. En ambos casos, SEP-2010 y SEP-mod, debido a la presencia de pozos profundos en el camino de reacción, la forma de la DCS se puede explicar con el hecho de que el sistema no retenga la memoria del impacto inicial al caer en estos complejos.

A continuación consideraremos el régimen de altas energías (10 kcal mol^{-1}) donde predominan las trayectorias directas y el comportamiento es muy diferente (figura 32).

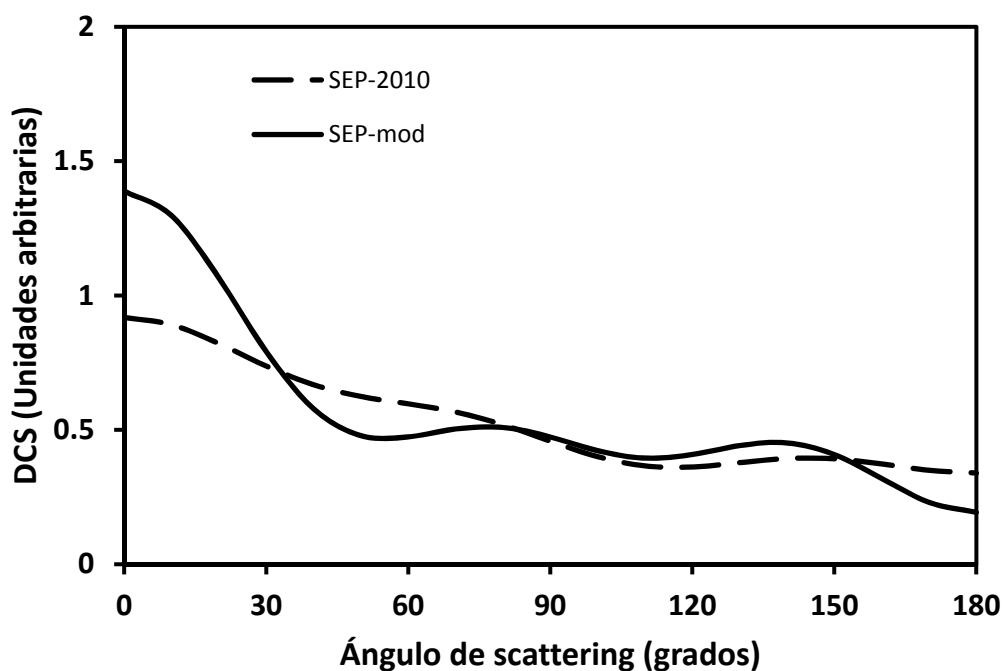


Figura 32. Resultados QCT a la energía de colisión de $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la distribución angular del producto HCl (con respecto al átomo de Cl incidente).

Ahora la energía de colisión es suficiente como para superar el umbral energético y la mayoría de las trayectorias son directas con una distribución sideways-forward, asociada a un mecanismo de altos parámetros de impacto. Con la superficie SEP-2010 el mecanismo directo e indirecto (5% de las trayectorias reactivas) presentan diferente forma, mostrando el mecanismo indirecto una distribución con mayor carácter forward. Cuando se elimina el complejo del canal de entrada con la superficie SEP-mod, la distribución de los ángulos de scattering presenta un carácter forward más marcado aún (figura 32). Esta forma es el resultado de ambos mecanismos, el directo y el indirecto, presentando otra vez el mecanismo indirecto (10% de las trayectorias reactivas) una clara tendencia forward.

En resumen, la distribución angular de los productos depende en gran medida del complejo del canal de entrada, y es además un indicador de los diferentes mecanismos de reacción en función de la energía de colisión.

8.5.6. Estudio dinámico QCT del efecto de la energía vibracional y traslacional en la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$.

En este estudio la energía total disponible es siempre superior a 5 kcal mol^{-1} (sección 8.5.4 y

figura 24), suficiente para superar el umbral energético, y las trayectorias son directas. Distinguiremos entre trayectorias reactivas, aquellas que conducen a los productos, y trayectorias no reactivas, aquellas que vuelven a los reactivos con diferentes estados vibracionales. El análisis se hará a dos energías de colisión diferentes, 1.0 y 10.0 kcal mol⁻¹, como régimen de bajas y altas energías de colisión, respectivamente.

8.5.6.1. Trayectorias reactivas.

A. En primer lugar se analizará el efecto de la excitación vibracional en la reactividad. La probabilidad de reacción QCT con respecto al estado vibracional fundamental del amoniaco para las cuatro excitaciones vibracionales consideradas independientemente en este trabajo, denominadas ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 (tabla 10), se muestran en la tabla 12 a dos energías de colisión, 1.0 y 10.0 kcal mol⁻¹.

Tabla 12. Probabilidades de reacción QCT respecto al estado vibracional fundamental (gs) del NH₃ con las superficies SEP-2010 y SEP-mod (entre paréntesis) a dos energías de colisión, para diferentes excitaciones vibracionales del NH₃ (ν). Error máximo ± 0.1 .

| Modo vibracional excitado en el NH ₃ | P _v /P _{gs} | |
|---|---|--|
| | E _{col} = 1.0 kcal mol ⁻¹ | E _{col} = 10.0 kcal mol ⁻¹ |
| ν_1 (tensión asimétrica) | 0.9 (10.1) | 2.9 |
| ν_2 (tensión simétrica) | 0.9 (8.1) | 2.6 |
| ν_3 (flexión en el plano) | 0.4 (3.0) | 1.5 |
| ν_4 (flexión fuera del plano) | 0.4 (2.0) | 1.1 |

En primer lugar, a bajas energías (1.0 kcal mol⁻¹) la excitación vibracional de todos los modos hace disminuir la reactividad por factores de ≈ 0.9 (para los modos de tensión NH simétrico y asimétrico, ν_1 y ν_2) y ≈ 0.4 (para los modos de flexión en el plano y flexión fuera del plano, ν_3 y ν_4). En segundo lugar, a altas energías (10.0 kcal mol⁻¹) nos encontramos con el comportamiento contrario, la excitación de los modos ν_1 y ν_2 aumenta la reactividad por factores de $\approx 2.6 - 2.9$, y la excitación de los modos ν_3 y ν_4 por factores de $\approx 1.1-1.5$. Por lo tanto, este comportamiento depende en gran medida del modo excitado en el amoniaco, siendo el efecto de la excitación de los modos ν_1 (tensión NH asimétrica) y ν_2 (tensión NH simétrica) diferente del efecto de la excitación de los modos ν_3 (flexión en el plano) y ν_4 (flexión fuera del plano).

Nos podemos hacer la siguiente pregunta: ¿Cómo afecta la excitación vibracional la

probabilidad de reacción?

El análisis de la curvatura del camino de reacción (ecuación 3-19) en la SEP-2010 muestra que los cuatro modos están fuertemente acoplados con la coordenada de reacción. Así, se podría esperar *a priori* que la excitación de estos modos normales aumentara la probabilidad de reacción con respecto a la del estado vibracional fundamental, y este es el comportamiento observado a $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, donde antes (con el $\text{NH}_3(\text{v})$ en el estado vibracional fundamental) y ahora (con el $\text{NH}_3(\text{v})$ vibracionalmente excitado) prácticamente todas las trayectorias son directas. Sin embargo, a bajas energías de colisión, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, nos encontramos con el comportamiento contrario. Esto se debe a que con la energía adicional para la excitación vibracional se favorece un cambio en el mecanismo con respecto al del estado vibracional fundamental. Con el $\text{NH}_3(\text{v})$ en el estado fundamental las trayectorias son indirectas debido a la presencia del complejo de reactivos, que permite encuentros repetidos entre los reactivos, potenciando considerablemente la probabilidad de reacción. Ahora, con la energía vibracional adicional, que representa como mínimo $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, prácticamente todas las trayectorias son directas, disminuyendo el número de encuentros entre los reactivos, y por lo tanto disminuyendo la reactividad con respecto al estado vibracional fundamental.

El efecto del complejo de reactivos se confirma con la superficie SEP-mod, en la que se eliminó dicho complejo. Así, con la superficie SEP-mod a $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ la excitación vibracional de todos los modos aumenta la reactividad con respecto al NH_3 en su estado vibracional fundamental (tabla 12).

Con estos dos argumentos (energía de excitación y curvatura del camino de reacción) se puede explicar el diferente comportamiento a altas y bajas energías. Sin embargo, quedan pendientes las cuestiones acerca del diferente comportamiento de los modos de tensión (ν_1 y ν_2) y de flexión (ν_3 y ν_4) en relación a la reactividad, es decir, la modo selectividad de la reacción. A altas energías de colisión ambos argumentos indican lo mismo. A bajas energías de colisión, sin embargo, hay una contradicción entre la curvatura del camino de reacción, que aumentaría la reactividad al excitar cualquiera de los cuatro modos, y la energía adicional, que disminuiría el número de encuentros entre los reactivos en el complejo de reactivos, y por lo tanto la reactividad, en mayor medida al excitar las tensiones del NH (ν_1 y ν_2) que al excitar las flexiones (ν_3 y ν_4), en contra de lo que se ha observado. Por lo tanto, parece que hay algo más aparte de los argumentos utilizados. Como se discutirá a continuación, a la misma energía total los modos de tensión son más efectivos que los modos de flexión a la hora de favorecer la reactividad, es decir los modos de tensión favorecen la reactividad en mayor medida que los modos de flexión.

No obstante, este análisis del efecto de las excitaciones vibracionales del NH_3 en la probabilidad de reacción se debe considerar con precaución puesto que se realizó aplicando el criterio HB-ZPE-HCl el

cual, como ya se comprobó, sobrestima la probabilidad de reacción en el régimen de bajas energías de colisión a través de la violación de la ZPE (figura 26). Así, la probabilidad de reacción con la SEP-2010 a $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ con el NH_3 en el estado vibracional fundamental haría que los factores P_v/P_{gs} correspondientes en la tabla 12 estén subestimados, pudiendo ser realmente superiores a la unidad, tal y como ocurre en el régimen de altas energías de colisión (a $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Además, el correspondiente análisis con el criterio DZPE sobre la SEP-2010 no se puede realizar puesto que este criterio, tal y como se analizó en el apartado 8.5.5, es demasiado estricto y predice una probabilidad de reacción nula a energías de colisión inferiores a $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por lo tanto, pensamos que los resultados a $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ son incorrectos y deberían ser mayores que la unidad. Únicamente un estudio cuántico y/o experimental podría ayudar a resolver esta interesante cuestión.

B. Antes de comenzar a estudiar la población vibracional en los productos se debe tener en cuenta que esta reacción presenta una endotermicidad de $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (incluyendo la energía del punto cero). Así, *a priori* se podría esperar una baja población de los estados vibracionales más altos de los productos, especialmente a bajas energías.

Comenzaremos estudiando la población vibracional de los productos considerando en primer lugar sus fracciones de energía. Las fracciones de energía QCT de los productos a las dos energías de colisión con la SEP-2010 se muestran en la tabla 13, donde f_v , f_r y f_t son las fracciones de energía disponible en vibración, rotación y traslación, respectivamente, y donde se utiliza la aproximación HB-ZPE-HCl. En primer lugar, mientras que a bajas energías de colisión la mayor parte de la energía disponible acaba en forma de energía interna del producto HCl ($\approx 60\%$) con poca energía traslacional, a altas energías la energía disponible finaliza como energía interna y traslacional en proporciones similares ($\approx 40 - 50\%$). En segundo lugar, en todos los casos (con el NH_3 en su estado vibracional fundamental y excitado con un cuanto en los modos ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4) la energía vibracional en el producto NH_2 es prácticamente despreciable, con un valor máximo del 5% cuando el NH_3 está en $\nu_1 = 1$. Así, se puede esperar que el producto NH_2 aparezca principalmente en su estado vibracional fundamental.

Tabla 13. Fracciones de energía QCT en productos (en porcentaje), a dos energías de colisión, al excitar independientemente los diferentes modos vibracionales del NH₃ con un cuanto.

| Cl+NH ₃ (v) | f _v (NH ₂) | f _r (NH ₂) | f _t | f _v (HCl) | f _r (HCl) |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------------|----------------------|
| E_{col} = 1.0 kcal mol⁻¹ | | | | | |
| v ₁ =1 | 5 | 18 | 14 | 39 | 24 |
| v ₂ =1 | 4 | 18 | 14 | 40 | 24 |
| v ₃ =1 | 0 | 20 | 17 | 38 | 25 |
| v ₄ =1 | 0 | 22 | 17 | 36 | 25 |
| v=0 | 0 | 24 | 17 | 33 | 26 |
| E_{col} = 10.0 kcal mol⁻¹ | | | | | |
| v ₁ =1 | 5 | 9 | 31 | 20 | 35 |
| v ₂ =1 | 4 | 9 | 30 | 20 | 37 |
| v ₃ =1 | 1 | 9 | 37 | 17 | 36 |
| v ₄ =1 | 0 | 10 | 38 | 16 | 36 |
| v=0 | 0 | 9 | 46 | 14 | 31 |

Con los argumentos anteriores (endotermicidad y fracción de energía en productos) analizaremos en la tabla 14 la población vibracional en los productos al excitar individualmente los diferentes modos del reactivo NH₃(v) con un cuanto. En primer lugar estudiaremos la población vibracional en el producto diatómico, HCl(v). Con la aproximación HB-ZPE-HCl y truncando las acciones vibracionales, a bajas energías de colisión, 1.0 kcal mol⁻¹, todas las excitaciones vibracionales (v₁ = 1, v₂ = 1, v₃ = 1 y v₄ = 1) producen una mayor población de estados vibracionales que el NH₃ en el estado fundamental, ya que es mayor la cantidad de energía disponible en los productos. Así, la población en HCl(v) depende del modo vibracional del reactivo NH₃ que se excite y, por lo tanto, de su energía: v₁ ≈ v₂ > v₃ ≈ v₄. A mayores energías de colisión, 10.0 kcal mol⁻¹, en todos los casos (v₁ = 1, v₂ = 1, v₃ = 1 y v₄ = 1) el producto HCl(v) aparece prácticamente en su estado vibracional fundamental (≥ 90%), en contraposición con el comportamiento observado a bajas energías de colisión, especialmente cuando los modos de tensión NH (v₁ y v₂) se excitan con un cuanto. Sin embargo, cabe destacar que con la aproximación HB-ZPE-HCl con truncamiento, la excitación vibracional inicial del modo reactivo NH (v₁ = 1), que se rompe en la reacción, no permanece después de la reacción, HCl(v₁ = 1) = 21% → 9%, dependiendo de la energía de colisión, por lo que la reacción muestra una baja modo selectividad.

Tabla 14. Poblaciones vibracionales QCT (%) de los productos HCl(v) y NH₂(l, m, n)^a con SEP-2010 a altas y bajas energías de colisión.

| Cl + | NH ₃ (v) | HCl(v=0) ^b | NH ₂ (0,0,0) | NH ₂ (1,0,0) | NH ₂ (0,0,1) | NH ₂ (0,1,0) |
|---|---------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| E_{col} = 1.0 kcal mol⁻¹ | | | | | | |
| v ₁ =1 | 79±2 (45±3) [48±3] | 85±1 (61±2) [73±4] | 9±8 (19±5) [17±13] | 2±18 (6±9) [5±26] | 2±18 (6±9) [5±26] | |
| v ₂ =1 | 79±2 (43±3) [44±4] | 88±1 (65±2) [82±2] | 8±8 (19±7) [13±9] | 2±20 (4±14) [3±19] | 2±20 (5±15) [2±23] | |
| v ₃ =1 | 93±1 (64±3) [70±3] | 94±1 (79±2) [89±1] | 6±10 (15±9) [10±10] | 0 (1±35) [0] | 0 (3±23) [0] | |
| v ₄ =1 | 97±1 (71±2) [82±2] | 95±1 (83±2) [91±1] | 5±11 (14±11) [9±9] | 0 (0) [0] | 0 (0) [0] | |
| v=0 | 100 (91±2)[98±1] | 100 (100) [100] | | | | |
| E_{col} = 10.0 kcal mol⁻¹ | | | | | | |
| v ₁ =1 | 91±1 (61±2) [68±2] | 78±1 (47±2) [63±2] | 14±4 (22±3) [29±5] | 2±9 (9±5) [8±8] | 3±9 (10±5) [8±9] | |
| v ₂ =1 | 90±1 (60±3) [68±2] | 82±1 (57±2) [74±2] | 11±6 (20±4) [16±8] | 1±28 (4±11) [2±21] | 3±12 (10±7) [8±12] | |
| v ₃ =1 | 97±1 (76±3) [86±2] | 92±1 (73±1) [86±1] | 7±7 (17±4) [11±7] | 0 (3±11) [1±20] | 0 (4±8) [2±16] | |
| v ₄ =1 | 98±1 (79±2) [90±2] | 95±1 (79±1) [90±1] | 5±12 (16±6) [10±10] | 0 (1±24) [0] | 0 (3±16) [0] | |
| v=0 | 100 (91±2) [98±1] | 97±1 (88±1) [94±2] | 3±10 (10±5) [6±30] | 0 (2±18) [0] | 0 (0) [0] | |

^a (l, m, n) denota el estado vibracional del NH₂, donde l es el número cuántico vibracional del modo de flexión, m de la tensión simétrica y n de la tensión asimétrica. En algunos casos la suma de los estados vibracionales del NH₂ no es igual al 100%, lo cual se debe a que solo se consideran los estados más poblados. ^b Los valores corresponden a la aproximación HB-ZPE-HCl con truncamiento. Entre paréntesis, los valores correspondientes a la aproximación HB-ZPE-HCl con redondeo y entre corchetes a la aproximación GB.

Esta situación cambia radicalmente al utilizar la aproximación HB-ZPE-HCl con redondeo (tabla 14, paréntesis) o la aproximación GB (tabla 14, corchetes), reforzando la idea de que el método de conteo afecta en gran medida a las conclusiones a la que se llega con el método QCT. En ambos casos, el HCl vibracionalmente excitado v = 1 aparece con una mayor población, y en el caso del NH₃(v₁ = 1) esta población es del ≈ 55% a 1.0 kcal mol⁻¹ y ≈ 35% a 10.0 kcal mol⁻¹, mostrando un mayor grado de modo selectividad. Dado el “espíritu cuántico” de la aproximación GB, sus resultados parecen ser los más realistas, aunque solo con un estudio cuántico estado a estado se podrían aclarar estos resultados.

Ahora analizaremos las poblaciones vibracionales con la aproximación HB-ZPE-HCl con truncamiento del producto poliatómico NH₂(l, m, n), donde l, m y n son, respectivamente, los números cuánticos de la flexión, tensión simétrica del NH y tensión asimétrica del NH (tabla 14). A bajas energías de colisión, 1.0 kcal mol⁻¹, en todos los casos (v₁ = 1, v₂ = 1, v₃ = 1 y v₄ = 1) el producto NH₂ aparece principalmente en su estado vibracional fundamental (85-95%), con cierta excitación del modo de flexión (9-5%). Además, la excitación vibracional inicial en el modo de flexión en el plano (v₃ = 1) y de flexión fuera del plano (v₄ = 1) del NH₃(v) queda retenida en muy poca medida en el producto NH₂(v)

($\approx 5\%$), indicando de nuevo que la reacción presenta muy baja modo selectividad. A altas energías de colisión, con la aproximación HB-ZPE-HCl con redondeo o con la aproximación GB, la situación cambia notablemente, con una mayor excitación vibracional de todos los modos del NH_2 . Por ejemplo, la población de la flexión del NH_2 se incrementa por factores de tres (aproximación HB-ZPE-HCl con redondeo) o dos (aproximación GB) al excitar el reactivo NH_3 con un cuanto en $\nu_3 = 1$ o $\nu_4 = 1$.

Debido a la gran cantidad de información incluida en la tabla 14, mostramos en la figura 33, únicamente con el objetivo de hacer una comparación y como un caso ilustrativo, el promedio de las tres aproximaciones utilizadas en el análisis del HCl y NH_2 a $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esta figura puede ayudar a una mejor interpretación de la información de la tabla 14.

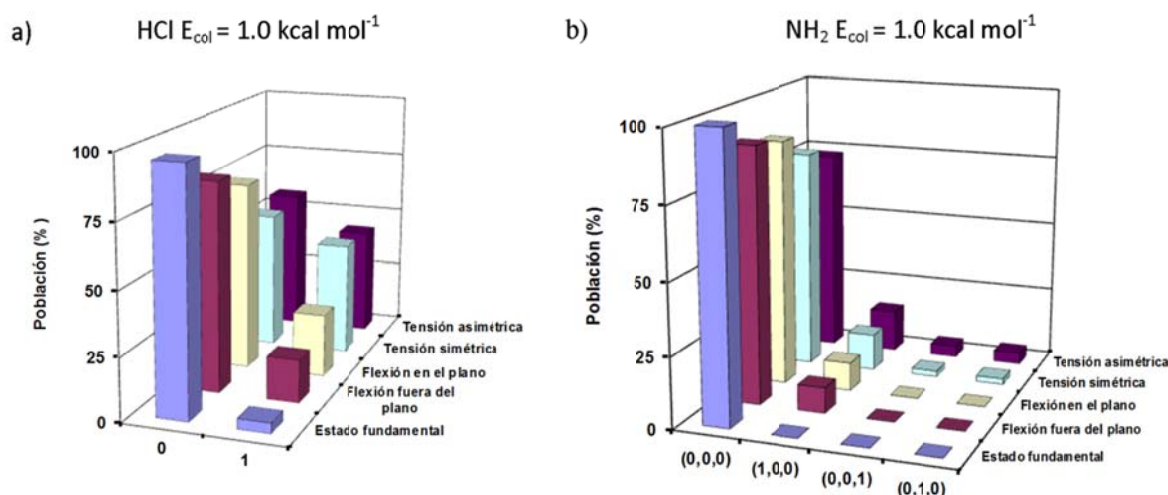


Figura 33. Porcentaje de excitación vibracional de los productos HCl (panel a) y NH_2 (panel b) a la energía de colisión de $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, excitando los diferentes modos vibracionales del reactivo NH_3 con un cuanto. Consultar la tabla 14 para la nomenclatura. Se representa el promedio de las tres aproximaciones utilizadas en nuestro análisis, es decir el truncamiento, redondeo y GB.

En general, la excitación vibracional en ambos productos aumenta con la energía disponible, $\text{NH}_3(\nu_1 = 1) > \text{NH}_3(\nu_4 = 1)$, tal y como se esperaba. Además, al excitar con un cuanto el modo de tensión NH, el producto $\text{HCl}(\nu = 1)$ aparece excitado vibracionalmente, lo cual indica cierta modo selectividad, aunque siempre menos del 50%. Por tanto, concluimos que esta reacción presenta muy poca selectividad.

Interpretaremos los resultados para esta reacción considerando dos cuestiones. En primer lugar,

se ha mostrado (tabla 13) que la energía vibracional en el producto NH_2 es prácticamente despreciable (un máximo del 5% de la energía total disponible). Así, en el caso más favorable, $\text{NH}_3(\nu_1 = 1)$ con $f_{\nu}(\text{NH}_2) = 5\%$, esto supone 0.6 y 1.02 kcal mol⁻¹ a 1.0 y 10.0 kcal mol⁻¹, respectivamente, lo cual no es suficiente para excitar ningún modo en el producto NH_2 . Así, concluimos que la excitación de la flexión en el plano del producto $\text{NH}_2(1,0,0)$ está sobrestimada y que el producto NH_2 debería aparecer en su estado vibracional fundamental. En segundo lugar, la población encontrada en el análisis vibracional (tabla 14) se debe a que a pesar de utilizar el criterio no cuántico HB-ZPE-HCl para corregir las limitaciones del método QCT, este criterio se refiere a la molécula como un conjunto. Sin embargo, no se utilizó un criterio equivalente para cada modo, por lo que no se garantiza la conservación de la ZPE por modo. Esto se confirma con el análisis del IVR antes de que la colisión entre el Cl y el NH_3 tenga lugar. La figura 34 muestra la evolución temporal de la energía disponible en los diferentes modos del reactivo NH_3 en su estado fundamental y después de excitar independientemente sus cuatro modos (ν_1, ν_2, ν_3 y ν_4) con un cuanto, promediada sobre el conjunto de trayectorias calculadas. De acuerdo con nuestros cálculos clásicos, hay un flujo de energía entre los modos incluso en el estado vibracional fundamental (panel a). Este flujo es principalmente desde el ν_1 (tensión asimétrica del NH) y ν_2 (tensión simétrica NH) hacia los modos de flexión, ν_3 (flexión en el plano) y ν_4 (flexión fuera del plano). Cuando se excita con un cuanto el modo de tensión asimétrico N-H ($\nu_1 = 1$, panel b) se desactiva rápidamente ($t \approx 0.1$ ps), y la energía se transfiere principalmente hacia los modos ν_3 (flexión en el plano) y ν_4 (flexión fuera del plano). La excitación vibracional del modo de tensión simétrica N-H ($\nu_2 = 1$, panel c) muestra un comportamiento similar, aunque su desactivación es algo más lenta ($t < 0.2$ ps). Al excitar con un cuanto el modo de flexión en el plano del NH_3 ($\nu_3 = 1$, panel d) se desactiva rápidamente ($t < 0.2$ ps), y la energía se transfiere exclusivamente al modo ν_4 (flexión fuera del plano del NH_3). Finalmente, la excitación del modo de flexión fuera del plano ($\nu_4 = 1$, panel e) se desactiva lentamente antes de la colisión entre los reactivos, es decir, este modo se mantiene prácticamente adiabático hasta que interacciona con el Cl. Esto podría explicar, al menos en parte, la relativa excitación vibracional de la flexión en el plano que se encontró en el producto NH_2 ($\approx 5 - 15\%$), a pesar de la pequeña cantidad de energía adicional suministrada al sistema. Esta escala de tiempo no puede ser directamente comparada con la escala de tiempo de las trayectorias reactivas, debido a que en el IVR la separación inicial entre los reactivos es mayor y las condiciones iniciales se eligen para asegurar que la reacción no tenga lugar.

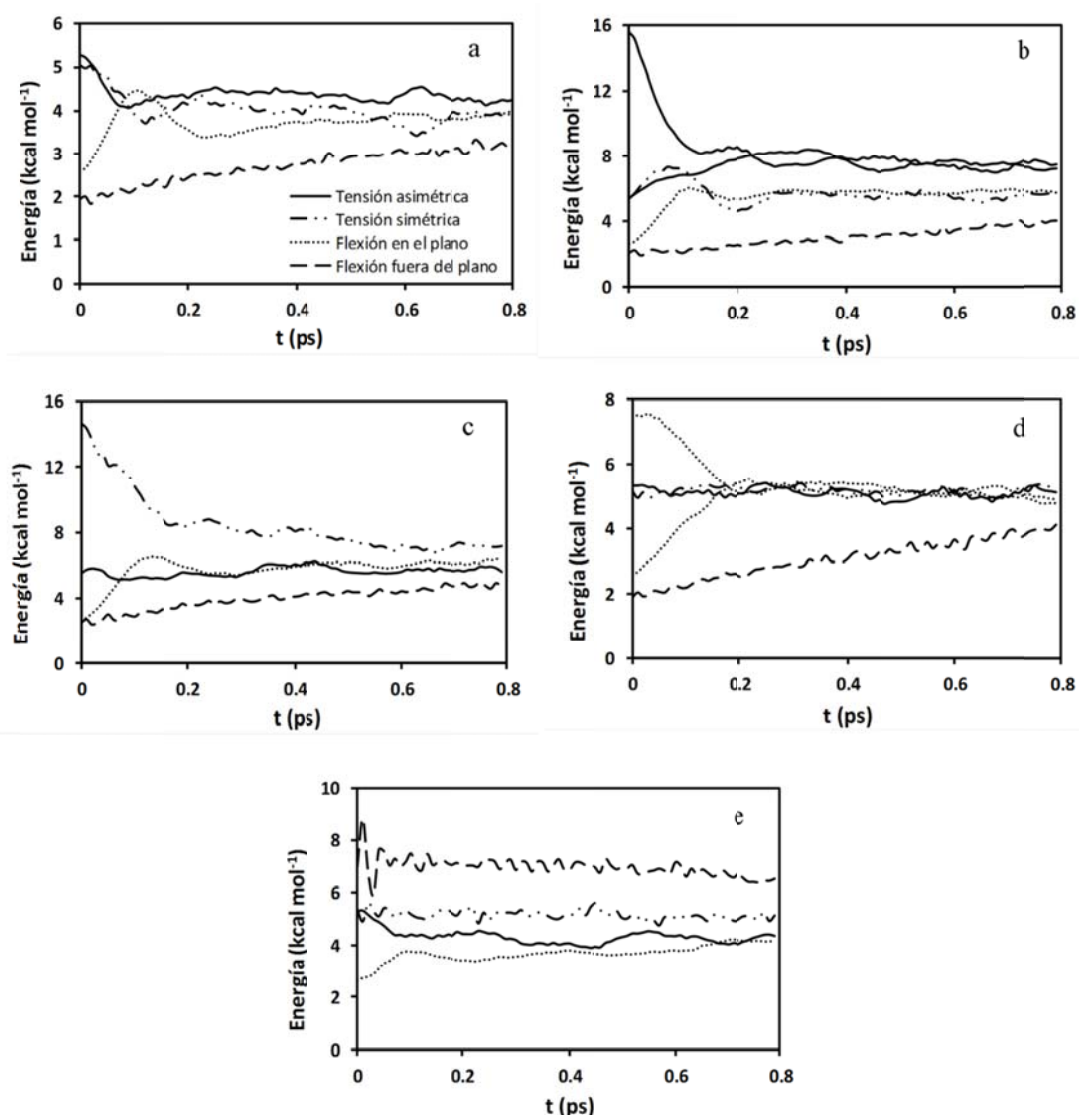


Figura 34. Energía media de cada modo normal del NH₃ con cálculos QCT en función del tiempo. El panel a muestra los resultados para el estado fundamental del NH₃. Los paneles b, c, d y e muestran los resultados para la excitación con un cuanto de los modos de tensión asimétrica NH, tensión simétrica NH, flexión en el plano y flexión fuera del plano del NH₃, respectivamente. En los modos degenerados, ν'_1 representa el modo excitado con un cuanto y ν_1 es la energía de dicho modo en su estado fundamental. Igual para el modo ν_3 .

Se determinó cualitativamente la constante de tiempo IVR para la energía de relajación de los diferentes estados excitados del NH₃ (figuras 34.b-34.e) mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados de la energía media a una función exponencial. Se encontró que la caída de la energía media de cada modo excitado ($\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$ y $\nu_4 = 1$ en el NH₃) se describía bien por una única

función exponencial

$$E(t) = c_1 \exp(-t/\tau_{IVR}) + c_2 \quad 8-15$$

donde $E(t)$ es la energía media del modo, que depende del tiempo (t) y c_1 , c_2 y τ_{IVR} son parámetros de ajuste, siendo τ_{IVR} la constante de tiempo IVR. Los valores de τ_{IVR} son, respectivamente, 2.1, 1.4, 2.5 y 8.1 ps para $v_{1-4} = 1$, siendo el del modo de flexión fuera del plano v_4 en torno a cuatro veces mayor.

Así, los modos normales del reactivo NH_3 excitados vibracionalmente pierden energía vibracional antes de la colisión con átomos de Cl o ganan una pequeña cantidad de energía. En este análisis se deben considerar dos cuestiones importantes. En primer lugar, un error conocido en los cálculos de trayectorias clásicas es que el IVR es más rápido de lo que debería, por lo que la energía depositada en un determinado modo vibracional puede fluir fácilmente hacia diferentes modos. En segundo lugar, se debe tener en cuenta que esta correlación entre los resultados de trayectorias clásicas y los estados cuánticos es algo artificial ya que, al contrario que en nuestros cálculos clásicos, en los cálculos cuánticos las transferencias de energía en cantidades infinitesimales están prohibidas. Sin embargo, cuánticamente la función de onda puede ser una superposición de varios estados, y puede representar con cierta probabilidad un estado excitado aunque la energía sea menor que la de dicho estado excitado. En cualquier caso, estas ideas pueden ayudar a entender los resultados QCT.

Es interesante indicar que estos resultados dinámicos acerca del efecto de la energía vibracional en la dinámica de la reacción ya fueron adelantados, aunque cualitativamente, cuando realizamos el análisis del Hamiltoniano del camino de reacción (sección 8.1.3 y figura 14): recordemos que allí habíamos previsto que la excitación de los modos de tensión y flexión del amoniaco aumentarían la reactividad de la reacción, mientras que el producto HCl y el modo de flexión del NH_2 aparecerían vibracionalmente excitados.

C. Otra cuestión interesante en los estudios dinámicos de la reactividad química es comparar los efectos que tienen la energía de traslación y la energía de vibración sobre la reactividad. Mientras que la aplicación de las reglas de Polanyi está bien establecida en reacciones átomo-diátomo debido a la presencia de un único modo vibracional, en el caso de sistemas poliatómicos la situación es más compleja, y la aplicación de estas reglas puede llevar a resultados engañosos.

Para la reacción en estudio, con un estado de transición tardío, se estudiaron los efectos de cantidades equivalentes de energía en vibración o traslación a la hora de superar la barrera energética, utilizando diferentes combinaciones de energía traslacional y vibracional para hacer una comparación. En esta comparación, consideramos de forma independiente los modos de tensión asimétrica y

simétrica del N – H ($\nu_1 = 3636 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 = 3450 \text{ cm}^{-1}$) y los modos de flexión del NH_3 ($\nu_3 = 1724 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 1174 \text{ cm}^{-1}$) a dos energías de colisión, 1.0 y 10.0 kcal mol^{-1} . Así, para la energía de colisión de 1.0 kcal mol^{-1} las combinaciones posibles se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Posibles combinaciones de energía traslacional y vibracional a la energía de colisión de 1.0 kcal mol^{-1} excitando de forma independiente los diferentes modos vibracionales del NH_3 . A la energía de colisión de 10.0 kcal mol^{-1} las combinaciones de energía son las mismas, pero añadiendo 9.0 kcal mol^{-1} .

| | $E_{\text{col}} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$ | $E_{\text{total}} \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$ |
|-------------------------------|---|---|
| Cl + $\text{NH}_3(\nu_1 = 1)$ | 1.0 | 11.4 |
| Cl + $\text{NH}_3(\nu = 0)$ | 11.4 | 11.4 |
| Cl + $\text{NH}_3(\nu_2 = 1)$ | 1.0 | 10.9 |
| Cl + $\text{NH}_3(\nu = 0)$ | 10.9 | 10.9 |
| Cl + $\text{NH}_3(\nu_3 = 1)$ | 1.0 | 5.9 |
| Cl + $\text{NH}_3(\nu = 0)$ | 5.9 | 5.9 |
| Cl + $\text{NH}_3(\nu_4 = 1)$ | 1.0 | 4.3 |
| Cl + $\text{NH}_3(\nu = 0)$ | 4.3 | 4.3 |

En las anteriores combinaciones no se incluye la energía rotacional, aunque se ha considerado en los cálculos.

La relación entre las probabilidades QCT con la SEP-2010 se muestra en la tabla 16 a las dos energías de colisión. En primer lugar, en el amplio intervalo de energías que se analizó, 4.3 a 20.4 kcal mol^{-1} , la energía vibracional es más efectiva a la hora de promover la reactividad que una cantidad equivalente de energía de traslación. Estos resultados para este sistema poliatómico están de acuerdo con la predicción de las reglas de Polanyi para una reacción con estado de transición tardío. En segundo lugar, este comportamiento depende en gran medida del modo vibracional excitado. Así, el efecto de los modos ν_1 (tensión asimétrica N – H) y ν_2 (tensión simétrica N – H) es dos veces mayor que el de los modos ν_3 (flexión en el plano) y ν_4 (flexión fuera del plano), independientemente de la energía de colisión. Además, considerando una energía de colisión similar, el efecto es aún mayor. Así, si comparamos el efecto de $\nu_1 = 1$ a 1.0 kcal mol^{-1} (energía total 11.4 kcal mol^{-1}) con el efecto de $\nu_4 = 1$ a 10.0 kcal mol^{-1} (energía total 13.3 kcal mol^{-1}), se puede observar que el efecto de la excitación del modo de tensión asimétrica N – H es en torno a 8 veces mayor que la excitación de la flexión fuera del plano. Así, la excitación vibracional de los modos de tensión es más eficiente que la excitación vibracional de los modos de flexión.

Tabla 16. Cociente entre las probabilidades de reacción,^a con la superficie SEP-2010, para diferentes combinaciones de energía^b traslacional y vibracional.

| | Vibración | Traslación | Total | P_v/P_t^c |
|---|-----------|------------|-------|-------------|
| a) $E_{col} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | |
| | $v_1 = 1$ | 1.0 | 11.4 | 8.6 |
| | $v = 0$ | 11.4 | 11.4 | |
| | $v_2 = 1$ | 1.0 | 10.9 | 8.0 |
| | $v = 0$ | 10.9 | 10.9 | |
| | $v_3 = 1$ | 1.0 | 5.9 | 4.1 |
| | $v = 0$ | 5.9 | 5.9 | |
| | $v_4 = 1$ | 1.0 | 4.3 | 3.6 |
| | $v = 0$ | 4.3 | 4.3 | |
| b) $E_{col} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | |
| | $v_1 = 1$ | 10.0 | 20.4 | 2.1 |
| | $v = 0$ | 20.4 | 20.4 | |
| | $v_2 = 1$ | 10.0 | 19.9 | 1.9 |
| | $v = 0$ | 19.9 | 19.9 | |
| | $v_3 = 1$ | 10.0 | 14.9 | 1.3 |
| | $v = 0$ | 14.9 | 14.9 | |
| | $v_4 = 1$ | 10.0 | 13.3 | 1.1 |
| | $v = 0$ | 13.3 | 13.3 | |

^a Se consideran todos los estados vibracionales de los productos. ^b Energías en kcal mol^{-1} . ^c Error máximo ± 0.1 .

8.5.6.2. Trayectorias no reactivas.

Para completar el estudio dinámico de esta reacción analizaremos las trayectorias no reactivas. La reacción entre el $\text{NH}_3(v)$ vibracionalmente excitado y el átomo de $\text{Cl}(^2P)$ podría conducir a los productos, $\text{HCl}(v) + \text{NH}_2(n,l,m)$, tal y como se analizó anteriormente, o volver a los reactivos en diferentes estados vibracionales a través de colisiones no reactivas, $\text{Cl}(^2P) + \text{NH}_3(v) \rightarrow \text{Cl}(^2P) + \text{NH}_3(v')$, vibracionalmente elásticas e inelásticas.

Al igual que en el caso de las trayectorias reactivas, comenzaremos analizando las fracciones de energía en la molécula $\text{NH}_3(v')$. La tabla 17 muestra la fracción de energía disponible en vibración, $f_v(\text{NH}_3)$, rotación, $f_r(\text{NH}_3)$ y traslación, f_t .

Tabla 17. Fracciones de energía en las trayectorias no reactivas (en porcentaje) a dos energías de colisión, al excitar individualmente los diferentes modos vibracionales del $\text{NH}_3(\nu)$.

| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu)$ | $f_\nu(\text{NH}_3)$ | $f_r(\text{NH}_3)$ | f_t |
|---|----------------------|--------------------|-------|
| $E_{\text{col}} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $\nu_1 = 1$ | 82 | 10 | 8 |
| $\nu_2 = 1$ | 81 | 10 | 9 |
| $\nu_3 = 1$ | 69 | 16 | 15 |
| $\nu_4 = 1$ | 59 | 22 | 19 |
| $\nu = 0$ | 28 | 37 | 35 |
| $E_{\text{col}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $\nu_1 = 1$ | 51 | 9 | 40 |
| $\nu_2 = 1$ | 51 | 9 | 40 |
| $\nu_3 = 1$ | 34 | 12 | 54 |
| $\nu_4 = 1$ | 25 | 14 | 61 |
| $\nu = 0$ | 5 | 18 | 77 |

A bajas energías de colisión la mayor parte de la energía disponible se presenta como energía vibracional, decreciendo esta proporción en favor de la energía traslacional conforme la energía de colisión aumenta, siendo este el comportamiento esperado. *A priori*, la molécula $\text{NH}_3(\nu')$ debería aparecer principalmente en su correspondiente estado dependiendo de la excitación vibracional inicial. Por ejemplo, partiendo del estado fundamental debería aparecer principalmente en el estado fundamental, partiendo del estado $\nu_1 = 1$, en el estado $\nu'_1 = 1$, etc.

Las poblaciones vibracionales QCT de la molécula $\text{NH}_3(\nu')$ al excitar individualmente los diferentes modos normales del reactivo $\text{NH}_3(\nu)$ con un cuanto se muestran en la tabla 18. Aclarar que en este caso solo se consideran las trayectorias no reactivas cuya energía vibracional final está por encima de la ZPE de la molécula NH_3 (aproximación HB-ZPE- NH_3), y que los métodos de conteo que se utilizan son el redondeo y el truncamiento.

Comenzaremos analizando el estado vibracional fundamental $\text{NH}_3(\nu = 0)$, a la energía de colisión de $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, con la aproximación truncamiento. El primer punto a destacar es la enorme cantidad de estados poblados con uno, dos o tres cuantos, y sus posibles combinaciones, por lo que para mayor claridad en la tabla 18 únicamente consideramos los estados más poblados. Esta es la razón por la que la suma de todos los estados en la tabla 18 no es el 100%. El segundo punto es que la aproximación GB no se puede utilizar por su pobre estadística. Solo el 42% de las trayectorias no

reactivas vuelven al $\text{NH}_3(0,0,0,0)$, es decir, son vibracionalmente elásticas, por lo que el 58% de las trayectorias finalizan con los diferentes modos excitados, principalmente los modos de flexión en el plano, $v'_3 = 20 \pm 9\%$, y flexión fuera del plano, $v'_4 = 13 \pm 4\%$, es decir vibracionalmente inelásticas.

Tabla 18. Poblaciones vibracionales QCT (en porcentaje) de la molécula $\text{NH}_3(v'_1, v'_2, v'_3, v'_4)^a$ en las trayectorias no reactivas con la superficie SEP-2010 a dos energías de colisión.

| $\text{Cl}+\text{NH}_3(v)$ | $\text{NH}_3(0,0,0,0)$ | $\text{NH}_3(1,0,0,0)$ | $\text{NH}_3(0,1,0,0)$ | $\text{NH}_3(0,0,1,0)$ | $\text{NH}_3(0,0,0,1)$ |
|---|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $E_{\text{col}} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $v_1 = 1$ | 13±3 (1±15) | <u>7±12</u> (3±12) | 4±6 (1±15) | 15±8 (2±10) | 6±4 (1±15) |
| $v_2 = 1$ | 12±2 (1±15) | 4±10 (2±16) | <u>4±4</u> (2±16) | 14±6 (3±15) | 8±3 (1±15) |
| $v_3 = 1$ | 27±1 (3±15) | 4±13 (8±9) | 3±5 (5±5) | <u>20±5</u> (6±10) | 11±2 (3±15) |
| $v_4 = 1$ | 28±1 (4±5) | 2±22 (13±6) | 2±7 (5±5) | 16±6 (5±5) | <u>17±2</u> (2±11) |
| $v = 0$ | <u>42±2</u> (9±5) ^b | 0 (6±17) | 0 (3±8) | 20±9 (18±10) | 13±4 (8±5) |
| $E_{\text{col}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $v_1 = 1$ | 15±1 (1±15) | <u>10±4</u> (6±6) | 4±2 (1±15) | 18±2 (2±13) | 4±2 (0) |
| $v_2 = 1$ | 13±1 (0) | 6±6 (2±15) | <u>5±2</u> (2±15) | 16±4 (2±15) | 6±2 (1±15) |
| $v_3 = 1$ | 31±1 (3±10) | 6±6 (8±5) | 3±3 (4±5) | <u>23±2</u> (10±3) | 7±2 (3±7) |
| $v_4 = 1$ | 25±1 (3±10) | 2±12 (2±15) | 2±4 (2±12) | 14±4 (6±8) | <u>19±1</u> (8±4) |
| $v = 0$ | <u>10±2</u> (10±2) | 8±6 (17±4) | 3±4 (9±7) | 18±4 (7±10) | 8±2 (4±11) |

^a Los estados vibracionales del NH_3 se denotan por (v'_1, v'_2, v'_3, v'_4) , donde v'_1, v'_2, v'_3 y v'_4 son los números cuánticos de los modos de tensión asimétrica, tensión simétrica, flexión en el plano y flexión fuera del plano, respectivamente. Los modos v_1 y v_3 están doblemente degenerados. Los valores subrayados corresponden a colisiones elásticas. ^b Los valores corresponden a la aproximación con truncamiento. Entre paréntesis se muestran los correspondientes a la aproximación con redondeo.

Con la aproximación redondeo (valores entre paréntesis) para estimar el número cuántico vibracional la situación es muy diferente, siendo el 91% de las trayectorias inelásticas. Surge así una interesante cuestión: teniendo en cuenta que se parte del estado vibracional fundamental $\text{NH}_3(v = 0)$, y que el sistema no tiene energía suficiente como para excitar ninguno de los modos vibracionales, ¿cuál es el origen de esta excitación vibracional en la molécula $\text{NH}_3(v')$? ¿Se trata de un efecto real o es consecuencia de la naturaleza clásica del método QCT? La posibilidad de que la excitación vibracional ocurra realmente por la colisión entre los reactivos, favorecida por el complejo del canal de entrada, se debe descartar en este caso debido a la pequeña energía de colisión considerada, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por otro lado, se mostró (tabla 17) que la energía vibracional en cada modo queda retenida en gran medida en el producto $\text{NH}_3(v')$. Por lo tanto, utilizando exclusivamente un argumento energético, no es posible justificar la excitación de ninguno de los modos en la molécula de amoníaco cuando ésta parte

inicialmente en su estado fundamental, al menos a bajas energías de colisión, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Así, debe haber una explicación alternativa. Aunque en las trayectorias no reactivas se utilizó el criterio HB-ZPE-NH₃ para corregir las limitaciones del método clásico QCT, este criterio considera a la molécula como un conjunto. Sin embargo, no se utilizó el mismo criterio para cada modo vibracional, por lo que no se garantiza la conservación de la ZPE por modo. En el análisis anterior del IVR (figura 34.a) se mostró que en el estado vibracional fundamental hay un flujo de energía a los modos más bajos en energía, ν_3 y ν_4 , desde el modo de tensión NH, ν_1 y ν_2 , los cuales permanecen por debajo de su respectiva ZPE. Desde el punto de vista cuántico estos flujos de energía no tienen sentido físico y por lo tanto las excitaciones vibracionales en ν_3 y ν_4 pueden ser asociadas al tratamiento clásico de la energía que hacen los cálculos QCT. En otras palabras, la aproximación QCT tiende a sobrestimar el IVR entre modos, repartiéndose la energía entre los mismos.

Finalmente no se puede obviar la anarmonicidad, puesto que al realizar el análisis de modos normales estamos asumiendo un potencial armónico, que se debe considerar con precaución especialmente en el modo de flexión fuera del plano. Puesto que también tiene lugar la inversión de la molécula de amoníaco, habrá un número considerable de moléculas de amoníaco con una estructura plana, para las que el método AMN armónico predecirá una energía potencial considerable y por lo tanto una excitación significativa del modo de flexión fuera del plano al calcular la energía potencial utilizando la aproximación parabólica.

Para cuantificar los efectos de este flujo de energía entre modos (que es consecuencia de la naturaleza clásica de los cálculos QCT) y de la anarmonicidad, realizamos cálculos con el programa AMN bajo las aproximaciones armónicas y anarmónicas, calculando trayectorias con moléculas aisladas de amoníaco en su estado vibracional fundamental, es decir eligiendo las condiciones iniciales QCT de manera que no tenga lugar ningún tipo de interacción con el átomo de Cl. Así, cualquier desviación con respecto al estado (0,0,0,0) se puede atribuir únicamente al flujo de energía entre modos. La tabla 19 muestra una población significativa de los estados vibracionales excitados.

Tabla 19. Poblaciones vibracionales (en porcentaje) del NH₃($\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \nu'_4$) calculando trayectorias de moléculas aisladas de NH₃(0,0,0,0).

| NH ₃ | NH ₃ (0,0,0,0) | NH ₃ (1,0,0,0) | NH ₃ (0,1,0,0) | NH ₃ (0,0,1,0) | NH ₃ (0,0,0,1) |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Armónica | 61 (30) ^a | 0 (3) | 0 (3) | 21 (24) | 9 (12) |
| Anarmónica | 55 (24) | 2 (4) | 1 (4) | 21 (23) | 9 (10) |

^a Los valores corresponden a la aproximación con truncamiento. Entre paréntesis se muestran los correspondientes a la aproximación con redondeo.

La energía que se requiere para la excitación de un modo normal determinado se obtiene a partir de la disminución de la energía de los demás modos normales que quedan por debajo de su ZPE, siendo mucho más sencillo excitar los modos normales más bajos en energía. Por lo tanto se puede asumir que hay una excitación vibracional residual de los modos más bajos debido al tratamiento clásico de un problema cuántico, como son las poblaciones vibracionales. También es destacable que la anarmonicidad tiene un efecto pequeño en este análisis y que por lo tanto la aproximación armónica se puede utilizar con seguridad.

Comparando los resultados de la tabla 19 con los obtenidos a una energía de colisión de 1.0 kcal mol⁻¹, que son prácticamente similares sobre todo teniendo en cuenta los errores, se puede concluir que, partiendo del estado fundamental NH₃($v = 0$), casi el 100% de las trayectorias no reactivas vuelven al estado fundamental NH₃(0,0,0,0), es decir, son vibracionalmente elásticas, ya que la excitación que se encontró puede ser atribuida exclusivamente al flujo de energía vibracional clásica en el método QCT. Sin embargo, a mayores energías de colisión, 10.0 kcal mol⁻¹, la excitación vibracional que se observó es demasiado grande como para ser atribuida exclusivamente al método QCT. A la energía de colisión de 10.0 kcal mol⁻¹ el sistema tiene suficiente energía como para excitar los modos más bajos, v'_3 y v'_4 . Sin embargo, también encontramos una pequeña población del modo de tensión N – H v'_1 , $8 \pm 6\%$, que no es posible sin una violación de la ZPE por modo, que también se encontró (aunque en menor medida) en la tabla 19. Concluimos que al igual que en el caso de energía de colisión 1.0 kcal mol⁻¹ la población de los estados excitados de la molécula de amoníaco se sobrestima, pudiendo esperar que se trate de una limitación general en el análisis de las trayectorias no reactivas del método QCT.

Para analizar esta cuestión en mayor profundidad, solo cabe pensar como el problema del análisis de los resultados finales QCT se incrementa enormemente al considerar sistemas poliatómicos, debido a que son varios los grados de libertad a considerar. Cuando se trabaja con una molécula diatómica como producto únicamente se tiene un grado de libertad, y por lo tanto todas las trayectorias se utilizan para analizar dicho grado de libertad. Sin embargo, cuando se trabaja con moléculas poliatómicas, el conjunto de trayectorias se comparte entre los diferentes grados de libertad, y o bien los errores estadísticos aumentan, o se necesitan calcular muchas más trayectorias para obtener unos errores comparables. De hecho, el número de grados de libertad multiplica el número de trayectorias necesarias, que en el caso de la molécula de amoníaco implica un número de trayectorias 6 veces superior. Debido a que se necesitan al menos varios cientos de miles de trayectorias en un cálculo QCT estándar, multiplicar por el número de grados de libertad es prohibitivo en la práctica, incluso haciendo uso de superficies de energía potencial analíticas como en este caso, siendo hoy en día prácticamente imposible para la metodología “on the fly” si se requieren métodos *ab initio* de muy alto nivel. Un problema similar (aún más desfavorable) surge al utilizar el método Gaussian Binning en sistemas

poliatómicos, siendo esta la razón por la que la aproximación GB no se utilizó en el análisis de las trayectorias no reactivas.

Al excitar de forma independiente los diferentes modos normales de la molécula $\text{NH}_3(v)$ con un cuanto, v_1 , v_2 , v_3 y v_4 , a la energía de colisión de $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, encontramos nuevamente un gran número de estados vibracionales poblados en el producto $\text{NH}_3(v')$ (tabla 18). Se puede observar que un porcentaje muy bajo de moléculas vuelven a su estado original: $v'_1 \approx 7\%$, $v'_2 \approx 4\%$, $v'_3 \approx 20\%$ y $v'_4 \approx 17\%$ (valores subrayados en la tabla 18) (colisiones elásticas) o vuelven al estado $\text{Cl}({}^2\text{P}) + \text{NH}_3(v' = 0)$, $v'_1 \approx 13\%$, $v'_2 \approx 12\%$, $v'_3 \approx 27\%$ y $v'_4 \approx 28\%$. El IVR produce una elevada excitación vibracional de los demás modos (figura 34.b-34.e), repartiendo la energía localizada en la excitación vibracional inicial. Si el IVR fuera la única razón, el modo de flexión fuera del plano, $v_4 = 1$, daría lugar al menor reparto energético, ya que su IVR es el más lento (figura 34.e). Sin embargo, el IVR se favorece por el largo tiempo de vida del complejo del canal de entrada, al menos en el régimen de bajas energías de colisión donde este complejo se forma, sobrestimando el IVR en el cálculo QCT. Los resultados QCT de las trayectorias no reactivas a $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ también se muestran en la tabla 18. El comportamiento a altas energías de colisión es similar al observado a bajas energías, y por lo tanto no se repetirá. De nuevo, la influencia de la aproximación redondeo es considerable, aunque menos que a la energía de colisión de $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En resumen, este análisis de las trayectorias no reactivas nos indica el gran reparto de energía entre modos vibracionales, lo cual dificulta enormemente el análisis cuantitativo en sistemas poliatómicos. Esta dificultad intrínseca está relacionada con la falta de modo y enlace selectividad en sistemas poliatómicos.

8.5.7. Efectos isotópicos en las propiedades dinámicas y en el mecanismo de la reacción $\text{Cl}({}^2\text{P}) + \text{ND}_3$: estudio QCT y QM.

En primer lugar, señalar que al igual que en el caso de la reacción $\text{Cl}({}^2\text{P}) + \text{NH}_3$ los cálculos QM de dimensionalidad reducida se realizaron en colaboración con el Prof. Minghui Yang.

La variación de la energía potencial y adiabática (incluyendo la energía del punto cero) en el camino de reacción de los sistemas $\text{Cl}({}^2\text{P}) + \text{NH}_3$ y $\text{Cl}({}^2\text{P}) + \text{ND}_3$ se muestra en la figura 35, para una comparación directa.

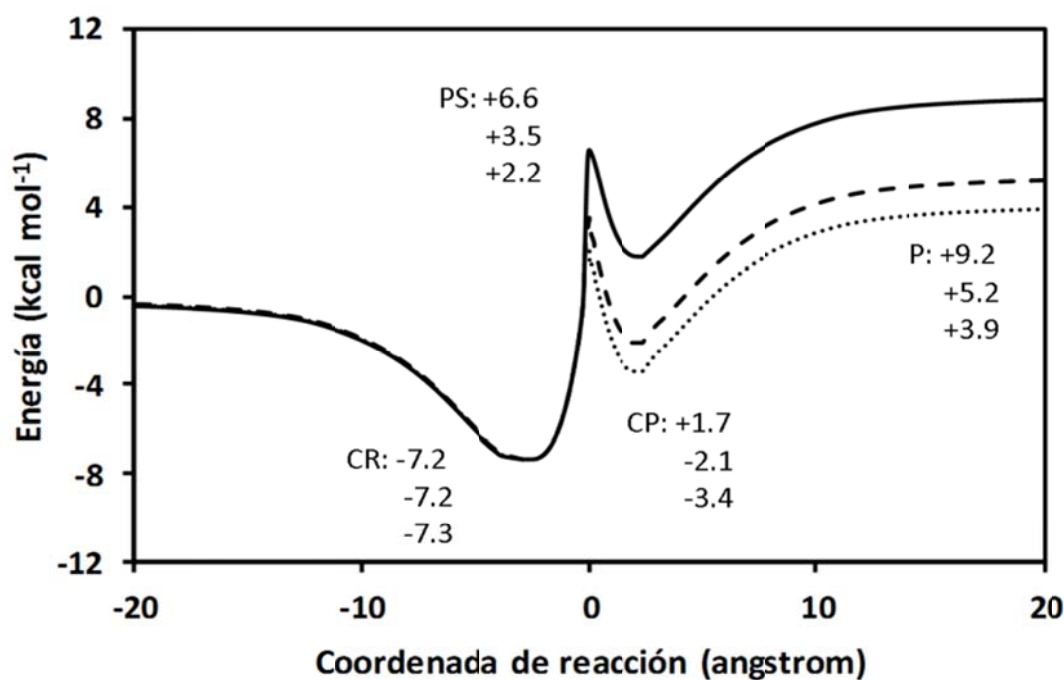


Figura 35. Representación de los perfiles de energía potencial no relativista (línea continua) y energía adiabática (incluyendo la energía del punto cero) a lo largo del camino de reacción de los sistemas $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3$ (línea de rayas) y $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ (línea de puntos) con la SEP-2010. En cada punto estacionario, la primera entrada corresponde a la energía potencial, la segunda a la energía adiabática de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3$ y la tercera a la energía adiabática de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$. Todos los valores se definen respecto a los reactivos.

Mientras que el complejo de reactivos presenta una estabilidad similar, la barrera adiabática, el complejo de productos y la endotermicidad son $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor en la reacción deuterada. Sin embargo, con una altura de barrera superior, en la reacción deuterada el complejo del canal de entrada presenta una mayor profundidad respecto al punto de silla. Obviamente, estas diferencias podrían influir en la cinética y en la dinámica.

La energía total disponible para la reacción viene dada por la ecuación 8-13. Para las reacciones endotérmicas $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3(v = 0)/\text{NH}_3(v = 0)$, la energía mínima para conducir a la transferencia del átomo de deuterio/hidrógeno no depende de la barrera adiabática, $3.5/2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, sino de la energía adiabática de reacción, $5.2/3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente, que es el umbral energético de cada reacción. Clásicamente, se puede esperar que únicamente los encuentros con una energía superior al umbral energético, $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la reacción deuterada y $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la reacción sin deuterar, puedan dar lugar a los productos. Sin embargo, tal y como se analizó en el apartado 8.5.4 considerando la incertidumbre en el valor de la entalpía de formación del radical NH_2/ND_2 y la energía

rotacional de sistema, el umbral energético para dar lugar a los productos en la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3(\nu = 0)$ se estableció en $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ en la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(\nu = 0)$).

En cuanto al problema de la energía del punto cero, teniendo en cuenta los resultados de cálculos QM de dimensionalidad completa para la reacción $\text{NH}_3 + \text{H}$, [227] se estableció como la aproximación más apropiada la $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$. En el estudio de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ también se utilizó este criterio, y dado que ahora estudiamos los efectos isotópicos en dicha reacción utilizaremos la misma aproximación. Así, los posibles errores en el método de conteo se cancelarán.

A. Comenzaremos analizando los resultados relativos a la probabilidad de reacción y al mecanismo, así como la influencia del complejo de reactivos en ambas propiedades. La figura 36 muestra la probabilidad de reacción en función de la energía de colisión de la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$, junto con la de la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ para hacer una comparación, con cálculos QCT y QM sobre la misma superficie SEP-2010. Los resultados QCT de ambos sistemas se muestran con la aproximación HB-ZPE-HCl, puesto que con la aproximación HB-DZPE se obtenía una probabilidad de reacción nula para el sistema $\text{Cl} + \text{ND}_3$ en el intervalo completo de energía de colisión estudiado. Con esta representación analizaremos el método dinámico, la influencia del complejo de reactivos y el mecanismo de reacción.

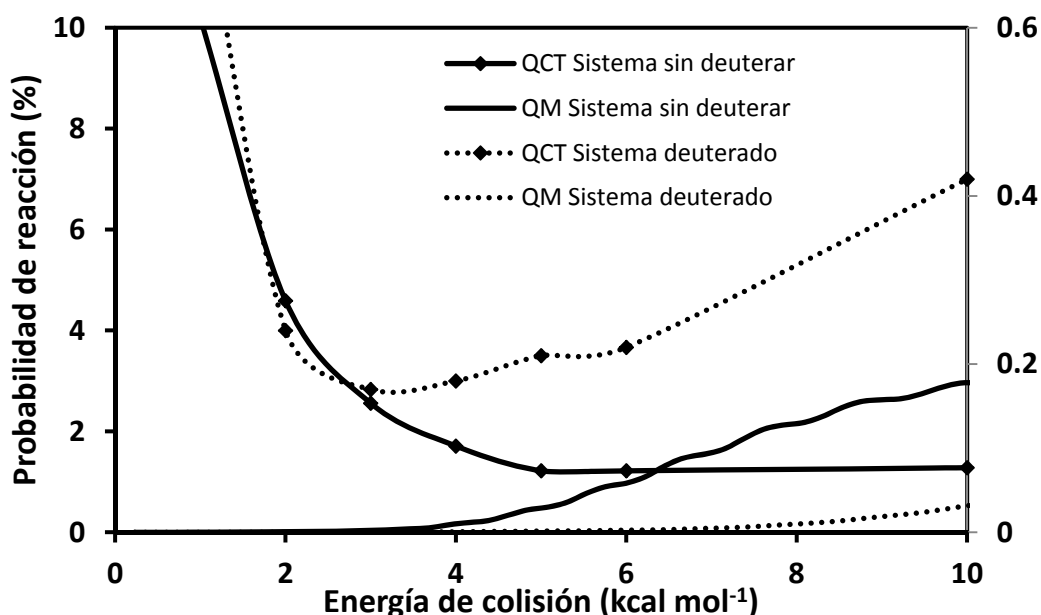


Figura 36. Probabilidad de reacción en función de la energía de colisión con la SEP-2010 para las reacciones $\text{Cl} + \text{NH}_3$ (línea continua) y $\text{Cl} + \text{ND}_3$ (línea discontinua). Los cálculos QCT están realizados a $b = 0$. Los resultados QM ($J = 0$) de ambas reacciones y los QCT de la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$ se representan en el eje de ordenadas derecho.

En primer lugar, debido al mayor umbral energético de la reacción deuterada con respecto a la no deuterada (figura 35), la reactividad es menor a cualquier energía de colisión. Este resultado está de acuerdo con los efectos cinéticos isotópicos que encontramos en el estudio cinético (tabla 7) haciendo uso de la misma superficie, que variaban de 9.2 a 300 K a 1.4 a 2000 K. Así, la deuteración disminuye la reactividad debido a que el umbral es mayor ($\approx 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) debido a las diferencias en la ZPE.

En segundo lugar, para la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$ la probabilidad de reacción QCT presenta un aumento a bajas energías de colisión, tal y como ocurría en el sistema $\text{Cl} + \text{NH}_3$ (con el criterio HB-ZPE-HCl). Este efecto en el sistema deuterado también es ficticio, resultando de una violación de la ZPE, tal y como confirman los resultados QM que predicen un aumento continuo de la probabilidad de reacción con la energía de colisión, comportamiento habitual de las reacciones con barrera. Así, en el sistema deuterado, la reactividad a energías de colisión por debajo del umbral energético, situado en $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, no es real, como ocurría en el sistema $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$.

Con el objetivo de hacer una comparación, se examinó la influencia de otros dos métodos de conteo, las aproximaciones VEQMT [109] y VEQMTc [236]. Con la aproximación VEQMT no se obtuvo ninguna trayectoria reactiva en el rango de energía considerado, $3 - 10 \text{ kcal mol}^{-1}$, confirmando que esta aproximación es demasiado restrictiva, como ya se indicó previamente. [236] En este sentido, la aproximación VEQMT es similar a la aproximación DZPE. Al utilizar la aproximación menos restrictiva VEQMTc se debe tener en cuenta que la energía del punto cero del complejo de productos es $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor que la de los productos, por lo que tampoco cabe esperar ninguna trayectoria reactiva con este método de conteo. Además, se necesitan $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ adicionales para obtener un 2% de trayectorias reactivas. Por lo tanto, para este sistema, las aproximaciones VEQMT y VEQMTc son demasiado restrictivas. Otra aproximación dentro de los métodos no activos [109] sería la de considerar que la energía interna de cada molécula de producto sea mayor o igual a su ZPE (aproximación IEQMT), que *a priori* podría ser menos restrictiva que la aproximación VEQMT. De hecho, no se obtuvo ninguna trayectoria reactiva en el intervalo de energía $3 - 5 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que a $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ se obtuvo únicamente un 3% de trayectorias reactivas. Por lo tanto, para esta reacción, la aproximación IEQMT sigue siendo demasiado restrictiva. Estos resultados muestran que no hay ninguna aproximación sin ambigüedades a la hora de afrontar el problema de la energía del punto cero en mecánica clásica, siendo la única solución la realización de cálculos cuánticos. [236]

Finalmente, también se examinó la influencia del parámetro de impacto. Todos los cálculos QCT se realizaron también con b_{max} (en lugar de con $b = 0$). La variación de la probabilidad de reacción con la energía de colisión es similar a la obtenida con $b = 0$ por lo que no se muestra. Así, el comportamiento con la energía de colisión y el mecanismo de reacción son independientes de la

elección del parámetro de impacto. Después de esta comparación los demás resultados QCT se muestran con b_{\max} .

B. Con el objetivo de determinar la naturaleza de las trayectorias y el mecanismo a nivel atómico, se realizó un análisis individual de las trayectorias reactivas en el amplio intervalo de energía de colisión considerado, comparando los resultados con los obtenidos previamente para el sistema Cl + NH₃. La tabla 20 presenta la influencia del régimen de energía en el mecanismo de reacción, mostrando los porcentajes de trayectorias reactivas que transcurren a través de un mecanismo directo e indirecto para ambas reacciones.

Tabla 20. Mecanismo a nivel atómico en función de la energía de colisión para las reacciones Cl+ND₃ y Cl+NH₃ con la SEP-2010.

| Energía de colisión ^a | Trayectorias directas (%) ^b | | Trayectorias indirectas (%) ^c | |
|----------------------------------|--|----------------------|--|----------------------|
| | Cl + ND ₃ | Cl + NH ₃ | Cl + ND ₃ | Cl + NH ₃ |
| 3.0 | - | 85 | - | 15 |
| 4.0 | 90 | 100 | 10 | 0 |
| 5.0 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| 10.0 | 100 | 100 | 0 | 0 |

^a En kcal mol⁻¹. ^b Porcentaje calculado respecto al total de las trayectorias reactivas. ^c Porcentaje total de trayectorias indirectas (calculadas con respecto al total de las trayectorias reactivas), es decir, trayectorias que sufren varias colisiones en los canales de entrada, salida y/o en ambos.

Los tipos de trayectorias que se encontraron para el sistema deuterado son similares a las encontradas para el sistema sin deuterar (figura 28). De nuevo, el complejo del canal de entrada permite varios encuentros entre los reactivos antes de que se formen los productos, lo cual explica el aumento de la probabilidad de reacción a bajas energías de colisión. Sin embargo, en el sistema deuterado el porcentaje de trayectorias indirectas es superior, debido a la mayor barrera energética con respecto al sistema sin deuterar. No obstante, teniendo en cuenta las limitaciones del método QCT, analizadas anteriormente y confirmadas por cálculos QM de dimensionalidad reducida, la importancia del mecanismo indirecto en esta reacción también se debe considerar con precaución.

C. En cuanto al reparto de energía en los productos, a pesar de ser una propiedad experimental que se mide fácilmente y que puede representar un test a nuestros resultados teóricos (SEP y método

dinámico), actualmente no existen datos disponibles para esta propiedad. La energía traslacional media, f_{tras} , y la energía interna media, f_{int} , de los productos en función de la energía de colisión aparecen en la figura 37 (en porcentaje), junto con los resultados QCT de la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ para comparación.

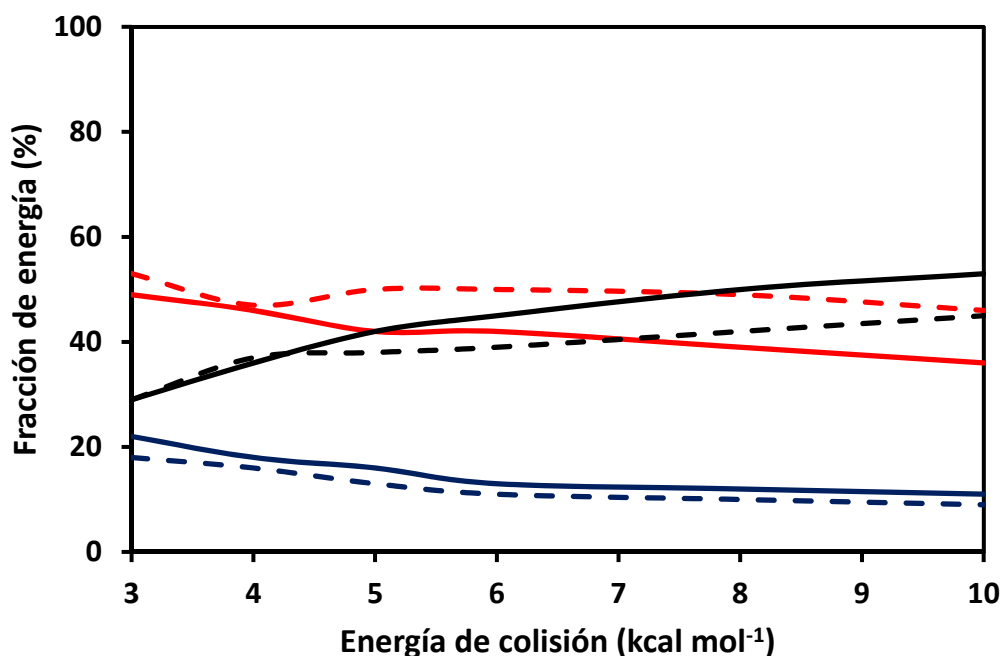


Figura 37. Resultados QCT con la SEP-2010 para las reacciones $\text{Cl} + \text{ND}_3$ (línea continua) y $\text{Cl} + \text{NH}_3$ (línea discontinua) para la energía traslacional promedio (en negro), f_{tras} , y la energía interna de los productos, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2/\text{ND}_2)$ (en azul) y $f_{\text{int}}(\text{HCl/DCl})$ (en rojo), en porcentaje, en función de la energía de colisión.

Los valores y el comportamiento de las dos reacciones son similares, disminuyendo la energía interna de los productos con la energía de colisión, mientras que la energía traslacional aumenta en la misma cantidad. Esta similitud en el comportamiento indica que las fracciones de energía en productos son prácticamente insensibles al efecto isotópico y a la profundidad del pozo en el canal de salida.

D. Otra propiedad interesante es la distribución de energía rovibracional en los productos. A todas las energías de colisión analizadas, 3.0 – 10.0 kcal mol⁻¹, los productos ND_2 y DCl aparecen fundamentalmente en su correspondiente estado vibracional fundamental, $\nu = 0$.

Las distribuciones rotacionales QCT del $\text{DCl}(\nu = 0)$ para la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$ se presentan en la figura 38 a bajas y altas energías de colisión: 4.0 y 10.0 kcal mol⁻¹, junto con los resultados obtenidos

para la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ para comparación.

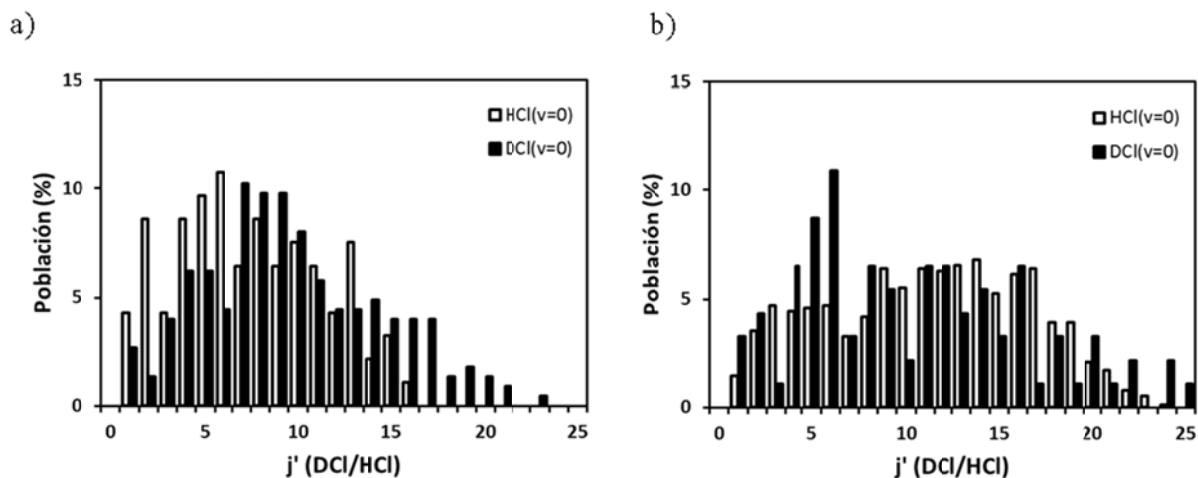


Figura 38. Distribuciones rotacionales QCT del DCl/HCl($v = 0$) con la superficie SEP-2010 para las reacciones $\text{Cl} + \text{ND}_3$ y $\text{Cl} + \text{NH}_3$ a bajas y altas energías de colisión: 4.0 (panel a) y 10.0 kcal mol⁻¹ (panel b).

Las dos reacciones presentan una forma similar, apareciendo el producto diatómico con una distribución rotacional ancha y caliente. Sin embargo, como se indicó anteriormente, hay que tener en cuenta que el método QCT suele dar distribuciones rotacionales más anchas y calientes que los resultados experimentales y que los resultados de cálculos mecanocuánticos. [229-234] Debido al estado de transición lineal en esta reacción, que genera un pequeño torque, *a priori* se podría esperar una distribución rotacional más fría. Así, esta distribución rotacional caliente de ambas reacciones podría ser debida a la existencia de los profundos mínimos en los canales de entrada y salida. La interacción atractiva en el canal de reactivos proporciona un mayor torque y así una mayor excitación rotacional, mientras que la interacción atractiva en el canal de salida podría también provocar un mayor torque en los dos productos, y así un mayor reparto de la energía rotacional, explicando esto la distribución rotacional ancha y caliente. Desafortunadamente, no se dispone ni de información teórica ni experimental con la que comparar.

E. Finalmente nos centraremos en el estudio de la distribución angular de los productos. Ésta es sin duda una de las propiedades dinámicas más sensibles con las que hacer un test de calidad a la superficie y examinar el papel de los complejos intermedios de reacción. Para analizar el efecto isotópico consideraremos dos energías de colisión: el umbral de la reacción (4.0 kcal mol⁻¹ para el

reacción deuterada y $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la reacción sin deuterar), y una energía claramente por encima de dicho umbral, $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, en ambos casos. La distribución angular QCT del producto diatómico (DCl o HCl) con respecto al átomo de cloro incidente (obtenida como sección eficaz diferencial, DCS, que se ajustó con el método de los polinomios de Legendre [135]) se muestra en la figura 39.

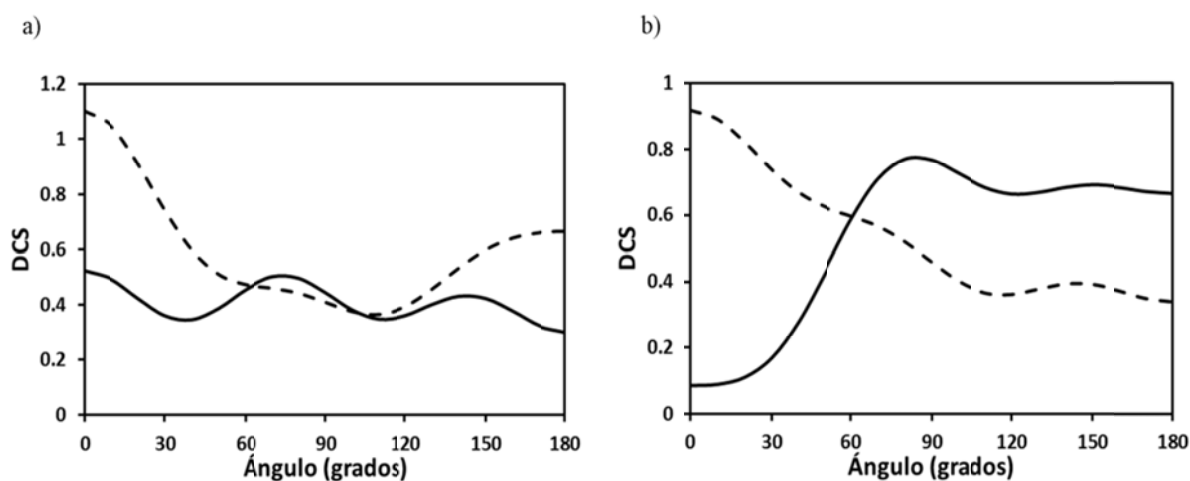


Figura 39. Resultados QCT con la superficie SEP-2010 para la distribución angular del producto DCl (con respecto al átomo de Cl incidente) de la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3 \rightarrow \text{DCl} + \text{ND}_2$ (línea continua) y para la distribución angular del producto HCl de la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ (línea discontinua). Panel a, bajas energías de colisión ($4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$ y $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$). Panel b, altas energías de colisión ($10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para ambas reacciones).

En el umbral energético de la reacción (figura 39, panel a), mientras que la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ muestra una distribución forward-backward, la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$ presenta un comportamiento más isotrópico. Esto está claramente relacionado con las trayectorias indirectas: 38 frente al 10%. El mecanismo indirecto está caracterizado por una distribución forward-backward, típica de reacciones que transcurren a través de un profundo mínimo. Así, debido a la menor energía de colisión en la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ (y en consecuencia a la mayor importancia del mecanismo indirecto), el efecto del canal de entrada es más pronunciado.

A la energía de colisión de $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ la energía es suficiente como para superar el umbral de la reacción, las trayectorias directas predominan (100% en ambas reacciones), y el comportamiento es muy diferente (figura 39, panel b). Mientras que la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ muestra una distribución sideways-forward, asociada a un mecanismo con alto parámetro de impacto, la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$

muestra una distribución sideways-backward, asociada a menores valores del parámetro de impacto. De hecho, a $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ los valores de b_{max} son 3.2 y 2.7 \AA , respectivamente, para los sistemas NH_3 y ND_3 . Para analizar con mayor claridad la influencia del parámetro de impacto, la figura 40 presenta la función opacidad (probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto) en los dos regímenes de energía analizados, en el umbral energético (panel a) y a altas energías de colisión (panel b)

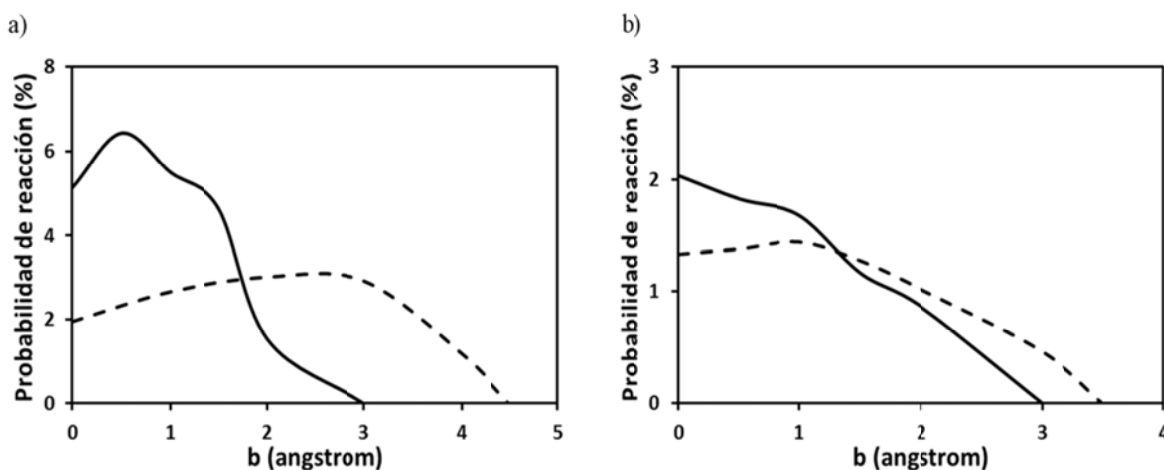


Figura 40. Función opacidad (probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto) con la superficie SEP-2010 para las reacciones $\text{Cl} + \text{ND}_3$ (línea continua) y $\text{Cl} + \text{NH}_3$ (línea discontinua). Panel a, bajas energías de colisión ($4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$ y $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$). Panel b, altas energías de colisión ($10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para ambas reacciones). En ambos casos las distribuciones se normalizaron para que el área bajo las mismas sea similar.

Los parámetros de impacto bajos conducen a distribuciones angulares de los productos backward. En ambos regímenes de energía, la reacción $\text{Cl} + \text{ND}_3$ presenta una mayor contribución de los parámetros de impacto más bajos, favoreciendo la distribución angular backward.

El motivo por el que las trayectorias reactivas del sistema $\text{Cl} + \text{ND}_3$ transcurran con parámetros de impacto menores a las del sistema $\text{Cl} + \text{NH}_3$ es la diferencia en las barreras energéticas de ambas reacciones. Así, el sistema deuterado, con una entalpía de reacción de $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ requiere, para que una colisión sea reactiva, una colisión más frontal que en el caso del sistema sin deuterar, con una entalpía de reacción de $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, es decir $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ más baja.

La necesidad de choques o colisiones más frontales a medida que la barrera energética se incrementa es fácilmente demostrable. La energía total del sistema, E_T , se puede definir como la suma de la energía cinética, T , y la energía potencial, $V(R)$. En la energía cinética se pueden distinguir dos

términos, la energía cinética radial (dependiente de la masa reducida, asociada a la componente radial, \vec{v}_r , de la velocidad relativa), T_R , y la energía cinética centrífuga (que depende además de la distancia de separación entre los reactivos, R , y del parámetro de impacto, b , y que está asociada a la componente angular, \vec{v}_a , de la velocidad relativa) T_C

$$E_T = T_R + T_C + V(R) = \frac{1}{2}\mu v_r^2 + \frac{1}{2}\mu v_a^2 \frac{b^2}{R^2} + V(R) = \frac{1}{2}\mu v_r^2 + V_{\text{eff}}(R) \quad 8-16$$

siendo $V_{\text{eff}}(R)$ el potencial efectivo, definido como la suma de la energía cinética centrífuga y la energía potencial. Es importante aclarar que la energía centrífuga T_C de la ecuación 8-16 se puede definir en términos del momento angular total, L

$$T_C = \frac{L^2}{2\mu R^2} \quad 8-17$$

Al comienzo de la trayectoria, cuando los reactivos se encuentran a separación infinita, la energía del sistema es exclusivamente energía cinética radial. Sin embargo, a medida que los dos cuerpos se van aproximando, esta energía se va transformando en energía cinética centrífuga y en energía potencial, empezando a ser significativo el potencial efectivo

$$\frac{1}{2}\mu v_r^2 \rightarrow \frac{L^2}{2\mu R^2} + V(R) = V_{\text{eff}}(R) \quad 8-18$$

Teniendo en cuenta que antes de la colisión se cumple

$$L = R\mu v_a = b\mu v_0 \quad 8-19$$

siendo v_0 la velocidad inicial del sistema, relacionada con la energía de colisión inicial, E_{col} , la expresión 8-18 se puede reescribir como

$$\frac{1}{2}\mu v_r^2 \rightarrow \frac{1}{2}\mu v_0^2 \frac{b^2}{R^2} + V(R) = V_{\text{eff}}(R) \quad 8-20$$

De esta forma la energía cinética radial inicial se transforma parcialmente en energía potencial, útil para que el sistema pueda superar la barrera energética, E_0 , conduciendo a un choque reactivo.

Teniendo en cuenta que la velocidad inicial del sistema, v_0 , está relacionada con la energía de colisión inicial, E_{col} , por la expresión

$$E_{\text{col}} = \frac{1}{2}\mu v_0^2 \quad 8-21$$

podemos definir la condición (en el momento de la colisión) necesaria, pero no suficiente, para que un encuentro sea reactivo en una reacción con barrera energética como

$$V(R) = E_T - \left(\frac{1}{2} \mu v_f^2 + \frac{E_{col} b^2}{R^2} \right) \geq E_0 \quad 8-22$$

Así, una trayectoria a una determinada energía de colisión tendrá mayor probabilidad de cumplir la condición energética de la ecuación 8-22 a medida que el choque entre los dos reactivos es más frontal, es decir para valores pequeños del parámetro de impacto. Mientras menor sea éste, la componente energía cinética centrífuga T_C en el momento de la colisión será menor, lo que se traduce en un mayor valor de la componente energía potencial $V(R)$, siendo más probable cumplir con dicha condición. En otras palabras, mientras menor sea el valor del parámetro de impacto la conversión de la energía cinética radial se dará en mayor medida hacia la componente de energía potencial, útil para superar la barrera energética de la reacción, en lugar de hacerlo hacia la componente energía cinética centrífuga, que no es una energía útil para superar dicha barrera.

En resumen, la distribución angular de los productos es la única de las propiedades dinámicas analizadas que depende en gran medida el efecto isotópico, y parece indicar que hay diferentes mecanismos para los dos isótopos. No obstante, se necesitan más estudios teóricos y experimentales para analizar en mayor profundidad estas diferencias.

8.5.8. Visualización de trayectorias en pozos de potencial de sistemas poliatómicos. Un problema multidimensional.

A lo largo de esta memoria se ha hablado de trayectorias directas e indirectas, analizándolas de forma independiente para comprobar el efecto de los complejos intermedios en algunas de las propiedades dinámicas estudiadas. Sin embargo, cabe preguntarnos qué se entiende por trayectoria directa e indirecta. *A priori*, podemos decir que una trayectoria es indirecta cuando se detiene durante un cierto tiempo en el pozo de potencial, dando lugar a la formación del complejo intermedio. Este complejo perdurará en el tiempo en función de su tiempo de vida. La trayectoria directa correspondería a aquella en la que el sistema evita el pozo de potencial, evitando la formación del complejo intermedio incluso durante un breve instante de tiempo.

En lo que se refiere al mecanismo indirecto nos hemos encontrado con dos situaciones bien diferenciadas. Así, independientemente del tiempo de vida media del complejo formado en una trayectoria indirecta, nos podemos encontrar con trayectorias en las que el sistema cae y sale en repetidas ocasiones del pozo de potencial, sufriendo los dos fragmentos (reactivos y/o productos) repetidas colisiones, hasta que el sistema canaliza la suficiente energía traslacional como para

abandonarlo de forma definitiva. En este caso, el sistema no permanece durante un tiempo considerable en el pozo de potencial, sino que da lugar a la formación del complejo (o a estructuras parecidas) en repetidas ocasiones pero durante un breve periodo de tiempo. El segundo tipo de trayectorias indirectas son aquellas en las que el sistema cae en el pozo de potencial dando lugar a la formación del complejo, permaneciendo en él durante un tiempo determinado antes de salir del mismo.

En esta memoria nos hemos encontrado con ambos tipos de mecanismo indirecto, refiriéndonos al primero como mecanismo “yo-yo”. En nuestro análisis hemos considerado como trayectorias indirectas aquellas en las que el sistema sufría uno o más rebotes en los pozos de entrada y/o salida, así como las trayectorias que daban lugar a la formación de un complejo con un tiempo de vida media determinado, concretamente superior a ≈ 20 fs (0.02 ps). Este ha sido el criterio utilizado en esta memoria para discernir entre mecanismo directo e indirecto.

Una vez establecido este criterio, podemos profundizar aún más en el estudio del mecanismo indirecto, para lo cual nos centraremos en el análisis de las trayectorias indirectas del sistema $\text{NH}_3 + \text{Cl}$ con la SEP-2010 a bajas energías de colisión, donde todas las trayectorias indirectas correspondían al mecanismo “yo-yo”. Nos podemos preguntar en qué medida el sistema accede al pozo de potencial en cada uno de los encuentros repetidos entre los reactivos (en el canal de entrada) o entre los productos (en el canal de salida). Es decir, si el sistema visita el fondo del pozo de potencial, formando el complejo en cuestión, accede al pozo de potencial, formando estructuras cercanas a dicho complejo, o simplemente evita la caída en el pozo, evitando la formación del complejo intermedio así como de estructuras próximas al mismo.

Para responder a esta cuestión lo más conveniente es analizar cuáles son las zonas de la superficie de energía potencial que el sistema “explora” durante el curso de una trayectoria indirecta, comprobando así las zonas a las que accede. Esta tarea es sencilla en el caso de un sistema átomo-diátomo (triatómico) colineal, $A + BC \rightarrow AB + C$, en el que solo es posible una representación tridimensional en la que las coordenadas serían el enlace que se forma, AB, el enlace que se rompe, BC, y la energía potencial. Si representamos la evolución geométrica de una trayectoria indirecta de este sistema triatómico colineal sobre la superficie de energía potencial, que únicamente depende de estas dos coordenadas internas, podríamos saber de manera unívoca qué zonas de la superficie de energía potencial visita el sistema en dicha trayectoria. En cambio, la situación se complica notablemente cuando se trabaja con sistemas poliatómicos en los que se presentan varias coordenadas internas, siendo posibles numerosas representaciones tridimensionales de la energía potencial con estas coordenadas. Cabría preguntarse cuál de estas representaciones es la más adecuada para comprobar si el sistema forma el complejo intermedio o evita su formación.

Para ayudar a entender las dificultades del problema n-dimensional nos ha parecido interesante establecer un símil muy simple en el que se muestran las proyecciones, en planos perpendiculares, de una onda polarizada (figura 41).

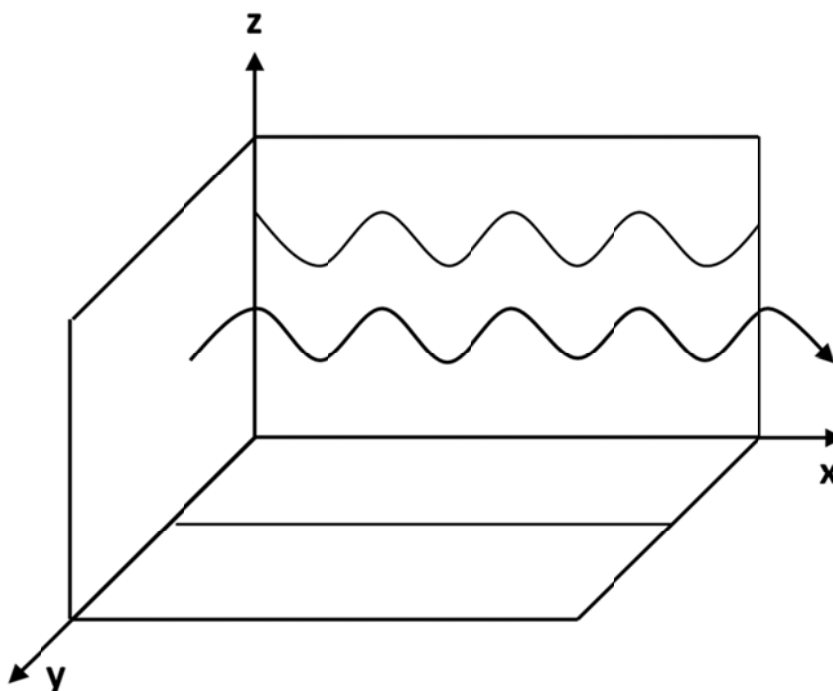


Figura 41. Proyecciones de una onda polarizada en diferentes planos de un espacio tridimensional.

Claramente, la imagen que nos proyecta el mismo fenómeno es diferente en función de la pareja de coordenadas que se elijan para su visualización, lo cual nos puede llevar a conclusiones erróneas acerca de la forma de la onda. Si seleccionamos la proyección sobre el plano (x, y) lo que vemos es una línea recta, mientras que si seleccionamos la proyección sobre el plano (x, z) podemos observar el comportamiento ondulatorio de la onda.

Así, en un sistema poliatómico con más de tres átomos el problema se complica enormemente. En estos casos, suele ser habitual estudiar la variación de la energía potencial en función de las coordenadas internas correspondientes a las distancias del enlace que se forma y del enlace que se rompe en la reacción, quedando la trayectoria bien representada. Sin embargo, tal y como se dijo, esta representación no es única y puede llevarnos a conclusiones erróneas acerca de las zonas de la superficie de energía potencial que el sistema poliatómico explora.

Esta es la razón por la que este problema está bien estudiado en sistemas de pequeño tamaño, de no más de dos o tres átomos, tratándose de una cuestión ambigua y poco estudiada en sistemas

poliatómicos de más de cuatro átomos. Para arrojar más luz sobre este problema en los sistemas poliatómicos analizaremos una de las trayectorias indirectas obtenidas para el sistema $\text{NH}_3 + \text{Cl}$ con SEP-2010, concretamente la trayectoria representada en la figura 28.b, del tipo T-CR.

En dicha figura se observan dos encuentros entre los reactivos en el canal de entrada antes de que el átomo de hidrógeno del NH_3 se transfiera. La cuestión que tratamos de resolver es si en esos encuentros el sistema se encuentra en el fondo del pozo de potencial, es decir si forma el complejo CR3, accede a zonas menos estables energéticamente, formando estructuras próximas a la de dicho complejo, o simplemente evita el pozo de potencial. En los instantes de tiempo en los que tienen lugar estos encuentros, $t = 0.22$ y $t = 0.7$ ps, la distancia del enlace que se rompe, $\text{N} - \text{H}'$, es de 0.966 y 1.016 Å, respectivamente, y la del enlace que se forma, $\text{Cl} - \text{H}'$, es de 2.628 y 2.223 Å, respectivamente, cercanas a los valores de estas distancias en el complejo CR3 ($\text{N} - \text{H}' = 1.017$ y $\text{Cl} - \text{H}' = 3.060$ Å). Las mayores diferencias (con respecto a la geometría de equilibrio del CR3) se encuentran en la distancia del enlace $\text{Cl} - \text{H}'$, que no llega a ser tan grande en esos instantes de tiempo como en la geometría de equilibrio del complejo. Si nos centramos únicamente en las coordenadas correspondientes a la distancia que se forma y a la distancia que se rompe, que suele ser lo habitual y es suficiente en un sistema átomo-diátomo, podríamos decir que en estos encuentros el sistema está accediendo al pozo de potencial del canal de entrada, formando estructuras cercanas al complejo CR3, pero que no coinciden exactamente con la geometría de equilibrio de dicho complejo. Sin embargo, cabe preguntarse cuáles son los valores de las restantes coordenadas internas, es decir si corresponden a las del complejo CR3 o en cambio tienen valores muy diferentes que indiquen que el sistema en realidad no está accediendo al pozo de potencial.

En este sistema con cinco átomos y nueve grados de libertad son posibles 36 representaciones tridimensionales de la energía en función de las coordenadas, dependiendo de la pareja de coordenadas internas que se seleccione. Así, ¿cuál de estas parejas de coordenadas internas es la más apropiada para visualizar nuestro problema multidimensional? Quizá, la respuesta a esta pregunta sea que ninguna de las 36 representaciones posibles sea suficiente, siendo imposible conocer, al menos sin ambigüedad, en qué punto de la superficie de energía potencial se encuentra realmente el sistema en cada instante de tiempo a lo largo del curso de la trayectoria.

Con esta información no se puede responder a la cuestión que nos formulamos anteriormente acerca de la medida en la que el sistema accede al pozo de potencial del canal de entrada, por lo que decidimos abordar el problema mediante el estudio de la variación de la energía potencial del sistema durante la trayectoria. Para ello se realizó un análisis de modos normales [132] del fragmento NH_3 durante las colisiones entre éste y el átomo de cloro. Para este análisis asumimos que cuando el NH_3 se

aproxima al átomo de cloro hay una fuerte interacción entre ellos, pero que la estructura interna y especialmente las frecuencias vibracionales del NH_3 no se modifican significativamente. Esto se puede comprobar atendiendo a las pequeñas diferencias entre las frecuencias vibracionales del reactivo NH_3 y del fragmento NH_3 en el complejo CR_3 (tablas 4 y 5). Además, se asumió también que la aproximación armónica es válida en las proximidades del pozo. Bajo estas aproximaciones obtuvimos la variación de la energía potencial asociada a las vibraciones del fragmento NH_3 con el tiempo de la trayectoria (figura 42).

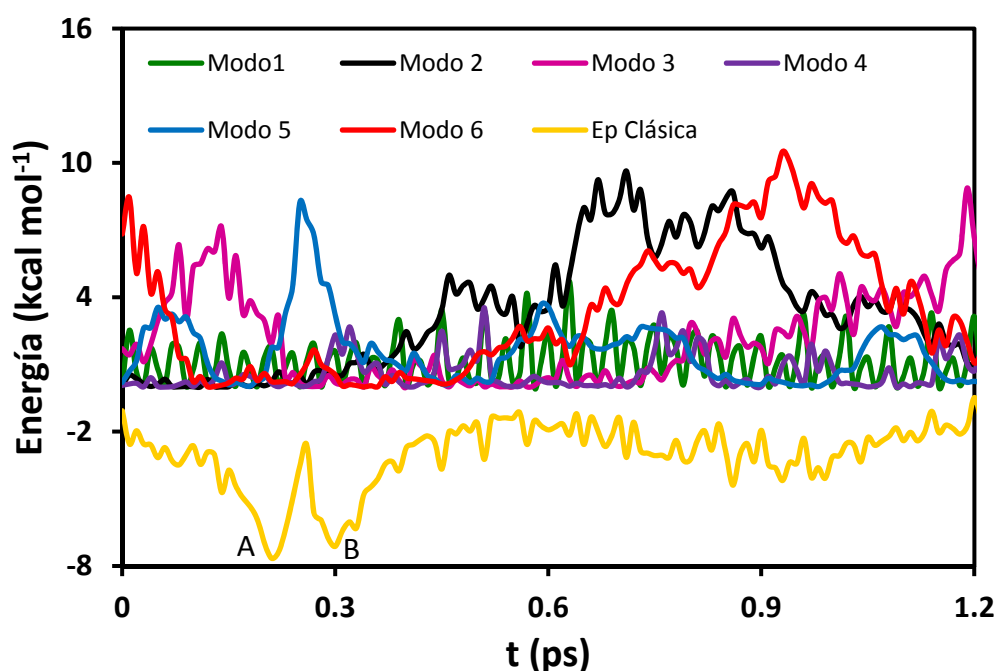


Figura 42. Variación de la energía potencial de los diferentes modos vibracionales del NH_3 y de la energía potencial clásica (sin incluir la ZPE) del sistema $\text{Cl} + \text{NH}_3$ en una trayectoria indirecta mientras tienen lugar los rebotes entre los reactivos NH_3 y Cl en el canal de entrada de la reacción.

La energía del sistema $\text{Cl} + \text{NH}_3$ se puede descomponer en tres términos: la energía interna del fragmento NH_3 , la energía traslacional y la energía de interacción entre el NH_3 y el Cl . Por lo tanto, si en cada paso de integración le restamos a la energía total del sistema la energía traslacional y rotacional inicial, así como la energía vibracional asociada a las vibraciones del fragmento NH_3 (obtenidas del análisis de modos normales), podemos obtener una buena aproximación a la energía de interacción entre los fragmentos NH_3 y Cl (E_p Clásica en la figura 42), pudiendo conocer las zonas de la superficie de energía potencial que el sistema está visitando en la trayectoria indirecta en estudio. Hay que tener en cuenta que mientras menor es esta energía de interacción más cerca está el sistema del complejo de

reactivos. Así, bajo nuestras aproximaciones, cuando el sistema se encuentre exactamente en el fondo del pozo de potencial el valor de la energía de interacción debe ser igual a la energía del complejo CR₃, -7.2 kcal mol⁻¹. Esto es justo lo que se observa en los puntos A y B de la figura 42, de manera que podemos corroborar que el sistema accede a zonas muy cercanas al fondo del pozo de potencial en dos ocasiones consecutivas antes de abandonarlo definitivamente para formar los productos. Es importante aclarar que cuando el sistema se aleja del canal de entrada en dirección a los productos la perturbación que el átomo de cloro provoca en el fragmento NH₃ es importante, alterando considerablemente su estructura interna y sus frecuencias vibracionales. Además, la energía de interacción entre ambos fragmentos empieza a ser significativa, por lo que la aproximación armónica ya no es válida y el análisis de modos normales independientes que realizamos puede no ser válido, dando lugar a resultados erróneos. En cualquier caso, tal y como se discutió anteriormente, podemos suponer que nuestro análisis de modos normales es válido en la zona del canal de entrada, dando validez a nuestros resultados.

Este mismo análisis se realizó también con SEP-2010 para un trayectoria directa (figura 28.a, del tipo T-D) en el régimen de altas energías de colisión, 10.0 kcal mol⁻¹, donde es menos evidente que el sistema acceda al pozo de potencial. La figura 43 presenta la variación de la energía vibracional del fragmento NH₃ así como la energía de interacción ente los fragmentos NH₃ y Cl durante la trayectoria directa.

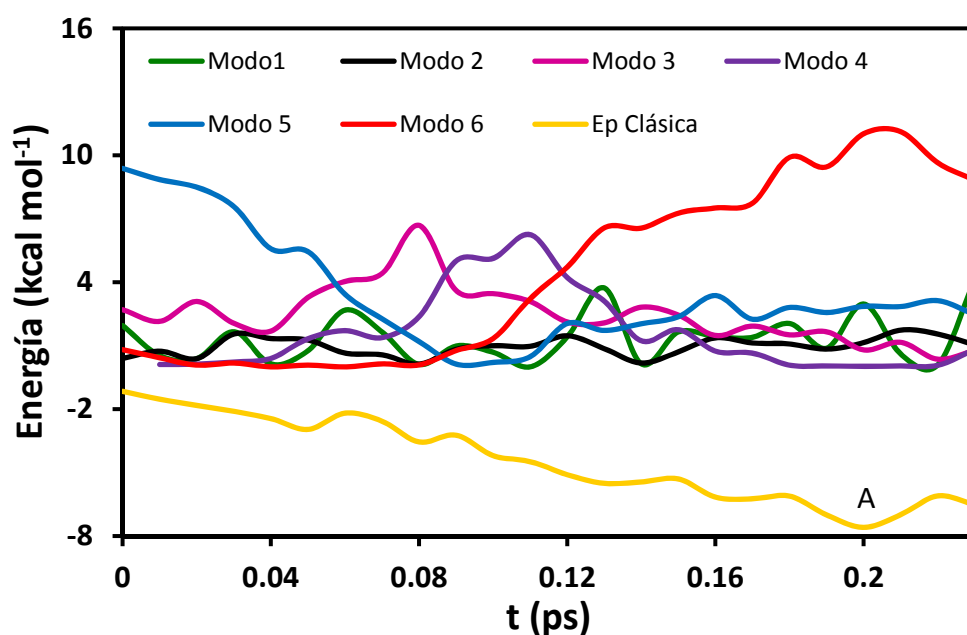


Figura 43. Variación de la energía potencial de los diferentes modos vibracionales del NH₃ y de la energía potencial clásica (sin incluir la ZPE) del sistema NH₃ + Cl en una trayectoria directa.

Como se puede observar, el sistema también entra en el valle de reactivos, accediendo a zonas muy cercanas al fondo del pozo de potencial (figura 43, punto A).

Concluimos así que incluso en el caso de las trayectorias directas el sistema accede al pozo de potencial, dando lugar a la formación de estructuras que, aunque no corresponden exactamente al complejo CR3, son muy parecidas tanto geométrica como energéticamente. Así, las trayectorias a las que a lo largo de esta memoria nos hemos referido como directas, se diferencian de las indirectas únicamente en que en las primeras el tiempo de captura en el canal de entrada es nulo, ya que el sistema lo visita en una sola ocasión y sale de él rápidamente debido a la elevada energía traslacional, no permaneciendo en el mismo.

Capítulo 9

Resultados.

II. Reacción $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$

“I do not feel obliged to believe that the same God who has endowed us with sense, reason, and intellect has intended us to forgo their use”.

Galileo Galilei.

En este capítulo se expondrán los resultados del estudio de la reacción de transferencia de hidrógeno en fase gaseosa $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$. Este capítulo se estructurará en tres apartados. En el primero, apartado 9.1, se expondrán los resultados referentes a los cálculos de estructura electrónica y a la construcción de la superficie de energía potencial. En el segundo apartado, apartado 9.2, se mostrarán los resultados de la aplicación de dicha superficie al estudio cinético. En el tercer y último apartado, 9.3, se realizará un estudio dinámico QCT sobre esta superficie.

9.1. Superficie de energía potencial de la reacción de transferencia de hidrógeno OH + NH₃.

9.1.1. Introducción.

Siguiendo la misma metodología para construir superficies de energía potencial que en el caso de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$, construiremos ahora la SEP para la reacción de transferencia de hidrógeno en fase gas entre el amoníaco y el radical hidroxilo



que transcurre a través de un complejo de reactivos (CR) en el canal de entrada, un punto de silla (PS) y un complejo de productos (CP) en el canal de salida.

La reacción del amoníaco con el radical hidroxilo es el paso determinante de la oxidación atmosférica del amoníaco, [237, 238] y es también el paso más importante en la combustión de combustibles fósiles nitrogenados. [165] Su cinética se ha estudiado ampliamente con varias técnicas experimentales [239-247] y con métodos teóricos [248-254]. Experimentalmente, las constantes de velocidad varían desde 4.1×10^{-14} hasta $2.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente, aunque los resultados más recientes reducen este intervalo: 1.47×10^{-13} hasta $1.60 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [238, 246] Hay varios estudios teóricos de esta reacción, incluyendo dos cálculos de las constantes de velocidad con la Teoría Variacional del Estado de Transición. [251, 252] En los cálculos teóricos, únicamente se obtuvo una información limitada de la superficie de energía potencial (puntos estacionarios y camino de mínima energía), mientras que Nyman [254] desarrolló una superficie de dimensionalidad reducida con la aproximación "rotating bond" en la cual el grupo NH₂ se trata como un único átomo, es decir, la reacción de seis átomos se redujo a un problema de cuatro átomos. En esta memoria presentaremos la primera superficie de energía potencial analítica que incluye todas las dimensiones de este sistema poliatómico, SEP-2012.

9.1.2. Cálculos de estructura electrónica.

En el proceso de ajuste de la superficie SEP-2012 que describe la reacción de transferencia de átomo de hidrógeno $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$, la información usada se basó exclusivamente en cálculos *ab initio* de alto nivel que describen la topología de la reacción desde reactivos a productos, prestando especial atención en la descripción de la zona del estado de transición, camino de reacción y

valle de reacción.

Se eligió el método coupled cluster CCSD(T) con la base cc-pVTZ, [138] es decir el nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ. Comenzamos optimizando y caracterizando las geometrías de todos los puntos estacionarios (reactivos, productos, complejos en los canales de entrada y salida y punto de silla). Partiendo del punto de silla y siguiendo el gradiente máximo hacia la zona de reactivos y productos en coordenadas cartesianas pesadas de masa, se construyó el camino de mínima energía (MEP), o IRC a dicho nivel, con un tamaño de paso de 0.1 bohr amu^{1/2}. Además, se calcularon los gradientes y las hessianas de 60 puntos a lo largo del MEP. Puesto que a este nivel el cálculo de las frecuencias vibracionales se hace numéricamente, para calcular la matriz hessiana en coordenadas cartesianas se necesitan aproximadamente 324 cálculos de energía ($324 = 18^2$, y 18 resulta de las tres coordenadas cartesianas por átomo del sistema). Puesto que se consideraron 60 puntos a lo largo del camino de reacción, se calculó la energía de 19940 (324×60) puntos. Añadiendo la optimización y el cálculo de las frecuencias vibracionales de los puntos estacionarios, se calcularon un total de aproximadamente 20000 energías al nivel de teoría CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, que se utilizaron posteriormente para el proceso de ajuste.

Finalmente, para mejorar la descripción energética del sistema reactivo, se realizó un cálculo single point a un nivel superior, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussrate, [195] que actúa como una interface entre los programas Gaussian-03 [148] y Polyrate [155].

Para los reactivos y los productos, el nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ reproduce las geometrías y las frecuencias vibracionales experimentales [157] (tabla 21). Tal y como se discutió en el estudio de la anterior reacción (capítulo 8), la entalpía de formación del producto NH₂ parece una cuestión abierta que afecta considerablemente al valor de la entalpía estándar de reacción: -10.7 ± 1.5 kcal mol⁻¹ si consideramos las tablas JANAF [157] o -11.7 ± 0.1 kcal mol⁻¹ teniendo en cuenta el último valor experimental de Song y col. [174] Nuestros cálculos al nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ sobrestiman ligeramente este valor por ≈ 1.0 kcal mol⁻¹, pero el nivel superior single point, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, reproduce este valor, -11.2 kcal mol⁻¹ (teniendo en cuenta que $\Delta CT \approx 0.3$ kcal mol⁻¹ al nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ). Como test de calidad de este nivel, se realizaron nuevos cálculos al nivel superior, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVQZ, encontrando un valor de -11.4 kcal mol⁻¹, muy cercano al nivel menos costoso CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ. Éste será el nivel utilizado en la presente memoria.

Tabla 21. Propiedades de reactivos, productos y punto de silla.^a

| Parámetro | Geometría | | Frecuencia | | ΔV | | ΔH (OK) | |
|---------------------------------------|-----------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|-----------------|------------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> |
| NH₃(C_{3v}) | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.014 | 1.014 | 3687 | 3598 | | | | |
| <HNNH | 109.0 | 105.6 | 3687 | 3598 | | | | |
| | | | 3287 | 3472 | | | | |
| | | | 1557 | 1688 | | | | |
| | | | 1557 | 1688 | | | | |
| | | | 1009 | 1109 | | | | |
| OH | | | | | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.971 | 3805 | 3746 | | | | |
| NH₂ | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.028 | 1.027 | 3559 | 3459 | -10.0 | -10.0 | -11.5 | -11.5 |
| <HNNH | 103.4 | 102.2 | 3306 | 3366 | | | | |
| | | | 1433 | 1557 | | | | |
| H₂O | | | | | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.960 | 3806 | 3945 | | | | |
| <HOH | 103.4 | 103.4 | 3762 | 3840 | | | | |
| | | | 1651 | 1668 | | | | |
| Punto de silla | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.031 | 1.019 | 3810 | 3791 | 3.2 | 3.3 | 2.0 | 2.5 |
| R(N-H') | 1.133 | 1.139 | 3246 | 3560 | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.967 | 3212 | 3467 | | | | |
| R(O-H') | 1.298 | 1.284 | 1721 | 1688 | | | | |
| <N-H'-O | 177.0 | 146.6 | 1476 | 1544 | | | | |
| <N-H'-O-H | 180.0 | 123.0 | 1431 | 1491 | | | | |
| | | | 882 | 895 | | | | |
| | | | 735 | 848 | | | | |
| | | | 536 | 514 | | | | |
| | | | 507 | 419 | | | | |
| | | | 157 | 167 | | | | |
| | | | 1716 i | 1631 i | | | | |

^a Distancias en angstroms, ángulos en grados, energías en kcal mol⁻¹ y frecuencias en cm⁻¹. Las geometrías y frecuencias *ab initio* al nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, y las energías *ab initio* al nivel CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ. ^b Valores experimentales de reactivos y productos, referencia [157]: OH: 0.971 Å; NH₃ 1.012 Å, 106.7°; H₂O: 0.975 Å, 104.5°; NH₂: 1.024 Å, 103.0°.

La altura de barrera es sin duda una de las propiedades energéticas más complicadas de calcular de forma precisa. Siguiendo las mismas pautas que en el estudio del sistema Cl + NH₃ en lo referente al error MUE [139] asociado al nivel CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, en el estudio de este sistema también se aplicó

el nivel single point $\text{CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ}$. Con este nivel single point obtuvimos una altura de barrera de $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, es decir $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ menor que la obtenida al nivel $\text{CCSD(T) = FC/cc-pVTZ}$. Este resultado muestra nuevamente la enorme influencia de la correlación electrónica y del conjunto de base en la correcta descripción de la barrera. Estos serán los valores utilizados en el ajuste de la SEP analítica. Los cálculos single point con el nivel $\text{CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ}$ se muestran en la tabla 21.

Para la reacción de transferencia de hidrógeno $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$, la distancia del enlace que se forma ($\text{O} - \text{H}'$) y del que se rompe ($\text{N} - \text{H}'$) en el punto de silla (donde H' es el átomo H que se transfiere) son 1.284 \AA y 1.139 \AA , respectivamente, con una altura de barrera de $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En esta reacción con máximos y mínimos a lo largo del camino de reacción es de especial interés la correcta descripción de los posibles complejos en los canales de entrada y salida. Las geometrías optimizadas y las frecuencias armónicas vibracionales se muestran en la tabla 22, y la figura 44 representa las geometrías optimizadas. Analizaremos estos complejos separadamente.

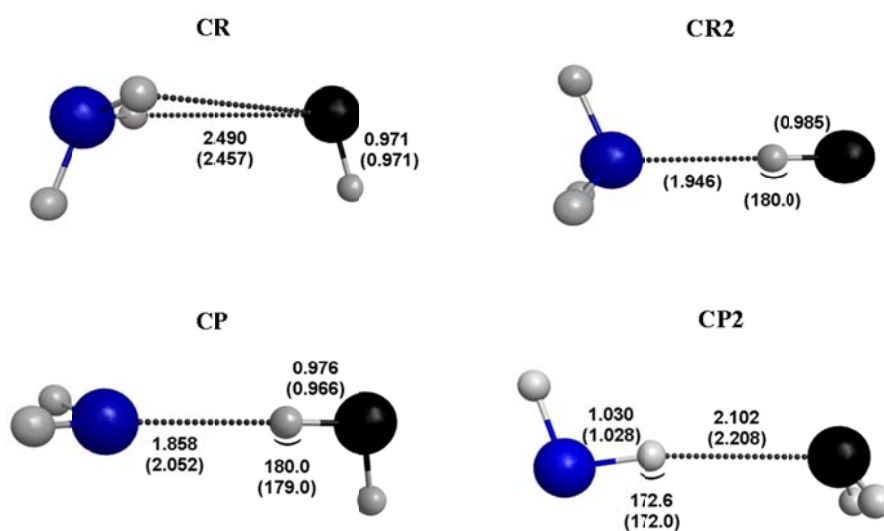


Figura 44. Parámetros geométricos con SEP-2012 (distancias en angstroms y ángulos en grados) de los complejos intermedios. Entre paréntesis, los valores al nivel $\text{CCSD(T) = FC/cc-pVTZ}$.

Tabla 22. Propiedades de los complejos de reactivos y productos.^a

| Parámetro | Geometría | | Frecuencias | | ΔV | | ΔH (OK) | |
|------------|-----------|------------------|-------------|------------------|------------|------------------|-----------------|------------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> |
| CR | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.016 | 1.013 | 3805 | 3749 | -1.5 | -1.8 | -0.2 | -0.7 |
| R(N-H') | 1.018 | 1.014 | 3596 | 3609 | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.971 | 3591 | 3604 | | | | |
| R(O-H') | 2.490 | 2.457 | 3144 | 3474 | | | | |
| | | | 1551 | 1682 | | | | |
| | | | 1547 | 1676 | | | | |
| | | | 1002 | 1068 | | | | |
| | | | 692 | 248 | | | | |
| | | | 282 | 218 | | | | |
| | | | 117 | 188 | | | | |
| | | | 96 | 109 | | | | |
| | | | 91 | 103 | | | | |
| CP | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.030 | 1.025 | 3806 | 3915 | -13.6 | -15.6 | -14.0 | -15.1 |
| R(N-H') | 1.858 | 2.052 | 3666 | 3768 | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.959 | 3471 | 3489 | | | | |
| R(O-H') | 0.976 | 0.966 | 3270 | 3392 | | | | |
| | | | 1677 | 1697 | | | | |
| | | | 1360 | 1551 | | | | |
| | | | 326 | 580 | | | | |
| | | | 316 | 375 | | | | |
| | | | 170 | 191 | | | | |
| | | | 106 | 169 | | | | |
| | | | 105 | 116 | | | | |
| | | | 66 | 64 | | | | |
| CP2 | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.026 | 1.029 | 3806 | 3935 | -11.8 | -13.6 | -11.8 | -13.5 |
| R(N-H') | 1.030 | 1.028 | 3759 | 3833 | | | | |
| R(O-H) | 0.972 | 0.960 | 3485 | 3458 | | | | |
| R(O-H') | 2.102 | 2.208 | 3280 | 3367 | | | | |
| | | | 1652 | 1667 | | | | |
| | | | 1345 | 1575 | | | | |
| | | | 757 | 401 | | | | |
| | | | 183 | 279 | | | | |
| | | | 131 | 139 | | | | |
| | | | 103 | 119 | | | | |
| | | | 40 | 103 | | | | |
| | | | 17 | 52 | | | | |

^a Distancias en Å, ángulos en grados, energías en kcal mol⁻¹ y frecuencias en cm⁻¹. Las geometrías y frecuencias *ab initio* al nivel CCSD(T)=FC/cc-pVTZ, y las energías *ab initio* al nivel CCSD(T)=FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)=FC/cc-pVTZ.

En el canal de entrada, la interacción del OH en el estado fundamental ($X^2\Pi$) con el amoníaco da lugar a dos superficies. En la simetría C_s , estos estados se denominan $^2A'$ y $^2A''$. El primero corresponde al orbital 2p mono-ocupado del átomo de oxígeno dirigido hacia el átomo de nitrógeno de la molécula NH_3 , mientras que en el estado $^2A''$ el orbital 2p del átomo de oxígeno doblemente ocupado se encuentra en el eje O \cdots N. Mientras que la superficie $^2A''$ es repulsiva, únicamente la superficie $^2A'$ conecta con los productos, $H_2O(^1A')$ y $NH_2(^2B_1)$. En esta superficie, cuando el OH se aproxima al NH_3 conduce a la formación del complejo CR con simetría C_s . Al nivel CCSD(T)/cc-pVTZ, el CR se estabiliza con respecto a los reactivos por $\Delta E = -1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que al mayor nivel, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, esta estabilización se modifica ligeramente, $\Delta E = -1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Además, este complejo se encontró también partiendo del punto de silla y siguiendo el gradiente máximo hacia el canal de reactivos. Por lo tanto está conectado con el punto de silla, y se puede esperar que la reacción de transferencia de hidrógeno transcurra a través de dicho complejo.

En el anterior estudio de la reacción $Cl(^2P) + NH_3$, al analizar los orbitales moleculares encontramos que el complejo del canal de entrada (que denominamos allí CR3) presentaba un enlace Cl – N de dos centros y tres electrones ($2c - 3e$), en el que la combinación lineal del orbital mono-ocupado 3p del Cl y el par de electrones libres del N daban lugar a dos OMs, uno enlazante con dos electrones y otro antienlazante con un electrón (figura 10). En la reacción $OH + NH_3$ se realizó un análisis similar de los OMs, y se encontró que ahora el correspondiente complejo CR presenta un enlace O – N estándar (figura 45, panel a). ¿Por qué el átomo de oxígeno no forma este tipo de enlace? La respuesta a esta cuestión podría estar en la naturaleza de las correspondientes interacciones. [255]

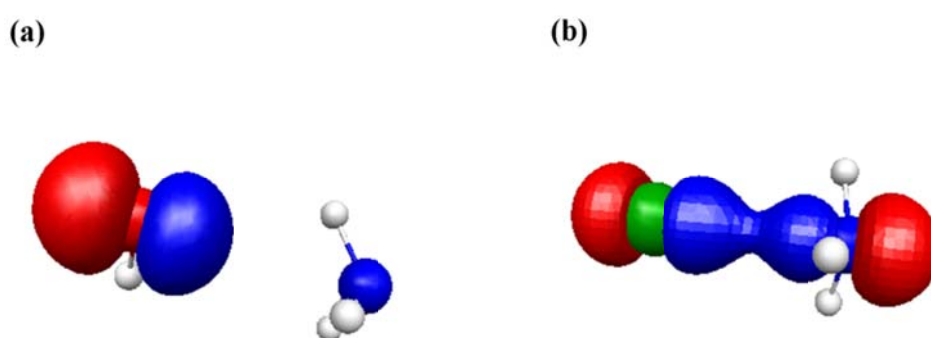


Figura 45. Representación esquemática de los OMs del enlace $2c - 3e$ Cl – N en el complejo CR3 (panel b, sistema Cl + NH_3) y para el enlace estándar O – N en el complejo CR (panel a, sistema OH + NH_3).

El orbital mono-ocupado (SOMO) del átomo Cl y el orbital ocupado más alto en energía (HOMO) del NH_3

son de una energía similar y contribuyen igualmente a la formación del enlace $2c - 3e$ (figura 46, panel b).

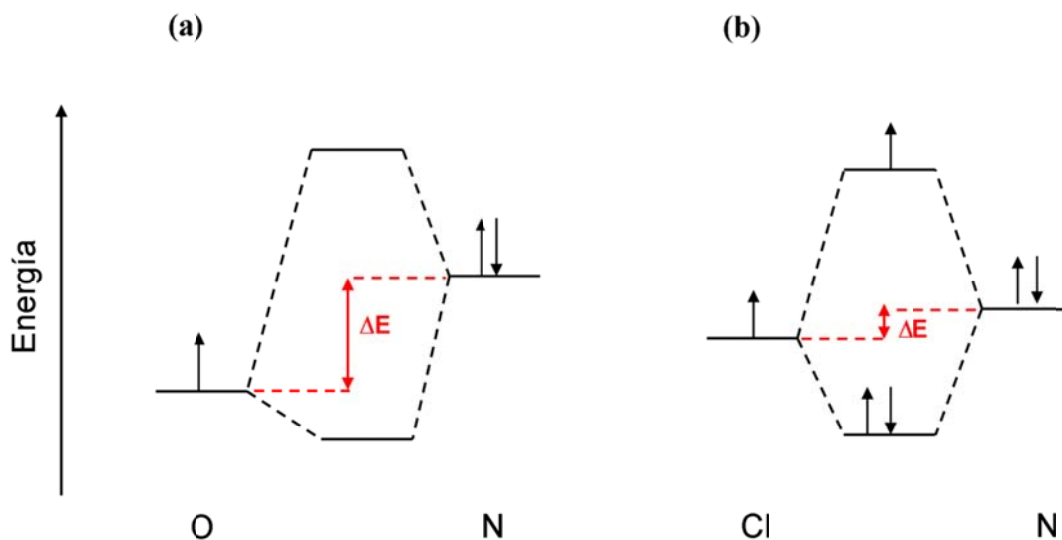


Figura 46. Diagrama de niveles de energía de los orbitales SOMO y HOMO del complejo CR en el sistema $\text{OH} + \text{NH}_3$ (panel a) y del complejo CR_3 en el sistema $\text{Cl} + \text{NH}_3$ (panel b).

Sin embargo, el SOMO del OH presenta una energía menor que el SOMO del átomo Cl, y el solapamiento con el HOMO del NH_3 es peor, no mezclándose ambos orbitales (figura 46, panel a). Además, la interacción del átomo de cloro se favorece ya que su orbital 3p mono-ocupado se extiende en mayor medida que el orbital 2p del OH.

En el canal de entrada encontramos un segundo complejo intermedio, llamado CR_2 (figura 44), en el cual el enlace de hidrógeno se forma entre el H del oxígeno y el átomo de nitrógeno. Está fuertemente estabilizado con respecto a los reactivos, $-9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, debido a la mayor separación de cargas que en el complejo CR. Sin embargo, no se encuentra en el camino de reacción estudiado en este trabajo, por lo que este complejo no se tendrá en cuenta en el posterior estudio cinético y dinámico.

Finalmente, la reacción transcurre a través de un complejo de puente de hidrógeno en el canal de salida, CP, que se localizó y caracterizó como un verdadero mínimo (figura 44, tabla 22). Al nivel *ab initio* este complejo CP se estabiliza por $15.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a los reactivos y por $5.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto a los productos. Este profundo mínimo en el canal de salida podría tener influencia en la dinámica de la reacción dando lugar a un reparto de la energía. En el canal de salida, encontramos otro complejo intermedio, llamado CP_2 (figura 44, tabla 22), con el NH_2 aportando el átomo de hidrógeno. Al

nivel *ab initio* está estabilizado por 13.6 kcal mol⁻¹ con respecto a los reactivos, y por lo tanto es 2.0 kcal mol⁻¹ menos estable que el complejo CP. Sin embargo, no se encuentra en el camino de reacción por lo que tampoco será considerado. Por tanto, los complejos CR2 y CP2 no se incluyeron en el proceso de ajuste.

Para mayor claridad, la figura 47 representa esquemáticamente la variación de la energía potencial a lo largo del camino de reacción para la transferencia de hidrógeno estudiada.

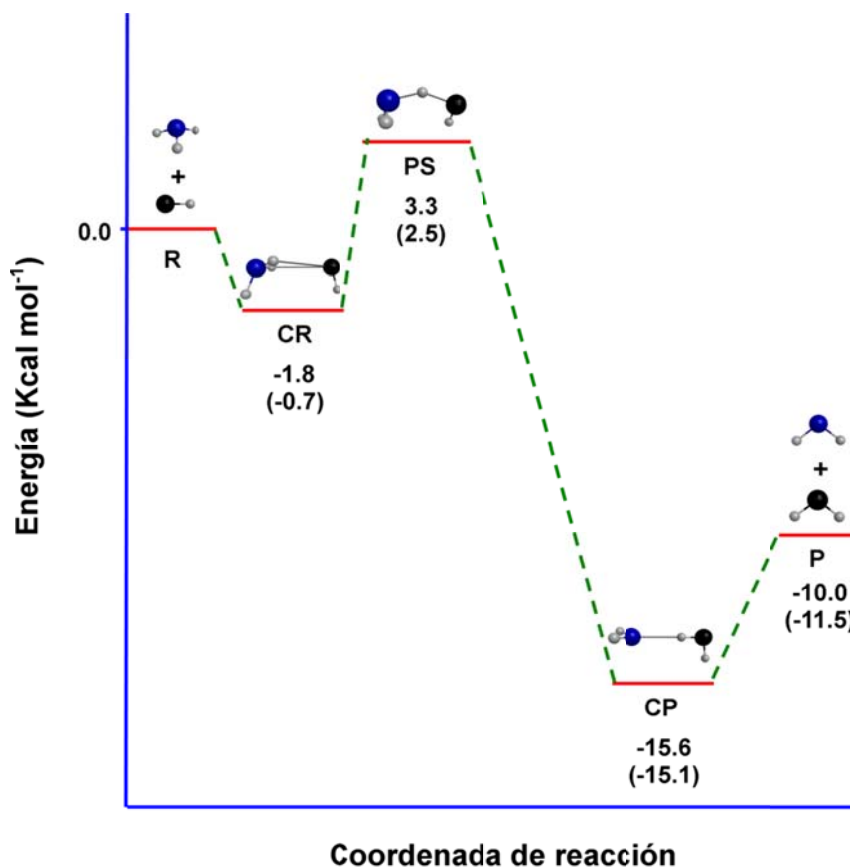


Figura 47. Perfil esquemático de la superficie de energía potencial a lo largo del camino de reacción. Energías al nivel single point CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, con respecto a los reactivos OH + NH₃. La primera entrada corresponde a la energía potencial clásica y la segunda a la variación de la entalpía a 0 K, ΔH (0 K). ΔH (0 K) en el punto de silla corresponde a la entalpía de activación a 0 K.

9.1.3. Función analítica de la SEP y proceso de ajuste.

La función analítica que se utilizó para describir la SEP se basa en la que se utilizó para el sistema Cl + NH₃. Se trata básicamente de una superficie VB/MM, dada por la suma de dos términos, un término para describir las tensiones, $V_{\text{tensión}}$ (ecuación 2-44), y un término de mecánica molecular para describir las flexiones, $V_{\text{flexión}}$ (ecuación 2-55). La forma de los términos $V_{\text{tensión}}$ y $V_{\text{flexión}}$ se describió en el capítulo 2, por lo que no la repetiremos. Sin embargo, hay que aclarar que para la descripción del nuevo enlace O – H_j (utilizaremos el subíndice j para referirnos al átomo H del OH y el subíndice i para los átomos H del NH₃), que evoluciona hacia el producto H₂O, la forma funcional anterior para el sistema Cl + NH₃ se aumentó con dos nuevos términos: una función de Morse para describir el enlace O – H_j (V_M) y un término de flexión armónico (V_{arm}) para describir el modo de flexión H_i – O – H_j en el agua

$$V_M = {}^1D_{\text{OH}} \left\{ 1 - \exp \left[-\delta_{\text{OH}} \left(R_{\text{OH}_j} - R_{\text{OH}}^e \right) \right] \right\}^2 \quad 9-1$$

donde R_{OH}^e es la distancia de equilibrio del enlace OH de 0.971 Å y δ_{OH} es un parámetro ajustable para obtener la frecuencia vibracional correcta del radical OH. En la posición de equilibrio, este potencial y su primera derivada son cero, pero la segunda derivada (importante para el análisis vibracional) no lo es.

El término V_{arm} viene dado por

$$V_{\text{arm}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 K_i (\rho_i - \rho_i^0)^2 \quad 9-2$$

donde ρ_i^0 es el ángulo de equilibrio H_iOH_j del agua, 104.5°, y el sumatorio se extiende a los tres átomos de hidrógeno del amoníaco con dos objetivos: mantener la SEP simétrica con respecto a los tres hidrógenos del amoníaco, y evitar la rotación libre del nuevo enlace O – H_j y, en consecuencia, introducir los efectos de la rotación impedida de dicho enlace en torno al eje N – H' – O. Energéticamente esta restricción no es importante debido a que la altura de barrera clásica de esta rotación interna es muy baja (0.022 kcal mol⁻¹ en el metano [256]). Este potencial da el número correcto de vibraciones de flexión en la molécula de agua y en el punto de silla. Para obtener los valores asintóticos correctos, la constante de fuerza, K_i , se atenúa con la siguiente función switching

$$K_i = K_a^0 \left\{ 1 - \tanh \left[\epsilon_{\text{OH}} \left(R_{\text{OH}_j} - R_{\text{OH}}^e \right) \right] \right\} \quad 9-3$$

donde K_a^0 es un parámetro ajustable para reproducir la frecuencia de flexión en la molécula de agua, y ϵ_{OH} es un parámetro ajustable para reproducir el valor de la frecuencia de rotación impedida del enlace O – H_j en el punto de silla. Así, se necesitan 3 parámetros ajustables para la calibración del nuevo enlace OH. Al igual que en el NH₃, la distancia de enlace O – H_j se transforma suavemente desde los reactivos

(OH) a los productos (H₂O) con la ecuación

$$r_{\text{OH}} = P_2 r_{\text{OH,R}}^0 + (1 - P_2) r_{\text{OH,P}}^0 \quad 9-4$$

donde P_2 es

$$P_2 = \prod_{i=1}^2 T_2(r_{\text{OH}_i}) \quad 9-5$$

que es simétrica con respecto a los dos átomos de hidrógeno y tiende a cero conforme uno de los átomos de hidrógeno se transfiere, y T_2 es una función switching dada por

$$T_2(r_{\text{OH}}) = 1 - \tanh[w_3(r_{\text{OH}} - w_4)] \quad 9-6$$

donde w_3 y w_4 son parámetros ajustables. Así, se añaden 2 nuevos parámetros (en total 5 parámetros) para describir el potencial armónico. Con estos dos nuevos términos, la energía potencial en la SEP vendrá dada por

$$V = V_{\text{tensión}} + V_{\text{flexión}} + V_{\text{M}} + V_{\text{arm}} \quad 9-7$$

La nueva superficie, SEP-2012, es simétrica con respecto a la permutación de los tres hidrógenos equivalentes del amoníaco (especialmente interesante en los cálculos dinámicos), y depende de un total de 40 parámetros (35 de los términos $V_{\text{tensión}}$ y $V_{\text{flexión}}$ y 5 de los términos adicionales V_{M} y V_{arm}), haciendo que la superficie sea muy flexible.

Una vez determinada la forma funcional, estos 40 parámetros que describen la nueva superficie SEP-2012 se ajustan utilizando como información de referencia exclusivamente cálculos *ab initio* de alto nivel CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, describiendo todos los puntos estacionarios, el camino y el valle de reacción. El proceso de ajuste que se siguió fue el mismo que en el estudio de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$. Como ya se indicó no es un proceso trivial, sino que es muy laborioso y en él se pone a prueba la paciencia del investigador. Al igual que en el sistema $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$, una complicación añadida fue la presencia de complejos en los canales de entrada y salida, lo que dificultó enormemente el proceso de calibrado final. La representación tridimensional y el mapa de contorno de la nueva superficie SEP-2012, utilizando los parámetros ajustados de la forma funcional definitiva, se representa en la figura 48. Se puede apreciar la presencia de los dos mínimos en los canales de entrada y salida.

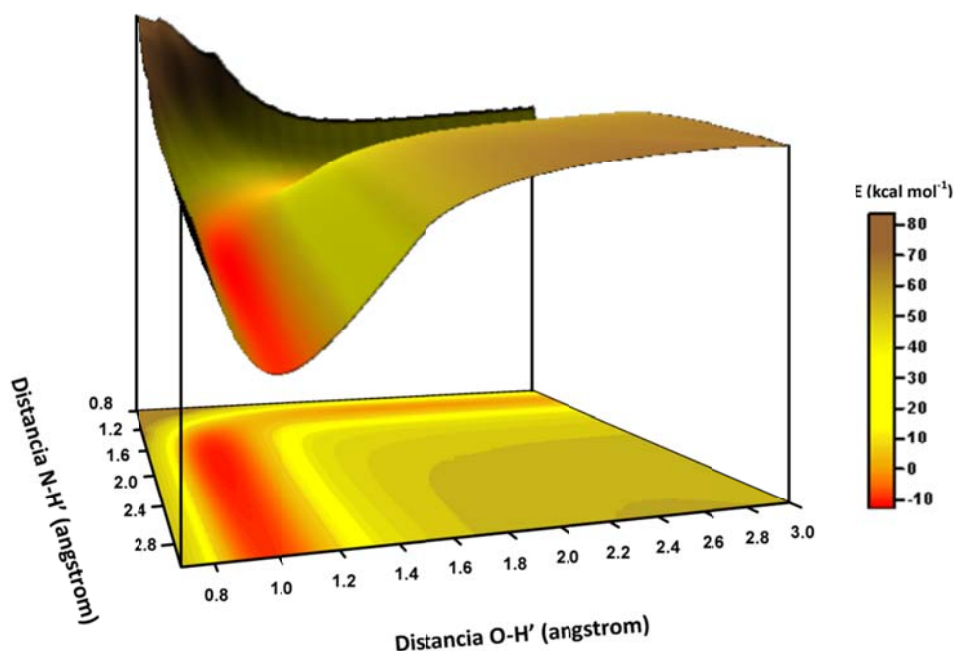


Figura 48. Representación tridimensional de la SEP-2012 y mapa de contorno de la reacción en fase gas $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$.

Es importante tener en cuenta que esta SEP analítica se desarrolló para describir únicamente la reacción de transferencia de hidrógeno. Por lo tanto, únicamente se consideraron las interacciones de tres cuerpos $\text{N} - \text{H}_i \cdots \text{O}(\text{H})$ en las expresiones tipo LEP (ecuación 2-44). La reacción de intercambio, y por lo tanto los puntos estacionarios relativos a dicha reacción que se obtuvieron al nivel *ab initio*, tales como el complejo CR2, con una geometría $\text{N} \cdots \text{H} - \text{O}$ (con el OH actuando como el enlace que aporta los electrones), no se consideraron en el desarrollo de la superficie SEP-2012.

9.1.4. Test de validación de la nueva SEP. Comparación con cálculos *ab initio*.

Para medir la calidad del ajuste y de la función analítica analizaremos en qué medida se reproduce la información *ab initio* que se obtuvo al nivel single point CCSD (T) = FULL/aug-cc-pVTZ.

Las tablas 21 y 22 muestran los valores de las geometrías, frecuencias vibracionales y energías de los puntos estacionarios (reactivos, productos y punto de silla en la tabla 21 y complejos intermedios en la tabla 22). En general, el acuerdo entre los valores de la SEP y los valores *ab initio* es razonable, presentándose las diferencias más significativas en el ángulo $\text{N} - \text{H}' - \text{O}$ del punto de silla. Mientras que los cálculos *ab initio* proporcionan un ángulo no lineal, 146.6° , la SEP da una aproximación lineal, que es

el comportamiento esperado con una función tipo LEP (ecuación 2-44). Tal y como se discutió en el análisis de la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$ (apartado 8.3.3), esta limitación de las funciones LEP a la hora de predecir el valor del ángulo en el punto de silla no afecta a los estudios cinéticos y dinámicos. [193, 194]

Con respecto a la entalpía de reacción a 0 K, $\Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K})$, el valor de la SEP-2012 reproduce el valor *ab initio* de referencia.

Los dos pozos del camino de reacción también se describen razonablemente bien, aunque las diferencias entre los resultados *ab initio* y los de la SEP son mayores que para el resto de puntos estacionarios. Así, por ejemplo, encontramos una diferencia de $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ en la estabilidad del complejo CP, mientras que el complejo CR presenta grandes diferencias en algunas frecuencias vibracionales, $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$, con el modo de flexión, 248 cm^{-1} , sobrestimado en 450 cm^{-1} . Sin embargo, debido a la complejidad de la forma funcional y al proceso de calibración, cualquier mejora en la descripción de estos complejos suponía empeorar la descripción de la zona del punto de silla. Puesto que la zona del punto de silla es mucho más importante para una adecuada descripción de la cinética de la reacción, y las características de estos pozos dependen en gran medida del nivel de cálculo, no se intentó mejorar la descripción de los complejos. Claramente, esto supone una limitación de la SEP analítica y serán necesarios futuros trabajos para una descripción más cuantitativa de estas zonas de la SEP.

La variación de la energía en el camino de reacción se presenta en la figura 49. Con respecto al nivel *ab initio* single point de referencia, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, los cambios de energía en el camino de reacción se describen razonablemente bien, presentando las mayores diferencias en la zona del canal de salida del camino de reacción, haciendo que la caída del camino desde el punto de silla hacia el complejo de productos sea más pronunciada que con los cálculos *ab initio*. *A priori*, se podría esperar que esta discrepancia tuviera un efecto significativo en la cinética de la reacción a través del efecto túnel mecanocuántico. Sin embargo, debido a la baja barrera energética encontramos que esta diferencia tiene un efecto insignificante en la reactividad (apartado 9.2.2).

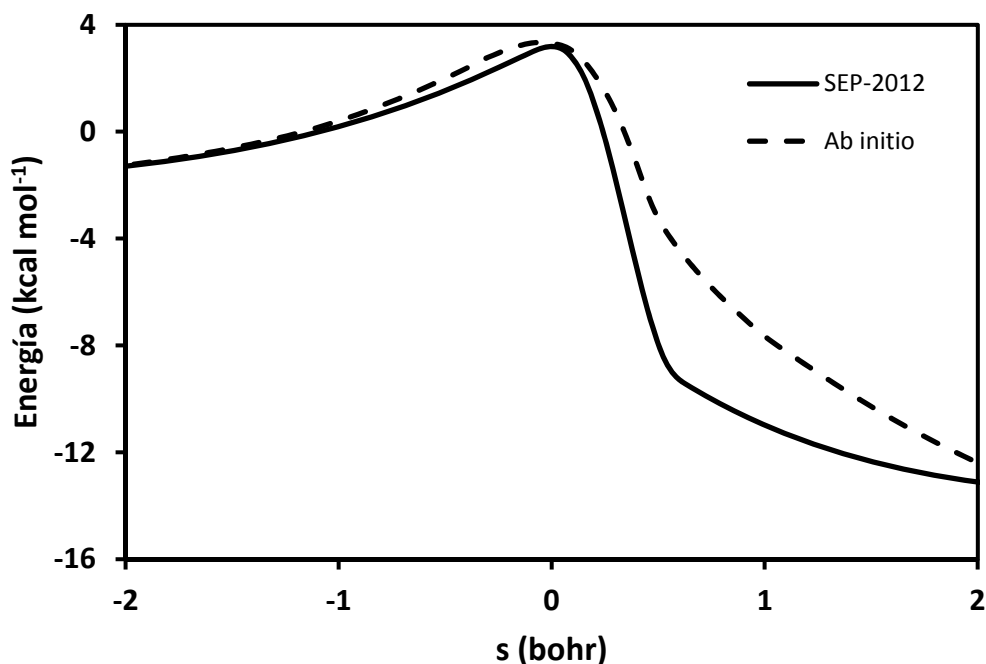


Figura 49. Energía potencial clásica en función de la coordenada de reacción (s) para la reacción de transferencia de hidrógeno $\text{OH} + \text{NH}_3$.

La figura 50 muestra la variación de la energía en función del ángulo $\text{N} - \text{H}^{\ddagger} - \text{O}$, manteniendo el resto de parámetros de la geometría del punto de silla en sus niveles de referencia, ya que Schatz y col. [257, 258] mostraron que superficies con el mismo punto de silla pero diferente dependencia de la energía con el ángulo de flexión dan lugar a resultados dinámicos diferentes, presentando, por ejemplo, diferentes excitaciones rotacionales en los productos. Se necesita una desviación de 40° para encontrar diferencias superiores a $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ con respecto al nivel *ab initio*. Esto supondrá una limitación de la SEP cuando ésta se use en cálculos dinámicos a altas energías. Sin embargo, en esta reacción en particular esto no supone un problema importante, ya que esta reacción exotérmica con una pequeña barrera transcurrirá fundamentalmente en un régimen de bajas energías.

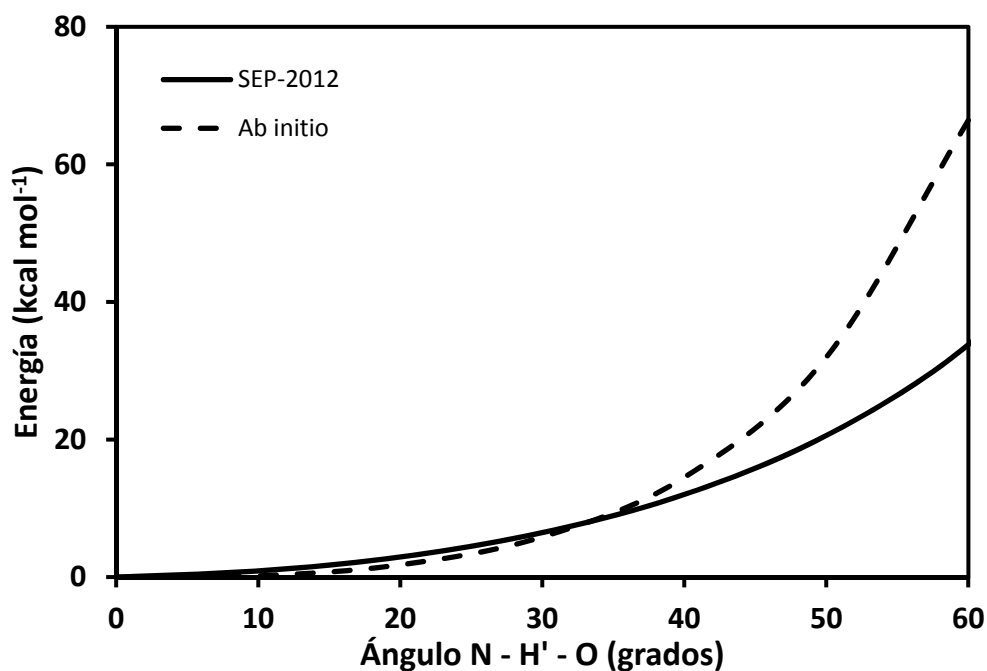


Figura 50. Variación de la energía del punto de silla en función del ángulo N – H' – O, desde su respectiva geometría de equilibrio hasta 60° (manteniendo el resto de parámetros del punto de silla en el nivel de referencia). La energía cero corresponde a la respectiva geometría de equilibrio.

Como un test adicional a la SEP, se consideró el complejo CP2 en el canal de salida, el cual no se incluyó en el proceso de ajuste (figura 44 y tabla 22). La geometría de este complejo se reproduce bien, mientras que algunas frecuencias vibracionales presentan mayores diferencias (en torno a 300 cm⁻¹), lo cual parece ser la tendencia de esta SEP. Obviamente, esta cuestión deberá corregirse en futuras versiones de la superficie. Como en el caso anterior del complejo CP, se obtuvo una diferencia de energía de en torno a 2.0 kcal mol⁻¹. Sin embargo, teniendo en cuenta que ni la variación del movimiento de flexión en el punto de silla (figura 50) ni el complejo CP2 se consideraron en el proceso de ajuste, se puede asumir que estas diferencias son razonables, aunque indican claramente que se necesitan trabajos adicionales sobre esta superficie.

Finalmente, los mapas de contorno al nivel *ab initio* de referencia y con la SEP ajustada se muestran en la figura 51.

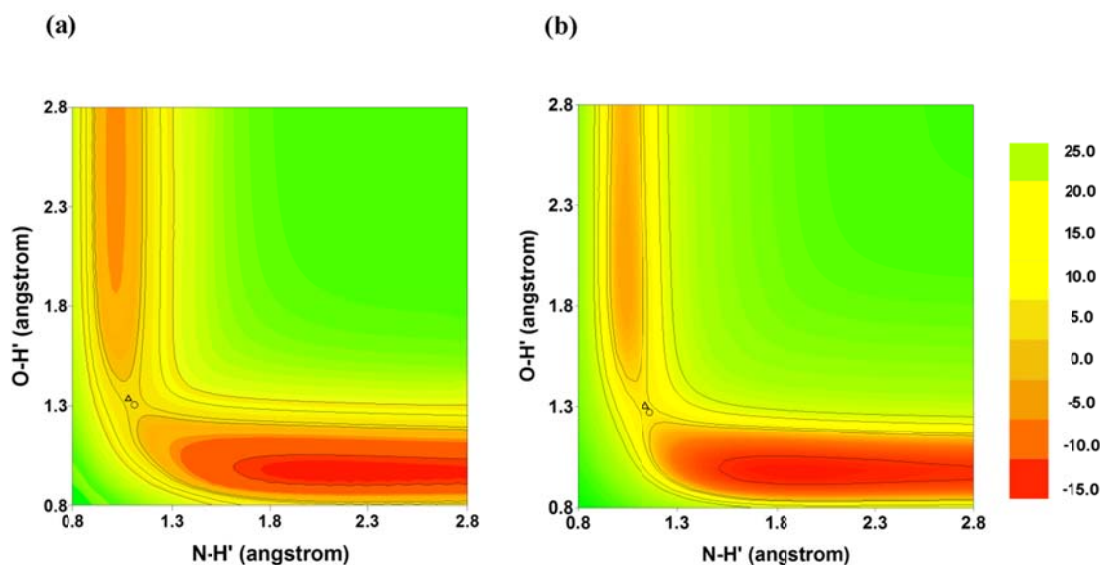


Figura 51. Mapas de contorno con la SEP analítica (panel a) y al nivel *ab initio* (panel b) en las cercanías al punto de silla. El símbolo “O” indica la localización del punto de silla al nivel *ab initio* mientras que el símbolo “Δ” indica la localización del punto de silla en la SEP analítica. La escala de color está en kcal mol⁻¹.

La superficie ajustada reproduce el camino de reacción y el valle de reacción *ab initio* razonablemente bien. Este comportamiento es especialmente interesante para el posterior estudio cinético y dinámico.

9.2. Estudio cinético.

9.2.1. Detalles computacionales.

Con la nueva superficie SEP-2012, el camino de reacción se calculó partiendo de la geometría del punto de silla y moviéndonos hacia reactivos y productos en coordenadas cartesianas pesadas de masa con el método de Page y McIver. [75] A lo largo del MEP, se calcularon las frecuencias vibracionales después de proyectar el movimiento a lo largo del camino de reacción con coordenadas internas curvilíneas redundantes, [150, 259] evitando valores imaginarios de las frecuencias vibracionales a lo largo del camino. Con esta información calculamos la curva de energía potencial vibracionalmente adiabática del estado fundamental (ecuación 7-2). Las constantes de velocidad se estimaron con la Teoría Variacional del Estado de Transición en su versión canónica (CVT). [80, 151] Las

funciones de partición rotacionales se calcularon clásicamente. El número rotacional de simetría se fijó en uno puesto que el factor de simetría se consideró en la expresión de la constante de velocidad, que representa la multiplicidad del camino de reacción, es decir, el número de caminos de reacción equivalentes desde reactivos a productos. Para la reacción directa este factor es 3, y para la reacción inversa 4. En el cálculo de las funciones de partición electrónicas se incluyó el estado excitado ${}^2\Pi_{1/2}$ del OH (con una energía de excitación [157] de $\varepsilon = 140 \text{ cm}^{-1}$) en la función de partición electrónica del reactivo (ecuación 7-4), asumiendo que el desdoblamiento espín-órbita es nulo en la zona del estado de transición. Los efectos cuánticos en los movimientos ortogonales al camino de reacción se incluyeron mediante el uso de funciones de partición cuánticas bajo la aproximación armónica, y en el movimiento a lo largo del camino de reacción mediante el uso de la aproximación de túnel μOMT [155]. Para ello se emplearon los métodos SCT [152, 153] y la versión-4 LCT. [156] El modo normal de menor frecuencia en el estado de transición se trató como un rotor impedido [260-262] en todos los cálculos para considerar la anarmonicidad en el modo de torsión. El método para tratar el rotor impedido se denomina Cw, [263-265] que es el método recomendado [266] cuando únicamente se conocen las geometrías y las frecuencias.

Todos los cálculos cinéticos se realizaron con el programa Polyrate. [155]

9.2.2. Resultados y discusión.

Como primera aplicación de la nueva SEP se mostrarán los resultados cinéticos que se obtuvieron con la Teoría Variacional del Estado de Transición. En primer lugar, compararemos las constantes de velocidad obtenidas con la SEP con los valores obtenidos al nivel *ab initio* (lo cual representa un nuevo test de la calidad de la superficie), y en segundo lugar, compararemos las constantes de velocidad obtenidas con la SEP con los limitados valores experimentales de los que se dispone. También se analizarán las constantes de equilibrio y los efectos cinéticos isotópicos (KIEs).

Como se comprobó anteriormente, a pesar de algunas diferencias, la nueva SEP-2012 reproduce razonablemente bien la superficie $\text{CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ}$, presentando como principal ventaja un coste computacional muy inferior. Así, es interesante ahora comprobar si la cinética de este sistema también se describe correctamente, teniendo en cuenta que las propiedades cinéticas no se consideraron en el proceso de ajuste. Puesto que los cálculos cinéticos son factibles (aunque con un coste computacional elevado) al nivel single point $\text{CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ}$, se llevaron a cabo estos cálculos *ab initio* para comprobar la precisión de la SEP. La tabla 23 muestra las

constantes de velocidad para la reacción directa (CVT, túnel SCT, puesto que con la información disponible con los cálculos *ab initio* no se puede aplicar la aproximación μ OMT, y CVT/SCT) y las constantes de equilibrio en el intervalo de temperatura 200 – 2000 K.

Tabla 23. Constantes de velocidad y de equilibrio.^a

| T(K) | k_f^{CVT} (NH ₃ +OH) | | SCT | | $k_f^{CVT/SCT}$ (NH ₃ +OH) | | K_{eq} | |
|------|-----------------------------------|-----------------------|-----|------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> | SEP | <i>Ab initio</i> |
| 200 | 6.5×10 ⁻¹⁵ | 6.7×10 ⁻¹⁵ | 8.5 | 8.4 | 5.5×10 ⁻¹⁴ | 5.6×10 ⁻¹⁴ | 7.4×10 ¹² | 6.8×10 ¹² |
| 230 | 1.5×10 ⁻¹⁴ | 1.5×10 ⁻¹⁴ | 5.3 | 5.0 | 7.7×10 ⁻¹⁴ | 7.6×10 ⁻¹⁴ | 1.7×10 ¹¹ | 1.6×10 ¹¹ |
| 250 | 2.2×10 ⁻¹⁴ | 2.3×10 ⁻¹⁴ | 4.2 | 3.9 | 9.4×10 ⁻¹⁴ | 9.2×10 ⁻¹⁴ | 2.3×10 ¹⁰ | 2.2×10 ¹⁰ |
| 275 | 3.5×10 ⁻¹⁴ | 3.8×10 ⁻¹⁴ | 3.3 | 3.1 | 1.2×10 ⁻¹³ | 1.2×10 ⁻¹³ | 2.9×10 ⁹ | 2.7×10 ⁹ |
| 300 | 5.2×10 ⁻¹⁴ | 5.6×10 ⁻¹⁴ | 2.8 | 2.6 | 1.4×10 ⁻¹³ | 1.4×10 ⁻¹³ | 5.1×10 ⁸ | 4.8×10 ⁸ |
| 325 | 7.2×10 ⁻¹⁴ | 7.9×10 ⁻¹⁴ | 2.4 | 2.2 | 1.7×10 ⁻¹³ | 1.8×10 ⁻¹³ | 1.2×10 ⁸ | 1.1×10 ⁸ |
| 350 | 9.6×10 ⁻¹⁴ | 1.1×10 ⁻¹³ | 2.2 | 2.0 | 2.1×10 ⁻¹³ | 2.1×10 ⁻¹³ | 3.3×10 ⁷ | 3.1×10 ⁷ |
| 375 | 1.2×10 ⁻¹³ | 1.4×10 ⁻¹³ | 2.0 | 1.8 | 2.4×10 ⁻¹³ | 2.5×10 ⁻¹³ | 1.1×10 ⁷ | 1.1×10 ⁷ |
| 400 | 1.5×10 ⁻¹³ | 1.8×10 ⁻¹³ | 1.8 | 1.7 | 2.8×10 ⁻¹³ | 3.0×10 ⁻¹³ | 4.3×10 ⁶ | 4.1×10 ⁶ |
| 425 | 1.9×10 ⁻¹³ | 2.2×10 ⁻¹³ | 1.7 | 1.6 | 3.2×10 ⁻¹³ | 3.5×10 ⁻¹³ | 1.9×10 ⁶ | 1.8×10 ⁶ |
| 450 | 2.3×10 ⁻¹³ | 2.7×10 ⁻¹³ | 1.6 | 1.5 | 3.7×10 ⁻¹³ | 4.0×10 ⁻¹³ | 8.8×10 ⁵ | 8.4×10 ⁵ |
| 500 | 3.1×10 ⁻¹³ | 3.8×10 ⁻¹³ | 1.5 | 1.4 | 4.6×10 ⁻¹³ | 5.2×10 ⁻¹³ | 2.5×10 ⁵ | 2.4×10 ⁵ |
| 700 | 7.9×10 ⁻¹³ | 1.0×10 ⁻¹² | 1.2 | 1.2 | 9.7×10 ⁻¹³ | 1.2×10 ⁻¹² | 9.3×10 ³ | 9.2×10 ³ |
| 900 | 1.5×10 ⁻¹² | 2.1×10 ⁻¹² | 1.1 | 1.1 | 1.7×10 ⁻¹² | 2.1×10 ⁻¹² | 1.5×10 ³ | 1.5×10 ³ |
| 1100 | 2.4×10 ⁻¹² | 3.5×10 ⁻¹² | 1.1 | 1.1 | 2.6×10 ⁻¹² | 3.5×10 ⁻¹² | 4.6×10 ² | 4.7×10 ² |
| 1300 | 3.6×10 ⁻¹² | 5.3×10 ⁻¹² | 1.1 | 1.1 | 3.8×10 ⁻¹² | 5.2×10 ⁻¹² | 2.0×10 ² | 2.1×10 ² |
| 1500 | 5.1×10 ⁻¹² | 7.6×10 ⁻¹² | 1.0 | 1.0 | 5.3×10 ⁻¹² | 7.4×10 ⁻¹² | 1.1×10 ² | 1.1×10 ² |
| 1800 | 7.8×10 ⁻¹² | 1.2×10 ⁻¹¹ | 1.0 | 1.0 | 8.0×10 ⁻¹² | 1.2×10 ⁻¹¹ | 5.6×10 ¹ | 5.8×10 ¹ |
| 2000 | 1.0×10 ⁻¹¹ | 1.5×10 ⁻¹¹ | 1.0 | 1.0 | 1.0×10 ⁻¹¹ | 1.5×10 ⁻¹¹ | 3.9×10 ¹ | 4.1×10 ¹ |

^a Constantes de velocidad CVT/SCT en cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Las constantes de equilibrio y los coeficientes de transmisión son adimensionales.

En el amplio intervalo de temperatura que se analizó, 200 – 2000 K, el análisis de las constantes de velocidad, los coeficientes de transmisión y las constantes de equilibrio nos permiten concluir que la SEP analítica reproduce los resultados cinéticos que se obtuvieron al nivel *ab initio* de referencia. A la temperatura más baja, 200 K, la SEP analítica reproduce la contribución del efecto túnel, 8.5 frente a 8.4, lo cual indica que la diferencia que se encontró en la topología del camino de reacción (figura 49) tiene un efecto pequeño o despreciable.

Los KIEs constituyen otro severo test de varias características de la nueva superficie (altura y anchura de la barrera, energía del punto cero en las cercanías del estado de transición y efecto túnel).

Desafortunadamente, hay pocos resultados teóricos [253] y no hay resultados experimentales para hacer una comparación. Los KIEs que se calcularon a diferentes temperaturas para las reacciones $\text{NH}_3 + \text{OH}$ y para las de dos análogos isotópicos ($\text{ND}_3 + \text{OH}$ y $\text{NH}_3 + \text{OD}$) se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. KIEs calculados con las constantes de velocidad de la SEP y *ab initio*.^a

| T (K) | KIE ($\text{ND}_3 + \text{OH}$) | | | KIE ($\text{NH}_3 + \text{OD}$) | | |
|-------|-----------------------------------|------------------|------------|-----------------------------------|------------------|------------|
| | SEP | <i>Ab initio</i> | Ref. [253] | SEP | <i>Ab initio</i> | Ref. [253] |
| 300 | 3.2 | 2.2 | 7.3 | 0.8 | 0.8 | 0.9 |
| 500 | 2.1 | 1.9 | 3.5 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| 900 | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 0.9 | 1.0 |
| 1500 | 1.2 | 1.4 | 1.9 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 2000 | 1.1 | 1.4 | 1.4 | 1.0 | 1.0 | 1.1 |

^a Los KIEs se calcularon con las constantes de velocidad CVT/SCT.

Para el cálculo de los KIEs se sigue la aproximación habitual en la que la constante de velocidad del isótopo más ligero está siempre en el numerador. Con este procedimiento, los KIEs mayores que la unidad se denominan “normales” y aquellos inferiores a la unidad se denominan “inversos”.

Al igual que en el estudio de la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$, para el cálculo de los KIEs al nivel *ab initio*, los cuales supondrían un coste computacional muy elevado, se utilizó la aproximación de un único camino de reacción. [196] Considerando los sistemas $\text{NH}_3 + \text{OH}/\text{NH}_3 + \text{OD}$, los KIEs son muy cercanos a la unidad en todo el rango de temperaturas, y están de acuerdo con los valores *ab initio* al nivel single point $\text{CCSD(T)} = \text{FULL}/\text{aug-cc-pVTZ}/\text{CCSD(T)} = \text{FC}/\text{cc-pVTZ}$, y con otros resultados teóricos. [253] Considerando los sistemas $\text{NH}_3 + \text{OH}/\text{ND}_3 + \text{OH}$, los KIEs disminuyen con la temperatura, reproduciendo los cálculos *ab initio*, aunque los antiguos cálculos *ab initio* [253] dan valores mayores a bajas temperaturas.

Una vez que se realizó la comparación con los resultados *ab initio* compararemos los resultados de la nueva superficie con los resultados experimentales. Las constantes de velocidad CVT/ μOMT de la reacción directa en el intervalo de temperatura 230 – 2000 K que se obtuvieron con la superficie SEP-2012, junto con las constantes de velocidad experimentales [244, 267] para comparación, se presentan en la tabla 25, y la figura 52 muestra la correspondiente representación de Arrhenius. En el intervalo 230-450 K se usaron los resultados recientes de Atkinson y col., [267] mientras que para mayores temperaturas se usaron resultados más antiguos de Jeffries y Smith. [244]

Tabla 25. Constantes de velocidad directas ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) con la SEP-2012 y experimentales de la reacción de transferencia de hidrógeno $\text{OH} + \text{NH}_3$.

| T(K) | $k_f^{\text{CVT}/\mu\text{OMT}} (\text{NH}_3 + \text{OH})^a$ | $k^{\text{exp.}} (\text{NH}_3 + \text{OH})^b$ |
|------|--|---|
| 230 | 9.6×10^{-14} | 6.3×10^{-14} |
| 250 | 1.1×10^{-13} | 8.7×10^{-14} |
| 275 | 1.3×10^{-13} | 1.2×10^{-13} |
| 300 | 1.6×10^{-13} | 1.6×10^{-13} |
| 325 | 1.9×10^{-13} | 2.0×10^{-13} |
| 350 | 2.3×10^{-13} | 2.5×10^{-13} |
| 375 | 2.6×10^{-13} | 3.0×10^{-13} |
| 400 | 3.0×10^{-13} | 3.5×10^{-13} |
| 425 | 3.4×10^{-13} | 4.0×10^{-13} |
| 450 | 3.9×10^{-13} | 4.5×10^{-13} |
| 500 | 4.8×10^{-13} | 6.9×10^{-13} |
| 700 | 9.9×10^{-13} | 1.4×10^{-12} |
| 900 | 1.7×10^{-12} | 2.4×10^{-12} |
| 1100 | 2.6×10^{-12} | 3.7×10^{-12} |
| 1300 | 3.8×10^{-12} | 5.2×10^{-12} |
| 1500 | 5.3×10^{-12} | 7.0×10^{-12} |
| 1800 | 8.1×10^{-12} | 9.9×10^{-12} |
| 2000 | 1.0×10^{-11} | 1.2×10^{-11} |

^a Resultados obtenidos en este trabajo con la superficie SEP-2012. ^b Valores experimentales referencias [244] y [267].

Los resultados cinéticos con la SEP-2012 reproducen las medidas experimentales en el intervalo completo de temperatura. Este buen acuerdo es importante puesto que, tal y como se dijo, la información cinética experimental no se tuvo en cuenta en el proceso de ajuste.

En este punto es importante aclarar que mientras que la comparación con los datos cinéticos experimentales representa un test de la zona cercana al camino de reacción, no nos permite estudiar la precisión de la SEP en zonas lejanas al mismo. Sin embargo, tal y como se analizó anteriormente, para esta reacción con una baja barrera esto no supone un serio problema puesto que la reacción tendrá lugar fundamentalmente en el régimen de bajas energías.

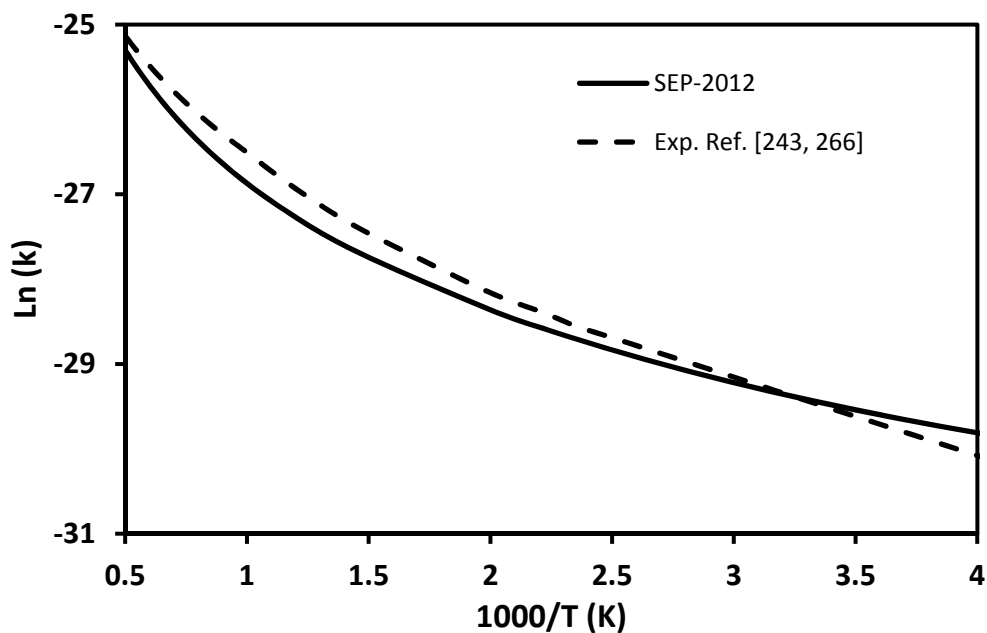


Figura 52. Representación de Arrhenius del $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) de las constantes de velocidad directas frente al inverso de la temperatura (K) en el intervalo 250-2000 K. SEP-2012 (línea continua) y valores experimentales referencias [244] y [267] (línea discontinua).

Finalmente, la energía de activación que se calcula como la pendiente local de la representación de Arrhenius es de $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, muy cercana al valor experimental, $1.8 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, en el intervalo común de temperatura, 230-450 K. [267]

Analizaremos a continuación la influencia del complejo del canal de reactivos en las constantes de velocidad. Bajo la aproximación cinética que se utilizó en esta memoria, la presencia del complejo de reactivos indica que la reacción se da en varios pasos, con un mecanismo del tipo



Las constantes de velocidad directas, $k(T)$, vendrán dadas por

$$k(T) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad 9-8$$

donde k_1 , k_{-1} y k_2 son, respectivamente, las constantes de velocidad de formación del complejo desde los reactivos, de disociación del complejo en reactivos y de disociación del complejo en productos.

Asumiendo la aproximación del estado estacionario para el complejo, y que $k_2 \ll k_{-1}$, la ecuación anterior se simplifica a

$$k(T) = K_{\text{eq}} k_2 \quad 9-9$$

donde K_{eq} es la constante de equilibrio de la formación del complejo CR desde los reactivos. A 300 K, por ejemplo, $K_{eq} = 2.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$, y $k_2 = 5.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (con la aproximación CVT/ μ OMT). Así, el valor de la constante de velocidad a 300 K es $1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el mecanismo complejo (reacción en dos pasos), frente al valor de $1.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el mecanismo directo (reacción en un paso, tabla 25). Por lo tanto, el efecto de los múltiples encuentros en el canal de entrada disminuye el valor de la constante de velocidad en un 19%. Utilizando como valor de referencia el valor experimental [267] $(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, el mecanismo directo reproduce mejor dicho resultado, aunque teniendo en cuenta el error experimental, el mecanismo complejo tampoco se puede descartar. Sin duda, son necesarios más estudios cinéticos teóricos y/o experimentales sobre esta interesante reacción.

Otra propiedad importante es la constante de equilibrio (K_{eq}) de la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$, que se muestra en la tabla 26. Con la Teoría del Estado de Transición se calcula únicamente a partir de las propiedades de reactivos y productos, por lo que el camino de reacción no influye. La tabla 26 muestra los valores de K_{eq} en el intervalo de temperatura 300-2000 K junto con los valores que se obtuvieron a partir de cálculos termoquímicos (ecuación 8-7). Sin embargo, el valor de K_{eq} que se obtuvo con los datos termoquímicos depende de la entalpía de reacción, ΔH_R^0 , la cual se obtiene desde las correspondientes entalpías de formación, ΔH_{fi}^0 , de reactivos y productos, presentando la del radical NH_2 cierta incertidumbre, como ya se analizó. Esto afectará sin duda al valor de la entalpía estándar de reacción, y por lo tanto a las constantes de equilibrio (ecuación 8-7).

Tabla 26. Constantes de equilibrio de la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$ y constantes de velocidad inversas. ^a

| T(K) | $K_{eq}^{\text{SEP-2012}}$ ($\text{NH}_3 + \text{OH}$) ^b | K_{eq}^{exp} ($\text{NH}_3 + \text{OH}$) ^c | $k_r^{\text{CVT}/\mu\text{OMT}}$ ($\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ^b | k_r ($\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ^d | k_r^{exp} ($\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ^e |
|------|--|---|---|--|---|
| 300 | 5.1×10^8 | 1.3×10^8 | 3.1×10^{-22} | 3.9×10^{-22} | 1.1×10^{-21} |
| 400 | 4.3×10^6 | 1.5×10^6 | 7.0×10^{-20} | 6.8×10^{-20} | 2.2×10^{-19} |
| 500 | 2.5×10^5 | 1.1×10^5 | 1.9×10^{-18} | 1.8×10^{-18} | 6.0×10^{-18} |
| 600 | 3.7×10^4 | 1.8×10^4 | 1.9×10^{-17} | 1.7×10^{-17} | 5.7×10^{-17} |
| 700 | 9.3×10^3 | 5.0×10^3 | 1.1×10^{-16} | 9.5×10^{-17} | 3.0×10^{-16} |
| 800 | 3.3×10^3 | 1.9×10^3 | 3.9×10^{-16} | 3.6×10^{-16} | 1.1×10^{-15} |
| 1000 | 7.8×10^2 | 4.8×10^2 | 2.7×10^{-15} | 2.6×10^{-15} | 6.9×10^{-15} |
| 1500 | 1.1×10^2 | 7.5×10^1 | 4.8×10^{-14} | 5.1×10^{-14} | 1.0×10^{-15} |
| 2000 | 3.9×10^1 | 2.9×10^1 | 2.6×10^{-13} | 3.0×10^{-13} | 4.5×10^{-13} |

^a Constantes de velocidad inversas en $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ^b Resultados de este trabajo. ^c Referencia [157].

^d Referencia [268]. ^e Referencia [269].

Teniendo en cuenta estas consideraciones, nuestros resultados están en buen acuerdo con los datos termoquímicos, y parecen indicar que los valores de las tablas JANAF se subestiman a bajas temperaturas.

Las constantes de equilibrio nos permiten calcular las constantes de velocidad de la reacción inversa, k_r , $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NH}_3$, a partir de la relación $K_{\text{eq}} = k_f/k_r$. Las constantes de velocidad inversas con la SEP-2012 se incluyen en la tabla 26 en el intervalo de temperatura 300-2000 K, junto con otros valores teóricos [268] y experimentales [269] para hacer una comparación. La correspondiente representación de Arrhenius se muestra en la figura 53.

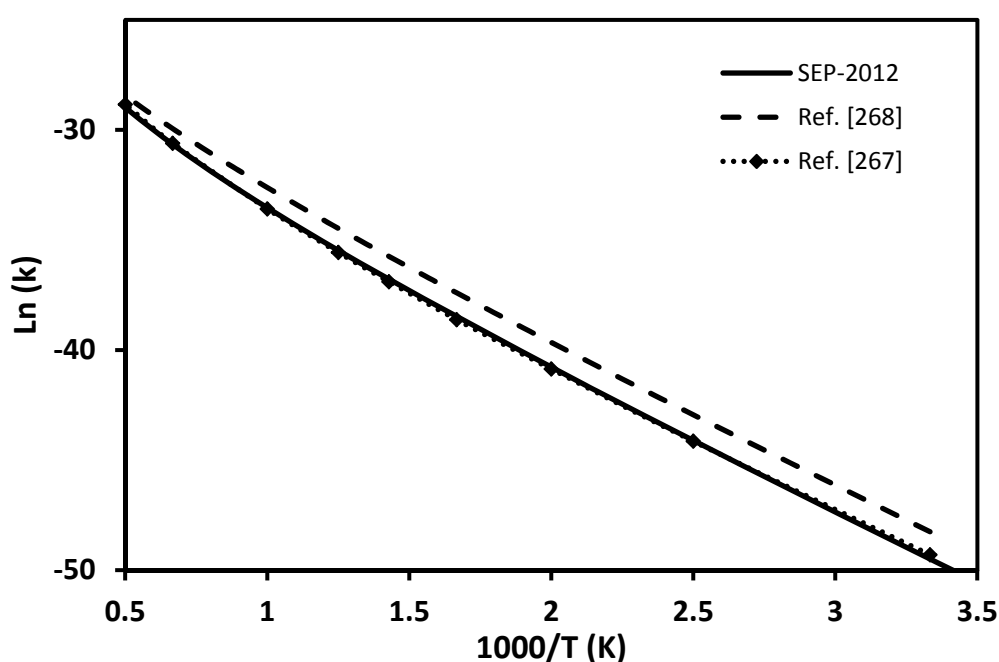


Figura 53. Representación de Arrhenius del $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) de las constantes de velocidad inversas frente al inverso de la temperatura (K) en el intervalo 300-2000 K con la SEP-2012, otros valores teóricos [268] y valores experimentales. [269]

Los dos resultados teóricos presentan un comportamiento similar en el intervalo completo de temperatura, mientras que los resultados experimentales sobrestiman los resultados teóricos por un factor de ≈ 2 . Sin embargo, es importante aclarar que las constantes de velocidad experimentales de la reacción inversa [269] se obtuvieron a partir de datos termoquímicos tomados de las tablas JANAF [157], por lo que se deben considerar con precaución y se deben revisar mediante medidas experimentales directas.

9.3. Estudio dinámico.

9.3.1. Introducción.

Una vez realizado el estudio cinético usando la nueva SEP-2012, nos centraremos en su aplicación para el estudio dinámico de la reacción exotérmica de transferencia de hidrógeno $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$, analizando la influencia de los complejos de los canales de entrada y salida en la dinámica.

La información dinámica de la que se dispone sobre este sistema es escasa. Experimentalmente, Butkovskaya y Setser [247] estudiaron la distribución vibracional de la molécula de agua que se produce en esta reacción con la técnica “infrared chemiluminescence” a temperatura ambiente, y teóricamente, Nyman [254] realizó cálculos cuánticos (QM) de dimensionalidad reducida sobre esta reacción con la aproximación conocida como “rotating bond approximation” (RBA), utilizando una superficie simplificada en la que el fragmento NH_2 se consideró como un único átomo. Esta información dinámica es sin duda útil para el análisis de la influencia de los complejos de los canales de entrada y salida en la dinámica y en el mecanismo a nivel atómico, un problema de interés hoy en día incluso en sistemas átomo-diátomo. Los resultados del análisis de la influencia de los complejos en el mecanismo de la reacción y de la distribución vibracional de la molécula de agua se expondrán en el apartado 9.3.4.

El análisis del efecto de la excitación vibracional de los reactivos $\text{OH}(v)$ y $\text{NH}_3(v)$, junto con la aplicación de las reglas de Polanyi en este sistema poliatómico constituye también un tema de gran interés, puesto que dicho análisis puede conducir a resultados engañosos en reacciones que no son átomo-diátomo. Este análisis se desarrollará en el apartado 9.3.5.

Finalmente, en el apartado 9.3.6, analizaremos los efectos de la excitación vibracional en la dinámica de la reacción $\text{OH} + \text{NH}_2\text{D}$, cuestión relacionada con la enlace y modo selectividad.

Con estos estudios se pretende dar una representación completa del sistema y ayudar en la comprensión de la dinámica de sistemas complejos.

9.3.2. Detalles computacionales.

Para los estudios dinámicos se utilizó la superficie de energía potencial previamente desarrollada, SEP-2012, y que se utilizó en el apartado anterior para el estudio cinético, en el que dio una buena respuesta. La superficie presenta una barrera adiabática (incluyendo la energía del punto

cero) de $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ y una entalpía de reacción a 0 K de $-11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, reproduciendo los valores *ab initio* que se utilizaron en el ajuste. La figura 54 muestra la variación de energía a lo largo del camino de reacción con la SEP-2012.

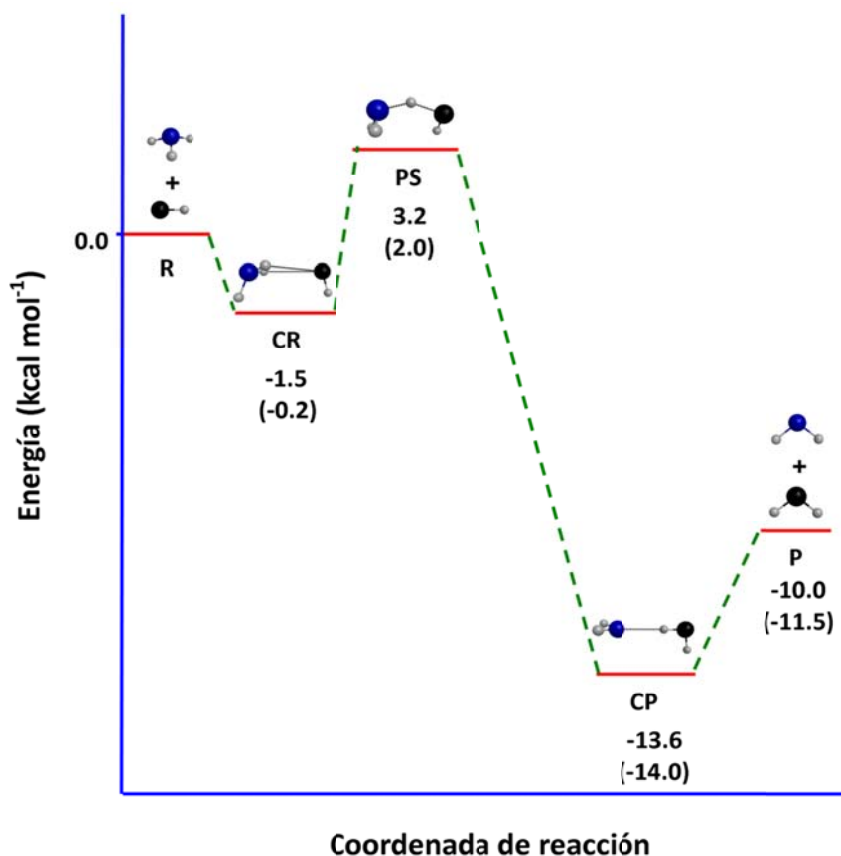
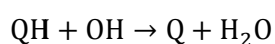


Figura 54. Perfil esquemático de la superficie de energía potencial SEP-2012 en el camino de reacción con respecto a los reactivos, OH + NH₃, que se toman como nivel cero de energía. Los valores entre paréntesis corresponden a los cambios de entalpía a 0 K, ΔH(0 K). En el punto de silla, ΔH(0 K) corresponde a la entalpía de activación a 0 K.

Únicamente con propósitos comparativos, también se utilizó la superficie simplificada que desarrolló Nyman, [254] en la que el fragmento NH₂ se trató como un pseudo-átomo, Q



Básicamente, esta superficie consiste en un término LEP de tensión que describe la interacción Q – H – O, que se aumenta con un potencial que describe la molécula de agua (los detalles de esta SEP se pueden encontrar en el artículo original). Nos referiremos a esta superficie como SEP-1996.

9.3.3. Cálculos de trayectorias cuasiclásicas.

Los cálculos de trayectorias [223, 224] se realizaron con el programa VENUS96 [225], adaptado a nuestra SEP analítica. La precisión de las trayectorias se comprobó mediante la conservación de la energía total y del momento angular. El tamaño de paso para la integración fue de 0.03 fs, con una separación inicial entre el átomo de O y el centro de masas del amoníaco de 10.0 Å. Las trayectorias se finalizaron cuando la distancia O – N se hacía mayor de 11.0 Å. Se comprobó que mayores distancias de separación no afectaban a los resultados finales.

El máximo parámetro de impacto reactivo, $b_{\text{máx}}$, se determinó con un procedimiento similar al seguido en la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$. Una vez determinado, las trayectorias se calcularon para cada condición inicial (que se detallarán más adelante) muestreando el parámetro de impacto, b , según la ecuación 8-11.

La probabilidad de reacción se calculó con la ecuación 6-13, y la sección eficaz total con la ecuación 6-15.

Para considerar el problema de la energía del punto cero en nuestros cálculos clásicos se aplicarán, al igual que se hizo con el sistema $\text{Cl} + \text{NH}_3$, diferentes aproximaciones dentro de los métodos pasivos. Además, en este trabajo tenemos una buena oportunidad para analizar las diferentes alternativas en el estudio de dicho problema, ya que disponemos de información experimental. [247] Sin embargo, se debe ser cauto a la hora de utilizar estas aproximaciones sin disponer de ningún cálculo cuántico.

9.3.4. Análisis del mecanismo de reacción y de la distribución vibracional del producto H_2O .

En este estudio se calcularon dos conjuntos de trayectorias independientes con diferentes objetivos. Un primer conjunto de trayectorias se calculó a temperatura ambiente para realizar una comparación con los experimentos dinámicos de Butkovskaya y Setser, [247] mientras que el segundo conjunto se calculó a diferentes energías de colisión para realizar una descripción dinámica más completa y para realizar una comparación con el único estudio teórico del que se dispone, un cálculo cuántico de dimensionalidad reducida. [254]

A. Nos centraremos en primer lugar en el estudio canónico a 298 K. En este estudio, se

calcularon 100000 trayectorias con una distribución térmica de la energía rotacional y vibracional a 298 K como condiciones iniciales del reactivo NH₃, mientras que los números cuánticos rotacionales y vibracionales del reactivo OH se fijaron en 0. La energía traslacional relativa se eligió también de una distribución térmica a 298 K.

En este caso, el valor de b_{\max} fue 2.9 Å. La comparación entre los resultados QCT y los resultados experimentales de Butkovskaya y Setser [247] servirá como test del método y de la SEP.

La energía de colisión se obtuvo de una distribución térmica a 298 K tal y como está implementada en VENUS96, tratándose de una distribución de flujo de Maxwell-Boltzmann

$$P(E) = \frac{E}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad 9-10$$

La figura 55 muestra esta distribución en la que los valores entre 0.5 y 1.0 kcal mol⁻¹ son los más probables.

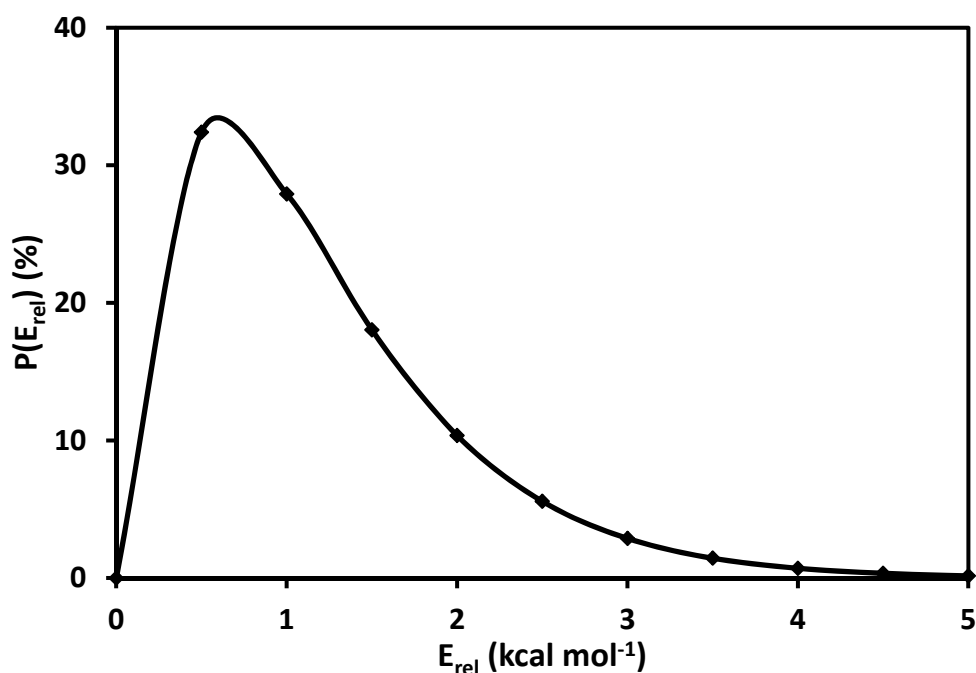


Figura 55. Distribución de flujo de energía traslacional de Maxwell-Boltzmann (ecuación 9-10) a 298 K.

Puesto que la barrera adiabática es 2.0 kcal mol⁻¹, la reactividad a esta temperatura será baja, mientras que la reactividad a energías de colisión menores será debida a violaciones de la ZPE.

A.1. En su estudio experimental, Butkovskaya y Setser [247] encontraron que la fracción de energía vibracional del producto H₂O a 298 K es 0.54. La tabla 27 presenta la fracción de energía promedio en traslación, f_{tras} , en vibración y en rotación de los productos H₂O y NH₂, $f_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{O})$, $f_{\text{rot}}(\text{H}_2\text{O})$, $f_{\text{vib}}(\text{NH}_2)$ y $f_{\text{rot}}(\text{NH}_2)$, a 298 K, considerando tres aproximaciones diferentes para considerar el problema de la ZPE, junto con el valor experimental para comparación. En la aproximación HB-Todas se incluyen todas las trayectorias reactivas, independientemente de la energía vibracional de los productos. La aproximación HB-ZPE-H₂O (o HB-ZPE no espectador) considera las trayectorias en las que el producto H₂O tiene una energía vibracional por encima de su ZPE, independientemente de la energía vibracional del otro producto, NH₂. Finalmente, la aproximación HB-DZPE considera únicamente las trayectorias en las que ambos productos, NH₂ y H₂O, tienen una energía vibracional superior a su ZPE.

Tabla 27. Fracciones de energía de los productos (en porcentaje) a 298 K.

| | HB-Todas | HB-ZPE-H ₂ O | HB-DZPE | Exp. ^a |
|-----------------------------------|----------|-------------------------|---------|-------------------|
| $f_{\text{v}} \text{NH}_2$ | 5 | 5 | 21 | |
| $f_{\text{r}} \text{NH}_2$ | 6 | 6 | 6 | |
| $f_{\text{v}} \text{H}_2\text{O}$ | 69 | 69 | 54 | 54 |
| $f_{\text{r}} \text{H}_2\text{O}$ | 7 | 7 | 6 | |
| f_{tras} | 13 | 13 | 13 | |

^a Referencia [247].

El mejor acuerdo se obtiene con el criterio HB-DZPE, mientras que los otros dos criterios sobrestiman el valor experimental. Los resultados QCT muestran que la energía se libera principalmente en forma de energía vibracional del producto H₂O con una menor energía interna en el producto NH₂, aunque este porcentaje varía con el criterio que se utilice. Así, la energía interna del NH₂ es mayor al utilizar el criterio HB-DZPE puesto que en este caso no se consideran las trayectorias en las que el NH₂ tiene una energía vibracional inferior a su ZPE, las cuales disminuyen artificialmente la energía vibracional media del NH₂ con los demás criterios.

El hecho de que el criterio HB-ZPE-H₂O proporcione mayores valores que un criterio más estricto como es el HB-DZPE muestra en esta reacción que un alto porcentaje del producto NH₂ aparece con una energía vibracional por debajo de su ZPE. Así, mientras que el producto H₂O aparece siempre con una energía vibracional por encima de su ZPE, el 78% de las trayectorias dan lugar al producto NH₂ con una energía vibracional por debajo de su ZPE, dándose una violación de la ZPE. Por lo tanto, parte de esta energía vibracional se puede utilizar para aumentar la reactividad, habiendo reactividad incluso cuando la energía de colisión es inferior al umbral energético de la reacción (barrera adiabática). En otras

palabras, hay cierta posibilidad de que la reacción ocurra debido a una transferencia artificial de energía. En este análisis de las trayectorias se observó que la energía asociada a los movimientos ortogonales al camino de reacción (modos vibracionales durante la evolución $\text{NH}_3 - \text{NH}_2$) se transforma en energía traslacional a lo largo del mismo, y que estas transferencias $V \rightarrow T$ se utilizan para superar la barrera. Por lo tanto, el producto NH_2 aparece con una energía vibracional por debajo de su ZPE, lo cual está prohibido desde un punto de vista cuántico, siendo ésta la razón del diferente comportamiento que se observó en función del criterio utilizado para considerar la ZPE.

Dado el buen acuerdo que se obtuvo entre la limitada información experimental de la que se dispone y el criterio HB-DZPE, éste será el método que se utilizará en el resto de la memoria para analizar las propiedades dinámicas de esta reacción.

A.2. A continuación analizaremos la naturaleza de las trayectorias y el mecanismo de reacción a nivel atómico. Para ello se realizó un análisis individual de las trayectorias reactivas a esta temperatura. Para esta reacción exotérmica con pozos en los canales de entrada y salida, el análisis individual de las trayectorias reactivas mostró que tienen lugar diferentes mecanismos (figura 56) en función de la energía de colisión (que se obtiene de la distribución que se representa en la figura 55). Al igual que con el $\text{Cl} + \text{NH}_3$, se distinguió entre mecanismo directo e indirecto (que transcurre a través de la formación de los complejos). Para cuantificar estos tipos, se utilizó el tiempo de integración medio: ≤ 120 fs para el mecanismo directo y >120 fs para el mecanismo indirecto, mediante la visualización individual de las trayectorias. Al igual que en el anterior sistema, clasificaremos los tipos de trayectorias en directas, T-D (figura 56), indirectas: T-CR, T-CP, T-CR-CP (figura 56), trayectorias con complejos de corta vida y trayectorias con complejos de larga vida.

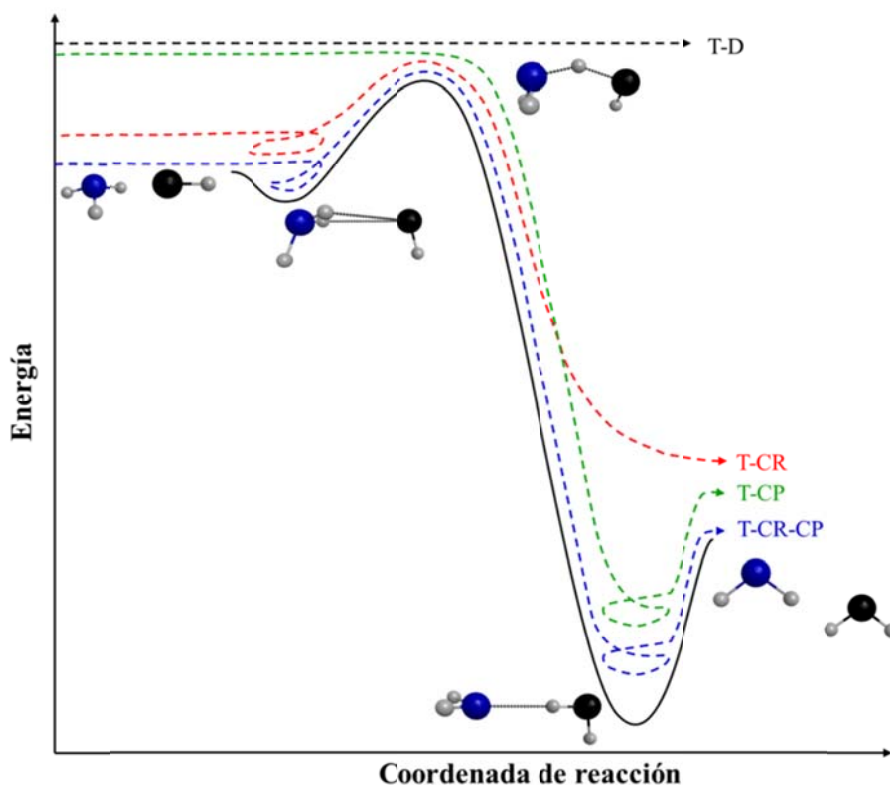


Figura 56. Análisis individual de las trayectorias reactivas mostrando los diferentes mecanismos de reacción con la superficie SEP-2012.

Para mostrar el tipo de trayectorias reactivas implicadas en esta reacción, la figura 57 muestra la evolución de la distancia de los enlaces N – H (enlace que se rompe, línea discontinua) y O – H (enlace que se forma, línea continua) en función del tiempo, para los diferentes tipos de trayectorias. En el mecanismo directo (figura 57.a), el OH colisiona con el NH₃ y forma el producto H₂O que inmediatamente se separa del producto NH₂. Con la SEP-2012, con pozos en los canales de entrada y salida, en torno a un 75% de las trayectorias son directas, lo cual indica que aunque las energías de colisión son bajas, la mayor parte de las trayectorias no se ven influenciadas por los pozos debido a la baja barrera energética.

En el mecanismo indirecto (figuras 56 y 57), la situación es más complicada. Con la SEP-2012 se encontraron dos tipos básicos de trayectorias, las que caen en la zona del complejo de reactivos (figuras 56 y 57.b, tipo T-CR), que representan un 2% de las trayectorias, y las que caen en la zona del complejo de productos (figuras 56 y 57.c, tipo T-CP), que representan el 23% restante. En el primer caso, los reactivos OH y NH₃ sufren varias colisiones en el canal de entrada, con diferentes transferencias de energía entre los movimientos de traslación, rotación y vibración. El sistema reactivo permanece en el complejo de reactivos tras la colisión hasta que después de un cierto tiempo la trayectoria encuentra su

camino hacia los productos. Debido a la baja proporción de este tipo de trayectorias (2%), su influencia en la dinámica será pequeña o despreciable.

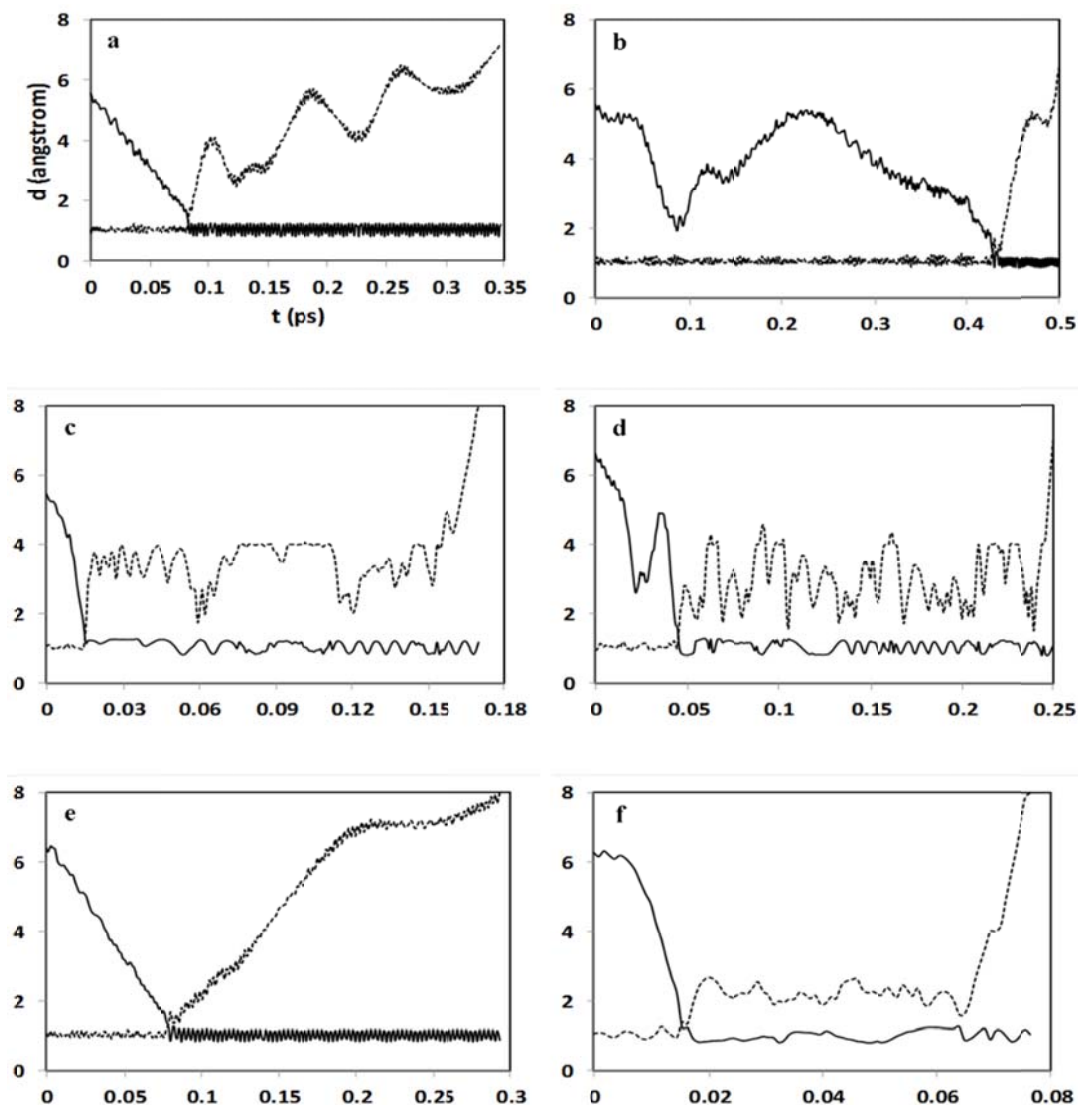


Figura 57. Representación de los diferentes mecanismos de reacción, mostrando la evolución de las distancias N – H (enlace que se rompe, línea discontinua) y O – H (enlace que se forma, línea continua) en función del tiempo (ps), con la superficie SEP-2012: panel a, trayectoria directa (T-D); panel b, trayectoria indirecta en el canal de entrada (T-CR); panel c, trayectoria indirecta en el canal de salida (T-CP); panel d, trayectoria indirecta en los canales de entrada y salida (T-CR-CP); panel e, trayectoria indirecta con complejo de corta vida; y panel f, trayectoria indirecta con complejo de larga vida.

En el segundo caso (figuras 56 y 57.c, tipo T-CP, 23% de las trayectorias), una vez que los dos productos se forman, el H₂O y el NH₂ no se separan y pueden dar lugar a dos mecanismos diferentes: en

primer lugar, pueden permanecer en la zona del complejo de productos permitiendo varias colisiones entre ambos, que normalmente van acompañadas de rotaciones de los productos H_2O y NH_2 . Tras un cierto tiempo (que dependerá de la trayectoria) los productos se separan. Este mecanismo de reacción es similar al mecanismo “yo-yo” que nos encontramos en la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$, y es consecuencia directa de la presencia del complejo. En segundo lugar, se encontraron complejos de transición de corta vida (con tiempo de vida media de 5 – 10 fs, figura 57.e) y de larga vida (con tiempo de vida media de 30 – 80 fs, figura 57.f).

Finalmente, también nos encontramos con la combinación de las trayectorias que rebotan en el canal de entrada (figura 57.b) y en el canal de salida (figura 57.c), aunque éstas (figuras 56 tipo T-CR-CP y 57.d) no son estadísticamente significativas en la dinámica de la reacción. Estos resultados muestran la complejidad y la diversidad dinámica de las trayectorias reactivas debido a la presencia de pozos en los canales de entrada y salida, aunque para la reacción en estudio la dinámica está más condicionada por el complejo del canal de salida. Comparando las dos reacciones con varios mínimos que se han estudiado en esta memoria, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ y $\text{OH} + \text{NH}_3$, concluimos que mientras en la primera el cambio de mecanismo se debe a la presencia de pozo en el canal de entrada, en la segunda este cambio es debido a la presencia del pozo del canal de salida, siendo en esta última la influencia del complejo de reactivos prácticamente despreciable en las propiedades dinámicas.

A.3. Analizaremos a continuación la distribución de energía rotacional. Puesto que estamos considerando productos poliatómicos, la obtención de la distribución rotacional en función de los números cuánticos rotacionales no es sencilla, pero aun así podemos obtener una buena aproximación con la distribución de energía rotacional de los productos. Debido al comportamiento que se observó en el análisis de la energía vibracional del producto H_2O , se eligió como aproximación más apropiada la del criterio HB-DZPE. Con el objetivo de hacer una comparación, también se utilizó un criterio más “cuántico”, el método 1GB. [128]

Para la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(v) + \text{NH}_2(v')$, con los reactivos en su correspondiente estado vibracional fundamental, se obtuvieron los siguientes valores para la fracción media de energía vibracional de los productos (tabla 27): $\langle f_v \rangle_{\text{H}_2\text{O}} = 0.54$ y $\langle f_{v'} \rangle_{\text{NH}_2} = 0.21$. Así, para el producto H_2O , la energía disponible es suficiente como para excitar el modo de flexión hasta $v = 3$, independientemente de la energía vibracional del producto NH_2 . De igual forma, para el producto NH_2 , la energía es suficiente como para excitar el modo de flexión hasta $v' = 2$, independientemente de la energía vibracional del producto H_2O . Las distribuciones rotacionales QCT con la SEP-2012 a 298 K se muestran en la figura 58 para los productos $\text{NH}_2(v' = 0)$ (panel a) y $\text{H}_2\text{O}(v = 0)$ (panel b), independientemente de la energía

vibracional del otro producto.

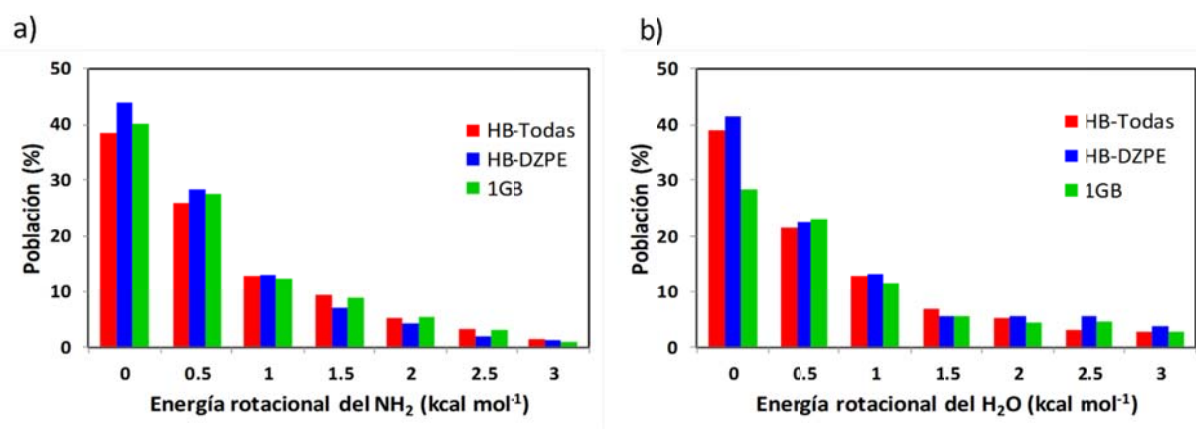


Figura 58. Distribución rotacional QCT de los productos NH₂(v' = 0) (panel a) y H₂O(v = 0) (panel b) a 298 K con la superficie SEP-2012 y con tres aproximaciones diferentes para considerar la ZPE: HB-Todas, HB-DZPE y 1GB.

Ambos productos aparecen con una distribución rotacional fría y ancha a esta temperatura, como consecuencia del estado de transición lineal de esta reacción, que genera un pequeño torque. Desafortunadamente, no se dispone de resultados experimentales ni teóricos con los que comparar. En el análisis de esta propiedad debemos tener en cuenta dos consideraciones. En primer lugar, el estado de transición lineal es consecuencia de la SEP, siendo el estado de transición *ab initio* no lineal. Así, cabría esperar una distribución rotacional más caliente como consecuencia del mayor torque que se genera en una configuración no lineal. En segundo lugar, esta anchura en ambas distribuciones rotacionales podría ser artificial, debido a que los métodos QCT tienden a dar distribuciones rotacionales que son más calientes y anchas que las que se obtienen experimentalmente o con métodos QM. [229-234] Ambos efectos tienen comportamientos opuestos, por lo que tenderían a cancelarse. Esperamos que futuros experimentos o cálculos dinámicos cuánticos confirmen esta predicción.

En cuanto a la influencia de los diferentes métodos para considerar la ZPE en las distribuciones rotacionales, en la figura 58 se observa que los métodos HB-Todas, HB-DZPE y 1GB dan resultados similares, indicando que al menos esta propiedad no depende del criterio que se utilice.

A.4. Para finalizar con este estudio dinámico canónico a 298 K analizaremos la distribución angular de los productos. A esta temperatura son diferentes energías de colisión las que contribuyen de

acuerdo a la distribución de energía que se utiliza (ecuación 9-10), donde las energías entre 0.5 – 1.0 kcal mol⁻¹ son las más probables. Hay que tener en cuenta que esta distribución angular no se puede comparar directamente con los experimentos ni con los resultados que se mostrarán más adelante obtenidos a una energía de colisión determinada.

Comenzaremos analizando la influencia del método para considerar la ZPE sobre esta propiedad utilizando el conjunto completo de trayectorias, es decir las del mecanismo directo e indirecto. Las distribuciones angulares QCT del producto H₂O con respecto al OH incidente (que se obtuvieron como el promedio de la velocidad relativa multiplicada por la sección eficaz diferencial, $\langle v_r \cdot DCS \rangle$), y que se ajustaron con los polinomios de Legendre [135]), aparecen en la figura 59.

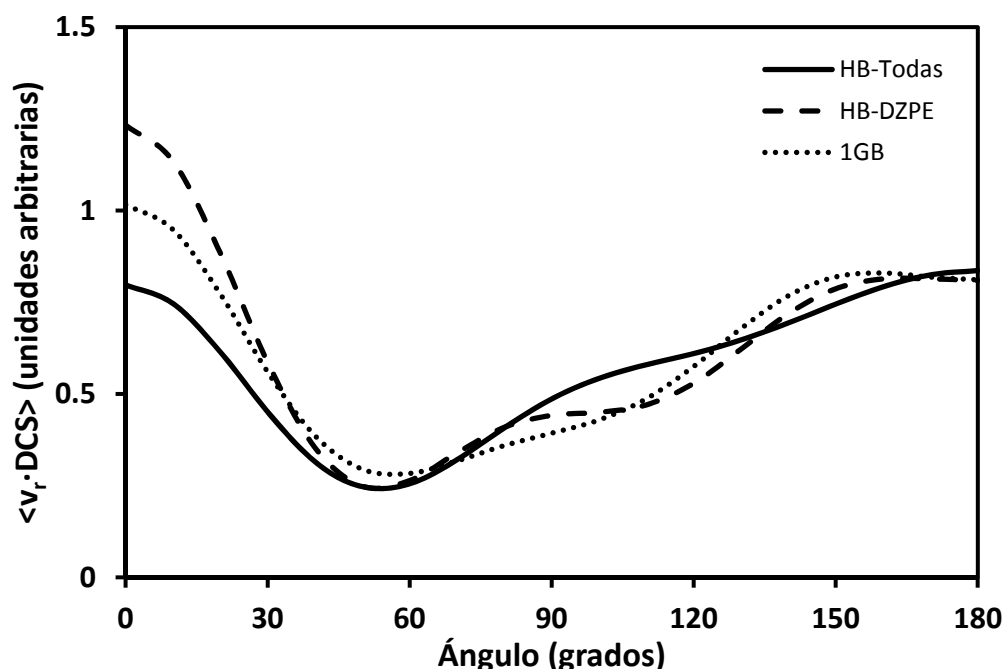


Figura 59. Distribución angular QCT a 298 K con la superficie SEP-2012 para el producto H₂O (con respecto al OH incidente) con los criterios HB-Todas, HB-DZPE y 1GB.

Los ángulos de scattering muestran un comportamiento forward-backward que es independiente del criterio que se adopta para considerar la ZPE, aunque este comportamiento es menos evidente con los métodos 1GB y HB-Todas. Esta distribución forward-backward es típica de reacciones que transcurren a través de mínimos profundos, que en este caso representa el 25% de las trayectorias.

Se analizó también el comportamiento de los mecanismos directo (75%) e indirecto (25%) de manera separada (figura 60). Puesto que se obtuvo un comportamiento similar con las tres

aproximaciones para la ZPE, en este análisis se utilizó el criterio HB-Todas debido a que con él se dispone de un mayor número de trayectorias, siendo la estadística más precisa. Cuando se consideran todas las trayectorias (directas e indirectas, panel a), la distribución angular muestra una forma forward-backward, dominando ligeramente el comportamiento backward. El mecanismo directo (panel b), como era de esperar, muestra un comportamiento similar, y la distribución backward se debe a un mecanismo de rebote asociado a bajos parámetros de impacto.

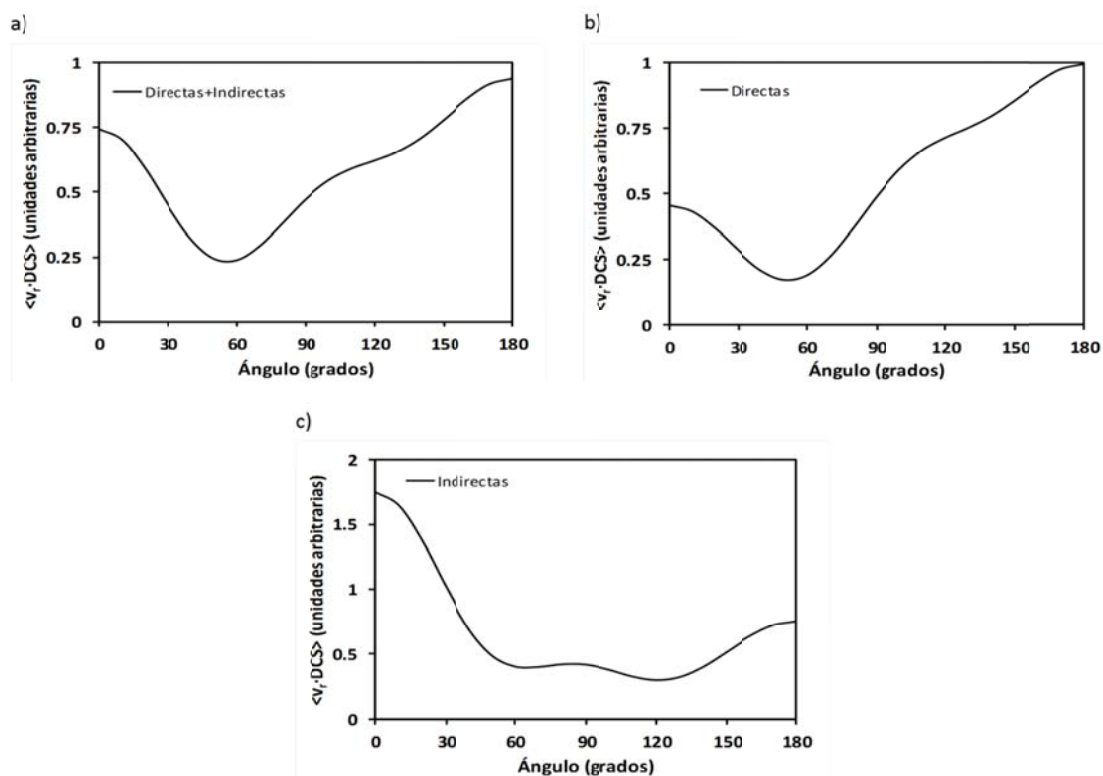


Figura 60. Distribución angular QCT a 298 K con la superficie SEP-2012 para el producto H₂O (con respecto al OH incidente), incluyendo todas las trayectorias (directas e indirectas), y diferenciando entre las trayectorias directas e indirectas.

El mecanismo indirecto (panel c) se caracteriza por una distribución forward con cierto carácter backward, como suele ocurrir en reacciones que transcurren a través de mínimos profundos. Debido a la proporción de ambos tipos de trayectorias, se obtiene un comportamiento forward-backward cuando se considera el conjunto total de las trayectorias (directas e indirectas).

B. Para completar el estudio dinámico de la reacción OH + NH₃ mostraremos los resultados que se obtuvieron del estudio a diferentes energías de colisión (en lugar de a temperatura constante). Los objetivos que nos propusimos fueron obtener más información acerca del mecanismo y de la influencia de los complejos así como comparar con el único estudio dinámico teórico del que se dispone para esta reacción, [254] el cual se realizó sobre otra superficie, SEP-1996. En primer lugar, sobre la SEP-2012 se calcularon conjuntos de 50000 trayectorias a cada una de las energías de colisión que se consideraron, en el intervalo 1.0 – 14.0 kcal mol⁻¹. El reactivo NH₃ se consideró en el estado vibracional fundamental, mientras que su energía rotacional fue de RT/2 en cada eje de la molécula, a 298 K. La energía vibracional y rotacional del reactivo OH se eligieron de forma similar a como se hizo en el estudio canónico. En este estudio, dependiendo de la energía de colisión considerada, 1.0 – 14.0 kcal mol⁻¹, el valor de $b_{\text{máx}}$ varió dentro del intervalo 3.2 – 2.7 Å. En segundo lugar, para comparar con los únicos estudios dinámicos disponibles (QM de dimensionalidad reducida [254]), se calculó otro conjunto de trayectorias a energía de colisión constante, también en el intervalo 1.0 – 14.0 kcal mol⁻¹, usando ahora la superficie SEP-1996. Así, al comparar los resultados QM de dimensionalidad reducida con los resultados QCT (de esta memoria) sobre la misma superficie SEP-1996 podremos analizar las aproximaciones incluidas en ambos métodos dinámicos.

B.1. El análisis pormenorizado de las trayectorias nos confirma que esta compleja reacción química presenta diferentes mecanismos de reacción (tabla 28).

Tabla 28. Mecanismo de reacción en función de la energía de colisión con la SEP-2012.

| Energía de colisión ^a | Trayectorias directas (%) ^b | Trayectorias indirectas (%) ^c |
|----------------------------------|--|--|
| 1.0 | 75 | 25 |
| 2.0 | 85 | 15 |
| 3.0 | 91 | 9 |
| 4.0 | 97 | 3 |
| 5.0 | 97 | 3 |
| ≥6.0 | 100 | 0 |

^a En kcal mol⁻¹. ^b Porcentajes calculados con respecto al número total de trayectorias reactivas. ^c

Porcentaje total de trayectorias indirectas (calculadas con respecto al número total de trayectorias reactivas). Estas trayectorias indirectas corresponden principalmente a trayectorias que caen en el complejo de productos; son muy pocas las trayectorias que caen en el complejo de reactivos (≤ 2.0 %).

En general, el porcentaje de trayectorias indirectas es pequeño (≤ 25%) incluso a bajas energías de

colisión, y de éstas la mayor parte caen únicamente en el complejo de productos, corroborando que en esta reacción la influencia del complejo de reactivos será menos significativa que la del complejo de productos.

B.2. La función de excitación QCT con la superficie SEP-2012 en el intervalo 1.0 – 14.0 kcal mol⁻¹ y con diferentes aproximaciones para considerar el problema de la ZPE se representa en la figura 61 (panel a).

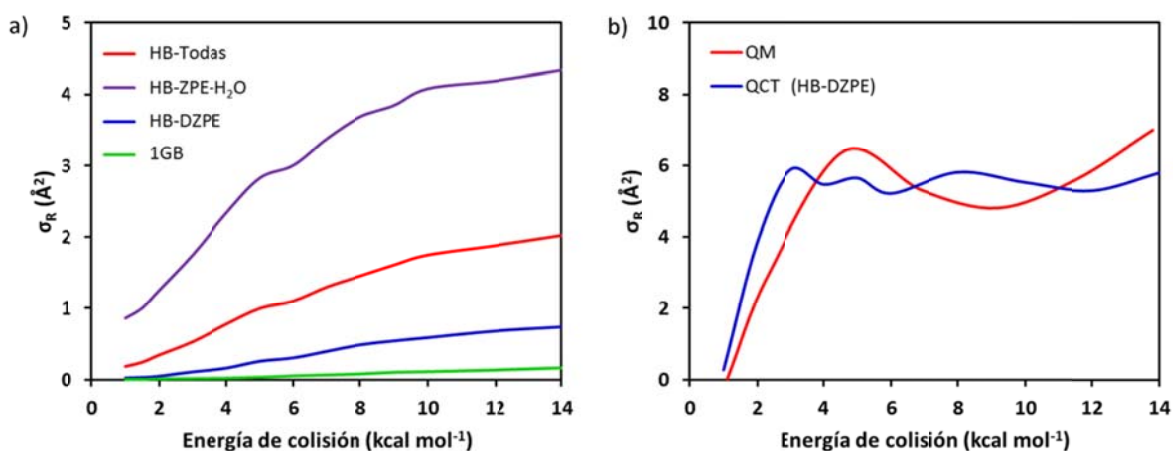


Figura 61. Sección eficaz reactiva (\AA^2) en función de la energía de colisión (kcal mol⁻¹). Panel a: Cálculos QCT con la superficie SEP-2012 y con diferentes aproximaciones para considerar la ZPE. Panel b: Cálculos con la superficie SEP-1996, con el método QM de dimensionalidad reducida [254] y con el método QCT con el criterio DZPE. Para mayor claridad, los datos de la SEP-1996 (panel b) se escalaron con respecto a los de mayor área.

Esta función presenta el comportamiento típico de las reacciones con barrera, es decir un aumento continuo de la reactividad con la energía de colisión. Puesto que la barrera adiabática es 2.0 kcal mol⁻¹, la reactividad por debajo de esta energía es artificial ya que el método QCT es clásico y no es posible obtener reactividad a energías por debajo de la barrera (efecto túnel). Las aproximaciones HB-DZPE y 1GB proporcionan una reactividad prácticamente nula a energías por debajo del umbral energético, cumpliendo con esta condición. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el criterio 1GB se aplicó considerando las trayectorias reactivas que daban lugar al producto H₂O con una energía vibracional igual a la de su estado vibracional fundamental, H₂O(0,0,0), independientemente de la energía vibracional del producto NH₂, por lo que no es directamente comparable con los resultados obtenidos

con el resto de aproximaciones, en los que se considera cualquier energía vibracional en ambos productos. Esto explica también los valores tan bajos de la función de excitación con el criterio 1GB en comparación con los de los demás criterios, incluso con el HB-DZPE, que como se comprobó también en el estudio del anterior sistema, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$, es un criterio demasiado estricto. También es importante destacar que para esta reacción el resultado puramente clásico (HB-Todas) reproduce la variación de la función de excitación con la energía de colisión, no mostrando el brusco aumento en la probabilidad de reacción, y por consiguiente en la sección eficaz reactiva, a bajas energías de colisión que se observó con este mismo criterio en el estudio del sistema $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$. Esto demuestra nuevamente que el complejo de reactivos en la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$ no es tan importante en la dinámica, adquiriendo el papel principal el complejo de productos.

Los resultados de la función de excitación de la figura 61 (panel a) muestran la fuerte influencia que tiene la aproximación de la ZPE en la sección eficaz reactiva, a diferencia de lo que ocurría con las distribuciones rotacionales y angulares, que prácticamente eran insensibles al criterio utilizado. Luego a la hora de estudiar propiedades como la probabilidad de reacción o la función de excitación, lo más adecuado es un cálculo cuántico, debiendo considerar con precaución los cálculos QCT en el análisis de estas propiedades dinámicas tan importantes.

Desafortunadamente, no se dispone de información experimental para hacer una comparación, y únicamente se dispone de un estudio teórico (figura 61, panel b). [254] Nyman realizó cálculos cuánticos de dimensionalidad reducida para evaluar la sección eficaz reactiva con la superficie SEP-1996, encontrando que el producto H_2O aparece casi en su totalidad en el estado vibracional fundamental, $v = 0$, y que la función de excitación presenta un pico a bajas energías, que se relacionó con estados cuantizados. Nuestros cálculos QCT con SEP-2012 (panel a) muestran una variación más suave con la energía de colisión (independientemente de la aproximación que se utilice).

Para aclarar este comportamiento de la función de excitación, también realizamos cálculos QCT con la superficie SEP-1996 [254] (figura 61, panel b) en el intervalo de energía $1.0 - 14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, obteniendo a cada energía los valores de $b_{\text{máx}}$. Estos valores variaron muy poco, desde 2.4 a 2.3 \AA . En este análisis clásico encontramos que la función de excitación también presentaba un pico a bajas energías de colisión (aunque menos pronunciado), que parece indicar que es debido a la naturaleza de la SEP más que a estados cuantizados. Así, el que este pico sea real o consecuencia del modelo de dimensionalidad reducida y/o de la SEP que se utilizó es una cuestión abierta, que necesita más estudios teórico/experimentales.

B.3. Dado el comportamiento que se obtuvo en el análisis de la sección eficaz reactiva, elegimos el criterio HB-DZPE como el más apropiado para esta reacción. También se utilizó este criterio para analizar las fracciones de energía en los productos. La figura 62 muestra, con la SEP-2012, la fracción media de energía traslacional, f_{tras} , e interna de los productos, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$ y $f_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O})$, en función de la energía de colisión.

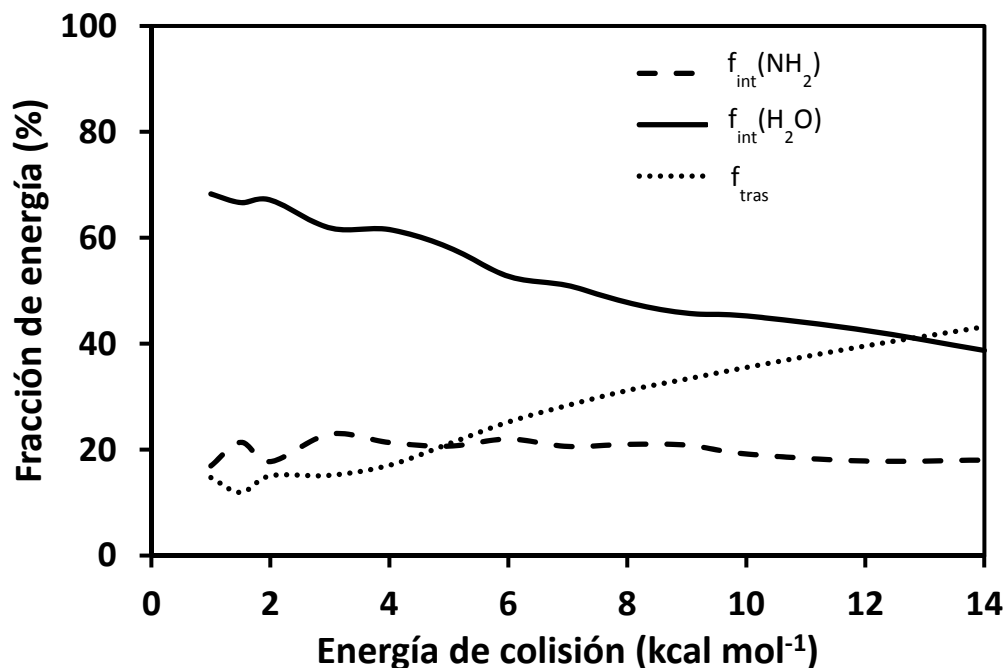


Figura 62. Resultados QCT con la superficie SEP-2012 para la fracción media de energía traslacional, f_{tras} , y energía interna de los productos, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$ y $f_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O})$, en porcentaje, en función de la energía de colisión, con el criterio HB-DZPE.

La energía interna de los productos disminuye con la energía de colisión (especialmente la del producto H_2O), mientras que la energía traslacional aumenta en la misma cantidad.

Para analizar la influencia del criterio utilizado para la energía del punto cero sobre esta propiedad también se realizaron cálculos con otras aproximaciones. Concluimos que la fracción de energía en los productos no se ve fuertemente influenciada por la aproximación utilizada para considerar el problema de la ZPE, al igual que ocurría en la reacción $\text{Cl} + \text{NH}_3$.

B.4. Finalmente calcularemos la distribución angular de los productos, que nos permitirá analizar el papel de los complejos intermedios en la reacción en función de la energía de colisión.

Analizaremos el comportamiento a bajas y altas energías de colisión (2.0 y 10.0 kcal mol⁻¹) (figura 63, donde se representa la DCS) como ejemplos de mecanismos indirectos y directos, respectivamente (tabla 28).

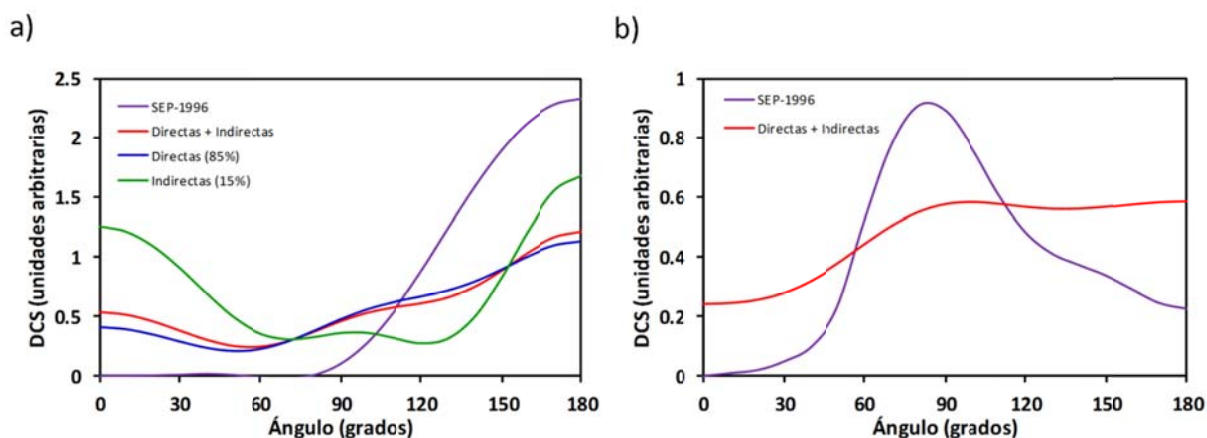


Figura 63. Resultados QCT de la distribución angular del producto H₂O (con respecto al OH incidente) con las superficies SEP-2012 y SEP-1996 a bajas (2.0 kcal mol⁻¹, panel a) y altas (10.0 kcal mol⁻¹, panel b) energías de colisión. Se muestra el comportamiento de las trayectorias directas, indirectas y totales.

Analizaremos en primer lugar el comportamiento a bajas energías de colisión (2.0 kcal mol⁻¹) considerando las trayectorias directas, indirectas y el conjunto completo de trayectorias (figura 63, panel a). Mientras que el mecanismo indirecto (15% de la reactividad, principalmente debido a las trayectorias que caen en el complejo de productos) se caracteriza por una distribución forward-backward, como es habitual en reacciones que transcurren a través de mínimos profundos, el mecanismo directo presenta un comportamiento backward, relacionado con un mecanismo de rebote asociado a bajos parámetros de impacto. Al considerar todas las trayectorias (directas e indirectas), debido a la proporción de ambos conjuntos la distribución angular presenta una distribución backward, con cierto carácter forward.

En cuanto al comportamiento a altas energías de colisión (10.0 kcal mol⁻¹), donde domina el mecanismo directo (a energías por encima de 6.0 kcal mol⁻¹ ninguna trayectoria cae en los pozos), el comportamiento es muy diferente (figura 63, panel b). Ahora la energía de colisión es suficiente para superar el umbral energético y las trayectorias presentan una distribución backward, asociada a un mecanismo de rebote con bajos parámetros de impacto.

Con el objetivo de hacer una comparación también se analizó esta propiedad con cálculos QCT

con la superficie SEP-1996 [254] (figura 63), encontrando un comportamiento muy diferente. A $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (figura 63, panel a) esta superficie presenta una distribución backward, sin evidencia del comportamiento forward-backward asociado a la presencia de complejos. A $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (figura 63, panel b) encontramos una evidente distribución sideways, tendencia que también se encontró con los cálculos QM de dimensionalidad reducida. [254] Por tanto, estos resultados son muy diferentes a los que nos encontramos con cálculos QCT con nuestra superficie SEP-2012, en la que se incluyen todas las dimensiones del sistema, y suponemos que la diferencia se debe a la simplicidad de la superficie diátomo-diátomo de Nyman. [254]

B.5. Para finalizar el estudio dinámico puede resultar muy interesante comparar estos resultados con los obtenidos para la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$, previamente analizada. Ambas reacciones presentan complejos en sus caminos de reacción, y aunque la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$ (SEP-2012) presenta una distribución backward asociada a bajos parámetros de impacto, a la misma energía de colisión la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ muestra una distribución sideways-forward asociada a parámetros de impacto mayores.

Para analizar en mayor detalle la influencia del parámetro de impacto en la distribución angular, y por lo tanto en el mecanismo, la figura 64 muestra la función opacidad (probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto) para ambas reacciones, a la misma energía de colisión, $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. La contribución de parámetros de impacto más pequeños conduce a distribuciones backward de los productos. Claramente, la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$ presenta una mayor contribución de pequeños parámetros de impacto, favoreciendo la distribución backward. Mientras que para la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$ no se encontraron trayectorias reactivas para valores de b mayores de 3.0 \AA , para la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ el valor de $b_{\text{máx}}$ se extendía hasta 4.0 \AA .

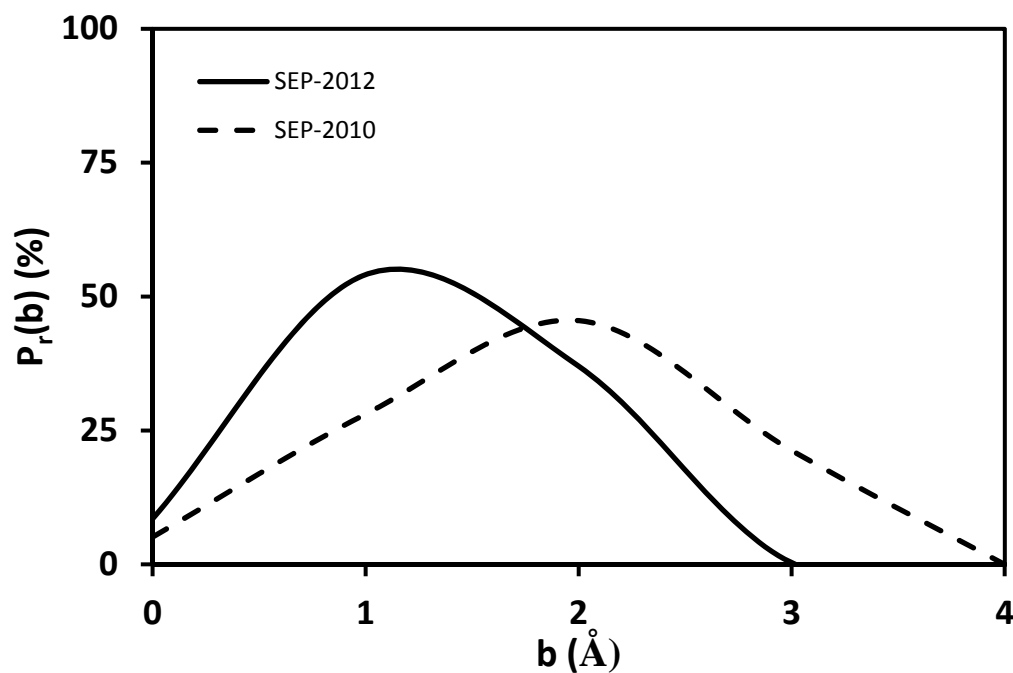


Figura 64. Función opacidad QCT (probabilidad de reacción frente al parámetro de impacto) a $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para las reacciones $\text{OH} + \text{NH}_3$ (SEP-2012, línea continua) y $\text{Cl}(^2P) + \text{NH}_3$ (SEP-2010, línea discontinua).

Pensamos que estas funciones opacidad están asociadas al cono de aceptación alrededor del enlace $\text{N} - \text{H}$, que se mide como el intervalo en el que se mueve el ángulo $\text{N} - \text{H} - \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{O}$) en el punto de silla. La figura 65 muestra la variación de la energía en función del ángulo de flexión $\text{N} - \text{H} - \text{X}$ en ambas reacciones, manteniendo el resto de parámetros fijos en sus valores en el punto de silla.

En la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$ la energía aumenta más rápidamente con el ángulo de flexión que en la reacción $\text{Cl}(^2P) + \text{NH}_3$, lo cual indica que el estado de transición tienen una geometría más rígida y en consecuencia un cono de aceptación más estrecho, permitiendo que el ángulo $\text{N} - \text{H} - \text{O}$ se desvíe menos desde la posición lineal correspondiente al mínimo de energía. En resumen, un cono de aceptación más pequeño en la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$ favorece parámetros de impacto más pequeños, y por lo tanto una distribución angular con un mayor carácter backward.

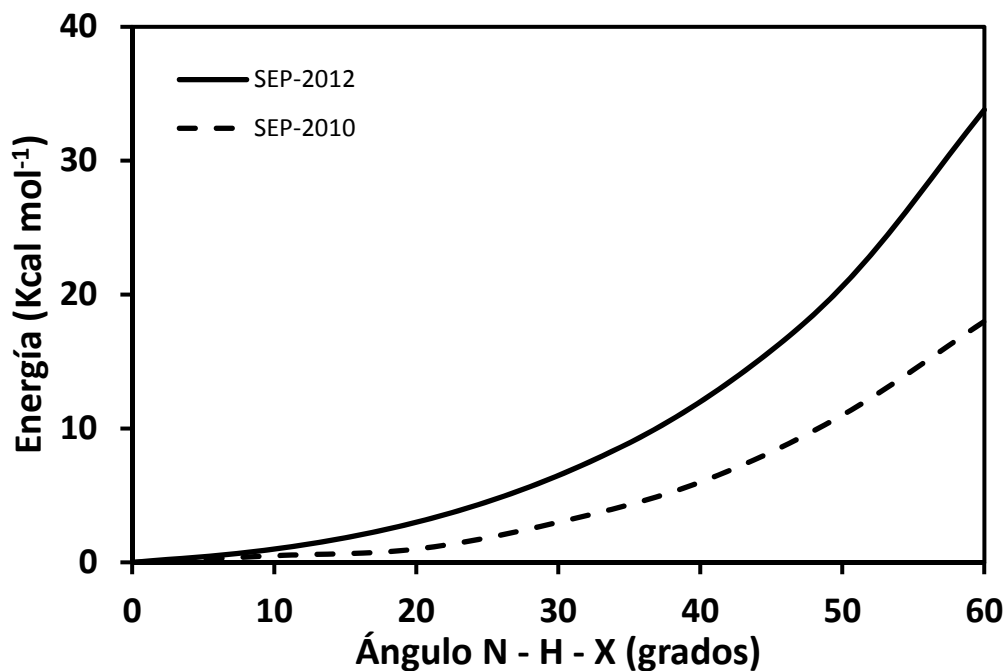


Figura 65. Variación de la energía del punto de silla en función del ángulo N – H – X (X = O, Cl), desde su respectiva geometría de equilibrio hasta 60° (manteniendo el resto de parámetros fijos en los valores de la geometría del punto de silla). Las curvas corresponden a la superficie SEP-2012 para la reacción OH + NH₃ (línea continua) y a la superficie SEP-2010 para la reacción Cl(²P) + NH₃ (línea discontinua). El cero de energía corresponde a las geometrías de equilibrio de cada punto de silla.

Confirmamos también que la distribución angular de los productos en la reacción OH + NH₃ depende en gran medida del complejo del canal de salida, y confirma que son diferentes mecanismos de reacción los que tienen lugar en función de la energía de colisión.

En resumen, aunque *a priori* ambas reacciones podrían considerarse parecidas, reacciones de transferencia de hidrógeno desde el amoníaco, el análisis dinámico detallado llevado a cabo en esta memoria nos indica lo contrario.

9.3.5. Efecto de la energía vibracional y traslacional en la reacción OH + NH₃.

En este estudio se excitarán los reactivos con energía vibracional y traslacional, lo cual nos permitirá profundizar en el comportamiento dinámico de la reacción.

Las frecuencias vibracionales armónicas con la superficie SEP-2012 se muestran en la tabla 29.

Para el amoniaco se muestran únicamente cuatro modos, puesto que dos de los seis modos normales están degenerados.

Tabla 29. Frecuencias vibracionales armónicas (cm^{-1}) con SEP-2012.^a

| NH ₃ | OH | NH ₂ | H ₂ O |
|----------------------|------|------------------|------------------|
| 3687 (e) (ν_1) | 3805 | 3559 (ν_1) | 3806 (ν_1) |
| 3286 (ν_2) | | 3306 (ν_2) | 3762 (ν_2) |
| 1556 (e) (ν_3) | | 1433 (ν_3) | 1651 (ν_3) |
| 1008 (ν_4) | | | |

^a ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 corresponden, respectivamente, a la tensión asimétrica, tensión simétrica, flexión en el plano y flexión fuera del plano. Espectroscópicamente, el estado vibracional del NH₃ se denota por ν_1 , ν_4 , ν_2 y ν_3 . Para el NH₂: ν_1 , ν_2 y ν_3 .

Así, al excitar individualmente estos modos normales con un cuanto, se le añade a los reactivos una energía adicional que varía desde 2.9 kcal mol⁻¹ con el modo de flexión fuera del plano (ν_4) hasta 10.5 kcal mol⁻¹ con el modo de tensión asimétrica N – H (ν_1). Al excitar la tensión del OH(ν) la energía adicional es de 11.0 kcal mol⁻¹.

Para cada reacción considerada en esta memoria, con los reactivos OH(ν) y NH₃(ν) en su estado vibracional fundamental y excitando vibracionalmente los modos de tensión y flexión, a las dos energías de colisión que se consideraron (3.0 y 10.0 kcal mol⁻¹), se calcularon conjuntos de 30000 trayectorias eligiendo el parámetro de impacto de igual forma a como se hizo en los estudios anteriores. El valor de $b_{\text{máx}}$ varió en los intervalos 2.6 – 2.9 y 3.0 – 3.3 Å (2.8 – 2.9 Å con los reactivos en el estado vibracional fundamental) a las energías de colisión de 10.0 y 3.0 kcal mol⁻¹, respectivamente.

Para realizar una comparación con los resultados obtenidos a energía de colisión constante en el apartado anterior, en los que los reactivos estaban en su estado vibracional fundamental OH(ν) + NH₃(ν), el resto de condiciones iniciales se eligieron de forma similar. En total, se calcularon en torno a 5×10^5 trayectorias.

A. Comenzaremos analizando el efecto de la excitación vibracional en la reactividad. La sección eficaz reactiva QCT con respecto al estado vibracional fundamental, OH(ν) + NH₃(ν), para todas las excitaciones vibracionales que se consideraron, que denominaremos ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 en el NH₃(ν) y OH($\nu = 1$), se muestran en la tabla 30 a dos energías de colisión, 3.0 y 10.0 kcal mol⁻¹.

Analizaremos en primer lugar el comportamiento de la excitación vibracional del OH, que en principio debe actuar como un modo espectador. Mientras que la aproximación HB-Todas está de acuerdo con esta suposición, no viéndose afectada la sección eficaz por la excitación de este modo, $\sigma_v/\sigma_{gs} = 1$, a las dos energías de colisión, la aproximación HB-DZPE indica que la excitación de este modo inhibe considerablemente la reactividad con respecto al estado vibracional fundamental, $\sigma_v/\sigma_{gs} = 0.2 - 0.4$.

Tabla 30. Sección eficaz reactiva QCT con respecto al estado vibracional fundamental (gs) con la superficie SEP-2012 a dos energías de colisión, para diferentes excitaciones vibracionales de los reactivos $\text{NH}_3(v)$ y $\text{OH}(v)$; los valores corresponden a la aproximación HB-Todas, y los valores entre paréntesis a la aproximación HB-DZPE; El error máximo es ± 0.1 .

| Modo vibracional excitado | σ_v/σ_{gs} | |
|--|----------------------------|-----------------------------|
| | 3.0 kcal mol ⁻¹ | 10.0 kcal mol ⁻¹ |
| v_1 (tensión asimétrica NH_3) | 2.8(2.0) | 1.4(1.4) |
| v_2 (tensión simétrica NH_3) | 2.8(1.7) | 1.4(1.1) |
| v_3 (flexión en el plano NH_3) | 1.7(1.4) | 1.1(0.8) |
| v_4 (flexión fuera del plano NH_3) | 1.4(0.4) | 1.1(0.7) |
| Tensión del OH | 1.0(0.2) | 1.0(0.4) |

Debido a estas diferencias al utilizar diferentes aproximaciones al problema de la ZPE, se realizó un análisis detallado de las trayectorias para analizar esta cuestión con mayor detalle. Así, mientras que con la aproximación HB-Todas todas las trayectorias (reactivas y no reactivas, independientemente de la ZPE) se consideran en la probabilidad de reacción, en la aproximación HB-DZPE el criterio DZPE se aplica en el numerador y en el denominador de la probabilidad de reacción (ecuación 6-13), lo cual influye considerablemente en el denominador, N_t , definido bajo esta aproximación como el número total de trayectorias menos el número de trayectorias reactivas cuya energía vibracional está por debajo de la ZPE de los productos, H_2O y NH_2 , y menos el número total de trayectorias no reactivas cuya energía vibracional está por debajo de la ZPE de los dos reactivos, OH y NH_3 (pasando a denominarse en nuestra nomenclatura N_t^*). Mientras que para $\text{OH}(v = 1)$ en el 69% de las trayectorias no reactivas los dos reactivos aparecen con una energía vibracional por debajo de su ZPE (no cumplen el criterio DZPE), en el estado vibracional fundamental este porcentaje aumenta hasta el 94%. Puesto que esta cantidad se elimina del denominador, esto hace que en el caso del estado vibracional fundamental la probabilidad de reacción aumente artificialmente. Por lo tanto, en esta comparación concluimos que la aproximación HB-DZPE es demasiado restrictiva, por lo que no se utilizará en el resto del análisis.

Con respecto al otro reactivo, $\text{NH}_3(\nu)$, con la aproximación HB-Todas a bajas y altas energías de colisión (3.0 y 10.0 kcal mol⁻¹), encontramos que la excitación vibracional de todos los modos normales aumenta la reactividad con respecto al estado fundamental por factores de 2.8 – 1.1, siendo más importante para la excitación de los modos de tensión N – H (ν_1 y ν_2) y a bajas energías de colisión. Para obtener más información acerca de este comportamiento analizaremos la curvatura del camino de reacción, $\kappa(s)$ (ecuación 3-19), que mide el acoplamiento entre los modos normales y la coordenada de reacción (figura 66).

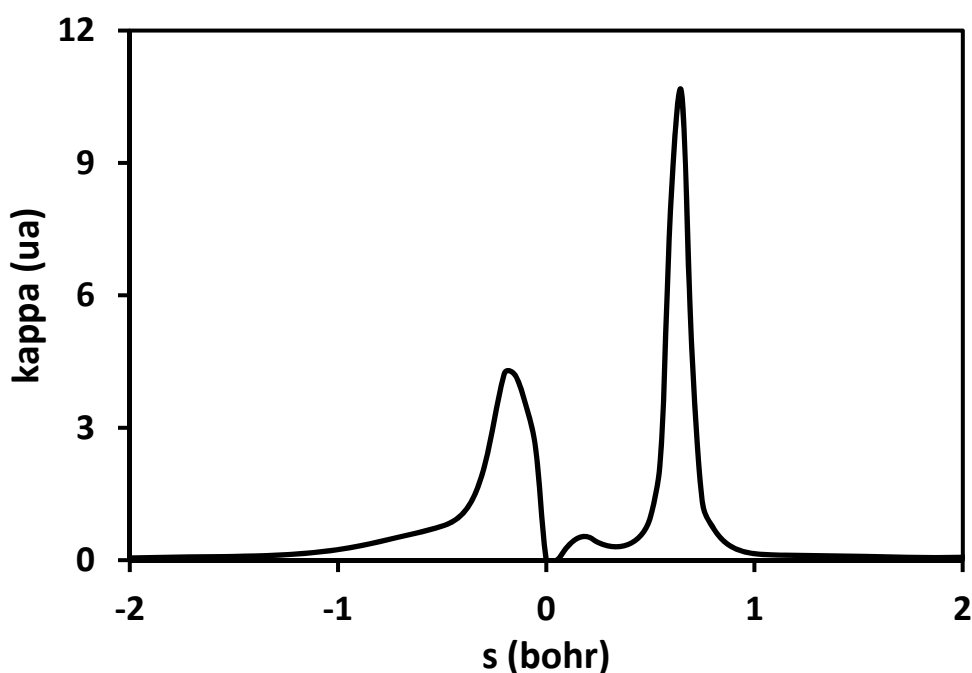


Figura 66. Curvatura del camino de reacción, κ , en función de la coordenada de reacción, s .

Encontramos un acoplamiento entre la coordenada de reacción y el modo de tensión simétrica N – H (enlace que se rompe) en el canal de entrada ($s = -0.15$ bohr), y un acoplamiento más fuerte aún de la coordenada de reacción con el modo de tensión O – H del agua (enlace que se forma) en el canal de salida ($s = +0.65$ bohr). Así, *a priori* cabría esperar que la excitación del modo de tensión OH(ν) no influya en la reactividad, mientras que la excitación del modo de tensión simétrica del $\text{NH}_3(\nu)$ aumentaría la reactividad con respecto al estado vibracional fundamental. Este es el comportamiento que se observó a 3.0 y 10.0 kcal mol⁻¹. El análisis de la curvatura del camino de reacción también corrobora la suposición anterior acerca de que el modo de tensión del reactivo OH(ν) actúa como un modo espectador.

Desafortunadamente no se dispone de información experimental para hacer una comparación, y en el único estudio teórico del que disponemos [254] se encontró que con la excitación vibracional del modo de tensión N – H la reactividad aumenta por factores de entre 2.0 y 1.9 a 3.0 y 10.0 kcal mol⁻¹, respectivamente. A pesar de las grandes diferencias entre ambos estudios (método y SEP) ambos reproducen el mismo comportamiento, en el que se observa un aumento de la reactividad con la excitación vibracional del N – H, siendo más importante a bajas energías.

Con la superficie SEP-2012, el análisis de la curvatura del camino de reacción (ecuación 3-19, figura 66) muestra que, mientras el modo de tensión simétrica N – H (ν_2) está fuertemente acoplado con la coordenada de reacción, el modo de tensión asimétrica N – H (ν_1) no lo está. Con este simple planteamiento, se podría esperar *a priori* una gran diferencia en la reactividad entre la excitación de los dos modos de tensión, e incluso un efecto diferente en la dinámica. Sin embargo, los resultados QCT muestran que la excitación de ambos modos (ν_1 y ν_2) presenta una reactividad similar a bajas y altas energías de colisión (tabla 30).

Para entender el efecto de la excitación de los modos de tensión asimétrico y simétrico N – H del NH₃(ν), que difieren en 401 cm⁻¹, analizaremos el IVR antes de que la colisión entre los reactivos OH y NH₃ tenga lugar. La figura 67 muestra la evolución temporal de la energía disponible en los diferentes modos del reactivo NH₃ en su estado fundamental (panel a), y después de excitar con un cuanto y de manera independiente los modos de tensión N – H asimétrico (ν_1 , panel b) y simétrico (ν_2 , panel c), promediada sobre el conjunto de trayectorias que se calculó. Comenzaremos analizando el estado vibracional fundamental (panel a). De acuerdo con nuestros cálculos de trayectorias clásicas, la evolución de los diferentes modos es prácticamente adiabática hasta que tiene lugar la interacción con el OH, con un pequeño flujo de energía desde el modo de tensión simétrico N – H (ν_2) hasta los modos de flexión en el plano (ν_3) y flexión fuera del plano (ν_4). Como se puede observar, la energía vibracional permanece localizada en los modos de la molécula antes de que tenga lugar la reacción, comportamiento que se ha observado incluso en moléculas con un tamaño mucho mayor. [270, 271]

Al excitar los modos de tensión asimétrica (panel b) y simétrica (panel c) N – H de forma independiente con un cuanto, éstos se desactivan rápidamente ($t \approx 0.2$ ps), la energía se transfiere a los modos de menor energía, y así, la energía de estos dos modos tiende a igualarse. Por lo tanto, parte de la energía que inicialmente se depositó en un modo fluye hacia el resto de modos perdiendo su efectividad a la hora de potenciar la reactividad. Luego la reacción no presenta un comportamiento adiabático en lo que respecta a la energía vibracional, lo cual indica que esta reacción no presenta una clara modo selectividad. Además, estos resultados muestran que en el caso de sistemas poliatómicos, con varios grados de libertad vibracionales, esta cuestión es más complicada no pudiendo recurrir única

y exclusivamente a los términos de acoplamiento. No obstante, tal y como se indicó en el análisis del IVR de la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$, hay que tener en cuenta que el IVR en los cálculos de trayectorias clásicas es demasiado rápido.

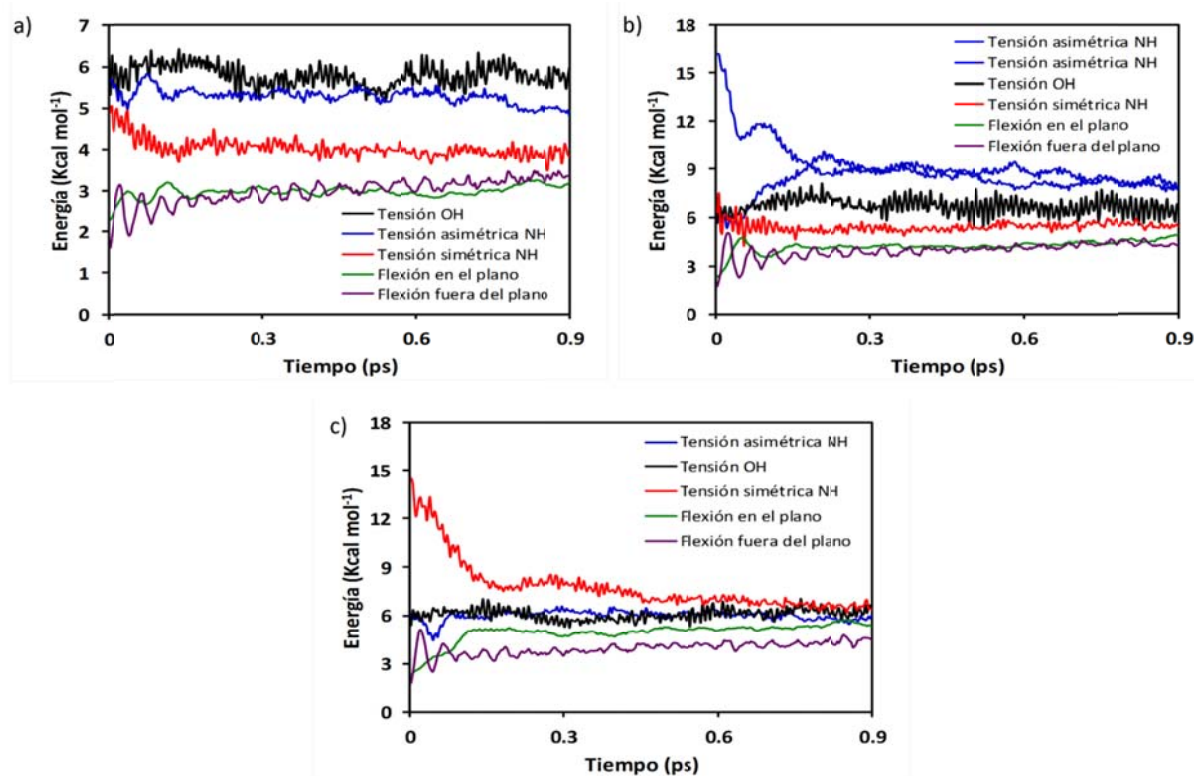


Figura 67. Energía media (kcal mol^{-1}) de cada modo normal con cálculos QCT en función del tiempo (ps). El panel a muestra los resultados del estado vibracional fundamental; el panel b los de la excitación vibracional con un cuanto del modo de tensión asimétrica N – H, $\nu_1 = 1$; y el panel c los de la excitación vibracional con un cuanto del modo de tensión simétrica N – H, $\nu_2 = 1$.

Aunque no se dispone de información teórica o experimental acerca de esta reacción para hacer una comparación, este comportamiento está de acuerdo con los resultados de la reacción $\text{Cl} + \text{CH}_4$, tanto experimentales [210] como teóricos, [272] en la que la reactividad que resulta de la excitación vibracional de los modos de tensión simétrica y asimétrica C – H es prácticamente similar.

B. Como en la reacción $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$, en el sistema poliatómico $\text{OH} + \text{NH}_3$ también se analizó la modo selectividad. Comenzaremos el análisis de esta propiedad considerando las fracciones de energía en los productos que obtuvimos en nuestros cálculos QCT con la SEP-2012 a las dos energías de colisión

consideradas. Estas fracciones de energía aparecen en la tabla 31, donde f_v , f_r y f_t son las fracciones de energía disponible en vibración, rotación y traslación, respectivamente.

Tabla 31. Fracción de energía en productos (en porcentaje), a dos energías de colisión, al excitar de forma independiente con un cuanto los diferentes modos vibracionales del $\text{NH}_3(v)$ y del $\text{OH}(v)$.

| | $f_v(\text{NH}_2)$ | $f_r(\text{NH}_2)$ | f_t | $f_v(\text{H}_2\text{O})$ | $f_r(\text{H}_2\text{O})$ |
|---|--------------------|--------------------|-------|---------------------------|---------------------------|
| $E_{\text{col}} = 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| Estado fundamental | 17 | 6 | 15 | 56 | 5 |
| $\text{NH}_3(v_1 = 1)$ | 23 | 5 | 13 | 53 | 6 |
| $\text{NH}_3(v_2 = 1)$ | 21 | 5 | 13 | 55 | 6 |
| $\text{NH}_3(v_3 = 1)$ | 19 | 5 | 13 | 57 | 6 |
| $\text{NH}_3(v_4 = 1)$ | 15 | 6 | 16 | 57 | 6 |
| $\text{OH}(v = 1)$ | 11 | 3 | 9 | 74 | 3 |
| $E_{\text{col}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| Estado fundamental | 13 | 6 | 35 | 39 | 6 |
| $\text{NH}_3(v_1 = 1)$ | 22 | 5 | 26 | 39 | 7 |
| $\text{NH}_3(v_2 = 1)$ | 20 | 5 | 27 | 40 | 7 |
| $\text{NH}_3(v_3 = 1)$ | 16 | 6 | 31 | 40 | 7 |
| $\text{NH}_3(v_4 = 1)$ | 14 | 7 | 34 | 39 | 7 |
| $\text{OH}(v = 1)$ | 9 | 4 | 25 | 57 | 5 |

En primer lugar analizaremos el comportamiento de la excitación vibracional del $\text{OH}(v = 1)$. A bajas y altas energías de colisión (3.0 y $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), la excitación vibracional de este modo aumenta la fracción de energía vibracional del H_2O con respecto a la del estado fundamental ($\sim 20\%$), es decir, le energía inicialmente localizada en ese modo permanece a lo largo del curso de la reacción, lo cual indica cierto grado de modo selectividad. En el caso del $\text{NH}_3(v)$, la excitación vibracional con un cuanto de los modos de menor energía, v_3 y v_4 , no permanece localizada ni a bajas ni a altas energías de colisión. Sin embargo, al excitar con un cuanto los modos v_1 y v_2 a bajas y altas energías de colisión, se observó cierto grado de modo selectividad.

Para analizar la modo selectividad de una forma más cuantitativa, en la figura 68 se muestran las poblaciones vibracionales en los productos al excitar con un cuanto los diferentes modos vibracionales de los reactivos $\text{OH}(v)$ y $\text{NH}_3(v)$ (la asignación de los números cuánticos vibracionales se realizó con la aproximación HB-ZPE- H_2O con redondeo). Puesto que se obtuvo un comportamiento similar a las dos energías de colisión analizadas, consideraremos únicamente los resultados en el régimen de bajas energías de colisión, $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

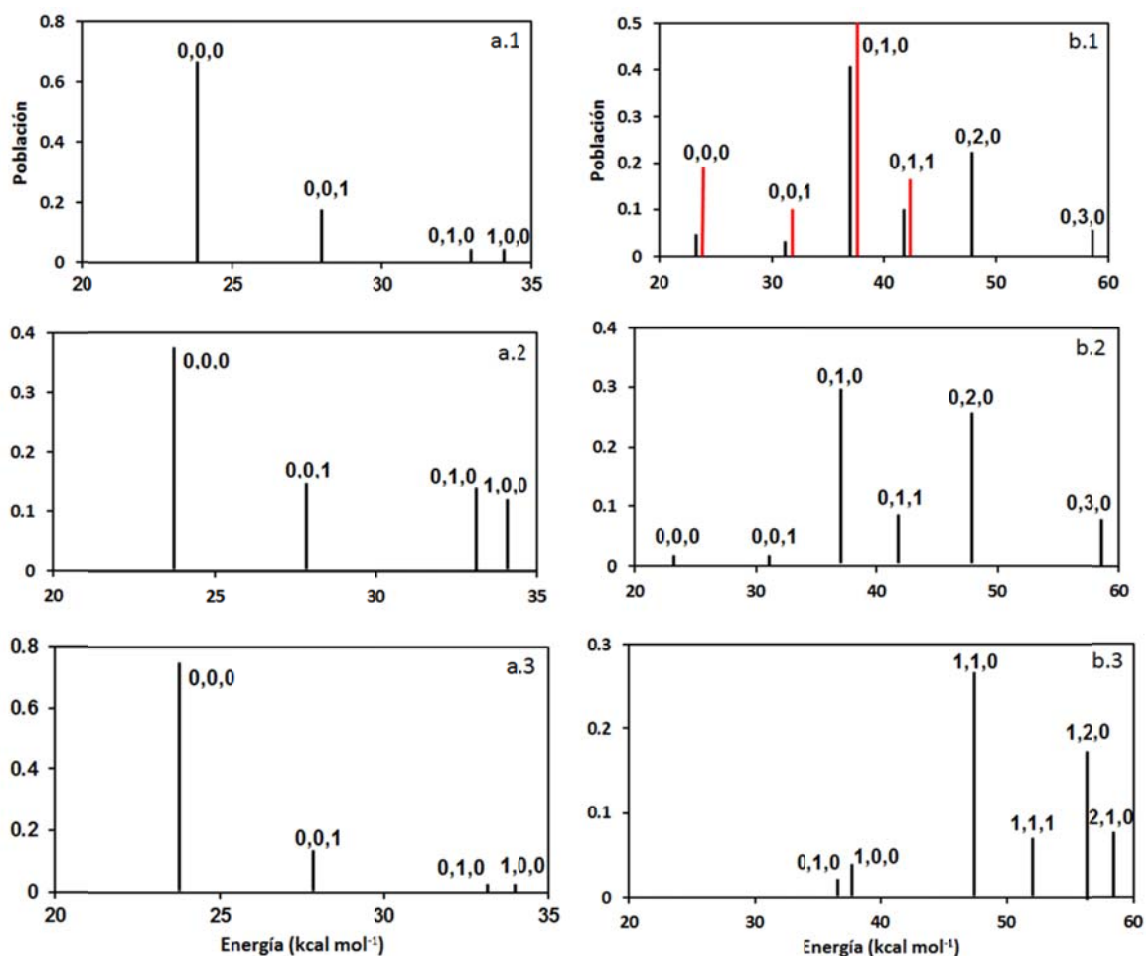


Figura 68. Distribución vibracional QCT de los productos $\text{NH}_2(l,m,n)$ (panel a) y $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ (panel b) a la energía de colisión de $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Paneles a.1 y b.1: partiendo del estado vibracional fundamental $\text{OH}(v = 0) + \text{NH}_3(v = 0)$. Paneles a.2 y b.2: partiendo del estado $\text{OH}(v = 0) + \text{NH}_3(v_2 = 1)$. Paneles a.3 y b.3: partiendo del estado $\text{OH}(v = 1) + \text{NH}_3(v = 0)$. Únicamente se muestran los estados vibracionales más poblados. En rojo se muestran los resultados experimentales. [247]

En primer lugar, estudiaremos la población vibracional en el producto $\text{NH}_2(l,m,n)$ (figura 68, panel a), donde l y m son los números cuánticos de los modos de tensión asimétrica y simétrica (v_1 y v_2) del N – H, y n es el número cuántico del modo de flexión (v_3). Partiendo de los reactivos en el estado fundamental, el $\text{NH}_2(v)$ aparece prácticamente en su estado vibracional fundamental (0,0,0), $\sim 70\%$, con $\sim 18\%$ en el modo de flexión (0,0,1) (figura 68, panel a.1). Este resultado está de acuerdo con la baja fracción de energía vibracional que se obtuvo en los productos (tabla 31). Al excitar la tensión simétrica N – H en el reactivo NH_3 (figura 68, panel a.2), el producto NH_2 aparece muy excitado, decreciendo la población del estado fundamental (0,0,0) desde $\sim 70\%$ hasta $\sim 40\%$. Los mayores cambios aparecen en los modos de tensión N – H (v_1 y v_2), que aumentan desde 1 – 4% hasta 12 – 14%.

Así, la energía que inicialmente se localizó en el modo de tensión simétrica del reactivo NH_3 se distribuye entre los diferentes modos del producto NH_2 , debido a los acoplamientos $B_{kk'}$ (ecuación 3-17) del canal de salida. Como consecuencia, la excitación vibracional que inicialmente se localizó en el modo reactivo de la tensión simétrica N – H no permanece localizada a lo largo de la reacción en dicho modo, lo cual indica que esta reacción presenta una modo selectividad parcial. Sin embargo, la excitación del reactivo $\text{OH}(v = 1)$ con un cuanto prácticamente no modifica la distribución original (figura 68, panel a.3), indicando una vez más que este modo se comporta como un modo espectador.

En segundo lugar, analizaremos la población vibracional en el producto $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ (figura 68, panel b) y la compararemos con el único estudio experimental del que se dispone. [247] Es importante tener en cuenta que esta comparación es aproximada puesto que los datos experimentales se obtuvieron a 298 K, mientras que los resultados QCT se obtuvieron a bajas energías de energías de colisión, $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Sin embargo, esta comparación es adecuada puesto que la distribución de flujo de Maxwell-Boltzmann de la energía de colisión a esta temperatura mostró un importante pico a bajas energías de colisión, situándose este máximo en aproximadamente $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (figura 55).

Partiendo de los reactivos en el estado vibracional fundamental (figura 68, panel b.1), el producto H_2O aparece vibracionalmente excitado, principalmente en el modo de tensión O – H, $(0,m,0)$ $m = 1 - 3$, $\sim 70\%$, y solo un 4% en su estado fundamental $(0,0,0)$. Comparando con los resultados experimentales, los resultados QCT dan lugar a una distribución vibracional más caliente, poniendo de manifiesto dos limitaciones asociadas a los métodos QCT. En primer lugar, la baja contribución de los estados $(0,0,0)$ y $(0,0,1)$, 7%, siendo la de los resultados experimentales de un 29%, y en segundo lugar, la alta contribución (27%) de los estados $m = 2, 3$ en comparación con los resultados experimentales (0%), los cuales son energéticamente inaccesibles. Así, con la energía disponible, $15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, en esta reacción únicamente se pueden poblar los estados con un cuanto en el modo de tensión O – H ($11.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) o los estados con un cuanto en el modo de tensión O – H y un cuanto en el modo de flexión del H_2O ($4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Esta diferencia se puede explicar de nuevo con el problema de la violación de la ZPE. Así, en los estados $(0,2,0)$ y $(0,3,0)$ del H_2O , el producto NH_2 aparece siempre con una energía vibracional por debajo de su ZPE (100% de las trayectorias). Se da por lo tanto un flujo artificial de energía desde el NH_2 hacia el H_2O , dando lugar a una población artificial de los estados vibracionales más altos.

Al excitar con un cuanto el modo de tensión simétrico N – H del reactivo NH_3 (figura 68, panel b.2), se añade una energía adicional de $9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, siendo ahora la energía disponible de $24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Con esta energía se pueden poblar los estados con hasta dos cuantos en el modo de tensión O – H. Ahora el estado $(0,2,0)$ es real, mientras que el estado $(0,3,0)$ se sobrestima por los cálculos QCT

como consecuencia de la violación de la ZPE. Por tanto, la energía de este modo, que es el modo asociado con la coordenada de reacción, permanece parcialmente localizada con el transcurso de la reacción. Tal y como se analizó anteriormente (figura 67, panel c), esto se puede explicar teniendo en cuenta que al excitar con un cuanto el modo de tensión simétrico N – H, se desactiva rápidamente ($t \approx 0.2$ ps), y la energía se transfiere a los modos de menor energía, perdiendo así parte de su efectividad.

Finalmente, la excitación del reactivo $\text{OH}(v = 1)$ con un cuanto pone de manifiesto dos efectos (figura 68, panel b.3). En primer lugar, aumenta el número de estados excitados en el producto H_2O , descendiendo la población del estado vibracional fundamental $(0,0,0)$ desde 5% hasta $\sim 0\%$, y en segundo lugar, la energía inicialmente localizada en el modo de tensión O – H permanece parcialmente localizada en el mismo tras la reacción, poniendo de manifiesto nuevamente su comportamiento como modo espectador.

C. Para arrojar más luz sobre el comportamiento dinámico de esta reacción, analizaremos a continuación la sección eficaz diferencial ángulo-velocidad en diferentes estados vibracionales, $(0,1,0)$ y $(0,1,1)$, del producto H_2O en la reacción $\text{OH}(v = 0) + \text{NH}_3(v = 0)$, con los reactivos en el estado vibracional fundamental (figura 69). La representación de esta superficie se obtiene de las distribuciones de energía traslacional y de las distribuciones angulares del centro de masas (CM) de los cálculos QCT.

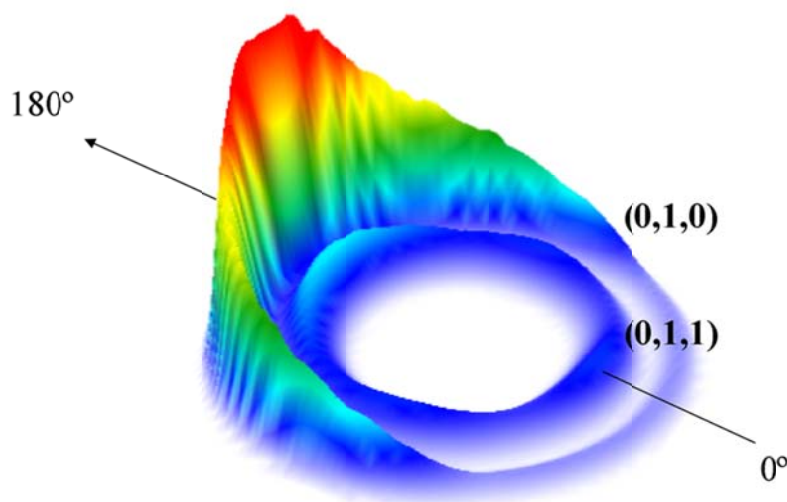


Figura 69. Representación 3D de la distribución QCT ángulo-velocidad del CM, $P(\omega, \theta)$, del producto $\text{H}_2\text{O}(l, m, n)$ de la reacción $\text{OH}(v = 0) + \text{NH}_3(v = 0)$ a $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Mientras que el estado $(0,1,0)$ (círculo externo) muestra una clara distribución backward, asociada con

un mecanismo de rebote con bajos parámetros de impacto, el estado (0,1,1) (círculo interno) muestra un comportamiento isotrópico, con una ligera tendencia forward-backward. Desafortunadamente, no hay datos experimentales para comparar. Así, estos resultados se pueden utilizar como un test para futuros estudios teóricos y experimentales sobre esta reacción.

D. Para analizar las diferencias que se encontraron entre nuestros resultados teóricos y los experimentales [247] en las distribuciones vibracionales del producto $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ partiendo de los reactivos en el estado vibracional fundamental, $\text{OH}(v) + \text{NH}_3(v)$ (figura 68 b.1), se estudiaron las diferentes alternativas disponibles para considerar la cuantización vibracional de los productos en cálculos clásicos. Estas alternativas son el redondeo-HB, truncamiento-HB (ambas utilizan la aproximación Histogramatic Binning HB) y el método Gaussian Binning (GB). [124-127] Estas tres alternativas se aplicaron sobre el conjunto total de trayectorias reactivas, HB-Todas. Para evitar los flujos artificiales de energía desde el NH_2 hacia el H_2O se aplicó también la aproximación HB-DZPE con redondeo.

La figura 70 presenta las poblaciones vibracionales del producto $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ con estas cuatro alternativas, junto con los valores experimentales [247] para comparar.

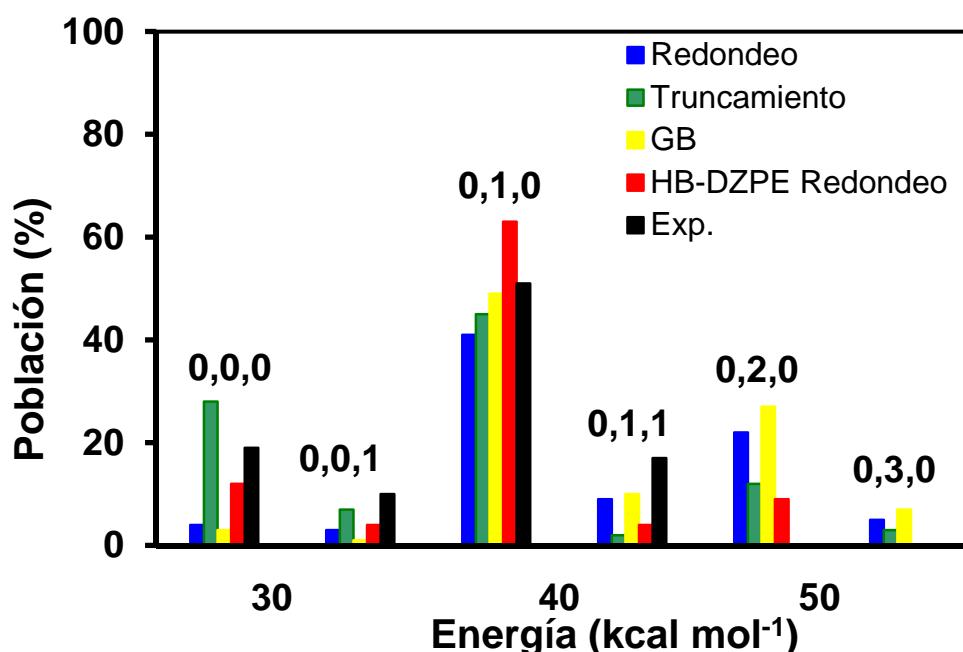


Figura 70. Población de estados vibracionales del agua con diferentes aproximaciones teóricas, comparándolas con las obtenidas experimentalmente. [247]

Aunque el método truncamiento mejora el acuerdo con los resultados experimentales, es una alternativa demasiado restrictiva. Además, este método y el método GB no corrigen la sobrestimación de los estados (0,2,0) y (0,3,0), 15% y 34%, respectivamente. Obviamente, la aproximación HB-DZPE corrige esta sobrestimación, aunque no completamente (9%) y como consecuencia sobrestima la población del estado (0,1,0). Así, el método HB con redondeo representa un compromiso entre las diferentes alternativas. En resumen, la aproximación que se utiliza para analizar los estados vibracionales en un cálculo clásico afecta considerablemente a los mismos, y únicamente un cálculo cuántico estado a estado sería capaz de resolver estas diferencias entre los resultados teóricos y los experimentales. Hay que aclarar que debido al limitado número de trayectorias calculadas, la aproximación GB representa un primer acercamiento al problema. Para una estimación más cuantitativa y exacta será necesario calcular un número mucho más elevado de trayectorias, proyecto en el cual se está trabajando actualmente.

E. Para finalizar con este apartado acerca del estudio del efecto de la energía traslacional y vibracional en la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$, analizaremos el efecto de la energía vibracional frente a la energía traslacional para ver cuál de ambas formas de energía es más efectiva a la hora de potenciar la reactividad, pudiendo comprobar la aplicabilidad de las reglas de Polanyi en este sistema poliatómico con estado de transición temprano.

Para tal fin, se estudió el efecto de cantidades similares de energía vibracional y traslacional en la reactividad del sistema, con diferentes combinaciones de energía vibracional y traslacional. En esta comparación consideramos de forma independiente el modo O – H (3805 cm^{-1}), los modos de tensión simétrico y asimétrico N – H ($\nu_1 = 3687 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 = 3286 \text{ cm}^{-1}$) y los modos de flexión del NH_3 ($\nu_3 = 1556 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_4 = 1008 \text{ cm}^{-1}$) a dos energías de colisión, 3.0 y 10.0 kcal mol^{-1} . Así, a 3.0 kcal mol^{-1} , las posibles combinaciones se muestran en la tabla 32.

Tabla 32. Energía de colisión y energía total.

| | E_{col} (kcal mol ⁻¹) | E_{total} (kcal mol ⁻¹) |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v_1 = 1$) | 3.0 | 13.5 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v = 0$) | 13.5 | 13.5 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v_2 = 1$) | 3.0 | 12.4 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v = 0$) | 12.4 | 12.4 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v_3 = 1$) | 3.0 | 7.4 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v = 0$) | 7.4 | 7.4 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v_4 = 1$) | 3.0 | 5.9 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v = 0$) | 5.9 | 5.9 |
| OH($v = 1$) + NH ₃ ($v = 0$) | 3.0 | 14.0 |
| OH($v = 0$) + NH ₃ ($v = 0$) | 14.0 | 14.0 |

Para la energía de colisión de 10.0 kcal mol⁻¹ las combinaciones son las mismas, pero añadiendo 7.0 kcal mol⁻¹ a todos los valores de la energía total. Para mayor claridad la energía rotacional del OH y del NH₃ no se incluyó en estas combinaciones de energía, aunque obviamente se tuvieron en cuenta en los cálculos.

Los cocientes entre las secciones eficaces QCT con la superficie SEP-2012 se muestran en la tabla 33 a las dos energías de colisión consideradas en nuestros cálculos. En primer lugar, dentro del amplio intervalo de energías que se analizó, 5.9 a 21.0 kcal mol⁻¹, la energía traslacional es más efectiva a la hora de potenciar la reactividad que una cantidad similar de energía vibracional. Para esta reacción poliatómica con estado de transición temprano, estos resultados están de acuerdo con lo que predicen las reglas de Polanyi. En segundo lugar, este comportamiento depende de la energía de colisión, del modo que se excita, y de la aproximación que se usa para considerar el problema de la ZPE. Así, al excitar el reactivo NH₃(v), este efecto es más pronunciado a bajas energías de colisión, mientras que a altas energías de colisión (10.0 kcal mol⁻¹) la energía traslacional y vibracional presentan un efecto similar, teniendo en cuenta los errores. Con respecto al modo que se excita, el efecto del OH($v = 1$) es más importante que el efecto del NH₃(v) a ambas energías de colisión. Este comportamiento está de acuerdo con la suposición de que el modo O – H($v = 1$) actúa como un modo espectador. Finalmente, el efecto de la violación de la ZPE también es importante en el análisis de esta propiedad, observándose que la aproximación HB-DZPE sobrestima este efecto prácticamente en la excitación de todos los modos vibracionales, especialmente en el caso del modo O – H(v).

En resumen, en este sistema poliatómico con un estado de transición temprano, se confirma la validez de las reglas de Polanyi.

Tabla 33. Cocientes de las secciones eficaces de reacción,^a con la superficie SEP-2012, para diferentes combinaciones de energía^b traslacional y vibracional.

| | Vibración | Traslación | Total | σ_t/σ_v^c |
|---|-------------------------------|------------|-------|-----------------------|
| a) $E_{col} = 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | |
| | NH ₃ ($v_1 = 1$) | 3.0 | 13.5 | 1.4(1.1) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 13.5 | 13.5 | |
| | NH ₃ ($v_2 = 1$) | 3.0 | 12.4 | 1.2(1.3) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 12.4 | 12.4 | |
| | NH ₃ ($v_3 = 1$) | 3.0 | 7.4 | 1.5(1.1) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 7.4 | 7.4 | |
| | NH ₃ ($v_4 = 1$) | 3.0 | 5.9 | 1.4(2.8) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 5.9 | 5.9 | |
| | OH($v = 1$) | 3.0 | 14.0 | 3.8(9.2) |
| | OH($v = 0$) | 14.0 | 14.0 | |
| b) $E_{col} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | |
| | NH ₃ ($v_1 = 1$) | 10.0 | 20.5 | 0.9(0.9) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 20.5 | 20.5 | |
| | NH ₃ ($v_2 = 1$) | 10.0 | 19.4 | 0.9(1.0) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 19.4 | 19.4 | |
| | NH ₃ ($v_3 = 1$) | 10.0 | 14.4 | 1.0(1.3) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 14.4 | 14.4 | |
| | NH ₃ ($v_4 = 1$) | 10.0 | 12.9 | 1.0(1.5) |
| | NH ₃ ($v = 0$) | 12.9 | 12.9 | |
| | OH($v = 1$) | 10.0 | 21.0 | 1.3(2.7) |
| | OH($v = 0$) | 21.0 | 21.0 | |

^a Se consideran todos los estados vibracionales de los productos. Los valores corresponden a la aproximación HB-Todas, y los valores entre paréntesis a la aproximación HB-DZPE. ^b Energías en kcal mol⁻¹. ^c Error máximo ± 0.1 .

9.3.6. Modo y enlace selectividad en la reacción OH + NH₂D.

En primer lugar es importante detenerse en la nomenclatura utilizada para evitar interpretaciones incorrectas. Los modos de tensión asimétrico y simétrico N – H hacen referencia a modos normales dominados por los enlaces N – H. Así mismo, el modo de tensión N – D se refiere a un modo normal dominado por el enlace N – D. En este sentido, la excitación de un modo normal y de un enlace son conceptos diferentes y en nuestros cálculos, en los que se trabaja con modos normales en lugar de con modos locales, cuando se excita el modo de tensión N – H (asimétrico o simétrico) y el modo de tensión N – D se está añadiendo energía a los enlaces N – H y N – D, respectivamente, con el

objetivo de analizar el efecto de las excitaciones de dichos enlaces. Así, a pesar de estas pequeñas diferencias, y debido a que en nuestro análisis de modos normales la forma de excitar estos enlaces es añadiendo energía a los correspondientes modos normales, cuando en este apartado nos referimos a la excitación de los modos normales de tensión N – H y N – D también nos estamos refiriendo a la excitación de los correspondientes enlaces, los cuales dominan cada uno de los modos normales considerados.

En esta reacción el análisis de la modo y enlace selectividad se complica con respecto al de la reacción Cl + NH₃ debido a que en la primera el número de grados de libertad es mayor.

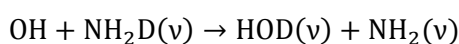
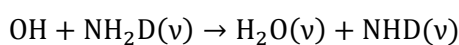
Sin embargo, la reacción del radical hidroxilo con el NH₂D supone una excelente oportunidad para el estudio de estas propiedades dinámicas, debido a que es muy exotérmica y con un estado de transición temprano. Además, el NH₂D presenta dos enlaces diferentes que se pueden excitar (los modos de tensión N – H y N – D), y la barrera energética tan baja (3.2 kcal mol⁻¹) hace que la reacción se pueda estudiar a bajas energías de colisión y con una única superficie de energía potencial.

Este estudio se realizó a la energía de colisión de 3.0 kcal mol⁻¹, y para cada una de las reacciones consideradas, con los reactivos OH(v) y NH₂D(v) en su estado vibracional fundamental y con los modos de tensión N – H y N – D excitados con un cuanto, se calcularon conjuntos de 70000 trayectorias. La energía rotacional del NH₂D fue de RT/2 en cada eje de la molécula, a 298 K, mientras que para el OH los números cuánticos vibracional y rotacional se fijaron en 0.

Los valores de $b_{m\acute{a}x}$ que se obtuvieron fueron 2.9, 3.2 y 3.3 Å para los reactivos en el estado vibracional fundamental, ND(v = 1) y NH(v = 1). En total se calcularon en torno a 3.0×10^5 trayectorias.

En el apartado 9.3.5, en el que se estudió el efecto de la energía traslacional y vibracional en la reacción OH + NH₃, se concluyó que la aproximación HB-Todas con redondeo representa una opción útil y económica entre las diferentes aproximaciones que se analizaron. En ese apartado también se aplicó la aproximación GB, comprobando que en este caso dicha aproximación tampoco corrige el problema de la violación de la ZPE.

Nos centraremos en primer lugar en el análisis de la enlace selectividad. La reacción entre el radical hidroxilo y el NH₂D puede transcurrir por dos canales, la transferencia de H y la transferencia de D



Para ambas reacciones, las propiedades energéticas y las frecuencias armónicas vibracionales de

los reactivos y productos aparecen en la tabla 34.

Tabla 34. Propiedades energéticas (kcal mol^{-1}) y frecuencias armónicas vibracionales (cm^{-1}) de la reacción $\text{OH} + \text{NH}_2\text{D}$ con SEP-2012, considerando los dos posibles canales.

| | Frecuencia | | Energía | |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|
| | SEP-2012 | Exp. | ΔH_R (OK) | ΔH^\ddagger (OK) |
| NH₂D | 3675 Tensión asim. NH | 3439 ^a | | |
| | 3461 Tensión sim. NH | 3366 | | |
| | 2607 Tensión ND | 2506 | | |
| | 1510 Flexión en el plano | 1598 | | |
| | 1326 Flexión en el plano | 1390 | | |
| | 924 Flexión fuera del plano | 886 | | |
| OH | 3805 | 3737 ^b | | |
| Transferencia de H | | | | |
| NHD | 3438 Tensión NH | | | |
| | 2522 Tensión ND | | | |
| | 1244 Flexión | | | |
| H₂O | 3806 Tensión asim. OH | 3755 ^b | -11.3 ^c | 2.9 ^d |
| | 3762 Tensión sim. OH | 3651 | | |
| | 1651 Flexión | 1594 | | |
| Transferencia de D | | | | |
| NH₂ | 3559 Tensión asim. NH | 3220 ^b | | |
| | 3306 Tensión sim. NH | 3173 | | |
| | 1433 Flexión | 1497 | | |
| HOD | 3806 Tensión OH | | | |
| | 2739 Tensión OD | | | |
| | 1444 Flexión | | -11.5 ^c | 2.8 ^d |

^a Referencia [273]. ^b Referencia [157]. ^c La energía de la reacción es $-10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ para ambas reacciones. ^d Entalpía de activación. La altura de barrera clásica es $3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para ambas reacciones.

El análisis de la curvatura del camino de reacción (ecuación 3-19) muestra un fuerte acoplamiento de la coordenada de reacción con el modo de tensión simétrica N – H en la reacción de transferencia de hidrógeno, y con el modo de tensión N – D en la reacción de transferencia de deuterio. Así, cabría esperar que la excitación de estos modos normales aumente la reactividad, y si la reacción presenta enlace selectividad, que se favorezca selectivamente un canal de reacción u otro (transferencia de hidrógeno o de deuterio). Con estas consideraciones, se estudiaron los efectos en la reactividad de las excitaciones, de forma independiente, de los modos de tensión simétrica N – H ($\nu = 3461 \text{ cm}^{-1}$) y N – D ($\nu = 2607 \text{ cm}^{-1}$) (tabla 35).

Tabla 35. Cociente entre la sección eficaz reactiva de la transferencia de hidrógeno y de deuterio, σ_H/σ_D , y aumento de la reactividad con la excitación vibracional a la energía de colisión de 3.0 kcal mol⁻¹.

| Estado vibracional inicial | σ_H^a | σ_D | σ_H/σ_D | Inc(H) ^b | Inc(D) ^b |
|---------------------------------------|--------------|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| NH ₂ D(v = 0) ^c | 0.38 ± 0.03 | 0.15 ± 0.05 | 2.5 | – | – |
| Tensión sim. NH(v = 1) ^c | 1.05 ± 0.02 | 0.27 ± 0.04 | 3.9 | 2.8 | 1.8 |
| ND(v = 1) ^c | 0.67 ± 0.02 | 0.34 ± 0.03 | 2.0 | 1.8 | 2.3 |

^a Sección eficaz reactiva, Å². ^b Inc(H) e Inc(D) es el aumento de la reactividad de la reacción de transferencia de hidrógeno y de deuterio, respectivamente, con respecto al estado vibracional fundamental. ^c v = 0: estado vibracional fundamental; NH(v = 1): excitando con un cuanto el modo de tensión simétrica N – H y ND(v = 1): excitando con un cuanto el modo de tensión N – D.

Para la reacción en el estado vibracional fundamental OH + NH₂D(v = 0), el cociente σ_H/σ_D que se obtiene en esta memoria es de 2.5, el cual está de acuerdo con el valor esperado estadísticamente, 2:1 (H:D), teniendo en cuenta los errores asociados a cada medida. Para una mejor comparación consideraremos el número de átomos de H y D que se pueden transferir desde el NH₂D, es decir, la sección eficaz reactiva por átomo. Así, si comparamos la sección eficaz reactiva por átomo en el estado vibracional fundamental NH₂D(v = 0) se observa que el canal de transferencia de H es 1.25 veces más reactivo que el de transferencia de D. Luego partiendo de los reactivos en el estado vibracional fundamental la reacción no muestra una clara preferencia por la transferencia de H o D.

La excitación vibracional del modo de tensión simétrica NH en NH₂D(v = 1) con un cuanto aumenta la reactividad con respecto a la del estado vibracional fundamental en ambas reacciones, 2.8 y 1.8 para el canal de transferencia de hidrógeno y de deuterio, respectivamente, donde la transferencia de hidrógeno se ve favorecida ligeramente. Así, la excitación vibracional que inicialmente se localizó en el modo de tensión N – H también es capaz de aumentar la reactividad de la transferencia de deuterio, sugiriendo que el modelo del espectador no es suficiente para explicar este comportamiento. Además, la relación entre la sección eficaz reactiva de ambas reacciones que se encontró en este caso con NH(v = 1) es 3.9, o 1.95 por átomo, lo cual indica que la excitación del modo de tensión simétrica N – H favorece la transferencia de H, que es el comportamiento esperado teniendo en cuenta que es el enlace que se rompe en la reacción de transferencia de H.

Al excitar el modo normal de tensión N – D con un cuanto ambas reacciones aumentan su reactividad con respecto a la del estado vibracional fundamental, 1.8 y 2.3 para la transferencia de H y de D, respectivamente, donde ahora se ve ligeramente favorecida la transferencia de D. De nuevo

observamos que no se cumple el modelo del espectador puesto que la excitación vibracional inicialmente localizada en el modo normal de tensión ND también hace que aumente la reactividad de la transferencia de H. Para el caso ND($v = 1$), el ratio entre la sección eficaz reactiva de ambos canales es 2.0, o 1.0 por átomo, lo cual indica que no hay una preferencia por la transferencia de H o D.

Estos resultados muestran cierto grado de enlace selectividad, aunque muy discreto y poco evidente, y desafortunadamente, no se dispone de información experimental para comparar. Interpretamos estos resultados analizando el IVR antes de que tenga lugar la colisión entre los reactivos OH y NH₂D. La figura 71 muestra la evolución temporal de la energía en los diferentes modos del reactivo NH₂D en el estado fundamental y después de que los modos de tensión simétrica N – H y de tensión N – D se exciten de forma independiente con un cuanto, promediada sobre las trayectorias calculadas. De acuerdo con nuestros cálculos clásicos de trayectorias, hay un flujo de energía entre modos incluso en el estado vibracional fundamental (panel a). El flujo se da principalmente desde los modos de tensión simétrica y asimétrica N – H hacia los modos de menor energía, los de flexión dentro y fuera del plano. Sin embargo, los modos de tensión N – D y O – H prácticamente mantienen su adiabaticidad hasta que tiene lugar la interacción con el otro reactivo, es decir, actúan como modos espectadores. Al excitar el modo de tensión simétrica N – H con un cuanto ($v = 1$, panel b), éste se desactiva rápidamente ($t < 0.4$ ps), y la energía se transfiere principalmente a los modos de menor energía, y también al modo de tensión N – D. Este flujo de energía desde el modo de tensión simétrica N – H al modo de tensión N – D explica el aumento de la reactividad de la transferencia de D que se observa al excitar el modo de tensión simétrica N – H. Ahora, los modos de tensión asimétrica N – H y de tensión O – H actúan como modos espectadores. La excitación vibracional del modo de tensión N – D ($v = 1$, panel c) muestra un comportamiento similar. Este modo se desactiva incluso más rápidamente que el modo de tensión simétrica N – H ($t < 0.2$ ps), y la energía se transfiere principalmente a los modos de flexión. Esta rápida desactivación del modo de tensión N – D y el comportamiento del modo de tensión simétrica N – H como modo espectador explica el hecho de que no haya preferencia por el canal de transferencia de H o de D cuando el modo de tensión N – D se excita con un cuanto. Esta pérdida de adiabaticidad es la razón por la que no se observa una clara enlace selectividad.

Por lo tanto, la excitación vibracional de los modos de tensión simétrica N – H y N – D no se mantiene a lo largo de la reacción, ya que ambos pierden energía vibracional antes de que tenga lugar la colisión con el radical OH.

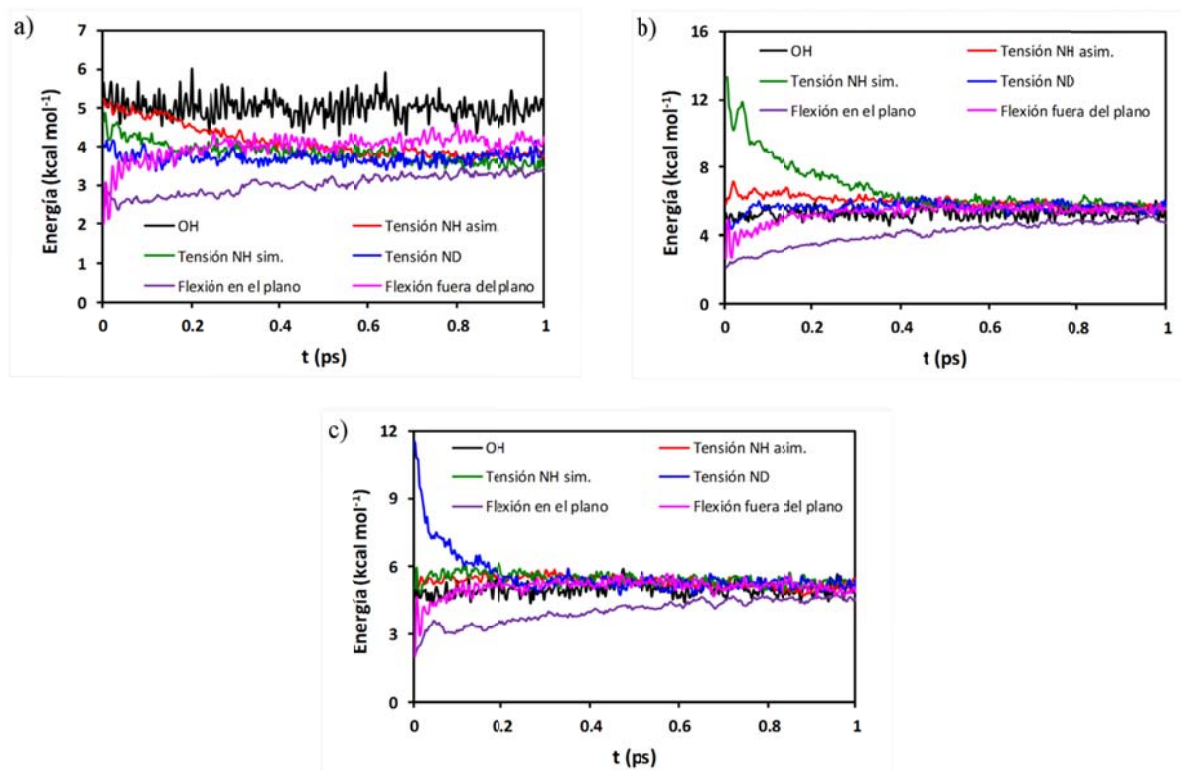


Figura 71. Energía media de cada modo normal en función del tiempo. El panel a muestra los resultados para el estado fundamental. Los paneles b y c muestran los resultados para la excitación con un cuanto de los modos normales de tensión simétrica N – H y tensión N – D, respectivamente.

Para finalizar, analizaremos la modo selectividad en la reacción $\text{OH} + \text{NH}_2\text{D}$. Estudiaremos los efectos de la excitación de los modos de tensión simétrica N – H ($\nu = 1$) y N – D ($\nu = 1$) en la población vibracional de los productos. Las figuras 72 y 73 muestran las poblaciones vibracionales en los productos del canal de transferencia de H, $\text{H}_2\text{O}(\nu)$ y $\text{NHD}(\nu)$, y las figuras 74 y 75 las de los productos del canal de transferencia de D, $\text{HOD}(\nu)$ y $\text{NH}_2(\nu)$.

Comenzaremos estudiando las poblaciones de los productos del canal de transferencia de H, $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$, donde l y m son los números cuánticos de los modos de tensión asimétrica y simétrica O – H, respectivamente, y n el del modo de flexión; y $\text{NHD}(l,m,n)$, donde l y m son los números cuánticos de los modos de tensión N – H y N – D, respectivamente, y n el del modo de flexión (figuras 72 y 73). Partiendo de los reactivos en el estado vibracional fundamental $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_2\text{D}(\nu = 0)$, el producto H_2O (figura 72, panel a) aparece vibracionalmente excitado, principalmente en el modo de tensión O – H, $(0,m,0)$ $m = 1 - 3$, $\sim 70\%$, y solo un 3% aparece en el estado vibracional fundamental $(0,0,0)$. Este resultado está de acuerdo con el que se obtuvo para la reacción $\text{OH} + \text{NH}_3$ en el apartado 9.3.5, lo cual indica que la sustitución isotópica tiene un influencia casi despreciable en esta propiedad dinámica. Sin

embargo, como en el caso del sistema no deuterado (apartado 9.3.5), los estados $m = 2, 3$ no son energéticamente accesibles, ya que con la energía disponible, $15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, solo los estados con hasta un cuanto en el modo de tensión O – H o estados con un cuanto en el modo de tensión y un cuanto en el modo de flexión del H_2O son energéticamente accesibles. La población de estos estados inaccesibles energéticamente se puede explicar con la violación de la ZPE. Así, en los estados $(0,2,0)$ y $(0,3,0)$ del H_2O , en el 70% de las trayectorias reactivas el producto NHD aparece con una energía vibracional inferior a su ZPE, indicando que hay un flujo artificial de energía vibracional desde el NHD hacia el H_2O , haciendo que el producto H_2O tenga una población vibracional más caliente de lo que debería.

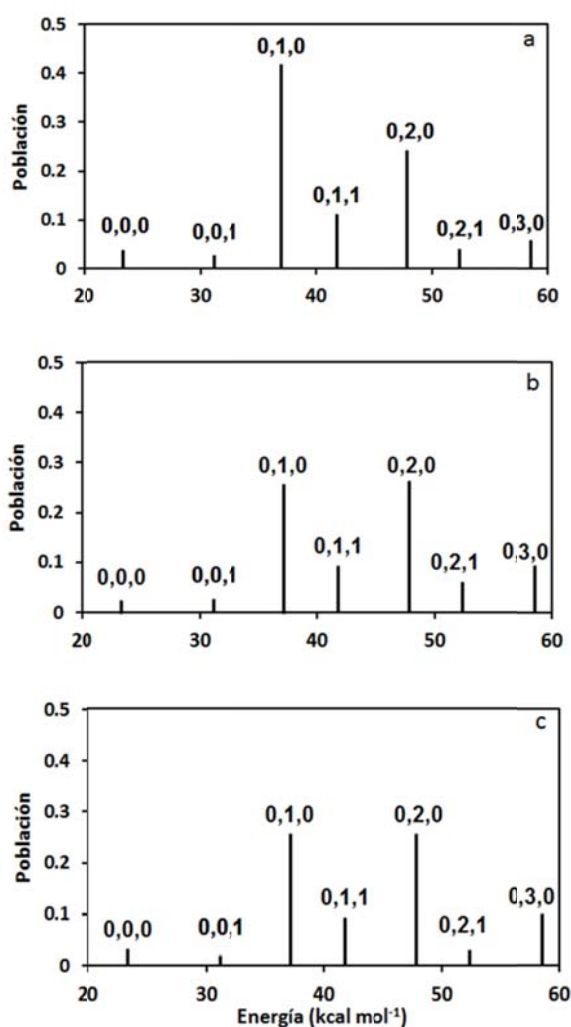


Figura 72. Población de estados vibracionales del producto $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ a la energía de colisión de $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Panel a: con los reactivos en el estado vibracional fundamental, $\text{OH}(v = 0) + \text{NH}_2\text{D}(v = 0)$. Panel b: Excitando con un cuanto el modo de tensión simétrica N – H del reactivo NH_2D . Panel c: Excitando con un cuanto el modo de tensión N – D del reactivo NH_2D . Solo se muestran los estados más poblados.

Cuando se excita el modo de tensión simétrico N – H del reactivo NH₂D con un cuanto (figura 72, panel b) se le añade al sistema una energía adicional de 9.9 kcal mol⁻¹, y ahora la energía disponible es de 25.4 kcal mol⁻¹. Con esta energía se pueden poblar los estados con hasta dos cuantos en el modo de tensión O – H. Ahora el estado (0,2,0) es real, y la sobrestimación que el método QCT hace de la excitación vibracional debido a la violación de la ZPE es de aproximadamente un 10%, que es la población del estado (0,3,0). Así, la excitación vibracional inicial del modo de tensión simétrica N – H (que es el enlace que se rompe en la transferencia de H para formar H₂O) sobrevive parcialmente a la reacción, concluyendo que esta reacción presenta muy baja modo selectividad. Este comportamiento se puede explicar si tenemos en cuenta que al excitar con un cuanto el modo de tensión N – H, éste se desactiva rápidamente mediante IVR (figura 71, panel b) y la energía se transfiere a los modos de más baja energía, perdiendo así parte de su efectividad. Finalmente, al excitar con un cuanto el modo de tensión N – D del reactivo NH₂D (figura 72, panel c) se suministra al sistema una energía adicional de 7.5 kcal mol⁻¹, y ahora la energía disponible es de 23.0 kcal mol⁻¹, que permite poblar estados con hasta dos cuantos en el modo de tensión O – H. *A priori*, este podría ser un modo espectador en la transferencia de H. Sin embargo, se ha demostrado que el IVR es rápido, y parte de la energía inicialmente depositada en este modo se transfiere a otros modos (figura 71, panel c).

Continuando con el canal de transferencia de H, analizaremos ahora el producto NHD(l,m,n). Partiendo de los reactivos en el estado vibracional fundamental OH(v = 0) + NH₂D(v = 0) (figura 73, panel a), el producto NHD aparece prácticamente en su estado vibracional fundamental (0,0,0), 62%, con una excitación del modo de flexión en el estado (0,0,1) del 19%. Esta población está de acuerdo con la obtenida en el apartado 9.3.5 para el sistema no deuterado, OH + NH₃, lo cual indica, al igual que ocurría con el producto H₂O, que la sustitución isotópica tiene un efecto despreciable en esta propiedad dinámica. Al excitar individualmente los modos de tensión simétrica N – H y de tensión N – D con un cuanto (figura 73, paneles b y c), la excitación vibracional del producto NHD aumenta, por lo que la del estado fundamental (0,0,0) disminuye desde 62% hasta 42% y 50%, respectivamente. Las mayores variaciones tienen lugar en el modo de tensión N – H (1,0,0), el cual aumenta desde 4% hasta 15%, al excitar con un cuanto el modo de tensión simétrica N – H (figura 73, panel b), y desde 7% hasta 14% al excitar con un cuanto el modo de tensión N – D (figura 73, panel c). Por lo tanto, la excitación vibracional inicial del modo reactivo de tensión simétrica N – H y del modo de tensión N – D no permanece tras la reacción, indicando una baja modo selectividad.

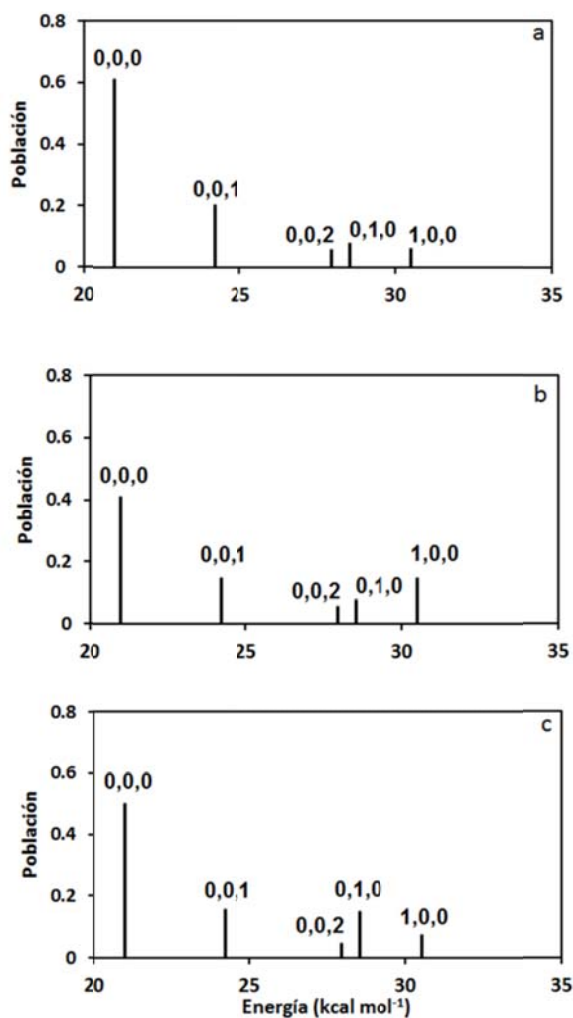


Figura 73. Igual que en figura 72, para la distribución de estados vibracionales del producto $\text{NHD}(l,m,n)$.

A continuación analizaremos la población vibracional de los productos del canal de transferencia de D, $\text{HOD}(l,m,n)$, donde l y m son los números cuánticos de los modos de tensión O – H y O – D, respectivamente, y n el del modo de flexión; y $\text{NH}_2(l,m,n)$, donde l y m son los números cuánticos de los modos de tensión asimétrico y simétrico N – H, respectivamente, y n el del modo de flexión (figuras 74 y 75). Partiendo de los reactivos en el estado vibracional fundamental $\text{OH}(v = 0) + \text{NH}_2\text{D}(v = 0)$ (figura 74, panel a) el producto HOD aparece vibracionalmente excitado, principalmente en el modo de tensión O – D, $(0,m,0)$ $m = 1 - 3$, $\sim 70\%$, y solo un 1% aparece en su estado vibracional fundamental $(0,0,0)$. Sin embargo, con la energía disponible, la población del estado $(0,3,0)$ no es posible, y se debe a la violación de la ZPE como en el caso del producto H_2O en la reacción de transferencia de H, debido al flujo artificial de energía desde el producto NH_2 , que aparece con una energía vibracional inferior a su ZPE. La excitación del modo de tensión simétrica N – H del reactivo NH_2D (figura 74, panel b) proporciona energía únicamente en el canal de transferencia de H, no viéndose influenciada la población vibracional

del producto HOD por dicha excitación.

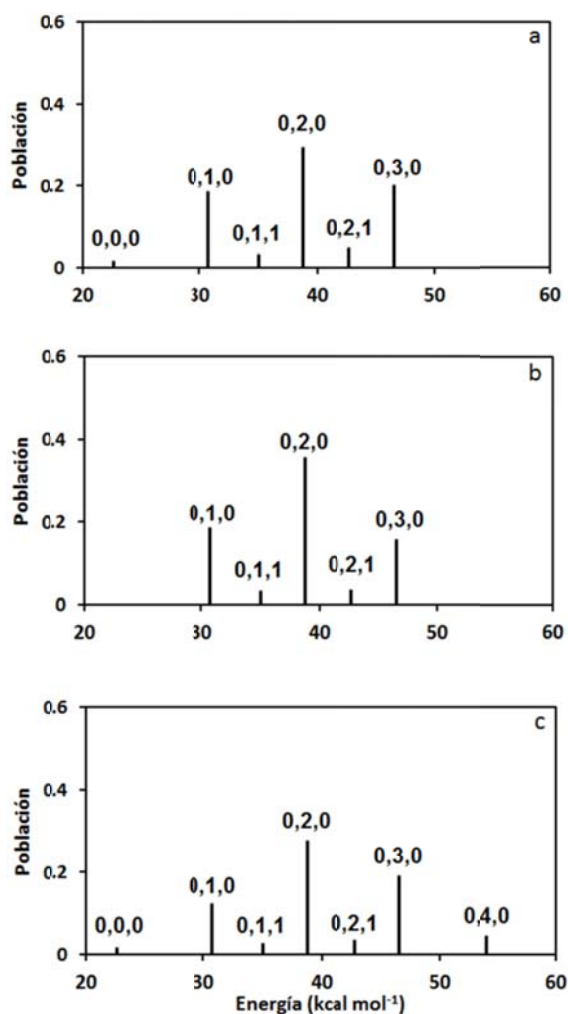


Figura 74. Igual que en figura 72, para la distribución de estados vibracionales del producto HOD(l,m,n).

Finalmente, al excitar el modo de tensión N – D con un cuanto (figura 74, panel c), que corresponde al enlace que se rompe en la reacción de transferencia de D para formar el producto HOD, este producto aparece con una excitación vibracional mayor que al partir de los reactivos en el estado vibracional fundamental (figura 74, panel a). Así, el estado (0,3,0), que se puebla artificialmente al partir de los reactivos en el estado fundamental, presenta ahora una población del 20%. Por lo tanto, la excitación vibracional inicial del enlace N – D permanece parcialmente después de la reacción, concluyendo que esta reacción presenta muy baja modo selectividad.

En cuanto al producto NH₂(l,m,n) (figura 75), partiendo de los reactivos en el estado fundamental aparece principalmente en el estado vibracional fundamental, 77%, con un 18% en el

estado (0,0,1) (figura 75, panel a). Al excitar de forma independiente con un cuanto los modos de tensión simétrica N – H y de tensión N – D (figura 75, paneles b y c, respectivamente), puesto que se dispone de una mayor cantidad de energía, su excitación vibracional aumenta, disminuyendo la del estado fundamental (0,0,0) desde 77% hasta 32% y 60%, respectivamente. Obviamente, los mayores cambios aparecen al excitar el modo de tensión simétrica N – H (figura 75, panel b) con un cuanto. La excitación del modo de tensión simétrica N – H del producto NH_2 aumenta, pasando la población del estado (0,1,0) de 1% a 27%. Por lo tanto, la excitación vibracional inicial de dicho modo permanece parcialmente después de la reacción, indicando cierta modo selectividad.

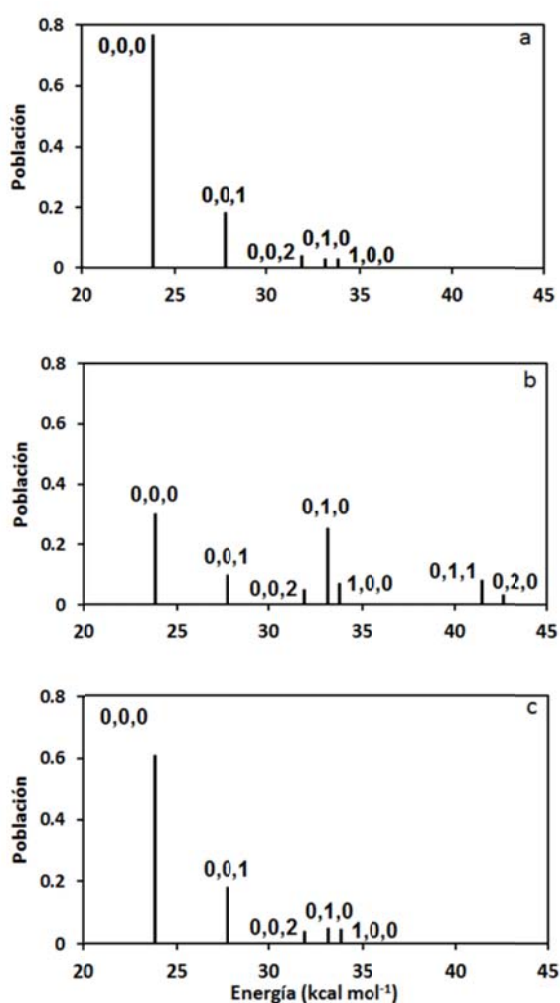


Figura 75. Igual que en figura 72, para la distribución de estados vibracionales del producto $\text{NH}_2(l,m,n)$.

Finalmente es importante aclarar que la sobrestimación de la excitación vibracional observada en los productos, consecuencia de la violación de la ZPE, es independiente de la aproximación utilizada a la hora de considerar dicho problema, y que incluso la aproximación GB no corrige estos resultados.

Chapter 10.

Conclusions.

“Physics is like sex: sure, it may give some practical results, but that is not why we do it”.

Richard P. Feynman.

1. In this Doctoral Thesis a detailed kinetic and dynamic study about the hydrogen transfer reactions in gas phase of the polyatomic systems $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ and $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3$ has been performed. These systems are of interest for two reasons. Firstly, they are involved in atmospheric pollution phenomena by producing the amidogen radical, NH_2 , which is easily transformed into nitric oxide, NO , and nitrogen dioxide, NO_2 , which take part in the smog phenomenon and in the acid rain by forming nitric acid, HNO_3 . Secondly, these reactions represent a theoretical challenge in the art of the construction of potential energy surfaces and in the kinetic and dynamic studies, because both of them have intermediate complexes in the entry and exit channels, which considerably complicate these studies. So, these kinds of polyatomic systems with several minima in the potential energy surface represent a great leap in complexity in the theoretical studies of chemical reactions our group has been doing for more than 10 years.

2. For the construction of the potential energy surfaces (PES) we used the methodology developed in our group, which has been applied up to the present moment in the study of direct reactions. The SEP is defined with a valence bond functional form (VB), which is augmented with molecular mechanics terms, and is then fitted to reproduce the *ab initio* information. This methodology turned out to be useful for the construction of potential energy surfaces for polyatomic systems with intermediate complexes, which makes it more robust and extends its applicability to the study of indirect reactions. For the kinetic and dynamic study we used the Variational Transition State Theory (VTST) and the quasiclassical trajectories method (QCT), respectively. The VTST method has emerged as a useful tool for the kinetic study, reproducing the experimental information (rate constants, activation energy, etc.) when it is available. The QCT method became useful for the dynamic study of polyatomic systems where the use of quantum theories is not currently a feasible task. Nevertheless, the QCT should be used with caution because of the ZPE-violation problem, which leads to an incorrect description of some dynamic properties.
3. The construction of the potential energy surface for both systems was especially difficult due to the presence of the intermediate complexes. The correct description of these minima made the fitting procedure a far from trivial task and time consuming because of it is an iterative process with many steps which was repeated until convergence of all the *ab initio* information used in the fit. Doubtless, the construction of the potential energy surface represents the bottleneck in the theoretical studies of chemical reactions.
4. The intermediate complexes did not significantly influence in the kinetic study of both reactions. However, they played an important role in the dynamic study, leading to two types of mechanisms, the direct and indirect mechanisms, giving rise to different kinds of trajectories, being worth noting the so-called “yo-yo mechanism”, in which the two fragments suffer several collisions before they fly apart.
5. In both systems, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ and $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3$, the effect of the intermediate complexes in the reaction mechanism is shown by the products angular distributions. This dynamic property turns out to be an accurate evidence of the indirect mechanism.
6. Comparing the effect of similar amount of energy in translation and vibration in driving the reaction, we observed that for the late transition state reaction $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ the vibrational energy is more effective, while for the early transition state reaction $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3$ the translational energy is more effective, thus extending the validity of Polanyi rules to these polyatomic systems.
7. The ZPE-violation effect, inherent to our classical treatment, has an important effect in some of

the dynamic properties we studied. In this sense, in both systems we obtained too hot vibrational states distributions of the products considering the available energy in each case, and some of the products vibrational states, which are not energetically accessible, were populated as a consequence of the artificial vibrational energy flux. The ZPE-violation phenomenon, together with the IVR, especially fast in quasiclassical trajectories calculations, explains the negligible mode and bond selectivity observed in both reactions.

8. The study of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ system was especially complicated due to the presence of a deep intermediate complex in the entry channel, CR3, which enhances the energy transfers from the orthogonal motions on the reaction path (vibrational modes) to the reaction coordinate, making more severe the ZPE-violation problem. This problem was especially important when we studied the reaction probability *versus* the collision energy, and depending on the approximation used to deal with the ZPE issue in QCT calculations we observed a sharp peak at low collision energies. Using a reduced-dimensional QM calculation we showed that this behavior is an artifact of the QCT method.
9. In the study of the $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3$, for which experimental data about the vibrational energy fraction and the vibrational states distribution of the H_2O product are available, we showed that our theoretical results reproduce the experimental information obtained at 298 K. However, it is worth noting that any of the approximations used to deal with the ZPE-violation problem corrected the overestimation the QCT method makes for the population of the (0,2,0) and (0,3,0) vibrational states of the H_2O product. So, even though we used different approximations to consider the ZPE, all of them refer to the molecule as a whole, and an equivalent approximation was not used for each mode, so that the conservation of the ZPE per mode is not guaranteed, leading to vibrational states distributions hotter than those obtained in the experiments.
10. The kinetic and dynamic information obtained in this Doctoral Thesis about the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ and $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$ reactions represents an original and useful information for the scientific community, and is an exhaustive study which might be a starting point for future theoretical and experimental studies. In this sense the potential energy surfaces, SEP-2010 and SEP-2012, are especially important because of they can be used to test new kinetic and dynamic methodologies, which may also provide new and additional information about these polyatomic systems. Considerably important could be the use of these potential energy surfaces in order to apply quantum scattering methodologies, with the aim of make an exhaustive and robust dynamic study avoiding the problems related to the classical nature of the QCT method, especially the ZPE-violation problem.

Capítulo 11

Difusión de Resultados.

“En principio, la investigación necesita más cabezas que medios”.

Severo Ochoa. Premio Nobel de Medicina.

Para facilitar el acceso de la comunidad científica a las superficies de energía potencial desarrolladas en esta Tesis Doctoral, se ha optado por ponerlas a disposición de la misma de forma libre y gratuita en la página web de nuestro grupo de investigación, a la cual se puede acceder desde la dirección <http://www.unex.es/investigacion/grupos/gcydex>. Esta información puede ser útil para futuros trabajos teóricos así como para complementar trabajos experimentales.

Asimismo, dichas superficies junto con otras elaboradas por diferentes laboratorios también se encuentran disponibles en la base de datos POTLIB. Se trata de un proyecto liderado por el Profesor Donald. G. Truhlar de la Universidad de Minnesota del que forman parte diferentes grupos de investigación. Consiste en una librería de superficies de energía potencial analíticas en la que los diferentes grupos ponen a disposición de la comunidad científica sus superficies de energía potencial de

forma gratuita. A esta librería se puede acceder desde la dirección <http://comp.chem.umn.edu/potlib/>.

En cuanto a los resultados incluidos en esta memoria, cabe decir que todos se han publicado en forma de artículos en revistas internacionales del área de la Química Física, pudiendo acceder a ellos desde la página web de las mismas. A continuación se muestran, en el formato habitual de las revistas correspondientes, los artículos publicados durante el estudio de las dos reacciones analizadas en este trabajo, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ y $\text{OH}(^2\Pi) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$.

Capítulo 12

Bibliografía.

“Anyone who is not shocked by quantum theory has not understood it”.

Niels Bohr.

- [1] D. Levine , *Molecular Reaction Dynamics, Cambridge University Press, (2005).*
- [2] J. P. Simons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 4095 (1997).
- [3] D. C. Clary, *PNAS* 105, 12649 (2008).
- [4] S. C. Althorpe y D. C. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 493 (2003).
- [5] W. Hu y G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 125, 13230 (2006).
- [6] X. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58, 433 (2007).
- [7] A. Alagia, N. Balucani, P. Casavecchia, D. Stranger y G. G. Volpi, *J. Chem. Phys.* 98, 8342 (1993).
- [8] M. Brouard, H. M. Lambert, S. P. Rayner y J. P. Simons, *Mol. Phys.* 89, 403 (1996).
- [9] G. C. Schatz y J. Dyck, *Chem. Phys. Lett.* 188, 11 (1992).
- [10] D. M. Medvedev, S. K. Gray, E. M. Goldfield, M. J. Lakin, D. Troya y G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 120,

1231 (2004).

[11] W. L. Hase, *Science*, 266, 998 (1994).

[12] W. L. Hase, *Acc. Chem. Res.* 31, 659 (1998).

[13] L. Sun, K. Song y W. L. Hase, *Science*, 296, 875 (2002).

[14] J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemiiller y R. Wester, *Science*, 319, 183 (2008).

[15] J. G. López, G. Vayner, H. Lourderaj, S. V. Addepalli, S. Kato, W. A. de Jong, T. L. Windus y W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 9976 (2007).

[16] S. Gómez-Carrasco, L. González-Sánchez, A. Aguado, O. Roncero, J. M. Alvaríño, M. L. Hernández y M. Paniagua, *J. Chem. Phys.* 121, 4605 (2004).

[17] J. L. Bowman, *PNAS* 103, 16061 (2006).

[18] J. C. Corchado y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 106, 4013 (1997).

[19] J. Espinosa-García y J. C. Corchado, *J. Phys. Chem. A* 114, 4455 (2010).

[20] J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 116, 10664 (2002).

[21] J. C. Corchado, J. L. Bravo y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 130, 184314 (2009).

[22] J. Espinosa-García y J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* 112, 5731 (2000).

[23] C. Rangel y J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* 110, 537 (2006).

[24] C. Rangel y J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* 111, 5057 (2007).

[25] M. Born y R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84, 457 (1927).

[26] C. N. Ramachandran, D. De Fazio, S. Cavalli, F. Tarantelli y V. Aquilanti, *Chem. Phys. Letters* 469, 26 (2009).

[27] F. George y S. Kumar, *Chemical Physics* 373, 211 (2010).

[28] T. Tanaka y T. Takayanagi, *Chem. Phys. Letters* 496, 248 (2010).

[29] W. Skomorowski, F. Pawlowski, T. Korona, R. Moszynski, P. S. Zuchowski y J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* 134, 114109 (2011).

[30] B. Jiang, Ch. Xie y D. Xie, *J. Chem. Phys.* 134, 114301 (2011).

[31] T. V. Albu, J. Espinosa-García y D. G. Truhlar, *Chemical Reviews* 107, 5101 (2007).

[32] J. Espinosa-García, M. Monge-Palacios y J. C. Corchado, *Adv. Phys. Chem.* 2012 (2012).

[33] P. J. Kunt, Dynamics of Molecular Collisions (B), W.H Miller (Ed), *Plenum Press*, New York, cap. 2 (1976).

[34] J. S. Wright y S. K. Gray, *J. Chem. Phys.* 69, 67 (1978).

[35] W. L. Hase, K. Song y M. S. Gordon, *Computing in Science and Engineering* 5, 36 (2003).

[36] J. Liu, K. Song, W. L. Hase y S. L. Anderson, *J. Phys. Chem. A* 109, 11376 (2005).

[37] T. -S. Ho y H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* 104, 2584 (1996).

-
- [38] M. A. Collins, *Theor. Chem. Acc.* 108, 313 (2002).
- [39] T. -S. Ho y H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* 119, 6433 (2003).
- [40] J. Ischtwan y M. A. Collins, *J. Chem. Phys.* 100, 8080 (1994).
- [41] M. A. Addicoat y M. A. Collins, *Potential Energy Surfaces: the Force of Chemistry*, M. Brouard y C. Vallance (Eds), *RSC Publishing*, Cambridge (2010).
- [42] Y. Zhou, B. Fu, C. Wang, M. A. Collins y D. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 134, 64323 (2011).
- [43] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley y A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, *Wiley*, UK (1984).
- [44] G. C. Schatz, *Rev. Mod. Phys.* 61, 669 (1989).
- [45] J. M. Bowman y G. C. Schatz, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 46, 169 (1995).
- [46] K. S. Sorbie y J. N. Murrell, *Mol. Phys.* 31, 905 (1976).
- [47] R. Schinke y W. A. Lester, *J. Chem. Phys.* 72, 3754 (1980).
- [48] F. London, *Z. Electrochem* 35, 552 (1929).
- [49] M. Eyring y M. Polanyi, *Z. Physik. Chem.* B12, 279 (1931).
- [50] (a) S. Sato, *Bull. Chem. Soc. Japan* 28, 450 (1955). (b) S. Sato, *J. Chem. Phys.* 23, 2465 (1955).
- [51] A. J. C. Varandas, *Reaction and Molecular Dynamics*, A. Laganá y A. Riganeli (Eds), *Springer-Verlag*, Berlín (2000).
- [52] A. Brown, B. J. Braams, K. Christoffel, Z. Jin y J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* 119, 8790 (2003).
- [53] Z. Jin, B. J. Braams y J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* 110, 1569 (2006).
- [54] B. J. Braams y J. M. Bowman, *Int. Rev. Phys. Chem.* 28, 577 (2009).
- [55] J. M. Bowman, G. Czako y B. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 8094 (2011).
- [56] A. B. McCoy, B. J. Braams, A. Brown, X. Huang, Z. Jin y J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* 108, 4991 (2004).
- [57] T. Valencich y D. L. Bunker, *Chem. Phys. Lett.* 20, 50 (1973).
- [58] L. M. Raff, *J. Chem. Phys.* 2220 (1970).
- [59] R. Steckler, K. J. Dykema, F. B. Brown, G. C. Hancock, D. G. Truhlar y T. Valencich, *J. Chem. Phys.* 87, 7024 (1987).
- [60] T. Joseph, R. Steckler y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 87, 7036 (1987).
- [61] M. J. T. Jordan y R. G. Gilbert, *J. Chem. Phys.* 102, 5669 (1995).
- [62] J. Espinosa-García y J. C. Corchado, *Recent Research Development in Physical Chemistry* 1, 165 (1997).
- [63] J. Espinosa-García, *Trends in Physical Chemistry* 8, 49 (2000).
- [64] A. Chakraborty, Y. Zhao, H. Lin y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 124, 44315 (2006).

-
- [65] M. Sana, Surfaces de Potentiel et Reactivité Chimique, *Universidad Católica de Lovaina*, Louvain-la-Neuve (1983).
- [66] R. Daudel, G. Leroy, D. Peeters y M. Sana, Quantum Chemistry, *J. Wiley*, New York (1984).
- [67] J. N. Murrell y K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.* 64, 371 (1968).
- [68] W. McIver Jr. y Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2625 (1972).
- [69] Steckler y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 93, 6570 (1990).
- [70] A. D. Isaacson y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 76, 1380 (1982).
- [71] B. D. Garret y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 83, 1079 (1979); 84, 682 (1980).
- [72] D. G. Truhlar y A. Kuppermann, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1840 (1971).
- [73] H. F. Schaefer, *Chem. Br.* 11, 227 (1975).
- [74] K. Fukui, S. Kato y H. Fujimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1 (1975).
- [75] M. Page y J. W. McIver, *J. Chem. Phys.* 88, 922 (1988).
- [76] W. H. Miller, N. C. Handy y J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* 72, 99 (1980).
- [77] E. Kraka y T. H. Dunning Jr., *Advances in Molecular Electronic Structure Theory*, T. H. Dunning Jr. (Ed), *JAI Press*, Greenwich (1980).
- [78] S. Glasstone, K. J. Laidler y H. Eyring, *Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York (1941).
- [79] B. C. Garrett y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 79, 4931 (1983).
- [80] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson y B. C. Garret, *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, IV, M. Baer (Ed), CRC Press, Boca Raton, Florida (1985).
- [81] I. Shavitt, *Methods of Electronic Structure Theory*, H. F. Schaefer (Ed), III, *Plenum*, New York (1977).
- [82] C. Möller y M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618 (1934).
- [83] R. J. Barlett, C. E. Dykstra y J. Paldus, *Advanced Theory and Computational Approaches to the Electronic Structure of Molecules*, C. E. Dykstra (Ed), *D. Reidel*, Dordrecht (1984).
- [84] R. J. Barlett, *J. Phys. Chem. A* 93, 1697 (1989).
- [85] J. A. Pople, M. Head-Gordon y K. J. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87, 5968 (1987).
- [86] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [87] W. Kohn y L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, 1133 (1965).
- [88] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3, 107 (1935).
- [89] M. G. Evans y M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 31, 876 (1935).
- [90] K. J. Laidler y M. C. King, *J. Phys. Chem. A* 87, 2657 (1983).
- [91] D. G. Truhlar, W. L. Hase y J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* 87, 2664 (1983).
- [92] J. Horiuti, *Bull. Chem. Soc. Japan* 13, 210 (1938).
- [93] J. Keck, *Adv. Chem. Phys.* 13, 85 (1967).

-
- [94] E. Z. Wigner, *Phys. Chem. Abt. B* 19, 203 (1932).
- [95] C. Eckart, *Phys. Rev.* 35, 1303 (1930).
- [96] R. D. Levine y R. B. Bernstein, *Molecular Reactions Dynamics and Chemical Reactivity*, Ed. 2, Oxford (1987).
- [97] E. Mortensen, *J. Chem. Phys.* 49, 3526 (1968).
- [98] S. F. Wu y R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. A* 53, 4026 (1970).
- [99] J. M. Bowman y A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 59, 6524 (1973).
- [100] J. Maruh y W. Greiner, *Phys. Lett. B* 44, 9 (1973).
- [101] J. C. Gray, D. G. Truhlar, L. Clemens, J. W. Duff, F. M. Chapman, G. O. Morrell y E. F. Hayes, *J. Chem. Phys.* 69, 240 (1978).
- [102] D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 83, 18 (1979).
- [103] G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 79, 5386 (1983).
- [104] D. -H. Lu y W. L. Hase, *J. Chem. Phys.* 89, 6723 (1988).
- [105] D. -H. Lu y W. L. Hase, *J. Chem. Phys.* 91, 7490 (1989).
- [106] W. Miller, W. Hase y C. Darling, *J. Chem. Phys.* 91, 2863 (1989).
- [107] G. Nyman y J. Davidsson, *J. Chem. Phys.* 92, 2115 (1990).
- [108] A. J. C. Varandas, J. Brandao y M. R. Pastrana, *J. Chem. Phys.* 96, 5137 (1992).
- [109] A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* 99, 1076 (1993).
- [110] A. J. C. Varandas y J. M. C. Marques, *J. Chem. Phys.* 100, 1908 (1994).
- [111] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* 225, 18 (1994).
- [112] M. Ben-Nun y R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* 101, 8768 (1994).
- [113] X. Wang, M. Ben-Nun y R. D. Levine, *Chem. Phys.* 197, 1 (1995).
- [114] M. Ben-Nun y R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* 105, 8136 (1996).
- [115] Y. Guo, D. Thompson y T. Sewell, *J. Chem. Phys.* 104, 576 (1996).
- [116] D. A. McCormack y K. F. Lim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1 (1999).
- [117] G. Stock y U. Müller, *J. Chem. Phys.* 111, 65 (1999).
- [118] U. Müller y G. Stock, *J. Chem. Phys.* 111, 77 (1999).
- [119] J. M. C. Marques, E. Martínez-Núñez, A. Fernández-Ramos y S. Vázquez, *J. Phys. Chem. A* 109, 5415 (2005).
- [120] Z. Xie y J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* 110, 5446 (2006).
- [121] D. Bonhommeau y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 129, 014302 (2008).
- [122] K. Kudla y G. C. Schatz, *Chem. Phys.* 175, 71 (1993).
- [123] G. A. Bethardy, A. F. Wagner, G. C. Schatz y M. A. tor Horst, *J. Chem. Phys.* 106, 6001 (1997).
- [124] L. Bonnet y J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 277, 183 (1997).

-
- [125] L. Bonnet y J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* 397, 106 (2004).
- [126] J. Espinosa-García, L. Bonnet y J. C. Corchado, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 3873 (2010).
- [127] L. Bonnet y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 133, 164108 (2010).
- [128] G. Czako y J. Bowman, *J. Chem. Phys.* 131, 244302 (2009).
- [129] R. Alimi, A. García-Vela y R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* 96, 2034 (1992).
- [130] C. W. Eaker y G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 81, 2394 (1984).
- [131] C. W. Eaker, G. C. Schatz, N. DeLeon y E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* 81, 5913 (1984).
- [132] J. C. Corchado y J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 10157 (2009).
- [133] M. Quack, Some kinetic and spectroscopic evidence on intramolecular energy relaxation process in polyatomic molecules, *Energy Storage and Redistribution in Molecules*, J. Hinze (Ed), *Plenum*, New York, p. 493 (1983).
- [134] T. Uzer, Theories of Intramolecular Vibrational Energy Transfer, *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)*, North-Holland 199, 73 (1991).
- [135] D. G. Truhlar y N. C. Blais, *J. Chem. Phys.* 67, 1532 (1977).
- [136] X. Shucheng y M. C. Lin, *Int. J. Chem. Kinet.* DOI 10.1002/kin.20453.
- [137] T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.* 90, 1007 (1989).
- [138] R. A. Kendall, T. H. Jr. Dunning y R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96, 6796 (1992).
- [139] J. Zheng, Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 5, 808 (2009).
- [140] E. Clementi y A. D. McLean, *Phys. Rev. A* 133, 419 (1964).
- [141] I. Oksuz y O. Sinanoglu, *Phys. Rev.* 181, 42 (1969).
- [142] H. F. Schaefer, R. A. Klemm y F. E. Harris, *J. Chem. Phys.* 51, 4643 (1969).
- [143] G. C. Balint-Kurti y M. Karplus, *J. Chem. Phys.* 50, 478 (1969).
- [144] E. L. Mehler y W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.* 38, 144 (1976).
- [145] S. R. Langhoff y E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 64, 4699 (1976).
- [146] D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.* 294, 45 (1998).
- [147] P. L. Fast, M. L. Sánchez y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 111, 2921 (1999).
- [148] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, M. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterki, G. A. Petterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malik, A. D. Rabuk, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, J. J. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. González, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle y J. A. Pople, Gaussian 03 program, revision B.05, Gaussian Inc., Pittsburg PA

(2003).

[149] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson y col. Gaussian 09 program, revision A.02; Gaussian Inc., Wallingford CT (2009).

[150] C. F. Jackels, Z. Gu y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 102, 3188 (1995).

[151] B. C. Garret y D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4534 (1979).

[152] Y. P. Liu, D. H. Lu, A. González-Lafont, D. G. Truhlar y B. C. Garret, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 7806 (1993).

[153] Y.P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D. H. Lu y D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2408 (1993).

[154] R. Meana-Pañeda, D. G. Truhlar y A. Fernández-Ramos, *J. Chem. Theory Comput.* 6, 6 (2010).

[155] J. C. Corchado, Y. Y. Chuang, P. L. Fast, W. P. Hu, Y. P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, A. Fernández-Ramos, B. A. Ellingson, B. J. Lynch, V. S. Melissas, J. Villá, I. Rossi, E. L. Coitiño, J. Pu, T. V. Albu, R. Steckler, B. C. Garret, A. D. Isaacson y D. G. Truhlar, Polyrate 9.5; University of Minnesota: Minneapolis (2007).

[156] A. Fernández-Ramos y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 114, 1491 (2001).

[157] M. W. Chase, C. A. Davis, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald y A. N. Syverud, JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (Suppl), 1 (1985).

[158] M. H. Alexander, G. Capecchi y H. J. Werner, *Science* 296, 715 (2002).

[159] N. Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini, G. Capozza, E. Sogolini, P. Casavecchia, M. H. Alexander, G. Capecchi y H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* 91, 013201 (2003).

[160] M. H. Alexander, G. Capecchi y H.-J. Werner, *Faraday Discov.* 127, 59 (2004).

[161] E. Garand, J. Zhou, D. E. Manolopoulos, M. H. Alexander y D. M. Neumark, *Science* 319, 72 (2008).

[162] D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* 112, 13287 (2008).

[163] X. Wang, W. Dong, Ch. Xiao, L. Che, Z. Ren, D. Dai, X. Wang, P. Casavecchia, X. Yang, B. Jiang, D. Xie, Z. Sun, S-Y. Lee, D. H. Zhang, H.-J. Werner y M. H. Alexander, *Science* 322, 573 (2008).

[164] J. A. Miller y C. T. Bowman, *Prog. Energy Combust. Sci.* 15, 287 (1989).

[165] Y. H. Song, D. W. Blair, V. J. Siminski y W. Bartok, Eighteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, p. 53 (1981).

[166] A. A. Westenberg y N. J. DeHaas, *J. Chem. Phys.* 67, 2388 (1977).

[167] Y. Gao, I. M. Alecu, P. C Hsieh, B. P. Morgan, P. Marshall y L. N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A* 110, 6844 (2006).

[168] S. Kondo, K. Tokuhashi y M. J. Kaise, *J. Hazard. Mat. A* 79, 77 (2000).

-
- [169] Y. Zhao y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 108, 6908 (2004).
- [170] Z. F. Xu y M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A* 111, 584 (2007).
- [171] K. M. Baldrige, M. S. Gordon, T. Steckler y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 93, 5107 (1989).
- [172] G. Friedrichs y H. G. Wagner, *Z. Phys. Chem.* 214, 1151 (2000).
- [173] D. A. Dixon, D. Feller y K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* 115, 2576 (2001).
- [174] Y. Song, X. -M. Qian, K. C. Lan, C. Y. Ng, J. Liu y W. Chen, *J. Chem. Phys.* 115, 2582 (2001).
- [175] J. Espinosa-García, J. C. Corchado y A. Márquez, *Chem. Phys. Lett.* 233, 220 (1995).
- [176] M. L. Mckee, A. Nicolaidis y L. Radon, *J. Am. Chem. Soc.* 118, 10571 (1996).
- [177] G. L. Fox y H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6870 (1993).
- [178] K. Morokuma y S. Kato, *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*, D. G. Truhlar (Ed), *Plenum*, New York, p. 243 (1981).
- [179] E. Kraka y T. H. Dunning Jr., *Advances in Molecular Electronic Structure Theory*, T. H. Dunning Jr. (Ed), *JAI Press*, New York, Vol. I, p. 129 (1980).
- [180] C. N. Ramachandran, D. De Fazio, S. Cavalli, F. Tarantelli y V. Aquilanti, *Chem. Phys. Lett.* 469, 26 (2009).
- [181] F. George y D. X. Sanjay, *Chem. Phys.* 373, 170 (2010).
- [182] T. Tanaka y T. Takayanagi, *Chem. Phys. Lett.* 496, 248 (2010).
- [183] J. Espinosa-García y J. C. Corchado, *J. Phys. Chem. A* 101, 7336 (1997).
- [184] J. Espinosa-García y J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* 100, 16561 (1996).
- [185] J. Espinosa-García, J. Sansón y J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* 109, 466 (1998).
- [186] J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 111, 9330 (1999).
- [187] J. C. Corchado y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 105, 3152 (1996).
- [188] C. Rangel, M. Navarrete y J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* 109, 1441 (2005).
- [189] J. Espinosa-García, J. L. Bravo y C. Rangel, *J. Phys. Chem. A* 111, 2761 (2007).
- [190] J. Espinosa-García y J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* 105, 3517 (1996).
- [191] J. C. Corchado, D. G. Truhlar y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 112, 9375 (2000).
- [192] C. Rangel, M. Navarrete, J. C. Corchado y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 124, 124306 (2006).
- [193] J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* 105, 134 (2001).
- [194] J. Espinosa-García, *J. Phys. Chem. A* 105, 8748 (2001).
- [195] J. C. Corchado, Y. -Y Chuang, E. L. Coitiño, B. A. Ellingson y D. G. Truhlar, *Gaussrate 9.5*, University of Minnesota, Minneapolis (2007).
- [196] P. L. Fast, J. C. Corchado y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 109, 6237 (1998).
- [197] A. Fernández-Ramos, E. Martínez-Núñez, J. M. C. Marques y S. A. Vázquez, *J. Chem. Phys.* 118,

6280 (2003).

- [198] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 65, 2216 (1976).
- [199] M. Meuwly y J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* 112, 592 (2000).
- [200] M. Meuwly y J. M. Hutson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 441 (2000).
- [201] P. Zdanska, D. Nachtigallova, P. Nachtigall y P. Jungwirth, *J. Chem. Phys.* 115, 5974 (2001).
- [202] J. Klos, M. M. Szczesniak y G. Chalasiniski, *Int. Rev. Phys. Chem.* 23, 541 (2004).
- [203] J. M. Merrit, J. Küpper y R. E. Miller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 401 (2007).
- [204] S. -H. Lee, L. -H. Lai, K. Liu y H. Chang, *J. Chem. Phys.* 110, 8229 (1999).
- [205] S.-H. Lee y K. Liu, *J. Chem. Phys.* 111, 6253 (1999).
- [206] F. Dong, S.-H. Lee y K. Liu, *J. Chem. Phys.* 115, 1197 (2001).
- [207] L. V. Gurvich, I. V. Veyts y C. B. Alcock (Eds), *Thermodynamic Properties of Individual Substances, IV, Hemisphere, New York, Vol. 1* (1989).
- [208] D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, W. Bian, H. -J. Werner, L. -H. Lai y K. Liu, *Science* 286, 1713 (1999).
- [209] W. R. Simpson, T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, A. J. Orr-Ewing y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 103, 7313 (1995).
- [210] H. A. Bechtel, J. P. Camden, D. J. A. Brown y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 120, 5096 (2004) y las referencias incluidas.
- [211] Z. H. Kim, H. A. Bechtel, J. P. Camden y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 122, 084303 (2005) y las referencias incluidas.
- [212] J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 123, 134301 (2005) y las referencias incluidas.
- [213] J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 124, 034311 (2006).
- [214] S. Yoon, S. Henton, A. N. Zirkovic y F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* 116, 10744 (2002).
- [215] S. Yoon, R. J. Holiday y F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* 119, 4755 (2003).
- [216] S. Yoon, R. J. Holiday, E. L. Silbert y F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* 119, 9568 (2003).
- [217] J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.* 116, 10664 (2002).
- [218] C. Rangel, M. Navarrete, J. C. Corchado y J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.* 124, 124306 (2006).
- [219] J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.* 5, 161 (1972).
- [220] J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 130, 054305 (2009).
- [221] J. Espinosa-García, *Chem. Phys. Lett.* 488, 153 (2010).
- [222] M. Monge-Palacios, M. Yang y J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 4824 (2012). Errata:

-
- M. Monge-Palacios, M. Yang y J. Espinosa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 16775 (2012).
- [223] R. N. Porter y L. M. Raff, *Dynamics of Molecular Collisions*, part B, W. H. Miller (Ed), Plenum Press, New York (1976).
- [224] L. M. Raff y D. L. Thompson, *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, III, M. Baer (Ed), CRC Press, Boca Raton (1985).
- [225] W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D. -h. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. Vande Linde, A. J. C. Varandas, H. Wang y R. J. Wolf, VENUS96: A General Chemical Dynamics Computer Program, *QCPE Bull.* 16, 43 (1996).
- [226] L. Bonnet, *J. Chem. Phys.* 128, 044109 (2008).
- [227] J. C. Corchado, J. Espinosa-García y M. Yang, *J. Chem. Phys.* 135, 014303 (2011).
- [228] M. Yang y J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* 126, 214312 (2007).
- [229] D. P. Gerrity y J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.* 81, 1298 (1984).
- [230] D. A. V. Kliner, K. D. Rinnen y R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* 166, 107 (1990).
- [231] B. D. Dean, J. D. Ayers, F. Fernández-Alonso y R. N. Zare, *J. Phys. Chem. A* 105, 2228 (2001).
- [232] B. D. Dean, J. D. Ayers, F. Fernández-Alonso y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 116, 6634 (2002).
- [233] A. E. Pomerantz, F. Ausfelder, R. N. Zare, S. C. Althorpe, F. J. Aoiz, L. Bañares y J. F. Castillo, *J. Chem. Phys.* 120, 3244 (2004).
- [234] T. Xiao, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein y B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.* 122, 014301 (2005).
- [235] S. Rudic, C. Murray, D. Ascenzi, H. Anderson, J. N. Harvey y A. J. Orr-Ewing, *J. Chem. Phys.* 117, 5692 (2002).
- [236] A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* 340, 62 (2001).
- [237] J. C. McConnell, *J. Geophys. Res.* 78, 7812 (1973).
- [238] J. H. Seinfeld, Report of the NASA working group on troposphere program planning, NASA Reference Publication, p. 1062 (1980).
- [239] R. A. Perry, R. Atkinson y J. N. Pitts, *J. Chem. Phys.* 64, 3237 (1976).
- [240] J. A. Silver y C. E. Kolb, *Chem. Phys. Lett.* 75, 191 (1980).
- [241] R. D. Stephens, *J. Phys. Chem.* 88, 3308 (1984).
- [242] S. Salimian, R. K. Hanson y C. H. Kruger, *Int. J. Chem. Kinet.* 16, 725 (1984).
- [243] M. F. Zabielski y D. J. Seery, *Int. J. Chem. Kinet.* 17, 1191 (1985).
- [244] J. B. Jeffries y G. P. Smith, *J. Phys. Chem.* 90, 487 (1986).
- [245] N. Fujii, K. Chiba, S. Uchida y H. Miyama, *Chem. Phys. Lett.* 127, 141 (1986).
- [246] E. W-G. Diau, T-L. Tso y Y-P. Lee, *J. Phys. Chem. A* 94, 5261 (1990).

-
- [247] N. I. Butkovskaya y D. W. Setser, *Int. Rev. Phys. Chem.* 22, 1 (2003).
- [248] G. Leroy, M. Sana y A. Tinant, *Can. J. Chem.* 63, 1447 (1985).
- [249] X. Giménez, M. Moreno y J. M. Lluch, *Chem. Phys.* 165, 41 (1992).
- [250] J. Espinosa-García, J. C. Corchado y M. Sana, *J. Chim. Phys.* 90, 1181 (1993).
- [251] J. Espinosa-García, E. A. Ojalvo y J. C. Corchado, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 303, 131 (1994).
- [252] J. Espinosa-García y J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* 101, 8700 (1994).
- [253] J. C. Corchado, J. Espinosa-García, W-P. Hu, I. Rossi y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 99, 687 (1995).
- [254] G. Nyman, *J. Chem. Phys.* 104, 6154 (1996).
- [255] M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* 97, 10971 (1993).
- [256] V. S. Melissas y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 99, 1013 (1993).
- [257] G. C. Schatz, B. Amae y J. N. L. Connor, *J. Chem. Phys.* 92, 4893 (1990).
- [258] D. Troya, R. Z. Pascual y G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. A* 107, 10497 (2003).
- [259] Y-Y. Chuang y D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 102, 242 (1988).
- [260] K. S. Pitzer y W. D. Gwin, *J. Chem. Phys.* 20, 428 (1942).
- [261] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 14, 239 (1946).
- [262] D. G. Truhlar, *J. Comput. Chem.* 12, 266 (1991).
- [263] Y-Y. Chuang y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 112, 1221 (2000).
- [264] Y-Y. Chuang y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 121, 7036 (2004).
- [265] Y-Y. Chuang y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 124, 179903 (2006).
- [266] B. A. Ellingson, V. A. Lynch, S. L. Mielke y D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 125, 084305 (2006).
- [267] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi y J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461 (2004).
- [268] A. M. Mebel, L. V. Moskaleva y M. C. Lin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 461, 223 (1999).
- [269] N. Cohen y K. R. Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20, 1211 (1991).
- [270] D. M. Leitner, *Int. J. Quantum Chem.* 75, 523 (1999).
- [271] D. M. Leitner, *Mol. Phys.* 106, 433 (2008).
- [272] J. Sansón, J. C. Corchado, C. Rangel y J. Espinosa-García, *J. Chem. Phys.* 124, 074312 (2006).
- [273] M. Snels, H. Hollenstein y M. Quack, *J. Chem. Phys.* 125, 194319 (2006).

Reaction-Path Dynamics Calculations of the Cl + NH₃ Hydrogen Abstraction Reaction: The Role of the Intermediate Complexes

M. Monge-Palacios and J. Espinosa-García*

Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

Received: December 9, 2009; Revised Manuscript Received: February 19, 2010

Using ab initio information at the CCSD(T)/cc-pVTZ level, the reaction path for the Cl + NH₃ hydrogen abstraction reaction was traced, and the coupling terms between the reaction coordinate and the normal modes were analyzed along it. Two intermediate complexes were located in the entry channel and characterized close to the reactants. One of them presents a typical Cl···H–N bond, while the second presents a two-center/three-electron Cl···N bond. Both complexes are on the reaction path and contribute to the final rate constants. With this information, the rate constants were calculated over the temperature range 200–2000 K, using variational transition state theory with multidimensional tunneling contributions, and were found to reproduce the experimental evidence in the common temperature range. Finally, analysis of the coupling terms showed qualitatively that vibrational excitation of the N–H stretch and the bending and umbrella modes in the reactant NH₃ enhances the forward thermal rate constants, and that, in the products, the H–Cl stretch mode and the bending mode in NH₂ could appear vibrationally excited, although the randomization of the energy in the well in the exit channel might diminish this excitation.

1. Introduction

The chemistry of the reaction of ammonia with chlorine atoms is very complex with many intermediate fast reactions being involved.¹ In some cases, neither the products nor the rate constants are clearly known. Although quantitatively less important than the reactions with H, O, and OH, this reaction also plays an important role in the conversion of fuel-nitrogen to the atmospheric contaminant NO.²

Experimentally, there have been very few studies of the title reaction. To the best of our knowledge, only the following two kinetics measurements have been reported. Using the flash photolysis resonance fluorescence technique, Westenberg and DeHass³ in 1977 determined the rate constant at room temperature, $k(298\text{ K}) = 1.23 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Recently, Gao et al.⁴ using the time-resolved resonance fluorescence technique presented the first determination of the temperature dependence in the range 290–570 K for this endothermic reaction. Their fit to the forward rate constant was $k(T) = (1.08 \pm 0.05) \times 10^{-11} \exp(-2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, with a value of 1.06×10^{-13} at room temperature, in close agreement with the previous measurement.

Theoretically, this reaction has also received little attention. We know of only three theoretical studies. Kondo et al.⁵ performed ab initio calculations using the Gaussian-2 (G2) theory, focusing their attention on the geometry and energy of the stationary points. They found an enthalpy of activation at 0 K, $[\Delta H^\ddagger(0\text{ K})]$, of 4.75 kcal mol⁻¹. Later, in 2006, Gao et al.⁴ constructed the reaction path using the MPWB1K density functional (DFT) method,⁶ finding $\Delta H^\ddagger(0\text{ K}) = 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, although using different correlation energy levels and basis sets they report values in the range 1.7–3.1 kcal mol⁻¹, which in any case are considerably lower than the previous value. The calculated rate constant is around a factor of 3 too large compared with experiment, reflecting an error in the width and height of the barrier. Finally, Xu and Lin⁷ performed a

computational study of the mechanisms and kinetics of the reaction. The geometry of the stationary points were optimized using the B3LYP DFT method, and their energies were refined with the modified Gaussian-2 (G2M) theory. They obtained $\Delta H^\ddagger(0\text{ K}) = 4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, in contrast with the preceding values. The predicted rate constants were basically in agreement with available experimental data, although they estimated the tunneling effect using the simple Eckart model, in which it has a negligible influence, 1.2% at 300 K. When they calculated this effect with a more sophisticated model, the small-curvature approach,⁸ the tunneling factor was 3.99 and 1.62 at 300 and 500 K, respectively, clearly worsening the agreement with experiment. There is therefore notable disagreement between the results of these three theoretical studies with respect to their calculations of the barrier height—a parameter of crucial importance in the kinetics analysis, and which is clearly strongly dependent on the level of the correlation energy and the basis set. Moreover, in their analysis of the reaction mechanism, these two last groups^{4,7} found different complexes in the entry and exit channels.

In the present work, we perform an exhaustive theoretical study of the title reaction using a higher ab initio level, with the main aim of accurately defining the barrier height and the stability of the complexes. We first locate and characterize the stationary points (reactants, products, saddle point, and complexes in the entry and exit channels) by using high-level electronic structure calculations. Next, we calculate the reaction path with the “direct dynamics method”,⁹ which describes a chemical reaction by using ab initio information (energies, gradients, and Hessians) only in the region of configuration space along the reaction path. To obtain kinetics information, we perform variational transition-state theory (VTST) calculations with multidimensional tunneling corrections. The theoretical results are compared with the available theoretical and experimental evidence.

* To whom correspondence should be addressed.

II. Methods and Computational Details

1. Ab Initio Calculations. Electronic structure calculations were carried out using the GAUSSIAN-03 set of programs.¹⁰ The stationary point geometrical parameters were fully optimized and characterized at the single and double coupled cluster theory level with the inclusion of a perturbational estimate for triple excitations,¹¹ CCSD(T), using the cc-pVTZ basis set.¹² We denote this the CCSD(T)/cc-pVTZ level.

At this level, we constructed the minimum energy path (MEP) over the broad range of the reaction coordinate, s , -1.0 to $+1.0$ bohr, where $s = 0$ corresponds to the location of the saddle point. With these values of s , we are covering the most relevant portion of the reaction path. In the rest of paper, the units of s are bohr, and all calculations are carried out in mass-scaled coordinates with a reduced mass μ equal to 1 amu. Thus, distances through the mass-scaled coordinates in bohr are equivalent to distances through mass-weighted coordinates in bohr amu^{1/2}.

2. Direct Dynamics Calculations. We performed a generalized normal-mode analysis projecting out frequencies at each point along the MEP.¹³ With this information, as a first step we calculated the ground-state vibrationally adiabatic potential curve

$$V_a^G(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \varepsilon_{\text{int}}^G(s) \quad (1)$$

where $V_{\text{MEP}}(s)$ is the classical energy along the MEP with its zero at the reactants ($s = -\infty$), and $\varepsilon_{\text{int}}^G(s)$ is the zero-point energy at s from the generalized normal-mode vibrations orthogonal to the reaction coordinate. As a second step, the coupling terms, $B_{k,F}(s)$, were computed. These terms quantify the coupling between the normal mode, k , and the motion along the reaction coordinate, mode F . They control the nonadiabatic flow of energy,^{14,15} allowing one to calculate accurate semiclassical tunneling factors, that is, dynamical features. The coupling terms are also components of the reaction path curvature, $\kappa(s)$, defined as

$$\kappa(s) = (\sum [B_{k,F}(s)]^2)^{1/2} \quad (2)$$

Then, the energies, vibrational frequencies and geometries along the MEP were used to estimate the rate constants by using variational transition state theory (VTST). The thermal rates were calculated using the microcanonical variational theory^{8,16} (μ VT) approach, which locates the dividing surface between reactants and products at a point s^* , μ VT(T) along the reaction path that minimizes the sum of vibrational-rotational states, $N_{\text{vr}}^{\mu\text{VT}}(E)$, at total energy E . Thus, $N_{\text{vr}}^{\mu\text{VT}}(E) = \min_s N_{\text{vr}}^{\text{GT}}(E, s)$. The microcanonical thermal rate constant, $k(T)$, is obtained from the rate constant $k(E)$ at total energy E , taking into account the Boltzmann distribution, $P(E)$,

$$k(T) = \sigma \int_0^\infty k(E)P(E) dE \quad (3)$$

where σ is the reaction degeneracy (the number of equivalent reaction paths, which were taken to be 3 and 1 for the forward and reverse reactions, respectively). As a last step, we considered the tunneling contribution. Since there is only information on the reaction-path, the centrifugal-dominant small-curvature tunneling (SCT)^{17,18} approximation was used.

All kinetics calculations were performed using the GAUSS-RATE code,¹⁹ which serves as an interface between the

GAUSSIAN03 set of programs,¹⁰ and POLYRATE.¹⁸ The rotational partition functions were calculated classically, and the vibrational modes were treated as quantum-mechanical separable harmonic oscillators. In calculating electron partition functions, we included the ²P_{1/2} excited state of Cl (with an excitation energy²⁰ of $\varepsilon = 882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) in the reactant electronic partition function,

$$Q_e = 4 + 2\exp(-\varepsilon/k_B T) \quad (4)$$

assuming that the electronic partition function of the transition state is 2, that is, it is assumed that the spin-orbit effect is fully quenched in this zone. Note that the spin-orbit (s-o) effect is more important than in the similar F + NH₃ reaction,²¹ where the excitation energy²⁰ is only $404 \text{ cm}^{-1} \approx 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

III. Results and Discussion

1. Structures, Vibrational Frequencies, and Energies of the Stationary Points. The reaction of the Cl(²P) atom with ammonia proceeds through a saddle point with complexes in the entry and exit channels. The optimized geometries and harmonic vibrational frequencies at the CCSD(T)/cc-pVTZ level are listed in Table 1 for the reactants and products, Table 2 for the saddle point, and Table 3 for the possible complexes. Figure 1 shows the optimized geometries of all the stationary points at this level of theory.

For the reactants and products, the CCSD(T)/cc-pVTZ level reproduces the experimental geometries and vibrational frequencies. Although a direct comparison of the standard enthalpy of reaction (298 K) with experiment is available, this magnitude presents two serious problems which we have to address separately: (i) the accuracy of the experimental enthalpy of reaction, and (ii) s-o coupling. (i) The enthalpy of reaction can be obtained from the reactant and product enthalpies of formation at 298 K, ΔH_f° , as

$$\Delta H_r^{298} = \Delta H_f^{298}[\text{HCl}(g)] + \Delta H_f^{298}[\text{NH}_2(g)] - \Delta H_f^{298}[\text{Cl}(g)] - \Delta H_f^{298}[\text{NH}_3(g)] \quad (5)$$

While the ΔH_f° values of NH₃, Cl, and HCl are well established,²⁰ the proposed experimental values of the NH₂ free radical differ. The JANAF tables²⁰ recommend $45.5 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, which agrees with a recent experimental determination.²² However, recent theoretical²³ and experimental²⁴ studies diminish this value by one unit, 44.6 ± 0.1 and $44.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, in agreement with our theoretical value,²⁵ $43.8 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, within the uncertainties. That the enthalpy of formation of the NH₂ product seems still an open question doubtless strongly influences the standard enthalpy of reaction, giving values between 3.7 and $5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, with a proposed value of $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ assuming the latest experimental value.²⁴ (ii) With respect to s-o coupling, the chlorine atom has two low-lying fine structure electronic states, ²P_{1/2} and ²P_{3/2}, with a separation²⁰ of $\varepsilon = 882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. A relativistic study is beyond the scope of this work, and to compare our theoretical results with experiment we corrected the experimental value for the s-o effect, reducing it by one-third of the split between the two states, that is, $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Thus, the corrected experimental heat of reaction is $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, in which it has been assumed that s-o effects are completely quenched in molecules. This is the “non-relativistic experimental” value to be compared with the theoretical values in this

TABLE 1: Reactant and Product Properties^a

| | Cl | | NH ₃ | | NH ₂ | | HCl | |
|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | Theo. ^b | Exp. ^c | Theo. ^b | Exp. ^c | Theo. ^b | Exp. ^c | Theo. ^b | Exp. ^c |
| geometry | | | | | | | | |
| X–H | | | 1.014 | 1.012 | 1.027 | 1.024 | 1.277 | 1.275 |
| <H–N–H | | | 105.6 | 106.7 | 102.2 | 103.0 | | |
| frequency | | | 3598 | 3577 | 3458 | 3173 | 3040 | 2890 |
| | | | 3598 | 3577 | 3366 | 3220 | | |
| | | | 3472 | 3506 | 1558 | 1497 | | |
| | | | 1688 | 1691 | | | | |
| | | | 1688 | 1691 | | | | |
| | | | 1109 | 1022 | | | | |
| ZPE | | | 21.7 | 21.5 | 12.0 | 11.3 | 4.3 | 4.1 |
| TC | | | | | | | | |
| Energy ^d | 1.5 | 1.5 | 1.8 | 2.4 | 1.8 | 2.4 | 1.5 | 2.0 |
| | | | | | | | 8.9 | |
| | | | | | | | 3.5 | |
| | | | | | | | 3.5 | 3.6 ^e |

^a Distance in Å and angles in degrees; vibrational frequencies in cm⁻¹; and energies in kcal mol⁻¹. ZPE is the zero-point energy, that is, one-half the sum of the harmonic vibrational frequencies for the bound modes, and TC is the thermal correction at 298 K. ^b Calculations at the CCSD(T)/cc-pVTZ level. ^c Reference 20. ^d The first entry corresponds to the classical reaction energy, ΔE_R ; the second to the reaction enthalpy at 0 K, $\Delta H_R(0\text{ K})$; and the third to the reaction enthalpy at 298 K, $\Delta H_R(298\text{ K})$. ^e See text, where the uncertainties of the enthalpies of formation and the spin-orbit effects are analyzed. With these factors, our best “non-relativistic experimental” determination is 3.6 kcal mol⁻¹.

TABLE 2: Saddle Point Properties^a

| | Theo. ^b | G ^c | XL ^d |
|---------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| geometry | | | |
| Cl–H' | 1.433 | 1.41 | 1.382 |
| N–H' | 1.340 | 1.39 | 1.492 |
| <N–H–Cl | 152.1 | 155.6 | 160.6 |
| frequency | | | |
| | 3526 | 3481 | 3508 |
| | 3420 | 3376 | 3411 |
| | 1565 | 1502 | 1589 |
| | 1171 | 1180 | 1414 |
| | 1075 | 984 | 911 |
| | 691 | 677 | 740 |
| | 458 | 400 | 429 |
| | 404 | 391 | 347 |
| | 1021i | 622i | 319i |
| ZPE | | | |
| | 17.6 | 17.1 | 17.6 |
| TC | | | |
| | 2.2 | | |
| energy ^e | | | |
| | 7.6 | 5.2 | 7.6 |
| | 3.5 | 2.1 | 4.2 |
| | 2.5 | | |

^a Distance in Å and angles in degrees; vibrational frequencies in cm⁻¹; and energies in kcal mol⁻¹. ZPE is the zero-point energy, i.e., one-half the sum of the harmonic vibrational frequencies for the bound modes, and TC is the thermal correction at 298 K. ^b Calculations at the CCSD(T)/cc-pVTZ level. ^c Reference 4. ^d Reference 7. ^e The first entry corresponds to the classical barrier energy, ΔE^\ddagger ; the second to the activation enthalpy at 0 K, $\Delta H^\ddagger(0\text{ K})$; and the third to the activation enthalpy at 298 K, $\Delta H^\ddagger(298\text{ K})$.

paper. Our calculation at the CCSD(T)/cc-pVTZ level reproduces this value.

Next we consider the saddle point, whose geometrical structure is shown in Figure 1. The length of the bond that is broken (N–H') increases by 32%, while the length of the bond that is formed (H'–Cl) increases by only 12%, with respect to the NH₃ and HCl molecules, respectively. Therefore, the title reaction proceeds via a “late” transition state. This is the expected behavior that would follow from Hammond’s postulate

since the reaction is endothermic. This saddle point presents a “bent” structure, with an angle of 152.1°, and is well characterized by one imaginary frequency. In general, these values agree with previous theoretical calculations,^{4,7} with the largest differences being in the imaginary frequency. Thus, Gao et al.,⁴ using the MPWB1K DFT model, obtained 622i cm⁻¹, while Xu and Lin,⁷ using the B3LYP DFT model, obtained 319i cm⁻¹, both very far from the value reported in this present work at a higher theoretical level, 1021i cm⁻¹.

With respect to the barrier height, the influence of the s–o effect should be considered as it was in the determination of the enthalpy of reaction. As discussed above, the s–o coupling can be simulated in our nonrelativistic calculations by adding 0.8 kcal mol⁻¹ to the barrier height, where we have assumed that the s–o coupling is essentially fully quenched at the saddle point. With this correction our best estimate of the barrier height is 8.4 kcal mol⁻¹, with an enthalpy of activation at 0K, $\Delta H^\ddagger(0\text{ K}) = 4.3\text{ kcal mol}^{-1}$, in excellent agreement with the value reported by Xu and Lin⁷ who also included the s–o effect. These will be the values used in the kinetics analysis.

Finally, we analyze the intermediate complexes in the entry and exit channels. A priori, one can expect some parallelism between this reaction and the well-studied atom + diatom Cl(²P) + HCl reaction. So, if one neglects the s–o coupling, the electronic ²P ground-state of the chlorine atom is triply degenerate. Interaction with the NH₃ molecule removes this degeneracy, giving rise in general to three orthogonal states. In the C_s symmetry the states are: 1²A', 2²A', and 2²A''. The first corresponds to the singly occupied 3p orbital of the chlorine atom pointing directly toward the nitrogen atom of the NH₃ molecule, while for the 2²A' and 2²A'' states the singly occupied 3p orbital is orthogonal to the Cl···N axis.

In the case of the Cl(²P) + HCl reaction, the chlorine atom approaches the H atom of the HCl molecule to end in hydrogen abstraction. However, in the present case with NH₃ the situation is more complex: the Cl atom can attack the NH₃ molecule in three ways. First, Cl approaches one H atom of NH₃, similarly to the Cl + HCl reaction, forming a reactive complex, Cl···H–NH₂, denoted CR1, C_s symmetry, (Figure 1). Second,

TABLE 3: Entry and Exit Channel Complex Properties^a

| | CR1 | | CR2 | | CR3 | | CP | |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| | Theo. ^b | Theo. ^b | Theo. ^b | Theo. ^b | XL ^c | XL ^c | Theo. ^b | XL ^c |
| geometry | | | | | | | | |
| Cl–H | 3.077 | 2.891 | 2.495 | 2.595 | 1.296 | 1.309 | | |
| N–H | 1.015 | 1.010 | 1.010 | 1.055 | 1.955 | 1.890 | | |
| Cl–N | | 2.408 | 2.576 | | | | | |
| N–H–Cl | 129.5 | | | | 180.0 | 180. | | |
| H–N–Cl | | 108.4 | 74.1 | | | | | |
| frequency | | | | | | | | |
| | 3590 | 3661 | 3678 | 3737 | 3495 | 3490 | | |
| | 3590 | 3661 | 3678 | 3737 | 3397 | 3395 | | |
| | 3464 | 3504 | 3506 | 3544 | 2747 | 2550 | | |
| | 1674 | 1653 | 1618 | 1581 | 1544 | 1520 | | |
| | 1671 | 1653 | 1616 | 1581 | 573 | 629 | | |
| | 1094 | 940 | 704 | 398 | 555 | 607 | | |
| | 89 | 316 | 344 | 384 | 213 | 198 | | |
| | 75 | 316 | 338 | 371 | 160 | 175 | | |
| | 47 | 270 | 239 | 223 | 145 | 162 | | |
| ZPE | | | | | | | | |
| | 21.9 | 22.8 | 22.5 | 22.2 | 19.1 | 18.3 | | |
| TC | | | | | | | | |
| | 3.3 | 2.6 | 2.6 | | 3.1 | | | |
| energy ^d | | | | | | | | |
| | –0.7 | –8.9 | –5.4 | | 2.4 | | | |
| | –0.5 | –7.7 | –4.6 | –3.6 | –0.9 | +0.6 | | |
| | –0.5 | –8.4 | –5.3 | | –1.0 | | | |

^a Distance in Å and angles in degrees; vibrational frequencies in cm^{–1}; and energies in kcal mol^{–1}. ZPE is the zero-point energy, i.e., one-half the sum of the harmonic vibrational frequencies for the bound modes, and TC is the thermal correction at 298 K. ^b Calculations at the CCSD(T)/cc-pVTZ level. ^c Reference 7. ^d The first entry corresponds to the classical barrier energy, ΔE^\ddagger ; the second to the activation enthalpy at 0 K, $\Delta H^\ddagger(0\text{ K})$; and the third to the activation enthalpy at 298 K, $\Delta H^\ddagger(298\text{ K})$.

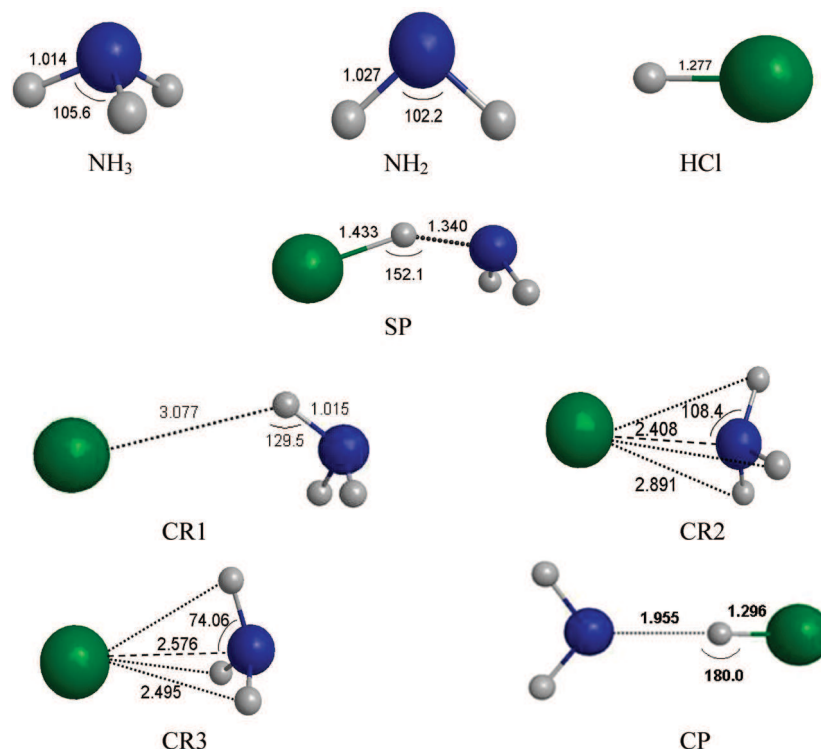


Figure 1. Geometric parameters (distances in Å and angles in degrees) of reactants, products, saddle point, and intermediate complexes at the CCSD(T)/cc-pVTZ level.

Cl approaches the N atom of NH₃, with the three H atoms on the opposite side, forming an intermediate reactive complex, Cl···NH₃, denoted CR2 (Figure 1). Finally, Cl approaches the N atom of NH₃, but now with the three H atoms on the same side, Cl···H₃N, denoted CR3 (Figure 1). Both CR2 and CR3 present C_{3v} symmetry. We shall analyze these three situations separately.

In the case of CR1, test calculations at lower ab initio levels, HF/6-31G(d,p) and MP2/6-31G(d,p), showed the 1²A' curve to be repulsive, whereas the 2²A' and 2²A'' curves present a small well in the entry channel, stabilized with respect to the reactants by only 0.3 and 0.6 kcal mol^{–1}, respectively. With this information, we performed CCSD(T)/cc-pVTZ calculations on these curves, finding a stationary point. The geometrical

parameters and the harmonic vibrational frequencies at this high ab initio level are listed in Table 3 (see also Figure 1). This stationary point is characterized as a minimum on the potential energy surface, with all the vibrational frequencies real, and stabilized by 0.7 kcal mol⁻¹ with respect to the reactants. The small geometrical differences between CR1 and NH₃ cause very few changes in the harmonic vibrational frequencies of the complex. The last three frequencies of CR1 (Table 3) are very small, suggestive of a very flat surface, and correspond to restricted motions that were previously free reactant rotations and translations. Therefore, although this van der Waals CR1 intermediate complex is on the reaction path, it is so weak that it is expected to be practically negligible in dynamics studies.

In the other two intermediate complexes, CR2 and CR3, the Cl atom approaches the N of the NH₃ molecule along the C₃ axis. Now, the (degenerate) orientations of the doubly occupied chlorine 3p orbital pointing toward the N atom will be energetically disfavored (²A' and ²A'' states), and therefore we shall only focus on the ¹2A' state.

We shall first analyze the CR2 complex. At the CCSD(T)/cc-pVTZ level, this complex is characterized as a minimum on the potential energy surface, with all vibrational frequencies real, and stabilized by 8.9 kcal mol⁻¹ with respect to the reactants. We observed a shortening of the N–H bonds, and consequently the stretching frequencies are slightly higher than in the NH₃ molecule. Analysis of the corresponding molecular orbitals (MOs) confirms the ¹2A' state. This CR2 complex is a two-center/three-electron Cl–N bond (2c-3e), where the linear combination of the singly occupied 3p orbital of Cl and the lone pair of the N gives rise to two MOs, one bonding with two electrons and one antibonding with one electron, Cl··N. This (2c-3e) adduct has been reported theoretically by different groups^{4,7,26} using distinct methods, with stabilization energies with respect to the reactants in the range 7.1–12.5 kcal mol⁻¹, in excellent agreement with our results, 8.9 kcal mol⁻¹. However, this CR2 complex could correspond to a substitution mechanism whose further decomposition would yield NH₂Cl + H products, and therefore is not on the reaction path of the hydrogen abstraction mechanism studied in this work. Moreover, when Xu and Lin⁷ calculated the transition state for this mechanism, they found an activation energy of 48.7 kcal mol⁻¹ as compared to 4.2 kcal mol⁻¹ for the hydrogen abstraction reaction, so that this mechanism is kinetically disfavored.

Next, we shall analyze the CR3 complex. This adduct proved to be very elusive on the potential surface but was located in two independent ways. On the one hand, we followed the conventional method of approaching the two subsystems (Cl and NH₃) by steps of constant length (0.1 Å) and then total optimization at the CCSD(T)/cc-pVTZ level. On the other hand, once we had obtained the saddle point at this level, we followed the intrinsic reaction coordinate (IRC) method by starting from the saddle point and going downhill to the reactant channel, thus ensuring that the complex is on the true reaction path. The CR3 complex was optimized and characterized as a true minimum, stabilized by 5.4 kcal mol⁻¹ with respect to the reactants (Table 3 and Figure 1). As in the CR2 complex, the approach of the Cl atom shortens the ammonia N–H bonds, and thus increases the stretching vibrational frequencies with respect to the reactants. As in the CR2 complex, analysis of the corresponding molecular orbitals (MO) confirmed the ¹2A' state, with a 2c-3e Cl–N bond, where the linear combination of the singly occupied 3p orbital of Cl and the lone pair of the N gives rise to two MOs, one bonding with two electrons and one antibonding with one electron, Cl··N (Figure 2). This

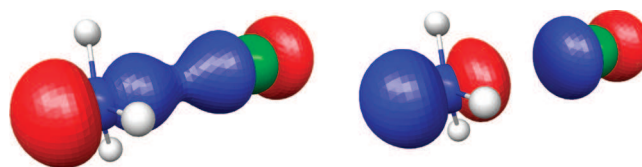


Figure 2. Schematic representation of the bonding and antibonding MOs of the 2c-3e Cl–N bond, Cl··N, for the CR3 intermediate complex in the entry channel.

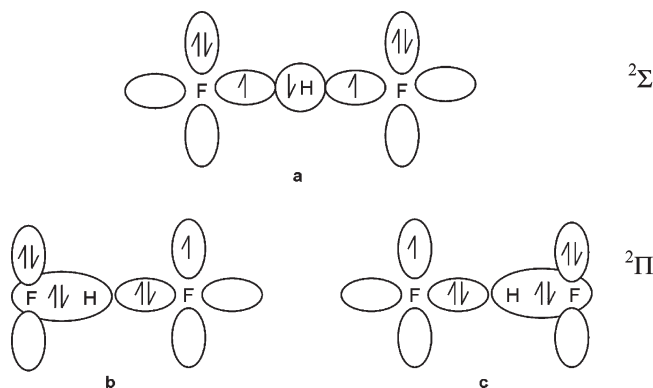


Figure 3. Schematic representation of the three σ orbitals involved in the making and breaking of the bonds and the π lone pairs for the F + HF reaction.²⁷

intermediate complex has been previously reported only by Xu and Lin,⁷ although at the lower B3LYP DFT level. Those workers found a similar geometry, with an enthalpy of reaction at 0 K of –3.6 kcal mol⁻¹ at the single-point G2M//B3LYP level, in excellent agreement with our higher-level calculation, –4.6 kcal mol⁻¹. Note, that in this case we have not included the s–o coupling because we assume that this interaction stabilizes both the Cl(²P) atom and the different Cl-molecular complexes in the entry channel. Therefore, the CR3 intermediate complex is on the reaction path, and will be considered in the kinetics study.

As was noted above, the location of the CR3 complex on the potential surface proved to be very elusive. We therefore tested the influence of the calculation level (correlation energy + basis set) on its location. In addition to the two levels that had been analyzed previously [B3LYP/6-311+G(3df,2p)⁷ and CCSD(T)/cc-pVTZ], the complex was located and characterized at the lowest HF/6-31G(d,p) level, but all tries at the intermediate MP2/6-31G(d,p) level turned out to be fruitless. Because the complex was located at the HF and CCSD(T) levels, it seems that the problem is related to the MP2 method. Fox and Schlegel²⁷ encountered a similar problem when analyzing the saddle point of the F + HF hydrogen abstraction reaction, with the MP2 level incorrectly yielding a minimum. They concluded that this was an artifact of the MP2 method, since it did not occur at higher and lower levels of theory. In their analysis, they rejected as possible reasons to explain this behavior at the MP2 level a strong influence of the excited state on the ground-state, or problems with spin contamination. They then analyzed different electronic structures that could be involved in the formation of the saddle point, finding two electronic states, Σ and Π (Figure 3). These states differ formally by a single excitation, and this is at the origin of the problem with the MP2 method.²⁷ This method (together with others such as CCD which do not include single excitations) works very poorly, whereas methods such as CISD, QCISD, QCISD(T), CCSD, and CCSD(T), which do include single excitations, seem to handle this interaction adequately.



Figure 4. Schematic representation of the orbitals involved in the forming/breaking bonds for the Cl + NH₃ reaction, through the CR3 complex in the entry channel.

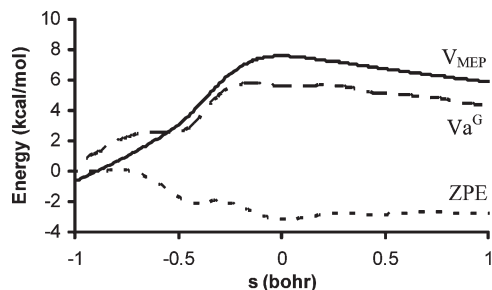


Figure 5. Classical potential energy curve, V_{MEP} , zero-point energy, ΔZPE , and vibrationally adiabatic potential energy curve, ΔV_a^G , as functions of the reaction coordinate s . All quantities are with respect to the reactants.

We believe that the problem is similar in the case of the CR3 in the present work. Two states are possible in the formation of the hydrogen bond (Figure 4), and they differ formally by a single excitation. As in the F + HF reaction, whereas the MP2 level does not treat this interaction appropriately, methods such as CCSD(T) that include it correctly, or that simply do not include it, such as Hartree–Fock, work adequately, easily locating this complex on the potential energy surface. Therefore, it is a limitation of the MP2 method, consisting basically of an inadequate way of treating, from a quantum point of view, the monoexcitations in the complex.

Finally, the reaction proceeds via an intermediate complex in the exit channel, CP, which is a hydrogen bond system, $\text{ClH}\cdots\text{NH}_2$ (Figure 1). The geometrical parameters and harmonic vibrational frequencies calculated at this high ab initio level are listed in Table 3. This stationary point is characterized as a minimum on the potential energy surface, with all the vibrational frequencies real. The classical energy is 2.4 kcal mol⁻¹ above the reactants, but it is stabilized by 6.5 kcal mol⁻¹ with respect to the products. This deep well in the exit channel will thus influence the dynamics of the reaction.

2. Reaction-Path Analysis. The reaction-path analysis was carried out on the information derived at the CCSD(T)/cc-pVTZ level (energies, gradients, and Hessians). Figure 5 shows the classical potential energy, V_{MEP} , the ground-state vibrationally adiabatic potential energy curve, ΔV_a^G , and the change in the local zero-point energy, ΔZPE , as a function of s over the range -1.0 to $+1.0$ bohr. Note that ΔV_a^G and ΔZPE are defined as the difference between V_a^G at s or ZPE at s and their values for the reactants. The ΔZPE curve drops at about $s = -0.5$ bohr and shows a noticeable variation with s . This behavior is typical of hydrogen abstraction reactions, and the variation with s is mainly due to a fall in NH₃ stretching corresponding to the normal mode breaking during the reaction, and evolving to the HCl stretching mode forming in the product (reactive mode).

Along the MEP, the coupling terms, $B_{k,F}(s)$, measure the coupling between the reaction coordinate (F) and the orthogonal bound modes (k). These coupling terms are the components of the reaction path curvature, $\kappa(s)$, defined by eq 2, and control the nonadiabatic flow of energy between these modes and the reaction coordinate.^{13–15} They will allow us to give a qualitative explanation of the possible excitation of reactants and/or products, that is, dynamical features, which are another sensitive

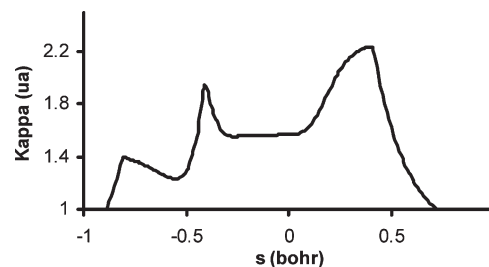


Figure 6. Curvature of the reaction path (κ factor) as a function of s .

test of the new surface. Figure 6 shows the curvature of the reaction path as a function of s . There are three peaks: two on the reactant side, located at $s = -0.78$ and -0.41 bohr, with values of 1.4 and 1.9 au, respectively; and one on the product side, with a value of 2.2 au at $s = +0.41$ bohr. In the entry channel, the first is due to the strong coupling of the reaction path to the NH₃ reactive stretch mode, and the second ($s = -0.41$ bohr) to the strong coupling of the reaction path to the NH₃ reactive stretch mode and to the bending and umbrella modes of NH₃. Excitation of these modes might be expected to enhance the thermal forward rate constants. The third peak is in the exit channel and is higher than the previous two. It is due to the coupling of the reaction path to the HCl stretch and the NH₂ bending modes. For thermal reactions, therefore, these two modes could appear vibrationally excited. However, because of the stability of the hydrogen bond complex formed in the exit channel, CP, the system is expected to remain in the complex situation for a certain time before evolving to the separated products. In this short lifetime of the bonded complex, there is a transfer of energy among several modes, diminishing the HCl and NH₂ vibrational excitations. When the system finally escapes from the well, this randomization of the energy will lead to HCl and NH₂ excitations smaller than those in other direct reactions that have no such possibility of effective randomization. Unfortunately, a comparison of these predictions with experiment is not possible as experimental data is not available.

3. Rate Constants. Therefore, in the hydrogen abstraction mechanism the Cl atom approaches the NH₃, forming two intermediate complexes in the entry channel, CR1 and CR3. The transition state is reached from either of them, and evolves toward the products via a hydrogen bond complex in the exit channel. We assume that the two paths through the complexes CR1 and CR3 occur simultaneously, and therefore will both have to be considered in the kinetics study of the reaction. They will be denoted paths 1 and 3, respectively, and the total rate constant (which is the only one directly comparable to experiment) is obtained from the sum of the calculated individual rate constants.

While in the canonical version of VTST, CVT, the bottleneck is determined at each temperature, in the microcanonical version, μ VT, it is determined at each energy. Tables 4 and 5 list the forward rate constants for paths 1 and 3, respectively, and Table 6 and Figure 7 present the total rate constants for the Cl(²P) + NH₃ reaction over the temperature range 200–2000 K, together with the experimental values from Gao et al.⁴ and other theoretical results^{4,7} for comparison. The contribution of the two paths to the total rate constants is similar and independent of the temperature, with the ratio between $k_{\text{I}}(T)$ and $k_{\text{III}}(T)$ varying between 0.96 and 1.01 over the temperature range 200–2000 K, that is, practically unity, indicating that no path is favored. The tunneling effect (Tables 4 and 5) is important in this

TABLE 4: Thermal Forward Rate Constants ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for Path 1 of the Cl + NH₃ Reaction

| <i>T</i> (K) | TST | μ VT | μ VT/SCT | SCT |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| 200 | 2.40×10^{-16} | 2.30×10^{-16} | 6.53×10^{-15} | 28.38 |
| 250 | 2.13×10^{-15} | 2.06×10^{-15} | 2.17×10^{-14} | 10.56 |
| 298 | 8.95×10^{-15} | 8.75×10^{-15} | 5.18×10^{-14} | 5.92 |
| 300 | 9.42×10^{-15} | 9.20×10^{-15} | 5.34×10^{-14} | 5.81 |
| 350 | 2.81×10^{-14} | 2.75×10^{-14} | 1.08×10^{-13} | 3.92 |
| 400 | 6.58×10^{-14} | 6.48×10^{-14} | 1.93×10^{-13} | 2.98 |
| 500 | 2.30×10^{-13} | 2.28×10^{-13} | 4.78×10^{-13} | 2.10 |
| 600 | 5.70×10^{-13} | 5.63×10^{-13} | 9.61×10^{-13} | 1.71 |
| 700 | 1.14×10^{-12} | 1.13×10^{-12} | 1.70×10^{-12} | 1.50 |
| 1000 | 4.81×10^{-12} | 4.69×10^{-12} | 5.76×10^{-12} | 1.23 |
| 1500 | 1.96×10^{-11} | 1.78×10^{-11} | 1.96×10^{-11} | 1.10 |
| 2000 | 4.72×10^{-11} | 3.95×10^{-11} | 4.17×10^{-11} | 1.05 |

TABLE 5: Thermal Forward Rate Constants ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for Path 3 of the Cl + NH₃ Reaction

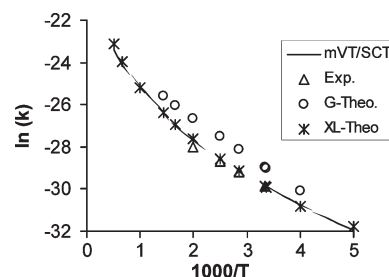
| <i>T</i> (K) | TST | μ VT | μ VT/SCT | SCT |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| 200 | 2.40×10^{-16} | 2.27×10^{-16} | 6.83×10^{-15} | 30.06 |
| 250 | 2.13×10^{-15} | 2.03×10^{-15} | 2.24×10^{-14} | 11.01 |
| 298 | 8.95×10^{-15} | 8.69×10^{-15} | 5.32×10^{-14} | 6.12 |
| 300 | 9.42×10^{-15} | 9.11×10^{-15} | 5.47×10^{-14} | 6.01 |
| 350 | 2.81×10^{-14} | 2.72×10^{-14} | 1.10×10^{-13} | 4.03 |
| 400 | 6.58×10^{-14} | 6.43×10^{-14} | 1.96×10^{-13} | 3.05 |
| 500 | 2.30×10^{-13} | 2.26×10^{-13} | 4.82×10^{-13} | 2.13 |
| 600 | 5.70×10^{-13} | 5.60×10^{-13} | 9.67×10^{-13} | 1.73 |
| 700 | 1.14×10^{-12} | 1.13×10^{-12} | 1.70×10^{-12} | 1.51 |
| 1000 | 4.81×10^{-12} | 4.68×10^{-12} | 5.78×10^{-12} | 1.23 |
| 1500 | 1.96×10^{-11} | 1.78×10^{-11} | 1.96×10^{-11} | 1.10 |
| 2000 | 4.72×10^{-11} | 3.95×10^{-11} | 4.17×10^{-11} | 1.06 |

TABLE 6: Total Forward Rate Constants (Path 1 + Path 3, $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) of the Cl + NH₃ Reaction

| <i>T</i> (K) | μ VT/SCT ^a | G ^b | G ^c | XL ^d |
|--------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 200 | 1.34×10^{-14} | | | |
| 250 | 4.41×10^{-14} | | 8.43×10^{-14} | 4.18×10^{-14} |
| 298 | 1.05×10^{-13} | | 2.53×10^{-13} | 1.03×10^{-13} |
| 300 | 1.08×10^{-13} | 1.09×10^{-13} | 2.63×10^{-13} | 1.06×10^{-13} |
| 350 | 2.17×10^{-13} | 2.10×10^{-13} | 5.97×10^{-13} | 2.20×10^{-13} |
| 400 | 3.89×10^{-13} | 3.43×10^{-13} | 1.11×10^{-12} | 3.97×10^{-13} |
| 500 | 9.60×10^{-13} | 6.84×10^{-13} | 2.67×10^{-12} | 9.89×10^{-13} |
| 600 | 1.93×10^{-12} | | 4.84×10^{-12} | 1.98×10^{-12} |
| 700 | 3.40×10^{-12} | | 7.46×10^{-12} | 3.44×10^{-12} |
| 1000 | 1.15×10^{-11} | | | |
| 1500 | 3.91×10^{-11} | | | |
| 2000 | 8.34×10^{-11} | | | |

^a This work, at the CCSD(T)/cc-pVTZ level, considering the *s*–*o* coupling. ^b Experimental values, from ref 4, in the temperature range 290–570 K. ^c Theoretical values at the MPWB1K DFT model from ref 4, in the range 250–750 K. ^d Theoretical values at the G2M//B3LYP level from ref 7.

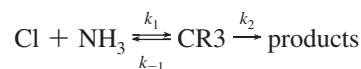
reaction, with factors of 28.4 and 30.0 at 200 K for paths 1 and 3, respectively, related obviously to the curvature of the reaction path. Figure 7 shows the curvature of the Arrhenius plot, which is the expected behavior in a reaction with a heavy–light–heavy mass combination and a small skew angle, 18.8°. Our theoretical results reproduce the experimental data⁴ in the common temperature range, 300–500 K, although the experimental values are described by a linear Arrhenius plot, with the expression $k(T) = (1.08 \pm 0.05) \times 10^{-11} \exp(-2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, perhaps because of the small temperature range measured experimentally. The theoretical rate constants reported by Gao et al.⁴ using the MPWB1K DFT model are around a factor of 3 too large, while the theoretical values of Xu and Lin⁷ reproduce experiment and also agree with our values. Since different dynamical approaches are used in

**Figure 7.** Arrhenius plot of $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) against the reciprocal of the temperature (K) in the range 200–2000 K. Experimental values (triangles) from ref 4 in the range 290–570 K. Theoretical values from ref 4 (circles) and from ref 7 (asterisks).

these theoretical calculations, this agreement is surprising. Let's analyze this issue with more detail. First, Xu and Lin only considered the path through the CR3 complex in the entry channel, while we have showed that the reaction can evolve through two paths, path 1 and path 3. Second, those workers used the Eckart model to estimate the quantum mechanical tunneling effect, based on an imaginary frequency at the saddle point of only 319i cm^{-1} , very far from our estimate using high-level ab initio calculations, 1021i cm^{-1} . In this case, the one-dimensional Eckart tunnelling correction tends to underestimate the tunneling effect, and so, the same authors find that this correction increases its rate constants only by 1.2% at 300 K, due to the small imaginary frequency, that is, the tunnelling effect is practically negligible. Moreover, when these authors calculated the tunneling effect with the more sophisticated SCT model, they reported tunneling factors of 3.99 and 1.62 at 300 and 500 K, respectively, thus making the agreement with experiment poor and obviously questioning the good agreement obtained by using the naive Eckart correction. Therefore, if the tunnelling correction calculated by the Eckart model is underestimated, it must have some type of error compensation to explain the good agreement with experiment.

Finally, the phenomenological activation energy computed as local slopes of the Arrhenius plot for this reaction is 2.70 kcal mol^{-1} , in close agreement with the experimental value $2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}$,⁴ in the common temperature range.

We shall conclude this section by considering the influence of the intermediate complexes (entry and exit channel) on the rate constants. In the kinetic approach used in this paper, within the equilibrium assumption and in the high-pressure regime, we shall perform the analysis on path 3, because the well in the entry channel is deeper, so that the mechanism is of the type



The forward thermal rate constants, $k(T)$, are given by

$$k(T) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (6)$$

where k_1 , k_{-1} , and k_2 are the thermal rate constants for the elementary steps. Assuming the steady-state approximation for the complex, and that $k_2 \ll k_{-1}$, the above equation simplifies to

$$k(T) = K_{\text{eq}} k_2 \quad (7)$$

where K_{eq} is the equilibrium constant for the formation of the CR3 complex from the reactants. At room temperature, for instance, $K_{\text{eq}} = 2.63 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$, and $k_2 = 2.02 \times$

10^7 s^{-1} . Thus, the value for the rate constant at room temperature is $5.31 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the complex mechanism, versus the value $5.32 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the direct mechanism (Table 5). Therefore, the influence of this complex is negligible in the evaluation of the rate constants. This result agrees with that obtained by Fernandez-Ramos et al.²⁸ for the reverse Cl + C₂H₆ reaction, where the existence of the complex in the entry channel has effectively no effect ($\approx 1\%$) on the thermal rate constants.

Next, we analyze the influence of the CP complex in the exit channel. Xu and Lin⁷ for the same reaction analyzed the effects of multiple reflections above the complex-well using the unified statistical (US) method of Miller²⁹ in the low-pressure regime. They found that these effects decrease the rate constants by only 17.6%.

The importance of recrossing effects can only be rigorously determined by means of quantum scattering calculations, trajectory calculations, dynamics studies, etc., all of which lie beyond the scope of this work. A way to simulate this effect in the low-pressure regime is by using the canonical US method (CUS).⁸ Under this approach we can write,

$$k^{\text{CUS}}(T) = k^{\text{CVT}}(T)R^{\text{CUS}}(T) \quad (8)$$

with

$$R^{\text{CUS}}(T) = \left[1 + \frac{k^{\text{CVT}}}{k^{\text{max}}} - \frac{k^{\text{CVT}}}{k^{\text{min}}} \right]^{-1} \quad (9)$$

where k^{CVT} is calculated at the highest maximum of ΔG (value near the saddle point); k^{max} at the second highest maximum (close to products, see below); and k^{min} at the minimum of ΔG (product well complex), with all ΔG measured with respect to reactants.

When using this approach two points of caution may be considered. First, the second highest maximum of ΔG has not been rigorously located, but since the dissociation CP \rightarrow HCl + NH₂ process is a reaction with no saddle point, we can assume that the transition state is very close to products and that we can approximate the ΔG of the variational transition state of this dissociation to that of the products. Second, since we are rather interested in a qualitative analysis of the influence of this well, we consider only the conventional TST rate constants, instead of the CVT approach. With these considerations in mind, at 298 K, for instance, we obtain $R^{\text{CUS}} = 0.970$, that is, the rate constant at 298 K is reduced by only 3%. Since the ΔG for the second highest maximum has been approximated to that of the products, one can expect that the true maximum of ΔG in this dissociation process, which must correspond to a tighter structure than the separated products, should have a slightly higher free energy than the separated products. In other word, we can assume that in this calculation we are underestimating the barrier to the dissociation of the complex and, therefore, the effect of this complex on the rate constant. To circumvent this problem without having to compute the variational transition state for this dissociation reaction, we will next assume that the ΔG for this dissociation is 1 kcal mol⁻¹ above the products free energy at 298 K, which is probably much higher than what one would obtain with an accurate calculation of the transition state. Within this approach, we obtain $R^{\text{CUS}} = 0.857$, which means that we expect a reduction of the rate constant of less than 14.3%. Therefore, although the analysis is qualitative, we find good agreement with the results of Xu and Lin, and conclude that the influence of the complex in the exit channel is also negligible in the evaluation of the rate constants.

IV. Conclusions

We have carefully investigated the gas-phase reaction Cl + NH₃ \rightarrow products at the high ab initio CCSD(T)/cc-pVTZ level, exploring different intermediate complexes in the entry and exit channels.

In the entry channel, three intermediate complexes were located and characterized as true minima: a weak complex, Cl \cdots HNH₂ (CR1), and two 2c-3e complexes, Cl \cdots N one on the hydrogen abstraction path yielding HCl + NH₂ products (CR3), and another on the substitution reaction path yielding CINH₂ + H products (CR2). In the exit channel, for the hydrogen abstraction reaction a hydrogen bond complex was characterized (CP). In this work, we focused on the hydrogen abstraction reaction which is kinetically favored. We concluded that none of the three complexes, CR1, CR2, or CR3, have any direct influence on its kinetics, although they have an indirect influence by modifying the shape of the reaction path, making it narrower, and increasing the tunneling contribution.

For the enthalpy of reaction, good agreement with experiment was obtained only when the spin-orbit coupling and accurate reference enthalpies of formation were considered.

The kinetics information was obtained from calculations using the microcanonical version of variational transition state theory with the inclusion of multidimensional tunneling effects in the CR1 and CR3 mechanisms, independently. The total forward rate constants were calculated as a sum of those corresponding to the two paths in the temperature range 200–2000 K. The calculations showed noticeable curvature of the Arrhenius plot, indicating that tunneling plays an important role in this reaction. Good agreement was obtained with the sparse experimental data in the common temperature range.

Finally, we showed qualitatively that vibrational excitation of the NH₃ stretch and bending modes might be expected to enhance the forward rates, and that HCl stretch and NH₂ bending modes could appear vibrationally excited. However, this excitation energy is randomized because of the time the system spends as a hydrogen-bonded complex before evolving to separated HCl and NH₂ products. Consequently, the HCl stretch and NH₂ bending modes will be less excited than those in other direct reactions.

Acknowledgment. We are grateful to Dr. J. C. Corchado for helpful discussions. This work was partially supported by the Junta de Extremadura, Spain (Project N^o PRI07A009).

References and Notes

- (1) Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1989**, *15*, 287.
- (2) Song, Y. H.; Blair, D. W.; Siminski, V. J.; Bartok, W. *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*; The Combustion Institute: Pittsburgh, PA, 1981; p 53.
- (3) Westenberg, A. A.; DeHaas, N. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2388.
- (4) Gao, Y.; Alecu, I. M.; Hsieh, P.-C.; Morgan, B. P.; Marshall, P.; Krasnoperov, L. N. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6844.
- (5) Kondo, S.; Tokuhashi, K.; Kaise, M. *J. Hazard. Mat. A* **2000**, *79*, 77.
- (6) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.
- (7) Xu, Z. F.; Lin, M.C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 584.
- (8) Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Baer, M. Ed.; Chemical Rubber: Boca Raton, FL, 1985; Vol 4.
- (9) Baldrige, K. M.; Gordon, M. S.; Steckler, T.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5107.
- (10) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, M.; Millam, J. M.; Daniels, A.D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Menucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterki, J.; Pettersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuk, A. D.;

- Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, J. J.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; González, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *GAUSSIAN 03, Revision B.05*; Gaussian Inc.: Pittsburg, PA, 2003.
- (11) Bartlett, R. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697.
- (12) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- (13) Miller, W. H.; Handy, N. C.; Adams, J. E. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 99.
- (14) Morokuma, K.; Kato, S. In *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*; Truhlar, D. G. Ed.; Plenum: New York, 1981; p 243.
- (15) Kraka, E.; Dunning, T. H. In *Advances in Molecular Electronic Structure Theory*; JAI: New York, 1990; Vol 1, p 129.
- (16) Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4534.
- (17) Lu, D. H.; Truong, T. N.; Melissas, V. S.; Lynch, G. C.; Liu, Y. P.; Garrett, B. C.; Steckler, R.; Isaacson, A. D.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Lauderdale, G. C.; Joseph, T.; Truhlar, D. G. *Comput. Phys. Commun.* **1992**, *71*, 235.
- (18) Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Fast, P. L.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Fernandez-Ramos, A.; Ellingson, B. A.; Lynch, B. J.; Melissas, V. S.; Villà, J.; Rossi, I.; Coitiño, E. L.; Pu, J.; Albu, T. V.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *Polyrate 9.5*; University of Minnesota: Minneapolis, 2007.
- (19) Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Coitiño, E. L.; Ellingson, B. A.; Truhlar, D. G. *Gaussrate 9.5*; University of Minnesota: Minneapolis, 2007.
- (20) Chase, M. W.; Davis, C. A.; Downey, J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. JANAF Thermochemical Tables. *J. Phys. Chem. Reference Data Suppl.* **1985**, *14*.
- (21) Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7336.
- (22) Friedrichs, G.; Wagner, H. G. *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 1151.
- (23) Dixon, D. A.; Feller, D.; Peterson, K. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2576.
- (24) Song, Y.; Qian, X.-M.; Lan, K. C.; Ng, C. Y.; Liu, J.; Chen, W. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2582.
- (25) Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C.; Marquez, A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 220.
- (26) Mckee, M. L.; Nicolaides, A.; Radon, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10571.
- (27) Fox, G. L.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6870.
- (28) Fernandez-Ramos, A.; Martinez-Núñez, E.; Marques, J. M. C.; Vazquez, S. A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6280.
- (29) Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2216.

JP911664T

Analytical Potential Energy Surface for the Reaction with Intermediate Complexes $\text{NH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HCl}$: Application to the Kinetics Study

M. MONGE-PALACIOS, C. RANGEL, J. C. CORCHADO,
J. ESPINOSA-GARCÍA

Departamento de Química Física; Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

Received 22 February 2011; accepted 28 April 2011

Published online 20 June 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

DOI 10.1002/qua.23165

ABSTRACT: We present for the first time an analytical potential energy surface (PES) for the reaction of hydrogen abstraction from ammonia by a chlorine atom. It has a very complicated shape with various maxima and minima. The functional form used in the development of the PES considered the stretching and bending nuclear motions, and the parameters in the calibration process were fitted to reproduce exclusively high-level ab initio electronic structure calculations obtained at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level. Thus, the surface is completely symmetric with respect to the permutation of the three ammonia hydrogen atoms, and no experimental information is used in the process. The ab initio information used in the fit includes a wide spectrum of properties (equilibrium geometries, relative energies, and vibrational frequencies) of the reactants, products, saddle point, intermediate complexes in the entry and exit channels, points on the reaction path, and points on the reaction swath. By comparison with the reference results, we show that the resulting PES reproduces not only the ab initio data used in the fitting procedure but also other thermochemical and kinetics results computed at the same ab initio level, which were not used in the fit—equilibrium constants, rate constants, and kinetic isotope effects. This represents a severe test for the new surface. As a first application, we perform an extensive kinetics study using variational transition-state theory with semiclassical transmission coefficients over a wide temperature range, 200–2000 K, on this analytical PES. The forward rate constants reproduce the sparse experimental measurements, while the reverse ones reproduce the change of activation energy with temperature reported in another theoretical study, although unfortunately there are no experimental

Correspondence to: J. Espinosa-García; e-mail: joaquin@unex.es

Contract grant sponsor: Junta de Extremadura, Spain.

Contract grant sponsor: Fondo Social Europeo.

Contract grant number: IB10001.

data for comparison. Finally, we analyze the influence of the intermediate complexes and the spin-orbit correction on the kinetics results. In summary, these results indicate that the PES adequately describes this reaction, and the reasonable agreement with experiment lends further confidence to this new surface. ©2011 Wiley Periodicals, Inc. Int J Quantum Chem 112: 1887–1903, 2012

Key words: Cl(2P); potential energy surface; maxima and minima; kinetics study; spin-orbit

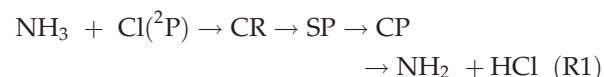
1. Introduction

One of the most important bottlenecks in kinetics and dynamics studies of chemical reactivity is the construction of a potential energy surface (PES), which describes the reactive system. For small systems (three or four atoms) with direct mechanisms, PES construction is a relatively mature field, although even today new surfaces are still being developed for atom-diatom systems using very high-level ab initio calculations [1–3]. However, the evolution toward polyatomic systems ($n > 4$ atoms) with direct mechanisms is currently a theoretical and computational challenge, and we have contributed to this field in developing surfaces for five [4–6], six [7–17], and seven [18] atoms. The methodological approach used for these systems was to choose a suitable functional form that correctly describes the stretching and bending movements of the system, which are basically valence bond-molecular mechanics (VB-MM) type surfaces and then to calibrate it against theoretical and/or experimental information. Therefore, in this sense, the surfaces are semiempirical. However, in the last surfaces [6, 9], we avoided this semiempirical character using exclusively high-level ab initio calculations in the calibration process. This represents a methodological alternative to other ways of constructing surfaces in which thousands of geometrical configurations are calculated with high-level electronic structure calculations and then interpolated or fitted to suitable functional forms to obtain the PES. To avoid the difficulties of constructing an analytical form of the PES, the direct dynamics method is increasingly being used in dynamical studies in which the energies and energy derivatives needed to solve the classical trajectory equations are evaluated “on the fly.” However, these alternatives give adequate PESs only when ab initio calculations of very high-level are used, and this is still prohibitive for atoms beyond the second row and usually requires a subsequent final refit.

An important challenge in this field was the evolution from symmetrically substituted polyatomic reactions of type $CX_4 + A$, where all the X atoms are equivalent and A is the abstractor atom, to asymmetrically substituted polyatomic reactions of type $CWXYZ + A$. Using the aforementioned strategy, we developed surfaces for monosubstitutions, $H + CH_3Cl$, and polysubstitutions, $Cl + CHClF_2$ [19, 20]. Clearly, this involves severe complications in the PES construction process, because now the bonds and angles must be treated independently, but it does make it possible to study different pathways.

We had until now applied this strategy to reactions with direct mechanisms, both with and without barriers in the reaction path. In this work, we propose an extension of this method to reactions with more complicated potentials that can have multiple minima and maxima. As Clary observed recently [21], “Reactions with several maxima and minima in the PES present the severest challenge to calculating and fitting PESs and carrying out quantum dynamics calculations.”

To test this new strategy, we shall build the PES for the $NH_3 + Cl(^2P)$ hydrogen abstraction reaction,



which evolves through a reactant complex (CR) in the entry channel, a saddle point, and a product complex (CP) in the exit channel. This reaction of ammonia with chlorine atoms has been little studied, whether experimentally or theoretically, possibly because its chemistry is very complex with many fast intermediate reactions being involved [22]. To the best of our knowledge, only two kinetics measurements have been reported experimentally. In 1977, using the flash photolysis resonance fluorescence technique, Westenberg and DeHass [23] determined the rate constant at room temperature, $k(298\text{ K}) = 1.23 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$

molecule⁻¹ s⁻¹. Recently, Gao et al. [24], using the time-resolved resonance fluorescence technique, presented the first determination of the temperature dependence in the range 290–570 K for this endothermic reaction. Their fit to the forward rate constant was $k(T) = (1.08 \pm 0.05) \times 10^{-11} \exp(-2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, with a value of $1.06 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at room temperature, in close agreement with the previous measurement. Theoretically, we know of only four studies [24–27]. Recently [27], we have performed an exhaustive theoretical study of the title reaction using a high ab initio level [CCSD(T)/cc-pVTZ], with the main aim of accurately defining the barrier height and the stability of the intermediate complexes in the entry and exit channels. Moreover, we calculated the reaction path with the “direct dynamics” method [28], which describes a chemical reaction by using ab initio information (energies, gradients, and Hessians) only in the region of configuration space along the reaction path. To obtain kinetics information, we performed variational transition-state theory (VTST) calculations with multidimensional tunneling corrections.

The rest of this communication is organized as follows. In Section 2, high-level electronic structure calculations are outlined, with especial caution taken with respect to the barrier height, the stability of the complexes, and the topology of the reaction path from reactants to products, because these are sensitive parameters in the calibration process. In Section 3, the new PES is constructed and calibrated and is then tested against theoretical electronic structure data in Section 4. Section 5 gives the computational details. The kinetics results using variational transition-state theory with a multidimensional tunneling effect (VTST-MT) are presented in Section 6 and compared with theoretical results and with the sparse experimental kinetics information. Finally, Section 7 gives the conclusions.

2. Electronic Structure Calculations

One of the most difficult energy properties to estimate of a PES is the barrier height. Different laboratories have reported electronic structure calculations for the title reaction using very different levels (correlation energy and basis set) [24–27]. Thus, Kondo et al. [25] performed ab initio calculations using the Gaussian-2 (G2) theory, finding

an enthalpy of activation at 0 K, [$\Delta H^\ddagger(0 \text{ K})$, zero-point corrected barrier height], of 4.75 kcal mol⁻¹. Later, in 2006, Gao et al. [24] constructed the reaction path using the MPWB1K density functional (DFT) method [29], finding $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K}) = 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, although with the use of different correlation energy levels and basis sets, they found values in the range 1.7–3.1 kcal mol⁻¹, all of which in any case are considerably lower than the value reported by Kondo et al. Xu and Lin [26] performed a computational study of the mechanisms and kinetics of the reaction. The geometries of the stationary points were optimized using the B3LYP DFT method, and their energies were refined with the modified Gaussian-2 (G2M) theory. They obtained $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K}) = 4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, in contrast with the preceding values. Finally, in a previous article [27], we optimized and characterized the stationary point geometrical parameters at the single and double coupled cluster theory level with the inclusion of a perturbational estimate for triple excitations [30], CCSD(T), using the cc-pVTZ basis set [31]—in brief, the CCSD(T)/cc-pVTZ level. We obtained a barrier height of 7.6 kcal mol⁻¹, $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K}) = 3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. In that study we also considered spin-orbit (s-o) coupling, because the chlorine atom has two low-lying fine structure electronic states, ²P_{1/2} and ²P_{3/2}, with a separation [32] of $\varepsilon = 882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. A relativistic study was beyond the scope of that work, and the s-o coupling was simulated in our nonrelativistic calculations by adding one-third of the split between the two states, that is, 0.8 kcal mol⁻¹ to the barrier height, in which we assumed that the s-o coupling is essentially fully quenched at the saddle point (see below). With this correction, our best estimate of the barrier height was 8.4 kcal mol⁻¹, with an enthalpy of activation at 0 K, $\Delta H^\ddagger(0 \text{ K})$, equal to 4.3 kcal mol⁻¹, in excellent agreement with the value reported by Xu and Lin [26] who also included the s-o effect in their calculations.

However, it is well known that the classical barrier height is very sensitive to extension of the one-electron basis set and that truncation of the one-electron basis set is the major source of error in most ab initio calculations of molecular energies. In the present work, to obtain the basis set limit, we use Truhlar’s infinite basis-set extrapolation method (IB) [33, 34] based on the CCSD(T) level with cc-pVDZ and cc-pVTZ basis sets (correlation-consistent polarized valence double and triple zeta) [31]. This method yields more accurate energies

than those from a straight correlation-consistent polarized sextuple-zeta basis at <1% of the cost [33, 34]. The total energy for the IB method is

$$E_{\infty}^{\text{Total}} = E_{\infty}^{\text{HF}} + E_{\infty}^{\text{corr}} = \frac{3^{\alpha}}{3^{\alpha} - 2^{\alpha}} E_3^{\text{HF}} - \frac{2^{\alpha}}{3^{\alpha} - 2^{\alpha}} E_2^{\text{HF}} + \frac{3^{\beta}}{3^{\beta} - 2^{\beta}} E_3^{\text{corr}} - \frac{2^{\beta}}{3^{\beta} - 2^{\beta}} E_2^{\text{corr}} \quad (1)$$

where “corr” is the correlation energy, “HF” is the Hartree–Fock energy, and the subscripts 2 and 3 represent the energies using the double- or triple-zeta bases, respectively. The parameters α and β have values 3.39 and 2.02, respectively. Using the IB extrapolated scheme, one obtains a lower barrier, 8.0 kcal mol⁻¹, that is, 0.4 kcal mol⁻¹ lower than the nonextrapolated theoretical value [27], $\Delta H^{\ddagger}(0 \text{ K}) = 3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Recently, Truhlar et al. [35] have used a new database to assess electronic structure methods for barrier heights. They showed that the expensive CCSD(T) = FC/cc-pVTZ level (where FC means frozen core) presents a mean unsigned error (MUE) of 2.86 kcal mol⁻¹, while the correlation of all electrons (FULL) and the use of a larger basis set have a major influence on the description of the barrier. Thus, the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ level used in this study presents a MUE of 0.47 kcal mol⁻¹, comparable with the “best” method found by Truhlar et al. [35]. Using the single point calculation at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ level, we obtain a barrier height of 6.6 kcal mol⁻¹ (s-o included), that is, 1.4 kcal mol⁻¹ lower than that obtained with the IB method. This result illustrates the dramatic influence of the electronic correlation and the basis set on the correct description of the barrier. These will be the values used to fit the analytical PES (Section 3).

In our previous work [27], we performed an exhaustive theoretical study of the intermediate complexes in the entry and exit channels. This information will not be repeated in full here, but in brief, if one neglects the s-o coupling then the electronic ²P ground-state of the chlorine atom is triply degenerate. Interaction with the NH₃ molecule removes this degeneracy, giving rise in general to three orthogonal states. In the C_s symmetry, the states are 1 ²A', 2 ²A', and 1 ²A". The first corresponds to the singly occupied 3p orbital of the chlorine atom pointing directly toward the nitrogen atom of the NH₃ molecule, whereas for the 2 ²A' and 1 ²A" states, the singly occupied 3p

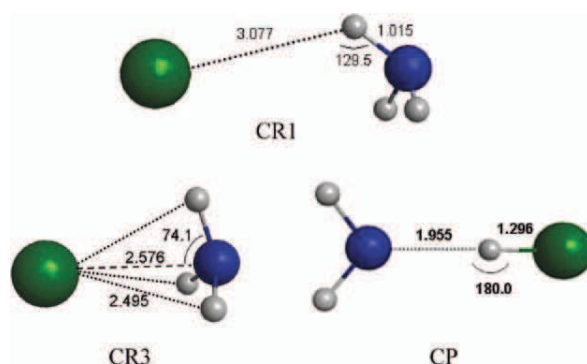


FIGURE 1. Geometric parameters (distances in Å and angles in degrees) of intermediate complexes at the CCSD(T) = FC/cc-pVTZ level. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

orbital is orthogonal to the Cl...N axis. For the hydrogen abstraction reaction studied in the present work, two intermediate complexes were located in the entry channel and characterized close to the reactants as minima (Fig. 1). One of them presents a typical Cl...H–N bond, termed CR1, with the doubly occupied chlorine 3p orbital pointing toward the N atom being energetically favored (²A' symmetry). The second presents a two-center/three-electron Cl ∴ N bond, termed CR3, now with the singly occupied chlorine 3p orbital pointing toward the N atom being energetically favored (²A' symmetry). In the exit channel, a hydrogen bond complex (CP) was located and characterized as a true minimum (Fig. 1). At the CCSD(T)/cc-pVTZ level, the CR1 is weakly stabilized with respect to the reactants, -0.7 kcal mol⁻¹, $\Delta H(0 \text{ K}) = -0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, while the CR3 is strongly stabilized with respect to the reactants, -5.4 kcal mol⁻¹, $\Delta H(0 \text{ K}) = -4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. At the highest level, we used CCSD(T)=FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)=FC/cc-pVTZ, while the CR1 is slightly modified, $\Delta E = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, the CR3 is strongly stabilized with respect to the reactants, $\Delta E = -7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Therefore, it is expected that the hydrogen abstraction reaction will evolve preferentially at the most stabilized complex, CR3. Indeed, our calculations show that, depending on the orientation of the two reactants, they can follow any of the downhill paths leading to either of the two complexes. Afterward, low-barrier reactions transform CR3 into CR1, which is the complex that one gets when following the saddle point downhill in the direction to

reactants. The system then evolves toward the products by overcoming the barrier to reaction. Therefore, due to the greater stability of the CR3 complex, one can safely assume that it plays a more important role in the system's reactivity and dynamics than the CR1 complex.

The CR3 complex has been previously reported only by Xu and Lin [26], although at the lower B3LYP DFT level. Those workers found a similar geometry, with an enthalpy of reaction at 0 K of -3.6 kcal mol⁻¹ at the "single point" G2M//B3LYP level. The CP is also strongly stabilized, -7.1 kcal mol⁻¹, $\Delta H(0\text{ K}) = -5.3$ kcal mol⁻¹ (*s-o* not included), with respect to the products. Doubtless, these wells in the entry and exit channels will influence the dynamics of the reaction, but they will make the construction of the analytical PES very difficult.

Note that in the entry well the *s-o* coupling was not included, because we assume that this interaction stabilizes both the Cl(²P) atom and the Cl-molecular complex, while in the exit channel the *s-o* is included, because it is essentially fully quenched at the CP complex. A relativistic study of this polyatomic reaction is very difficult and is beyond of the scope of the present work. However, to test the validity of the assumptions of the *s-o* coupling along the reaction path, entry and exit valleys, and saddle point, we made some calculations following a very qualitative approach. Based on a simple CASSCF wavefunction with five electrons and six orbitals, the *s-o* coupling was calculated as implemented in GAUSSIAN 03 [36]. Taking into account for comparison that the *s-o* coupling is one-third the chlorine atomic *s-o* splitting [32], that is, 294 cm⁻¹, we computed an *s-o* coupling of 254 cm⁻¹ for the chlorine atom, in close agreement with the experimental value [32], which lends confidence to the very simple approach used. For the reactant complex CR3, we obtained a value of 247 cm⁻¹, and for the saddle point, a value of 16 cm⁻¹, confirming that, as indicated above, the quenching is very small in the reactant complex, while at the saddle point the *s-o* coupling is practically quenched.

Finally, for the sake of clarity, Figure 2 shows schematically the variations in potential energy along the hydrogen abstraction reaction path studied in this work.

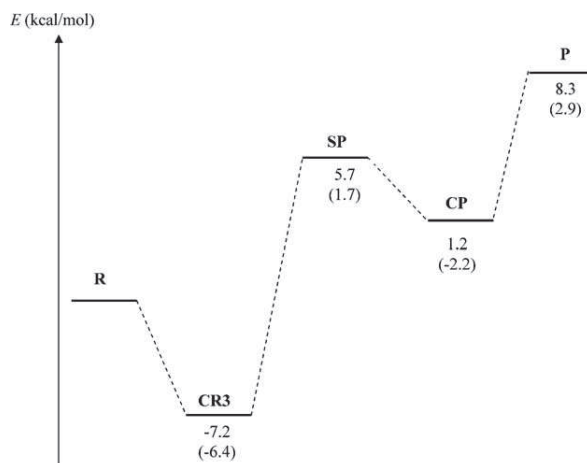


FIGURE 2. Schematic profile of the nonrelativistic potential energy surface along the reaction path, where spin-orbit interactions are not included. Energies at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, with respect to the reactants, Cl + NH₃. The first entry corresponds to the classical potential energy, and the second entry to the changes of enthalpy at 0 K, $\Delta H(0\text{ K})$. Note that $\Delta H(0\text{ K})$ in the saddle point corresponds to the enthalpy of activation at 0 K.

3. Analytical PES Function and Fitting Procedure

The analytical PES function we use is based on our PES-NH₄ surface [6] describing the similar NH₃ + H hydrogen abstraction reaction. This is basically a VB-MM surface, given by the sum of two terms: a valence bond stretching potential, V_{stretch} , and a molecular mechanics term, the harmonic bending term, V_{harm}

$$V = V_{\text{stretch}} + V_{\text{harm}} \quad (2)$$

The stretching potential is the sum of three London-Eyring-Polanyi (LEP) terms [37], each one corresponding to a permutation of the three ammonia hydrogens,

$$V_{\text{stretch}} = \sum_{i=1}^3 V_3(R_{\text{NH}_i}, R_{\text{NCl}}, R_{\text{H}_i\text{Cl}}) \quad (3)$$

where R is the distance between the two subscript atoms and H_i stands for one of the three ammonia hydrogens, and where there are 12 fitting parameters, four for each of the three kinds of bond,

R_{NH_i} , R_{NCl} , and $R_{\text{H}_i\text{Cl}}$. In particular, these are the singlet and triplet dissociation energies, D_{XY}^1 and D_{XY}^3 , the equilibrium bond distance, R_{XY}^e , and the Morse parameter, α_{XY} , which is allowed to relax from ammonia to the amidogen radical using a switching function that depends on two additional parameters, a and b . Therefore, 14 parameters are required to describe the stretching potential.

One of the problems with this functional [6] was that the equilibrium N–H_i distances for the reactants, saddle point, and products are the same, leading to a very rigid PES-NH4. Based on a recent article of Truhlar et al. [38] on the H + C₂H₆ reaction, a modification is included to endow the new surface with greater flexibility in this article. The reference N–H_i bond distance is transformed smoothly from reactant to product using the equation

$$r_{\text{NH}}^o = P_1 r_{\text{NH,Ro}} + (1 - P_1) r_{\text{NH,P}}^o \quad (4)$$

where P_1 is

$$P_1 = \prod_{i=1}^3 T_1(r_{\text{NH}_i}) \quad (5)$$

which is symmetric with respect to all three hydrogen atoms and goes to zero as one of the hydrogen atoms is abstracted, and T_1 is a geometry-dependent switching function given by

$$T_1(r_{\text{NH}}) = 1 - \tan h[w_1(r_{\text{NH}} - w_2)] \quad (6)$$

where w_1 and w_2 are adjustable parameters. Therefore, this adds two new parameters (total 16 parameters) to describe the stretching potential.

The V_{harm} term is the sum of three harmonic terms, one for each bond angle in ammonia,

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^2 k_{ij}^0 k_i k_j (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2 \quad (7)$$

where k_{ij}^0 and k_i are force constants, and θ_{ij}^0 are the reference angles. All these magnitudes are allowed to evolve from their value in ammonia to their value in the amidogen radical by means of switching functions. In total, 16 parameters need to be fitted for the calibration of the V_{harm} potential.

The new surface, PES-2010, is symmetric with respect to the permutation of the three equivalent ammonia hydrogens, a feature especially important in dynamics calculations, and depends on 32 pa-

rameters, which give great flexibility while keeping the VB-MM functional form physically intuitive.

Having selected the functional form, the 32 parameters describing the new PES-2010 are fitted by using as input information exclusively high-level ab initio calculations at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, describing all the stationary points and the reaction path and reaction swath. This process has been described in detail elsewhere [8, 13, 16], although for direct mechanisms, but we shall summarize the process here. It consists of four steps. In the first step, we change the parameters of the PES related to the geometry, energy, and vibrational properties of the reactants and products, so that the geometries, heat of reaction, and vibrational frequencies agree with the available theoretical data. In the second step, we refit some parameters to reproduce the characteristics of the quantum mechanically calculated saddle point, in particular, the geometry, barrier height, and vibrational frequencies. In the third step, especial caution is taken respecting the location and characterization of the intermediate complexes in the entry and exit channels, CR and CP, respectively. This greatly complicates the calibration process relative to the method applied in direct mechanisms and represents a major challenge in the calculation and fitting of PESs of this type. Finally, in step four of the calibration, we refit some parameters of the analytical PES to reproduce the topology of the reaction, from reactants to products. This calibration process is thus a far from trivial task and is time consuming because it is an iterative process in which the steps 1–4 must be repeated until convergence of all the ab initio information used in the fit. Figure 3 shows a three-dimensional representation and contour plot of the new PES using the fitted parameters of the final functional form. One notes the presence of the two minima in the entrance and exit channels.

4. Test of Consistency of the New PES: Comparison with Ab Initio Calculations

One way to measure the quality of the fit and of the analytical form is to analyze to what extent the reference information used for the fit, computed at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ single point level, can be reproduced.

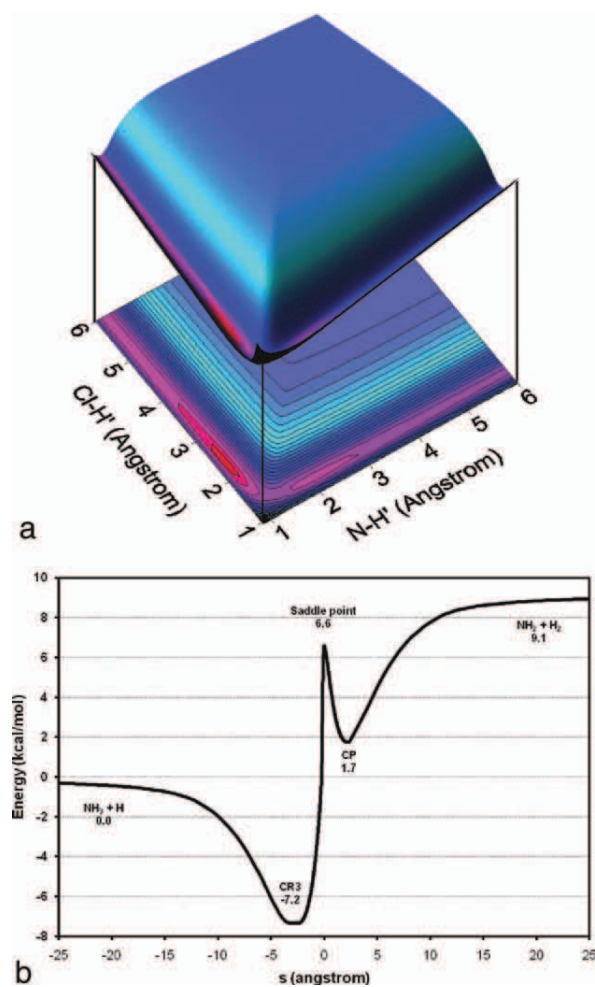


FIGURE 3. (a) Three-dimensional representation of the PES and contour plots of the gas-phase $\text{NH}_3 + \text{Cl}$ reaction. (b) Two-dimensional plot of the energy along the reaction path for the $\text{NH}_3 + \text{Cl}$ abstraction channel. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Tables I and II list the values of the geometries, vibrational frequencies, and energies at the stationary points—reactants, products, and saddle point in Table I, and intermediate complexes in Table II. In general, the agreement between the PES and ab initio values is reasonable, with the most significant differences being the $\text{N}-\text{H}'-\text{Cl}$ bend angle at the saddle point. Although the ab initio calculations give a nonlinear angle, 152.1° , the PES gives a collinear approach, which is the expected behavior of the LEP-type (London–Eyring–Polanyi) function used to describe the stretching term in the potential, Eq. (3). A priori, one would think that it might be possible to use LEP-

type surfaces to describe the kinetics and dynamics of systems with noncollinear reaction paths. Two of our group's previous articles [39, 40] analyzed this possibility, using the atom–diatom $\text{Cl} + \text{HCl}$ and the polyatomic $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{NH}_3$ reactions as models, which have a “bent” structure of the saddle points with ab initio calculations, 161.4° and 159.5° , respectively. These studies showed that the collinear LEP-type surfaces and the ab initio “bent” surfaces indeed present similar kinetics and dynamics behavior. This capability of the LEP-type surfaces to reproduce the kinetics and dynamics of polyatomic systems with noncollinear reaction paths is encouraging and represents a great saving in computation time.

With respect to the reaction enthalpy at 0 K, $\Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K})$, the PES-2010 value reproduces the ab initio reference, with a difference of $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Moreover, the PES enthalpy, $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, is close to the experimental value, $3.7 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (see Section 6.2 for more detailed discussions of this value).

The two wells along the reaction path are also reasonably well described, although the differences between the ab initio and PES results are larger than for the other stationary points. Because of the mathematical form of the PES as well as the calibration process, we were unable to get a better description of these complexes without worsening the fit of the saddle point area. As the saddle point area is much more relevant to an adequate description of the reaction kinetics and dynamics, and the characteristics of these rather floppy wells are strongly dependent on the level of calculation, we did not pursue any further refinement in the description of these wells.

Figure 4 plots energy changes along the reaction path. With respect to the reference ab initio single point level, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, the energy changes along the reaction path are reasonably well described, with the largest differences being about $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ on the reactant side of the reaction path, making the downhill path from the saddle point to the reactant complex less steep than in ab initio calculations. In a different reaction, we would expect this discrepancy to have a significant effect on the kinetics of the reaction that takes place through quantum-mechanical tunneling. However, as we shall show below, tunneling can be neglected in this reaction, and one can expect that the flatter reaction path will have little effect on the reactivity.

TABLE I
Properties of the reactants, products, and saddle point.^a

| Parameter | Geometry | | Frequency | | ΔV | | ΔH (0K) | |
|-------------------------------------|----------|------------------------|---------------|---------------|------------|-----------|-----------------|-----------|
| | PES | Ab initio ^b | PES | Ab initio | PES | Ab initio | PES | Ab initio |
| NH ₃ (C _{3v}). | | | | | | | | |
| R(N—H) | 1.014 | 1.014 | 3636 | 3600 | | | | |
| <HNN | 109.0 | 105.6 | 3639 | 3600 | | | | |
| | | | 3450 | 3473 | | | | |
| | | | 1724 | 1687 | | | | |
| | | | 1724 | 1687 | | | | |
| | | | 1174 | 1108 | | | | |
| HCl | | | | | | | | |
| R(Cl—H) | 1.277 | 1.277 | 3026 | 3001 | | | | |
| NH ₂ | | | | | | | | |
| R(N—H) | 1.027 | 1.025 | 3545 | 3458 | 9.2 | 9.1 | 3.9 | 3.7 |
| <HNN | 103.4 | 102.2 | 3493 | 3366 | | | | |
| | | | 1550 | 1558 | | | | |
| Saddle point | | | | | | | | |
| R(N—H) | 1.029 | 1.023 | 3352 | 3526 | 6.6 | 6.6 | 2.2 | 2.5 |
| R(N—H') | 1.288 | 1.337 | 3257 | 3420 | | | | |
| R(Cl—H') | 1.364 | 1.435 | 1772 | 1565 | | | | |
| Dihedral | 180.0 | 152.1 | 1181 | 1172 | | | | |
| | | | 972 | 1076 | | | | |
| | | | 716 | 690 | | | | |
| | | | 549 | 458 | | | | |
| | | | 480 | 404 | | | | |
| | | | 1003 <i>i</i> | 1021 <i>i</i> | | | | |

^a Distances in Å, angles in degrees, relative energies in kcal mol⁻¹, and frequencies in cm⁻¹.

^b Calculations at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)=FC/cc-pVTZ single-point level.

Figure 5 shows the variation of the energy as a function of the N—H'—Cl angle, keeping the remaining parameters in the saddle point geometry at their reference levels. The fitted PES reproduces the ab initio information over the wide range of angles 90–270°. Note that there is a slight deviation in the location of the minimum of this curve, with the fitted PES having its minimum at 180°.

Finally, contour plots for the reference ab initio and the fitted PES are shown in Figure 6. The fitted surface reproduces reasonably well the reaction path, reaction valley, and reaction swath from the ab initio information. This behavior is especially interesting for the following kinetics and dynamics studies.

geometry and moving downhill to both reactants and products in mass-weighted Cartesian coordinates using Page and McIver's method [41], obtaining the minimum energy path, MEP [42]. Along the MEP, we calculated vibrational frequencies after having projected out the motion along the reaction path using curvilinear redundant internal coordinates [43, 44], which are a nonlinear function of Cartesian coordinates, and they avoid unphysical imaginary values of the vibrational frequencies over a wide range of the reaction coordinate. With this information, we calculated the respective ground-state vibrationally adiabatic potential curve

$$V_a^G(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \varepsilon_{\text{int}}^G(s) \quad (8)$$

where $V_{\text{MEP}}(s)$ is the classical energy along the MEP with its energy zero at the reactants, and $\varepsilon_{\text{int}}^G(s)$ is the zero-point energy at s . Rate constants were estimated using canonical variational transition-state theory (CVT) [45, 46]. The rotational

5. Computational Details

With the new PES-2010 surface, the reaction path was calculated starting from the saddle point

TABLE II
Properties of the reactant and product complexes.^a

| Parameter | Geometry | | Frequency | | ΔV | | ΔH (0 K) | |
|------------------------|----------|------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|------------------|-----------|
| | PES | Ab initio ^b | PES | Ab initio | PES | Ab initio | PES | Ab initio |
| Reactant complex, CR3. | | | | | | | | |
| <i>R</i> (N—H) | 1.017 | 1.010 | 3564 | 3678 | -7.2 | -7.2 | -7.3 | -6.4 |
| <HNH | 109.0 | 113.0 | 3564 | 3678 | | | | |
| | | | 3373 | 3506 | | | | |
| | | | 1720 | 1618 | | | | |
| | | | 1720 | 1618 | | | | |
| | | | 1158 | 704 | | | | |
| | | | 126 | 344 | | | | |
| | | | 46 | 338 | | | | |
| | | | 46 | 240 | | | | |
| Product complex, CP | | | | | | | | |
| <i>R</i> (N—H) | 1.028 | 1.027 | 3462 | 3495 | 1.7 | 2.0 | -3.4 | -1.6 |
| <i>R</i> (N—H') | 2.069 | 1.955 | 3400 | 3396 | | | | |
| <i>R</i> (Cl—H') | 1.279 | 1.296 | 3010 | 2746 | | | | |
| | | | 1539 | 1543 | | | | |
| | | | 143 | 572 | | | | |
| | | | 70 | 555 | | | | |
| | | | 70 | 212 | | | | |
| | | | 30 | 160 | | | | |
| | | | 30 | 146 | | | | |

^aDistances in Å, angles in degrees, relative energies in kcal mol⁻¹, and frequencies in cm⁻¹.^bCalculations at the CCSD(T)=FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)=FC/cc-pVTZ single-point level.

partition functions were calculated classically. The rotational symmetry number has been set to unity, because we consider the symmetry factor in the expression of the rate constant, which represents

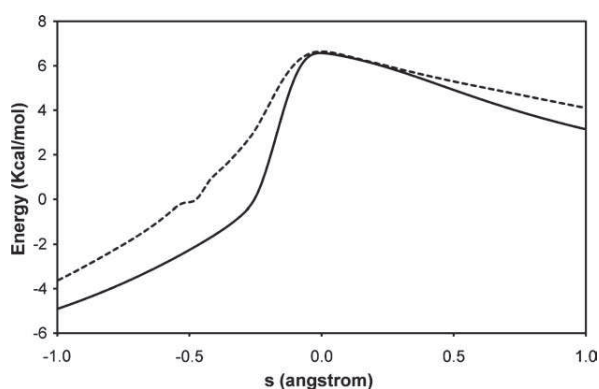


FIGURE 4. Classical potential energy as a function of the reaction coordinate (*s*) for the hydrogen abstraction reaction between ammonia and chlorine atom. The curves are PES (solid line) and CCSD(T) = FC/cc-pVTZ level (dotted line).

the reaction path multiplicity, that is, the number of equivalent reaction paths from reactants to products. For the forward reaction this factor is 3, and for the reverse, 2. By calculating the electron

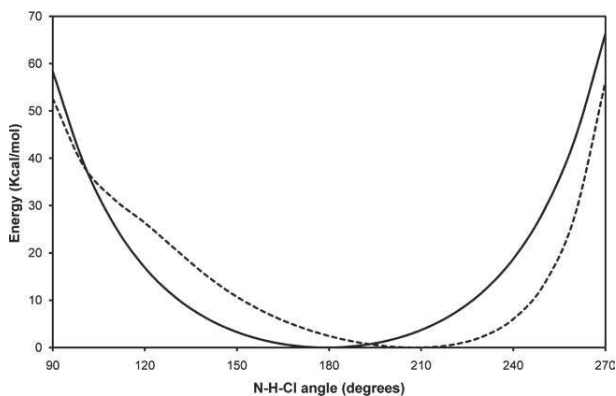


FIGURE 5. Variation of the energy of the saddle point in function of the N—H—Cl angle, from linear to 90° in both toward and from the nitrogen lone pair (keeping the remaining parameters at the saddle point geometry at the reference level). Dotted line: CCSD(T) = FC/cc-pVTZ energies. Solid line: PES energies.

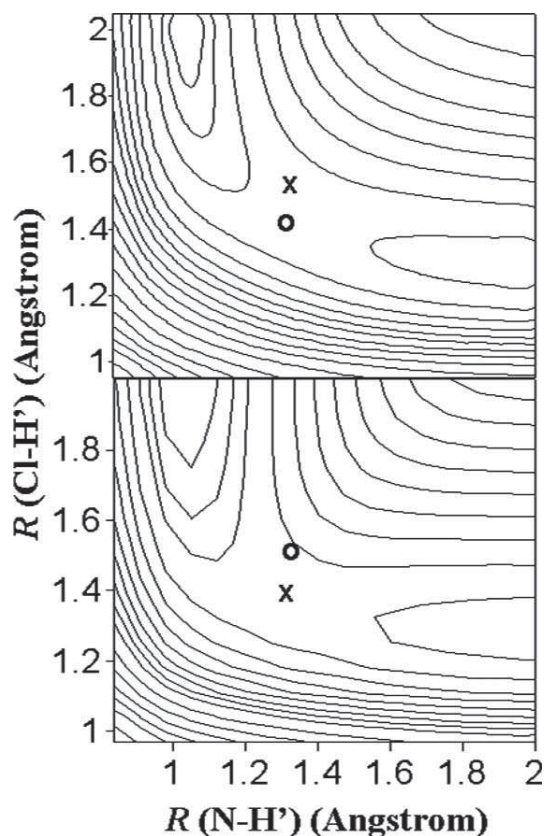


FIGURE 6. Contour plots of the analytical PES (upper panel) and CCSD(T)=FC/cc-pVTZ surface (lower panel) in the proximity of the saddle point. The symbol “X” indicates the location of the CCSD(T) = FC/cc-pVTZ saddle point, while the symbol “O” is the saddle point in the analytical PES.

partition functions, we included the $^2P_{1/2}$ excited state of Cl (with an excitation energy [32] of $\varepsilon = 882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) in the reactant electronic partition function,

$$Q_e = 4 + 2 \exp(-\varepsilon/k_B T) \quad (9)$$

assuming that the electronic partition function of the transition state is 2, that is, it is assumed that the s-o effect is fully quenched in this zone. Quantum effects in motions orthogonal to the reaction path were included by using quantum-mechanical vibrational partition functions in the harmonic approximation, and those in the motion along the reaction path by using the microcanonical optimized multidimensional tunneling (μ OMT) approach [47] in which, at each total energy, the larger of the small-curvature (SCT) and large-curvature (LCT) tunneling probabilities

is taken as the best estimate. We used the centrifugal-dominant SCT [48] and version-4 LCT [49] methods.

A better way to compute tunneling is to optimize the angle between the reaction path and the tunneling path so that the tunneling probability is the highest or the imaginary action is the least. This angle is zero in the zero-curvature tunneling (ZCT) case and 90° in the LCT case. In short, this is least-action tunneling (LAT) [50]. This last method is the most accurate, but it has only very recently been extended to polyatomic reactions [51]. Instead, the microcanonically optimized multidimensional tunneling, μ OMT, method represents a rough approximation to LAT. Note that while in LAT there is a consistent way of treating all the tunneling paths, in the μ OMT method the approximations used to compute SCT and LCT tunneling probabilities are totally different. In this study, however, with an endothermic reaction where the $V_a^G(s)$ curve evolves without a barrier, the tunneling factor is unity at all temperatures, and therefore, SCT, LCT, and LAT agree.

All kinetics calculations were performed using the general polyatomic rate constant code POLYRATE [47], in which the rotational partition functions are calculated classically.

6. Results and Discussion

As a first application of the new PES, we shall present the kinetics results using variational transition state theory. First, we compare the PES rate constants with the values obtained at the ab initio level (which represents a new test of the accuracy of the surface), and second, we compare the PES rate constants with the sparse available experimental values.

6.1. COMPARISON WITH AB INITIO CALCULATIONS

As was just shown, despite some small differences, the new PES accurately mimics the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ surface, with two main advantages: the computational cost is immensely lower, and the PES gives, in addition to the energies, the analytical first derivatives of the energy, that is, the analytical gradients. Therefore, it is interesting now to test whether the kinetics of this system are also described with great accuracy, bearing in mind that no kinetics

TABLE III
Rate and equilibrium constants.^a

| T(K) | K_f (NH ₃ + Cl) | | K_r (NH ₂ + HCl) | | K_{eq} | |
|------|------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|----------|-----------|
| | PES | Ab initio | PES | Ab initio | PES | Ab initio |
| 250 | 4.7E-14 | 6.4E-14 | 2.0E-11 | 2.2E-11 | 2.4E-3 | 2.9E-3 |
| 298 | 1.2E-13 | 1.5E-13 | 1.2E-11 | 1.3E-11 | 1.0E-2 | 1.1E-2 |
| 300 | 1.2E-13 | 1.6E-13 | 1.2E-11 | 1.3E-11 | 1.0E-2 | 1.2E-2 |
| 500 | 9.1E-13 | 1.2E-12 | 4.2E-12 | 5.2E-12 | 2.2E-1 | 2.4E-1 |
| 800 | 3.9E-12 | 5.7E-12 | 3.1E-12 | 4.3E-12 | 1.3 | 1.3 |
| 1000 | 7.3E-12 | 1.1E-11 | 3.2E-12 | 4.7E-12 | 2.3 | 2.3 |
| 1500 | 2.1E-11 | 3.2E-11 | 4.6E-12 | 7.2E-12 | 4.6 | 4.5 |
| 2000 | 4.3E-11 | 6.7E-11 | 6.9E-12 | 1.1E-11 | 6.3 | 6.1 |

^aCVT/SCT rate constants in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Equilibrium constants are dimensionless. 4.7E-14 means 4.7 × 10⁻¹⁴. In this case, SCT = 1 at all temperatures.

properties were included in the fit. As kinetics calculations are affordable (although very time consuming) at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, we carried them out using both the new PES and the ab initio level to gauge the accuracy of the new PES. Table III lists the rate constants for the forward and reverse reactions, as well as the equilibrium constants. Table IV lists some kinetic isotope effects (KIE) computed using both the analytical and the ab initio surfaces.

It is necessary to give some brief details of the KIE calculations. These calculations were performed by recomputing all the reaction paths and rates and taking into account all the possible channels for each isotopic substitution. In the ab initio case, however, recomputing the reaction paths involved enormous effort (for instance, for

the title reaction, the calculation of each reaction path at the ab initio level took roughly one year of CPU time on a single-processor Pentium IV computer). Therefore, a single reaction path approach was used [52], because our tests showed that the KIEs computed using this approach with our PES are typically within 10% of the full KIE calculation. This represents an additional advantage of the analytical PES, because the KIE calculations are straightforward and involve very little computational cost.

From the analysis of the rates and the KIEs, we can conclude that the analytical PES reproduces the kinetics results obtained at the ab initio reference level reasonably well.

Finally, it is necessary to note that the ab initio rate constant values in the present work are different from those reported in our previous article [27]. This difference has two causes: first, here we use a more complete ab initio level (see Section 2), which lowers the barrier height by 1.9 kcal mol⁻¹; and second, because in the "direct dynamics" method used in the previous article [27], it was necessary to calculate the energy, gradient, and Hessian at a number of points along the MEP. One might reasonably suppose that the greater the number of points, the better the description of the reaction path. Obviously, if the level of calculation is modest and/or the reaction is symmetric, calculation at every gradient step-size is both desirable and possible along the entire MEP. However, we are interested in the case of a high level of calculation and large molecular systems, where calculation for every gradient step-size would be prohibitive. In our previous article,

TABLE IV
Selected KIEs computed using the PES and ab initio rate constants.^a

| T (K) | KIE (ND ₃ + Cl) | | KIE (ND ₂ H + Cl) | |
|-------|----------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
| | PES | Ab initio | PES | Ab initio |
| 300 | 9.2 | 12.3 | 6.9 | 5.2 |
| 500 | 4.0 | 4.5 | 4.9 | 4.0 |
| 1000 | 1.9 | 2.2 | 4.0 | 3.5 |
| 1500 | 1.5 | 1.7 | 3.6 | 3.2 |
| 2000 | 1.4 | 1.6 | 3.6 | 3.2 |

^aKIEs are defined as the rate for the perprotio reaction over the overall rate for the reaction given in parentheses (CVT/SCT rate constants).

TABLE V
Forward rate constants ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) of the $\text{NH}_3 + \text{Cl}$ reaction.

| T (K) | CVT/LAT ^a | G^b | G^c | XL ^d |
|---------|----------------------|---------|---------|-----------------|
| 250 | 4.7E-14 ^e | | 8.4E-14 | 4.2E-14 |
| 298 | 1.2E-13 | | 2.5E-13 | 1.0E-13 |
| 300 | 1.2E-13 | 1.1E-13 | 2.6E-13 | 1.0E-13 |
| 350 | 2.4E-13 | 2.1E-13 | 5.9E-13 | 2.2E-13 |
| 400 | 4.1E-13 | 3.4E-13 | 1.1E-12 | 4.0E-13 |
| 500 | 9.1E-13 | 6.8E-13 | 2.7E-12 | 9.9E-13 |
| 600 | 1.7E-12 | | 4.8E-12 | 2.0E-12 |
| 700 | 2.7E-12 | | 7.4E-12 | 3.4E-12 |
| 1000 | 7.3E-12 | | | |
| 1500 | 2.1E-11 | | | |
| 2000 | 4.3E-11 | | | |

^aThis work, using the PES-2010 surface, considering the s-o coupling and LAT = 1.

^bExperimental values, from Ref. [24], in the temperature range 290–570 K.

^cTheoretical values at the MPWB1K DFT model from Ref. [24], in the range 250–750 K.

^dTheoretical values at the G2M//B3LYP level from Ref. [26].

^e4.7E-14 means 4.7×10^{-14} .

due to the high ab initio level used, CCSD(T)/cc-pVTZ, the Hessian calculations were performed only at a reduced number of points along the MEP, with the first points calculated from the saddle point being widely spaced. However, studying a similar reaction [53], we demonstrated the major and indeed definitive influence of this factor on the final rate constants, especially on the tunneling factor: in particular, as the number of points is reduced, the description of the MEP worsens, the barrier narrows, and the tunneling effect rises considerably. For instance, for the $\text{NH}_3 + \text{H}$ reaction, the tunneling effect increases by a factor of 160 when the number of points calculated is decreased by a factor of two. To correct this effect and to improve the results of our previous work on the title reaction [27], we here performed more extensive calculations of the Hessians close to the saddle point. These are the results listed in Tables III and IV.

6.2. COMPARISON WITH EXPERIMENT

Table V lists the variational CVT/LAT forward rate constants in the temperature range 250–2000 K obtained with the PES-2010 surface, together with experimental [24] and theoretical [24, 26] rate constants for comparison, and Figure 7 shows the corresponding Arrhenius plots. For the com-

parison with experiment, we use the data of Gao et al. [24] who performed direct measurements recommending the three-parameter expression $k(T) = (1.08 \pm 0.05) \times 10^{-11} \cdot \exp(-2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, over the temperature range 290–570 K. The kinetics results with the PES-2010 surface reproduce the experimental measurements over the whole, although limited, temperature range. This agreement is encouraging because, as was mentioned above, no experimental kinetics information was used in the fitting procedure.

Finally, the phenomenological activation energy computed as local slopes of the Arrhenius plot for this reaction is $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, very close to the experimental value, $2.74 \pm 0.04 \text{ kcal mol}^{-1}$ [24] in the common temperature range, 290–570 K.

An issue of great importance and active current interest in reactions with free halogen atoms is the role of s-o coupling in the reactivity, because it can reshape the PES, thus complicating the dynamical picture of the reaction [54–58]. The chlorine atom has two low-lying fine structure electronic states, $^2P_{1/2}$ and $^2P_{3/2}$, with a separation of $\varepsilon = 882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ [32]. A priori, this large energy separation would lead one to expect that the reaction with RH molecules could evolve on an adiabatic surface, connecting the s-o ground state, $^2P_{3/2}$, with the products, the contribution of the chlorine excited state, $^2P_{1/2}$, being

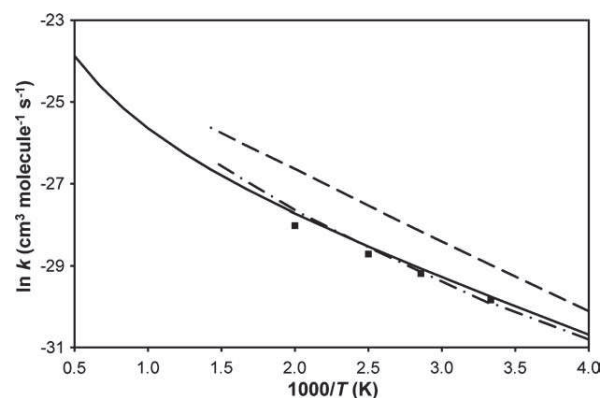


FIGURE 7. Arrhenius plots of $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the forward thermal rate constants against the reciprocal of temperature (K) in the range 250–2000 K. Solid line: PES-2010; dashed line: theoretical values from Ref. [24]; dotted-dashed line: theoretical values from Ref. [26], solid squares: experimental values from Ref. [24].

TABLE VI
Equilibrium constants for the NH₃ + Cl → NH₂ + ClH reaction, and reverse rate constants.^a

| T (K) | K _{eq} | | | k _{rev} | |
|-------|-----------------------|----------------|------------|-----------------------|----------------|
| | PES-2010 ^b | G ^c | JANAF [32] | PES-2010 ^b | G ^d |
| 298 | 0.010 | 0.011 | 0.002 | 1.2E-11 | 2.3E-11 |
| 300 | 0.010 | 0.011 | 0.002 | 1.2E-11 | 2.3E-11 |
| 400 | 0.068 | 0.074 | 0.019 | 5.9E-12 | 1.5E-11 |
| 500 | 0.220 | 0.220 | 0.077 | 4.2E-12 | 1.2E-11 |
| 600 | 0.477 | 0.470 | 0.19 | 3.5E-12 | 1.0E-11 |
| 800 | 1.267 | 1.180 | 0.620 | 3.1E-12 | 8.8E-12 |
| 1000 | 2.250 | 2.055 | 1.200 | 3.2E-12 | 9.2E-12 |
| 1500 | 4.606 | 4.260 | 2.740 | 4.6E-12 | 1.3E-11 |
| 2000 | 6.252 | 6.110 | 3.910 | 6.9E-11 | 1.7E-11 |

^aIn cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.^bThis work, CVT/LAT.^cRef. [24], using the expression $k_{\text{eq}} = 27.3 T^{-0.049} \exp(-2248/T)$ over 200–2000 K.^dRef. [24], theoretical values read directly from its Figure 5. In the temperature range 250–750 K, those authors proposed the expression $k_{-1} = 4.08 \cdot 10^{-13} T^{0.343} \exp(+622/T)$.

practically negligible according to the Born–Oppenheimer (BO) approximation.

However, recently a controversy has arisen on this point. Liu et al. [59–61] demonstrated experimentally the opposite for the Cl + H₂ reaction, that is, the excited chlorine atom (Cl*) is more reactive to H₂ than the ground-state chlorine (Cl) by a factor of at least ≈ 6 , and in any case, even taking into account experimental error bars, the authors were confident about the reactivity relation, Cl* > Cl, which could have a significant effect on the temperature dependence of the thermal rate constants. The authors interpreted this surprising result by postulating a nonadiabatic transition (breakdown of the BO approximation) from the excited Cl* to the ground-state Cl surface, by either electrostatic or s–o coupling in the entrance channel. This experimental study initiated a major theoretical and experimental debate on the influence of the excited Cl* in the reactivity of the Cl + H₂ reaction. Different laboratories (Alexander, Werner, Neumark, Cassavechia, and their coworkers) [62–67] performed theoretical/experimental studies of the validity of the BO approximation in this reaction, concluding that the adiabatically allowed reaction [Cl(²P_{3/2}) + H₂] will dominate the adiabatically forbidden reaction [Cl(²P_{1/2}) + H₂]. Hence, these results are in direct contrast with the experiment of Liu et al. [59–61], suggesting that this experiment claiming high reactivity of Cl* needs to be re-examined.

In the case of the NH₃+Cl reaction, we suppose a similar behaviour, where the role of the excited Cl* state will be negligible or minor.

Another important property is the equilibrium constant (K_{eq}). It is calculated in the transition-state theory approach based only on reactant and product properties, and hence, the reaction path properties cancel out. Table VI lists the K_{eq} values in the temperature range 298–2000 K together with values obtained from thermochemical calculations,

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{R}}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{R}}^{\circ}}{R}\right) \quad (10)$$

where $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$ and $\Delta S_{\text{R}}^{\circ}$ are, respectively, the enthalpy and the entropy of reaction. Two series of thermochemical data have been published: the JANAF tables [32] and Gao et al. [24] who proposed the expression $k_{\text{eq}} = 27.3 \times T^{-0.049} \exp(-2248/T)$ over 200–2000 K based on their experimental enthalpies of reaction and tabulated data [68]. These two series show major discrepancies, especially at low temperatures. Our results are in excellent agreement with the values reported by Gao et al. [24], which seems to indicate that the JANAF values are underestimated at low temperatures. This difference could be explained by taking into account that the K_{eq} value obtained from thermochemical data depends on the standard enthalpy of reaction,

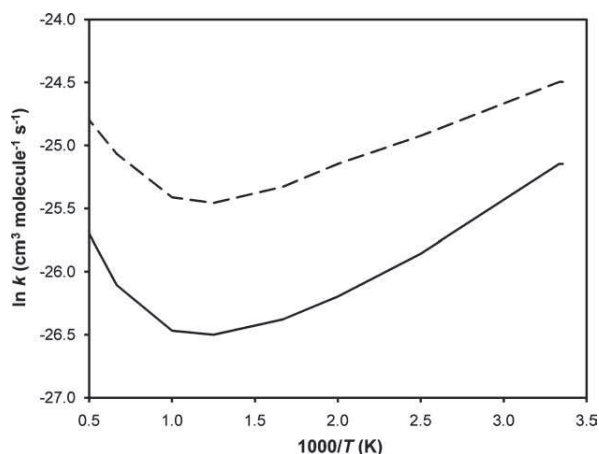


FIGURE 8. Arrhenius plots of $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the reverse thermal rate constants against the reciprocal of temperature (K) in the range 300–2000 K. Solid line: PES-2010; dashed line: theoretical values from Ref. [24].

$\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$, which can be obtained from the corresponding standard enthalpies of formation, $\Delta H_{\text{f},i}^{\circ}$ of reactants and products. Although the $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ values of NH_3 , Cl , and HCl are well established [32], the proposed experimental values of the enthalpy of formation of the NH_2 free radical present discrepancies. In particular, they vary between 44.0 ± 2.3 (Ref. [69]) and 48.1 ± 3.5 (Ref. [70]) kcal mol^{-1} , although the latest compilations reduce this range. Thus, for instance, the JANAF tables [32] recommend $45.5 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, which agrees with a recent experimental determination [71]. However, recent theoretical [72] and experimental [73] studies reduce this value by one unit to 44.6 ± 0.1 and $44.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, which agree with our theoretical value [74] of $43.8 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ within the uncertainties. Therefore, although the value of the enthalpy of formation of the NH_2 product seems still to be an open question, it doubtless strongly influences the standard enthalpy of reaction and hence the equilibrium constants, Eq. (10). For instance, a decrease of 1 kcal mol^{-1} increases K_{eq} by a factor of from ≈ 5 at 400 K down to ≈ 2 at 1000 K.

The equilibrium constants permit one to derive the reverse rate constants, k_r , $\text{NH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{Cl}$, taking into account the relationship $K_{\text{eq}} = k_f/k_r$. The PES-2010 reverse rate constants are listed in Table VI for the temperature range 298–2000 K, together with other published theoretical values [24] for comparison. The corresponding

Arrhenius plots are shown in Figure 8. The two theoretical results have similar behavior, that is, a negative temperature dependence in the 300–1000 K range, changing to positive dependence in the higher temperature range, 1000–2000 K. Unfortunately, there are no experimental data available for comparison.

To understand the behavior of the activation energy, we analyzed the evolution of the variational transition states as a function of the temperature, where the activation enthalpy contribution is given by the expression

$$\Delta H^* = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} - 2RT \quad (11)$$

In practice, the derivative in Eq. (11) is calculated by a two-point central difference algorithm.

At this point, it is useful to consider the following relationship between activation energy and the enthalpy change corresponding to the variational transition state,

$$E_a = \Delta H^{\text{CVT},T} + 2RT \quad (12)$$

which holds for bimolecular reactions in the gas phase (provided that no tunneling effect exists). The contributions of $\Delta H^{\text{CVT},T}$ and $2RT$ as functions of temperature are plotted in Figure 9 together with their sum, that is, the activation energy. For the $\text{NH}_2 + \text{HCl}$ reverse hydrogen abstraction reaction, the value of E_a depends on the balance between the $2RT$ term (which is always positive) and the $\Delta H^{\text{CVT},T}$ term (which is

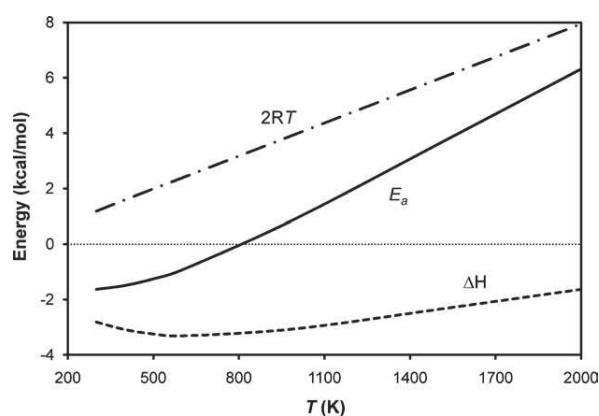


FIGURE 9. Activation energy profile and its enthalpic and $2RT$ contributions as a function of temperature over the 300–2000 K range for the reverse reaction. All values are taken versus products.

always negative in the range 298–2000 K). At high temperatures, $T > 800$ K, the $2RT$ term surpasses the negative $\Delta H^{\text{CVT},T}$ term, and the activation energy becomes positive. With decreasing temperature, the negative $\Delta H^{\text{CVT},T}$ term becomes large enough in absolute value to overcome the positive $2RT$ term and gives a negative activation energy.

Taking as reference the products, NH₂ + HCl, the reverse presents a reactive complex in the entry channel, CP, stabilized by 7.1 kcal mol⁻¹ with respect to the products (Fig. 2). It is the existence of this intermediate complex, which is responsible for the observed negative temperature dependence at low temperatures.

7. Conclusions

We have described for the first time the construction of a new analytical PES for the hydrogen abstraction channel of the reaction between chlorine and ammonia, which presents various maxima and minima. The method was based on an analytical form developed by our research group, and the input information used for the fit was exclusively based on very high-level ab initio single point calculations, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ.

First, the new surface, named PES-2010, was subjected to stringent tests against the ab initio information: geometries, vibrational frequencies and energies of the stationary points, topology of the reaction path, and the reaction swath. In general, bearing in mind the very complicated potential of this reaction with its various maxima and minima, these ab initio data used for the fit are reproduced well by the new PES, showing the validity of the fitting procedure. The main differences are the geometries of the wells and the bending angle at the saddle point. This latter is not collinear at the ab initio level, while the surface predicts a collinear structure. However, we showed that this limitation has no influence on the final kinetics results.

Second, as an additional test, the results of thermochemical (equilibrium constants, K_{eq}) and kinetics (thermal forward and reverse rate constants, k_f and k_r , and KIEs) calculations at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ single point level are reproduced by the analytical PES, showing the negligible influence of the tunneling effect for this reaction. This agreement is encouraging,

because these properties were not included in the fit.

Third, as a first application of the use of the new PES, a kinetics study using variational transition-state theory was performed over the temperature range 200–2000 K. The forward thermal rate constants reproduce the sparse experimental information over the common temperature range. In the VTST approach, the reverse rate constant is obtained from the forward one by detailed balance, based on the equilibrium constant, K_{eq} , which depends only on reactant and product properties while the reaction path properties cancel out. Unfortunately, there are no experimental data available for comparison, but our results reproduce the behavior obtained in previous theoretical studies, that is, the change of the activation energy with temperature due to the presence of an intermediate complex in the exit channel.

In sum, for a surface as complicated as the present case, with several maxima and minima, the agreement obtained with the available thermochemical and kinetics measurements lends confidence to the new PES-2010 surface.

References

- Ramachandran, C. N.; De Fazio, D.; Cavalli, S.; Tarantelli, F.; Aquilanti, V. *Chem Phys Lett* 2009, 469, 26.
- George, F.; Sanjay, D. X. *Chem Phys* 2010, 373, 170.
- Tanaka, T.; Takayanagi, T. *Chem Phys Lett* 2010, 496, 248.
- Corchado, J. C.; Espinosa-Garcia, J. *J Chem Phys* 1997, 106, 4013.
- Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C. *J Phys Chem A* 1997, 101, 7336.
- Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C. *J Phys Chem A* 2010, 114, 4455.
- Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C. *J Chem Phys* 1996, 100, 16561.
- Espinosa-Garcia, J. *J Chem Phys* 2002, 116, 10664.
- Corchado, J. C.; Bravo, J. L.; Espinosa-Garcia, J. *J Chem Phys*. 2009, 130, 184314.
- Espinosa-Garcia, J.; Sanson, J.; Corchado, J. C. *J Chem Phys* 1998, 109, 466.
- Espinosa-Garcia, J. *J Chem Phys* 1999, 111, 9330.
- Corchado, J. C.; Espinosa-Garcia, J. *J Chem Phys* 1996, 105, 3152.
- Rangel, C.; Navarrete, M.; Espinosa-Garcia, J. *J Phys Chem A* 2005, 109, 1441.
- Espinosa-Garcia, J.; Bravo, J.L.; Rangel, C. *J Phys Chem A* 2007, 111, 2761.

15. Espinosa-García, J.; Corchado, J. C. *J Chem Phys* 1996, 105, 3517.
16. Corchado, J. C.; Truhlar, D. G.; Espinosa-García, J. *J Chem Phys* 2000, 112, 9375.
17. Rangel, C.; Navarrete, M.; Corchado, J. C.; Espinosa-García, J. *J Chem Phys* 2006, 124, 124306.
18. Espinosa-García, J.; Corchado, J. C. *J Chem Phys* 2000, 112, 5731.
19. Rangel, C.; Espinosa-García, J. *J Phys Chem A* 2006, 110, 537.
20. Rangel, C.; Espinosa-García, J. *J Phys Chem A* 2007, 111, 5057.
21. Clary, D.C. *PNAS* 2008, 105, 12649.
22. Miller, J. A.; Bowman, C. T. *Prog Energy Combust Sci* 1989, 15, 287.
23. Westenberg, A. A.; DeHaas, N. *J Chem Phys* 1977, 67, 2388.
24. Gao, Y.; Alecu, I. M.; Hsieh, P.-C.; Morgan, B. P.; Marshall, P.; Krasnoperov, L. N. *J Phys Chem A* 2006, 110, 6844.
25. Kondo, S.; Tokuhashi, K.; Kaise, M. *J Hazard Mat A* 2000, 79, 77.
26. Xu, Z. F.; Lin, M. C. *J Phys Chem A* 2007, 111, 584.
27. Monge-Palacios, M.; Espinosa-García, J. *J Phys Chem A* 2010, 114, 4418.
28. Baldridge, K. M.; Gordon, M. S.; Steckler, R.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem* 1989, 93, 5107.
29. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 2004, 108, 6908.
30. Bartlett, R. J. *J Phys Chem* 1989, 93, 1697.
31. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J Chem Phys* 1992, 96, 6796.
32. Chase, M. W.; Davis, C. A.; Downey, J. R.; Frurip, D. J.; McDonald, R. A.; Syverud, A. N. *J Phys Chem Ref Data* 1985, 14 (Suppl), 1.
33. Truhlar, D. G. *Chem Phys Lett* 1998, 294, 45.
34. Fast, P. L.; Sánchez, M. L.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 1999, 111, 2921.
35. Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J Chem Theory Comput* 2009, 5, 808.
36. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, M.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petterson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuk, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, J. J.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; González, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03 program, Revision B.05*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
37. (a) London, F. *Probleme der Modernen Physik Sommerfeld-Festschrift, S. Hirzel Leipzig*, 1928, 104; (b) Eyring, H.; Polanyi, M. *Z Phys Chem* 1931, 1312, 279.
38. Chakraborty, A.; Zao, Y.; Lin, H.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 2006, 124, 044315.
39. Espinosa-García, J. *J Phys Chem A* 2001, 105, 134.
40. Espinosa-García, J. *J Phys Chem A* 2001, 105, 8748.
41. Page, M.; McIver, J. W. *J Chem Phys* 1988, 88, 922.
42. Fast, P. L.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 1988, 109, 3721.
43. Jackels, C. F.; Gu, Z.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 1995, 102, 3188.
44. Chuang, Y.-Y.; Truhlar, D. G. *J Phys Chem A* 1998, 102, 242.
45. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J Am Chem Soc* 1979, 101, 4534.
46. Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Baer, M., Eds.; Chemical Rubber: Boca Raton, FL, 1985; Vol. 4, p65.
47. Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Fast, P. L.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Fernandez-Ramos, A.; Ellingson, B. A.; Lynch, B. J.; Melissas, V. S.; Villà, J.; Rossi, I.; Coitiño, E. L.; Pu, J.; Albu, T.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *Polyrate 9.5*; University of Minnesota: Minneapolis, 2007.
48. Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D.-H.; Truhlar, D. G. *J Am Chem Soc* 1993, 115, 2408.
49. Fernandez-Ramos, A.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 2001, 114, 1491.
50. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 1983, 79, 4931.
51. Meana-Pañeda, R.; Truhlar, D. G.; Fernandez-Ramos, A. *J Chem Theory Comput* 2010, 6, 6.
52. Fast, P. L.; Corchado, J. C.; Truhlar, D. G. *J Chem Phys* 1998, 109, 6237.
53. Espinosa-García, J.; Corchado, J. C. *J Chem Phys* 1994, 101, 1333.
54. Meuwly, M.; Hutson, J. M. *J Chem Phys* 2000, 112, 592.
55. Meuwly, M.; Hutson, J. M. *Phys Chem Chem Phys* 2000, 2, 441.
56. Zdanska, P.; Nachtigallova, D.; Nachtigall, P.; Jungwirth, P. *J Chem Phys* 2001, 115, 5974.
57. Klos, J.; Szczesniak, M. M.; Chalasinski, G. *Int Rev Phys Chem* 2004, 23, 541.
58. Merritt, J. M.; Küpper, J.; Miller, R. E. *Phys Chem Chem Phys* 2007, 9, 401.
59. Lee, S.-H.; Lai, L.-H.; Liu, K.; Chang, H. *J Chem Phys* 1999, 110, 8229.
60. Lee, S.-H.; Liu, K. *J Chem Phys* 1999, 111, 6253.
61. Dong, F.; Lee, S.-H.; Liu, K. *J Chem Phys* 2001, 115, 1197.
62. Alexander, M. H.; Capecchi, G.; Werner, H.-J. *Science* 2002, 296, 715.
63. Balucani, N.; Skouteris, D.; Cartechini, L.; Capozza, G.; Segoloni, E.; Casavecchia, P.; Alexander, M. H.; Capecchi, G.; Werner, H.-J. *Phys Rev Lett* 2003, 91, 013201.
64. Alexander, M. H.; Capecchi, G.; Werner, H.-J. *Faraday Discov* 2004, 127, 59.
65. Garand, E.; Zhou, J.; Manolopoulos, D. E.; Alexander, M. H.; Neumark, D. M. *Science* 2008, 319, 72.
66. Neumark, D. M. *J Phys Chem A* 2008, 112, 13287.
67. Wang, X.; Dong, W.; Xiao, Ch.; Che, L.; Ren, Z.; Dai, D.; Wang, X.; Casavecchia, P.; Yang, X.; Jiang, B.; Xie, D.; Sun, Z.; Lee, S.-Y.; Zhang, D. H.; Werner, H.-J.; Alexander, M. H. *Science* 2008, 322, 573.

PES FOR THE NH₃ + Cl HYDROGEN ABSTRACTION REACTION

68. Gurvich, L. V.; Veyts, I. V.; Alcock, C. B. Eds. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, 4th Ed.; Hemisphere: New York, 1989; Vol. 1.
69. Defrees, D. J.; Hehre, W. J.; McIver, R. T.; McDanile, D. H. *J Phys Chem* 1979, 83, 232.
70. Carson, A. S.; Laye, P. G.; Yurekli, M. *J Chem Thermodyn* 1977, 9, 827.
71. Friedrichs, G.; Wagner, H. G. *Z Phys Chem* 2000, 214, 1151.
72. Dixon, D. A.; Feller, D.; Peterson, K. A. *J Chem Phys* 2001, 115, 2576.
73. Song, Y.; Qian, X.-M.; Lan, K. C.; Ng, Y. C.; Liu, J.; Chen, W. *J Chem Phys* 2001, 115, 2582.
74. Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C.; Marquez, A. *Chem Phys Lett* 1995, 233, 220.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4824–4834

www.rsc.org/pccp

PAPER

QCT and QM calculations of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ reaction: influence of the reactant well on the dynamics

M. Monge-Palacios,^a M. Yang^b and J. Espinosa-García*^a

Received 3rd January 2012, Accepted 16th February 2012

DOI: 10.1039/c2cp00008c

A detailed dynamics study, using both quasi-classical trajectory (QCT) and reduced-dimensional quantum mechanical (QM) calculations, was carried out to understand the reactivity and mechanism of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ gas-phase reaction, which evolves through deep wells in the entry and exit channels. The calculations were performed on an analytical potential energy surface recently developed by our group, PES-2010 [M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. C. Corchado and J. Espinosa-García, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2011], together with a simplified model surface, mod-PES, in which the reactant well is removed to analyze its influence. The main finding was that the QCT and QM methods show a change of the reaction probability with collision energy, suggesting a change of the atomic-level mechanism of reaction with energy. This change disappeared when the mod-PES was used, showing that the behaviour at low energies is a direct consequence of the existence of the reactant well. Analysis of the trajectories showed that different mechanisms operate depending on the collision energy. Thus, while at high energies ($E_{\text{coll}} > 5 \text{ kcal mol}^{-1}$) practically all trajectories are direct, at low energies ($E_{\text{coll}} < 3 \text{ kcal mol}^{-1}$) the trajectories are indirect, *i.e.*, with the mediation of a trapping complex in the entry and/or the exit wells. The reactant complex allows repeated encounters between the reactants, increasing the reaction probability at low energies. The differential cross section results reinforce this change of mechanism, showing also the influence of the reactant well on this reaction. Thus, the PES-2010 surface yields a forward–backward symmetry in the scattering, while when the reactant well is removed with the mod-PES the shape is more isotropic.

I. Introduction

Reactions with several minima and maxima between reactants and products represent a true challenge in theoretical studies.¹ How relevant the influence of these wells is for the description of the reaction dynamics depends on the particular chemical system. In the reactant channel these wells can have a stereodynamic effect by orienting the reactants as they approach each other, driving the system towards or away from the transition region. For instance, it has been shown² that a weakly bound van der Waals complex in the entry channel of the $\text{Cl} + \text{HD}$ reaction strongly influences the reaction dynamics, with the van der Waals forces showing a strong preference for the DCl product, but when this well is absent the HCl and DCl products are produced almost equally. Wells in the product channel can influence the rotational distribution of the products or the scattering angles.³ Forward–backward scattering distributions

are usually associated with the presence of long-lived complexes in the exit channel.

In kinetics and dynamics studies of these reactive systems, the potential energy surface (PES) describing the nuclear motion plays a central role. Indeed, the quality of these studies depends on the accuracy of the surface. However, the construction of PESs in polyatomic systems is a very complicated and time-consuming task, and becomes even more complicated when the system presents several minima and maxima. For example, the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction has nine degrees of freedom, and if only ten points (for instance) were sampled along each degree of freedom then this would result in a total of 10^9 points. To generate this immense amount of information using high-level *ab initio* calculations is in practice unfeasible when chemical accuracy (1 kcal mol^{-1}) is needed. Of the different methods developed in the literature for the construction of potential energy surfaces, a feasible alternative approach that has been extensively applied by our group is the construction of analytical potential energy surfaces based on known functional forms.^{4,5}

The title reaction has been little studied, whether experimentally or theoretically. This may be because the chemistry of the reaction of ammonia with chlorine atoms is very complex with many intermediate fast reactions being involved.⁶

^a Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain. E-mail: joaquin@unex.es

^b State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, People's Republic of China

Experimentally, to the best of our knowledge, only two kinetics measurements have been reported. In 1997 Westenberg and DeHass⁷ used the flash photolysis resonance fluorescence technique to determine the rate constant at room temperature, $k(298\text{ K}) = 1.23 \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$; and recently, Gao *et al.*⁸ used the time-resolved resonance fluorescence technique for the first determination of the temperature dependence in the range 290–570 K. Their fit to the forward rate constant was $k(T) = (1.08 \pm 0.05) \times 10^{-11} \exp(-2.74 \pm 0.04\text{ kcal mol}^{-1}/RT)\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$, with a value of 1.06×10^{-13} at room temperature, in close agreement with the earlier measurement. Theoretically, we are aware of only four studies.^{8–11} Most recently, we performed¹¹ a theoretical study using high-level *ab initio* calculations [CCSD(T)/cc-pVTZ], with the main aim of accurately defining the barrier height and the stability of the intermediate complexes in the entry and exit channels. The reaction evolves through two reactant complexes in the entry channel, a saddle point, and a product complex in the exit channel. Based on this *ab initio* information and updated higher level *ab initio* calculations, we developed an analytical potential energy surface, PES-2010.¹² The quality of the fit was tested by comparing different features of the PES with the *ab initio* information: stationary point properties (reactant, product, saddle point, and reactant and product complexes), reaction path, reaction swath energetics, and kinetics (rate constants, tunneling effect, and kinetic isotope effects). We concluded that the *ab initio* information used in the fit is well reproduced by the new PES-2010 surface, especially the barrier height and the depth of the wells.

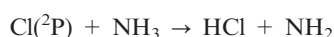
To the best of our knowledge however, no dynamics information is available about this polyatomic reactive system—neither experimental nor theoretical. Such information would be very useful for the analysis of the influence of these complexes in the entry and exit channels on the dynamics and the atomic-level mechanisms, a problem already beginning to be understood in atom–diatom systems.

The article is structured as follows. Section II briefly outlines the potential energy surface and the computational details of the quasi-classical trajectory (QCT) and quantum mechanical (QM) methods for the dynamics study. Section III presents the QCT and QM dynamics results, with special attention paid to the atomic-level reaction mechanism and the influence of the well in the entry channel, and finally, the conclusions are presented in Section IV.

II. Computational details

A. Potential energy surfaces

Recently our group constructed¹² an analytical PES describing the polyatomic gas-phase hydrogen abstraction reaction between chlorine and ammonia,



This surface, denominated PES-2010, is symmetric with respect to the permutation of the three equivalent hydrogen atoms, a feature that is especially interesting for dynamics calculations. The functional form was developed in that work,¹² and therefore will not be repeated here. Basically it

consists of three LEP-type (London–Eyring–Polanyi) stretching terms (str), augmented by valence (val) bending terms, and a series of switching functions allowing the smooth change from pyramidal NH_3 to a planar NH_2 product in the hydrogen abstraction reaction. It depends on 32 adjustable parameters. As input data in the fitting process we used exclusively very high level *ab initio* calculations [CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ]. This surface gave a good response in the kinetics study,¹² and we shall now describe the subsequent dynamics study. This surface presents an adiabatic barrier (*i.e.*, zero-point energy included) of 2.2 kcal mol^{-1} , and a reaction enthalpy at 0 K of 3.9 kcal mol^{-1} , reproducing the experimental value (see Section IIE for more details).

To analyze the influence of the reactant well on the reaction dynamics, in the present work we constructed a simplified model surface, denominated mod-PES, which removes the reactant well while maintaining other topological characteristics (barrier height, endothermicity, and product well) at practically similar values. It is important to emphasize that this mod-PES is only a tool to study the real dynamics, and it will be used exclusively for comparison purposes. The functional form is similar to that developed for the PES-2010 surface,¹² also having 32 adjustable parameters. Basically it consists of three LEP-type stretching terms (str), augmented by valence (val) bending terms. The 32 parameters were calibrated in a similar way to the PES-2010,¹² but avoiding the reactant well. This calibration process consists of four steps. In the first step, we change the parameters of the PES related to the geometry, energy, and vibrational properties of the reactants and products, so that the geometries, heat of reaction, and vibrational frequencies agree with the available theoretical data. In the second step, we re-fit some parameters in order to reproduce the characteristics of the quantum mechanically calculated saddle point, in particular, the geometry, barrier height, and vibrational frequencies. In the third step, special care is taken in locating and characterizing the intermediate complex in the exit channel. Finally, in the fourth step, we re-fit some parameters of the analytical PES in order to reproduce the topology of the reaction from reactants to products. This calibration process is thus a far from trivial task, and is time consuming since it is an iterative process in which the four steps must be repeated until convergence of all the *ab initio* information used in the fit. Note, however, that in the process of the removal of the reactant well, the product well has been also affected. In fact, it is less stable than in the PES-2010 surface. The possible effects of the change on the dynamics will be analyzed throughout the text. Finally, one must note that this mod-PES does not pretend to describe the real system, but that it was developed with the exclusive objective of analyzing the influence of the reactant well.

Fig. 1 shows the energy change along the reaction path for the PES-2010 and mod-PES surfaces. If one neglects the spin–orbit coupling, the electronic ^2P ground-state of the chlorine atom is triply degenerate. Interaction with the NH_3 molecule removes this degeneracy, giving rise in general to three orthogonal states. In the C_s symmetry the states are: $1^2A'$, $2^2A'$, and $2^2A''$. Nevertheless, only the one with lowest energy ($1^2A'$) adiabatically correlates with the $\text{HCl}(X^1\Sigma^+) + \text{NH}_2(X^2)$ products. Thus, we shall focus our attention on the ground state ($1^2A'$) for both surfaces. The PES-2010 surface shows the

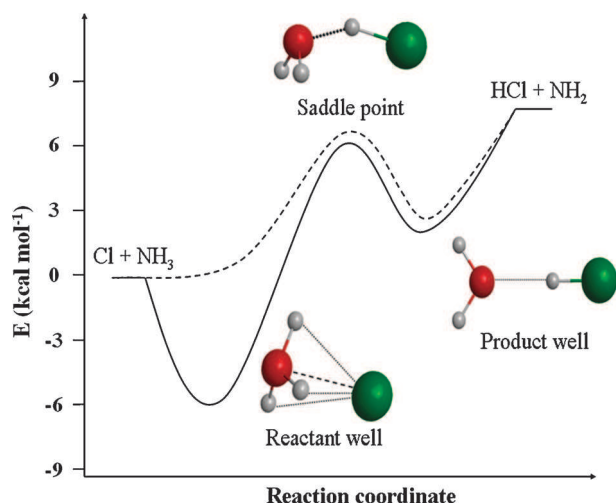


Fig. 1 Plots of the non-relativistic potential energy profiles along the reaction path, using the PES-2010 and the mod-PES surfaces (dotted line).

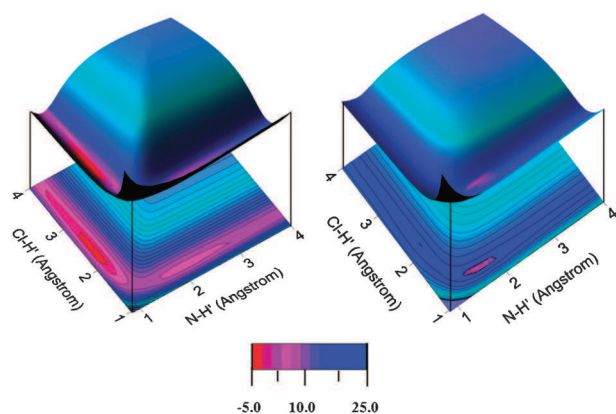


Fig. 2 Three-dimensional representation of the PES and contour plots of the Cl + NH₃ gas-phase reaction and the model reaction (right panel).

reactant well in the entry channel, whereas this well is absent in the mod-PES which nevertheless maintains the topology of other parts of the surface. The contour plots and the 3D representations for the PES-2010 and mod-PES surfaces are plotted in Fig. 2. The two surfaces have similar characteristics, with the most important difference being the well of the entry channel.

B. Quasi-classical trajectory calculations

Quasi-classical trajectory calculations^{13–15} were carried out using the VENUS96 code,¹⁶ customized to incorporate our analytical PESs. The accuracy of the trajectories was checked by the conservation of total energy and total angular momentum. The integration step was 0.1 fs, with an initial separation between the Cl atom and the ammonia centre of mass of 6.0 Å. The trajectories were finished when the Cl–N distance was greater than 11.0 Å. In the case of low collision energies this large distance represents very long times of flight as compared with the high energy regime. For instance, while at 10 kcal mol^{−1} the average time of flight is 360 fs, at 1 kcal mol^{−1} this value increases to 1550 fs. The vibrational energy corresponds to the NH₃ in its

ground vibrational state and the rotational energies were obtained by thermal sampling at 300 K from a Boltzmann distribution. The reactant collision energies considered ranged from 0.5 to 30.0 kcal mol^{−1}. In this case, the QCT calculations were performed for both the PES-2010 and the mod-PES surfaces, so that twice the computational effort was required.

For each energy and surface the maximum value of the impact parameter, b_{\max} , was determined by first calculating batches of 10 000 trajectories at fixed values of the impact parameter, b , systematically increasing the value of b until no reactive trajectories were obtained. This value varied strongly depending on the collision energy, from 5.6 Å at 1 kcal mol^{−1} to 3.2 Å at 10 kcal mol^{−1}.

Then, batches of 50 000 trajectories were calculated for each collision energy and surface considered, with the impact parameter, b , sampled from

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

where R is a random number in the interval [0, 1]. Moreover, to allow comparison with the QM calculations which were performed at $J = 0$, selected calculations on the PES-2010 surface were repeated with an impact parameter $b = 0$. In total, about 2×10^6 trajectories were run.

The reaction probability, $P_r = N_r/N_T$, is the ratio of the number of reactive trajectories to the total number of trajectories, while the reaction cross section is defined as

$$\sigma_r = \pi b_{\max}^2(N_r/N_T) \quad (2)$$

Because of the large number of trajectories run, the sampling with respect to the impact parameter and rovibrational states is good enough to allow one to expect that the results do not depend on the averaging method. Therefore, eqn (2) can be applied despite its simplicity.

C. The zero-point energy issue

It is well known that one of the difficulties with quasi-classical simulations is related to the question of how to handle the zero-point energy (ZPE) problem. Various strategies have been proposed to correct this quantum-mechanical effect,^{17–36} but no really satisfactory alternatives have emerged. Here, we employed a pragmatic solution, the so-called passive method, which consists of running the trajectories with no quantum constraint to subsequently analyze the trajectories and discard those that are not allowed in a quantum mechanical world, even knowing that this method perturbs the statistics and can therefore lead to uncertainties in the dynamics study.³⁷

Using eqn (2), the correct determination of the number of reactive trajectories, N_r , and the total number of trajectories, N_T , has to be done bearing in mind the ZPE problem. One thus has three possible ways of calculating N_r : counting all the reactive trajectories (N_r^{all}); counting only those that lead to both products having a vibrational energy above their ZPE, which is denominated histogram binning with double ZPE constraint, HB-DZPE; and counting only the trajectories that lead to HCl with a vibrational energy above its ZPE.^{38,39} We name this last method histogram binning with ZPE-HCl constraint, HB-ZPE-HCl.

However, this way of removing trajectories from the N_r count without taking into account the behaviour of the total ensemble of trajectories can yield erroneous results, because as mentioned above it modifies the statistics.^{37,40} Here therefore, we count the total number of trajectories, N_T , in two ways. In the first, as has been usual in the QCT literature, we consider the total number of trajectories run in the calculation, N_T^{all} . In the second, N_T in eqn (2) is replaced by the total number of trajectories minus the number of reactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the two products or of the HCl product (depending on whether we use the HB-DZPE or HB-ZPE-HCl criterion), and minus the number of non-reactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the NH_3 reactant. This number we denote by N_T^* . Recently, comparing QCT with full-dimensional QM calculations for the $\text{H} + \text{NH}_3$ reaction,⁴¹ we found that this choice presents the best agreement with QM results. Therefore, one has three counting methods for the calculation of the reaction probability, N_r/N_T , and therefore of the reaction cross section: N_r^{all}/N_T^* ; $N_r^{\text{HB-DZPE}}/N_T^*$, and $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$. Obviously, the ratio N_r/N_T without modifications represents the pure classical result. The present study provided a new opportunity to test these alternatives because we had reduced-dimensional QM results available on the same PES.

D. Quantum mechanical calculations

A reduced-dimensional quantum dynamics model for the reaction $\text{X} + \text{YCZ}_2$ was employed in this work. The details of the method have been described elsewhere⁴² and will only be briefly outlined here. Jacobi coordinates are employed to describe the motion of the system (Fig. 3). \mathbf{R} is the vector from the centre of mass of YCZ_2 to X ; \mathbf{r} is the vector from the centre of mass of CZ_2 to Y ; q is the bond length of CZ and is fixed at its equilibrium value of reactants; χ is the angle between the two CZ bonds; and the vector \mathbf{s} is the symmetry axis of the CZ_2 group. The bending angle between vectors \mathbf{R} and \mathbf{r} is defined as θ_1 ; φ_1 is the azimuth angle of the rotation of YCZ_2 around the vector \mathbf{r} ; θ_2 is the bending angle between vectors \mathbf{r} and \mathbf{s} ; and φ_2 is the azimuth angle of the rotation of CZ_2 around vector \mathbf{s} . The atomic masses are denoted as m_X , m_Y , m_C , and m_Z .

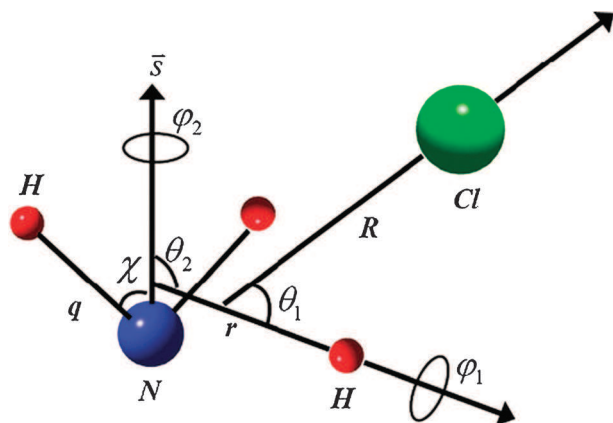


Fig. 3 Jacobi coordinates of the $\text{X} + \text{YCZ}_2$ model for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction.

The model Hamiltonian for the XYCZ_2 system is

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{J}_{\text{tot}} - \hat{J})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{vib}} + \hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{rot}} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \chi, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) \quad (3)$$

where μ_R is the reduced mass of the XYCZ_2 system and μ_r is the reduced mass of YCZ_2 . The first two terms are the kinetic energy operators for \mathbf{R} and \mathbf{r} , respectively; \hat{J}_{tot} is the total angular momentum operator of the system; \hat{J} is the rotational angular momentum operator of YCZ_2 ; and \hat{l} is the orbital angular momentum operator of atom Y with respect to CZ_2 . The last term $V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \chi, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)$ is the potential energy.

By fixing the CZ bond lengths at their equilibrium values, the vibrational kinetic energy operator of the CZ_2 bending vibration is

$$\hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{vib}} = -\frac{1}{\mu_1 q^2} \frac{1}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} + \frac{1}{\mu_2 q^2} \left(\frac{\cos \chi}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} + \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \quad (4)$$

where $\mu_1 = m_C$ and $\mu_2 = m_C m_Z / (m_C + m_Z)$ are the reduced masses. The rotation of the CZ_2 group is approximated to be decoupled from its vibrational motion and described by an asymmetric rigid rotor Hamiltonian, with the rotational constants $\{B_X, B_Y, B_Z\}$ varying with the bending angle χ .

$$\hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{rot}} = \frac{1}{2}(B_X + B_Y)\hat{j}^2 + [B_Z - \frac{1}{2}(B_X + B_Y)]\hat{j}_z^2 + \frac{1}{2}(B_X + B_Y)(\hat{j}_+^2 + \hat{j}_-^2) \quad (5)$$

where \hat{j} is the angular momentum operator of the CZ_2 group, \hat{j}_z is the z -component of \hat{j} , and \hat{j}_+ and \hat{j}_- are the shift operators.

A total of 480 basis sine functions ranging from 2.5 to 23.0 Bohr were used for the R basis set expansion with 200 nodes in the interaction region; and 4 and 20 basis functions of r were used in the asymptotic and interaction regions, respectively. Because the values of the NH_2 bending angle are very close in reactant NH_3 (theoretical value is 105.6 and the experimental value is 106.7°)¹¹ and product NH_2 (theoretical value is 102.2 and the experimental value is 103.0),¹¹ the mode is treated adiabatically with 1 PODVR node. Although the 7 dimensional model is applied, the practical calculation is 6 + 1 dimensional quantum dynamics. The size of the rotational basis function set is controlled by the parameters, $J_{\text{max}} = 30$, $l_{\text{max}} = 45$, $j_{\text{max}} = 15$, and $k_{\text{max}} = 15$. After considering parity and C_{2v} symmetry, the size of the set of rotational basis functions was 34 216 and the number of nodes for the integration of the rotational basis set was 246 016. However, the size of the total basis function set was 1.74×10^8 and the number of nodes was 1.26×10^9 . Due to the deep well in the entry channel and the heavy mass of the Cl atom, the entire propagation time was 400 000 a.u. with the step size of 10 a.u. for the reaction to converge from NH_3 initially in its vibrational ground state. In summary, the time-dependent quantum mechanical calculations provide total reaction probabilities as a function of the translational energy for $J_{\text{tot}} = 0$.

E. Available energy and reaction threshold

As noted in the Introduction, no dynamics information (experimental or theoretical) is available for this reaction. Usually, theoretical dynamics studies take the experimental collision energy as a reference in performing calculations. But what about when this experimental information is not available? In this endothermic reaction, the required minimum energy to open the hydrogen abstraction reaction channel does not depend on the transition state barrier, 2.2 kcal mol⁻¹, but on the reaction energy, 3.9 kcal mol⁻¹. Given the endothermicity of the reaction, *a priori* one must expect that encounters with collision energies below this value will not result in products. However, in this particular reaction, these data merit more attention.

Thus, the available adiabatic energy (*i.e.*, with the zero-point energy included) for this endothermic reaction is given by

$$E_{\text{ava}} = E_{\text{coll}} + E_{\text{rot}} - \Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K}) \quad (6)$$

where E_{coll} , E_{rot} , and ΔH_{R} are, respectively, the collision energy, the rotational energy of the NH₃ reactant, and the endothermicity. Thus, the minimum collision energy to detect products experimentally will be

$$E_{\text{coll}} \geq \Delta H_{\text{R}}(0 \text{ K}) - E_{\text{rot}} \quad (7)$$

and here two problems arise.

First, the experimental enthalpy of reaction is unknown, and must be obtained from the corresponding enthalpies of formation, $\Delta H_f^{\circ}(0 \text{ K})$. However, while the ΔH_f° 's of NH₃, Cl, and HCl are well established,⁴³ the proposed experimental values of the NH₂ free radical are a subject of serious controversy. The JANAF tables⁴³ recommend 46.2 ± 1.5 kcal mol⁻¹, which agrees with a recent experimental determination.⁴⁴ However, recent theoretical⁴⁵ and experimental⁴⁶ studies diminish this value by about one unit, 45.6 ± 0.1 and 45.2 ± 0.1 kcal mol⁻¹, respectively, in agreement, within the uncertainties, with our theoretical value obtained using very high-level *ab initio* calculations,⁴⁷ 44.4 ± 0.6 kcal mol⁻¹. That the enthalpy of formation of the NH₂ product seems still an open question doubtless strongly influences the range one must consider for the value of the enthalpy of reaction. In particular this range is from 3.1 to 4.9 kcal mol⁻¹, with a proposed value of 3.9 ± 1.0 kcal mol⁻¹ assuming the latest experimental value⁴⁶ and the uncertainties. Note that the PES-2010 reproduces this experimental enthalpy of reaction.

Second, the reactant NH₃ rotational energy can be calculated theoretically from the equipartition energy, $(3/2)RT$, or sampled from a thermal distribution, as in the present paper, where a temperature of 300 K is used. Obviously, this rotational energy is available for reaction. At this temperature, $(3/2)RT \approx 0.9$ kcal mol⁻¹. With the thermal distribution we find that 40% of trajectories have an NH₃ rotational energy greater than 0.9 kcal mol⁻¹, which represents an average rotational energy of 1.6 kcal mol⁻¹, with 10% of trajectories presenting NH₃ rotational energy greater than 2.0 kcal mol⁻¹.

Therefore, given the reactant rotational energy and the experimental uncertainties in the enthalpy of reaction, it is very difficult to propose a minimum collision energy with which to surpass the reaction threshold. A reasonable theoretical

approach is to suppose a lower limit for the collision energy, ≥ 2.5 kcal mol⁻¹. Obviously, one expects that the experimental detection of products at the lower limit, 2.5 kcal mol⁻¹, if the interaction finally results in products, will present serious problems since the products' signal will be blurred by the experimental noise. Thus, the present reaction represents a true experimental challenge at low energies.

III. Results and discussion

A. Reaction probability: influence of the reactant well

Fig. 4 shows the reaction probability as a function of the collision energy (in kcal mol⁻¹) using the PES-2010 surface for QCT calculations with the zero impact parameter and for QM calculations with $J = 0$. In addition, QCT calculations using the mod-PES are included for comparison. With this plot, we shall analyze the dynamics method and the influence of the reactant well.

With the PES-2010 surface, the QCT and QM methods both showed a change with collision energy (sharper for QCT) in the range 3–4 kcal mol⁻¹ depending on the method, suggesting a change of the atomic-level reaction mechanism with energy. Above this range the reaction probability increased with energy, as expected for reactions with a threshold. Note that the zero-point corrected reaction threshold has been estimated to be 2.5 kcal mol⁻¹. A striking point is that the classical calculations showed reaction probabilities below this threshold. For the QM calculations of course, the reaction probabilities below the threshold are attributable to quantum effects, and indeed we observed an oscillatory structure due to the wells along the pathway, associated with possible resonances. The aim here is not to attempt to analyze resonances in polyatomic systems, which is beyond the scope of the present work, but nevertheless the QM results (Fig. 4) show many resonance peaks at low energies which are signatures of resonance phenomena. Qualitatively therefore, the well in the entry channel may induce the resonance, and each peak of the QM reaction probability may be related to a state in that well.

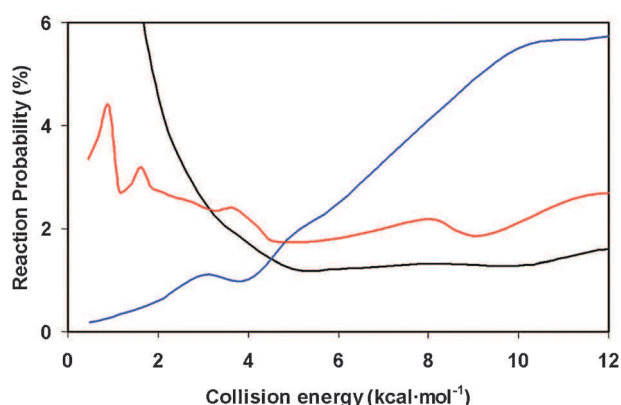


Fig. 4 Reaction probability as a function of the collision energy (kcal mol⁻¹) for the Cl + NH₃ reaction using the PES-2010 and mod-PES surfaces. Black line: QCT calculations ($b = 0$) on the PES-2010 surface. Red line: QM calculations ($J = 0$) on the PES-2010 surface. Blue line: QCT calculations ($b = 0$) on the mod-PES. In the QCT calculations the HB-ZPE-HCl constraint is considered.

This similar QCT and QM behaviour with collision energy reflects similar causes. Thus, while in the QCT calculations the increase of reactivity at low energies is due to repeated collisions between the Cl and NH₃ reactants (see Section IIIC), in the QM calculations this increase is due to possible resonances in the entry well. Quantum resonances are merely meta-stable vibrational states in which the reactants oscillate with respect to one another. Thus, the cause of the behaviour with energy is the same, the only difference being that in the quantum case the meta-stable states have a quantized energy, with a width that reflects their lifetime.

For comparison purposes exclusively, using the model surface developed for this study, mod-PES, in which the reactant well was removed, we observed an increase in the reactivity with collision energy. Hence, the low energy behaviour in Fig. 4 is a direct consequence of the existence of the reactant well.

To look more deeply into these types of behaviour of the PES-2010 and mod-PES surfaces, a detailed analysis of the trajectories was performed. Beginning with the PES-2010 surface, at low energies we observed all reactive trajectories to appear with the vibrational energy in the NH₂ product below its ZPE, an effect known as ZPE-violation. Thus, a part of the leaked vibrational energy can be used to promote the reaction, and the classical above-the-threshold reaction occurs even when the collision energy is below the quantum-mechanical threshold of the reaction (the zero-point energy corrected threshold). In other words, although QCT assumes classical motion along the reaction path, there is a possibility for the reaction to occur by lowering the vibrational energy below the ZPE, even though there is not enough energy to surpass the threshold. This is the reason for the significant values of the reaction probability at low energies observed in Fig. 4. In the analysis of trajectories in the low energy regime we observed that orthogonal motions on the reaction path (vibrational modes of the NH₃–NH₂ evolution) are transformed into translational energy along the path, and that this V → T transfer was used to overcome the threshold. Therefore, the NH₂ product appears with vibrational energy below its ZPE, which is quantum mechanically forbidden. For instance, at an extreme collision energy of 1.0 kcal mol⁻¹, the average of the NH₂ vibrational energy leaked is 6.0 kcal mol⁻¹, which is enough to overcome the threshold of the reaction, 2.5 kcal mol⁻¹, and even the endothermicity, 3.9 ± 1.0 kcal mol⁻¹. When the mod-PES surface is used, the average NH₂ energy leaked is similar, 7.0 kcal mol⁻¹, but the behaviour (Fig. 4) is very different.

This is not the complete story however, because QM calculations reproduce this behaviour at low energies, although to a lesser extent. Therefore, we conclude that this reaction presents a change of mechanism with collision energy, which is well described by both QCT and QM calculations, although the former overestimates the influence at low energies due to unphysical V → T energy transfers.

Finally, we also examined the influence of the impact parameter. All the QCT calculations were re-run with b_{\max} (instead of $b = 0$). The variation of the reaction probability with the collision energy was similar in shape to the $b = 0$ case, and so it is not shown here. Therefore, the change of the reaction mechanism with energy is independent of the choice of impact parameter.

Before analyzing the atomic-level reaction mechanism, in the next subsection we shall consider briefly the influence of the ZPE problem.

B. Influence of the different counting methods on the evaluation of the ZPE problem

As was seen above (Section IIC), a serious problem with QCT calculations is the ZPE problem. We analyzed different alternatives to the pure classical result, N_r/N_T . Fig. 5 shows the reaction probability *versus* the collision energy for the energy range 0.5–12.0 kcal mol⁻¹ using QCT calculations with the aforementioned two approaches (Section IIC) to the correction of the ZPE problem, together with the QCT calculations using all trajectories and the QM calculations for comparison. Note that all the QCT calculations were performed with the zero impact parameter for a correct comparison with the QM ($J = 0$) results. Taking the QM results as a target, the best agreement was obtained when we only counted those reactive trajectories leading to the HCl product with vibrational energy above its ZPE, *i.e.*, the $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$ approach. This result for the Cl + NH₃ reaction agrees with that obtained for the H + NH₃ reaction.⁴¹ When all the trajectories were considered, as was expected the reaction probability was strongly overestimated, and when the more severe constraint, the DZPE criterion, was considered, although the reaction probabilities at low energies disappeared, this criterion was so severe that it suppressed reactivity until 10.0 kcal mol⁻¹, very far from the system's threshold, 2.5 kcal mol⁻¹. Note that the pure classical result (N_r/N_T) presents a reasonable agreement with the QM results, although slightly overestimated. More interesting is that the classical result also reproduces the change with collision energy.

After this comparison with QM calculations, in the rest of this article the value used for the QCT calculations will be b_{\max} .

C. Nature of the trajectories and atomic-level reaction mechanisms

In order to determine the nature of the trajectories and the atomic-level mechanism, we had to perform an analysis of the individual reactive trajectories over the wide collision energy range studied. For this particular endothermic reaction with

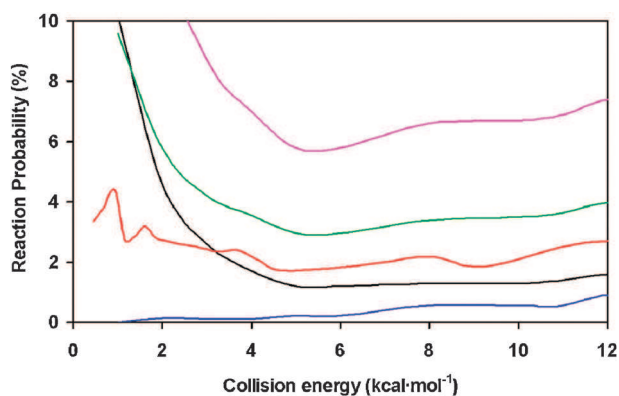


Fig. 5 QCT reaction probabilities as a function of the collision energy computed using the PES-2010 surface. Pink line: N_r^{all}/N_T^* QCT. Black line: $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$ QCT. Blue line: $N_r^{\text{HB-DZPE}}/N_T^*$ QCT. Green line: N_r/N_T QCT, *i.e.*, pure classical results. Red line: QM calculations.

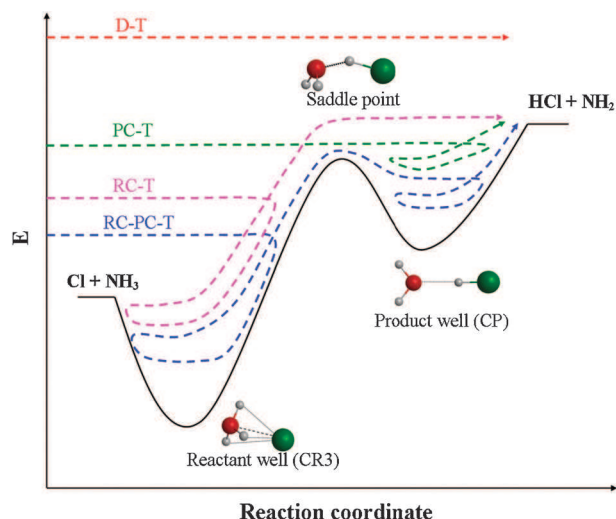


Fig. 6 Individual reactive trajectory analyses showing different mechanisms of reaction using the PES-2010 surface.

deep wells in the entry and exit channels, the behaviour observed in the reaction probability with the collision energy (Fig. 4) and the analysis of the individual reactive trajectories showed that different mechanisms operate in the $\text{Cl}(\text{^2P}) + \text{NH}_3$ reaction according to the collision energy (Fig. 6). In particular, the reactions at low and at high collision energies occur through different mechanisms. In this work, we made a distinction between direct and indirect (*i.e.*, trapping complex mediated) mechanisms. The former involves a very brief encounter between the reactants (trajectory D-T in Fig. 6), and is the most likely in the high energy regime. In the latter (trajectories PC-T, RC-T, and RC-PC-T in Fig. 6, where PC and RC mean, respectively, product and reactant complex), the influence of the wells in the entry and/or exit channels is important, and indeed is the dominant factor in the low energy regime.

Table 1 summarizes the influence of the energy regime on the reaction mechanism, presenting the percentages of the reactive trajectories which occur *via* direct and indirect mechanisms for each surface. The data correspond to four collision energies: $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ as the low energy regime (the reaction threshold, as discussed in Section III E), $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ which is in the limit of this threshold, and $15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ as the high energy regime. We also consider the value $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ as an extreme low energy regime, although it is used only as a tool for understanding this energy regime because the effects here will be overestimated.

Table 1 Atomic-level mechanism as a function of the collision energy for PES-2010 and mod-PES

| Collision energy ^a | Direct trajectories ^b (%) | | Indirect trajectories ^c (%) | |
|-------------------------------|--------------------------------------|---------|--|---------|
| | PES-2010 | mod-PES | PES-2010 | mod-PES |
| 1.0 | 10 | 42 | 90 | 58 |
| 2.5 | 62 | 50 | 38 | 50 |
| 3.0 | 85 | 60 | 15 | 40 |
| 15.0 | 100 | 100 | 0 | 0 |

^a In kcal mol^{-1} . ^b Percentages calculated with respect to the total reactive trajectories. ^c Total percentage of indirect trajectories (calculated with respect to the total reactive trajectories), *i.e.*, trajectories that enter the reactant and/or product complex regions.

To illustrate the kind of reactive trajectories involved in this reaction, Fig. 7 shows typical cases of the evolution of the N–H (dashed line) and H–Cl (solid line) distances as a function of time. In the direct or impulse-type mechanism (Fig. 7a), the Cl collides with NH_3 and forms the HCl product which immediately recoils away. For the PES-2010 surface, with wells in the entry and exit channels, about 62% of trajectories were direct at low energies (Table 1), while this amount increased to 100% at higher energies. For the mod-PES (*i.e.*, when the reactant well is absent), these percentages were about 50% and 100% at low and high energies, respectively.

In the indirect mechanism (Fig. 6 and 7, and Table 1), the situation is more complicated since the trajectories pass through the regions of the complexes. With PES-2010, two basic types of trajectories were found—those that enter the reactant complex region (Fig. 6 (RC-T type) and Fig. 7b), and those that enter the product complex region (Fig. 6 (PC-T type) and Fig. 7c). In the former case, the Cl and NH_3 reactants undergo several collisions in the entry channel, with different energy transfers between T, R, and V. The reactive system does not fly apart following these collisions, and after a certain time the trajectory suddenly “finds” the way towards the products. The complex in the entry channel thus allows repeated encounters between the reactants before the formation of the products, explaining the increase in the reaction probability at low energies (Fig. 4). In the latter case (Fig. 7c), once formed, the HCl and NH_2 products do not fly apart. Instead, they undergo several collisions in the exit channel, usually associated with rotation of the HCl product. After a certain time (whose magnitude depends on the trajectory) the products separate. Obviously, a combination of these two kinds of trajectory (Fig. 7b and c) is also possible, as was indeed found in the visualization of individual reactive trajectories (Fig. 6 (RC-PC-T type) and Fig. 7d). At low collision energies, these indirect reactions (Fig. 7b–d) represent about 38% of the trajectories, while at high collision energies they represent practically 0%. Classically, these nearly trapped trajectories, similar to the motion of a spring or to the popular “yo-yo” toy, are a straightforward consequence of the presence of the reactant well, because they were absent when the mod-PES surface was used. When the collision energy is $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, only 15% are indirect trajectories, and practically all enter the product complex region (Fig. 7c). We also analyze the results at $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, which are an additional tool for understanding the low energy regime as was previously noted. In this extreme case, 90% are indirect trajectories (Fig. 7b–d), and the “yo-yo” mechanism is more evident. Therefore, the possibility of detecting the encounters in the entry channel experimentally is a true challenge.

Indeed, with the mod-PES surface the situation changed drastically. The nearly trapped type of trajectory was not found, and instead transient complexes (a short-lived complex with an average lifetime of 20–100 fs, and a long-lived complex with an average lifetime of 200–2100 fs) were found (Fig. 7e and f, respectively). At low collision energies, about 25% were short-lived and 45% long-lived, while at high energies the respective proportions were 15% and 5%.

These collision energy dependent types of behaviour can be explained by taking into account that the higher the collision

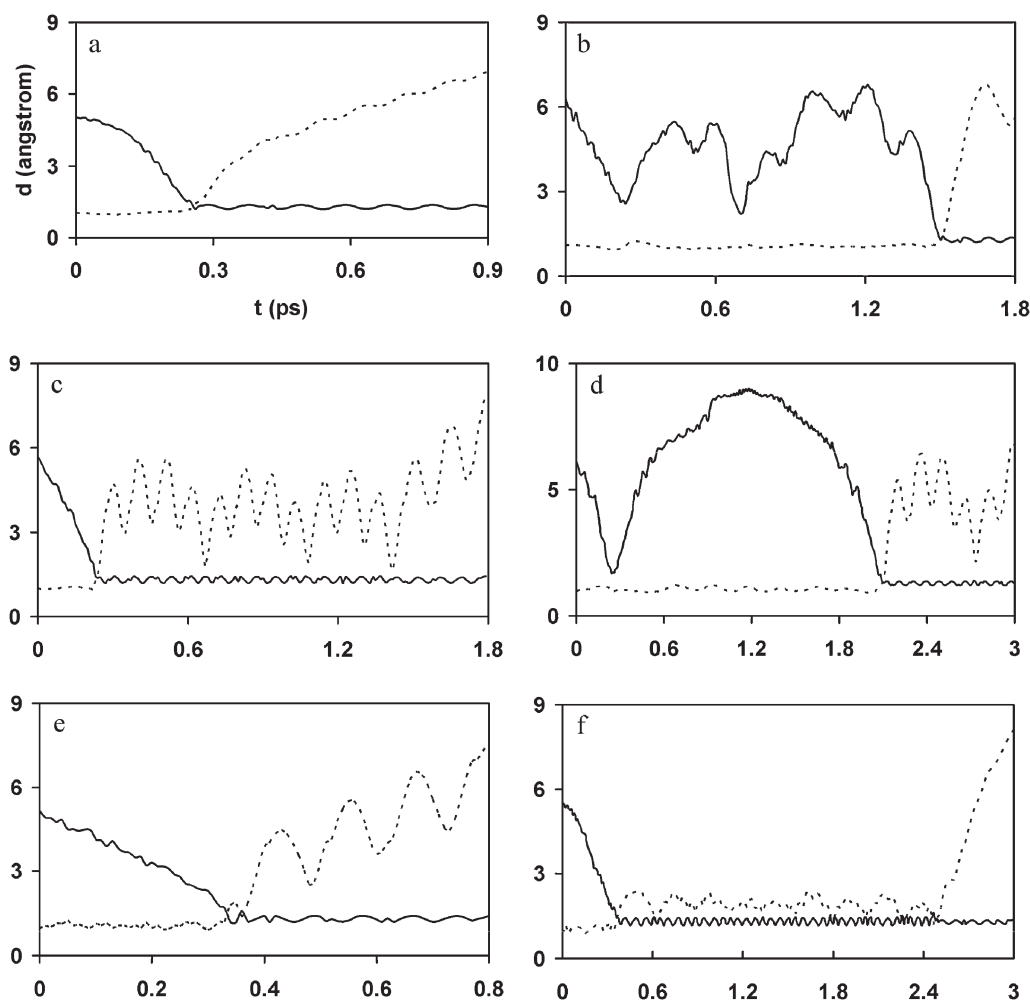


Fig. 7 Representative plots of different reaction mechanisms, shown as the evolution of the N–H (dashed line) and H–Cl (solid line) distances as a function of time (ps). Using the PES-2010 surface: panel (a) direct trajectory; (b) indirect trajectory in the entry channel (RC-T); (c) indirect trajectory in the exit channel (PC-T); and (d) indirect trajectory in the entry and exit channels (RC-PC-T). Using the mod-PES: panel (e) short-lived indirect trajectory; and (f) long-lived indirect trajectory.

energy, the more energy needs to be transferred from the reaction coordinate to the vibrations and rotations for (long-lived) trapping to occur.

D. Product energy partitioning

Given the aforementioned behaviour of the reaction probability, we selected the HB-ZPE-HCl counting method as the most appropriate for this reaction. We hence also used this counting method to analyze the product energy partitioning. Fig. 8 shows, for PES-2010 (in percentage), the average translational energy, f_{trans} , and internal energy of the products, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$ and $f_{\text{int}}(\text{HCl})$, as a function of the collision energy. The product internal energies decrease with collision energy, while the translational energy increases by the same amount.

The results for the mod-PES surface, *i.e.*, when the reactant well is absent, are also plotted in Fig. 8 (dashed lines). The behaviour is similar, implying that the partitioning of the energy in the products is fairly insensitive to the existence of a well in the reactant channel.

To test the influence of the zero-point energy correction on this property, calculations were also performed with

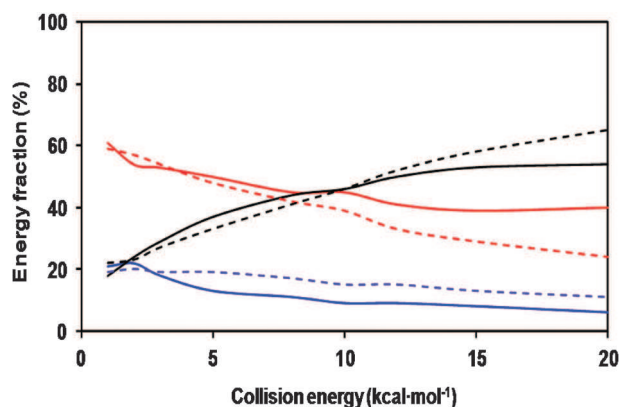


Fig. 8 QCT results using the PES-2010 surface (solid lines) and the mod-PES (dashed lines) for the average translation energy, f_{trans} , (black line), and internal energy of the products, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$, (blue line) and $f_{\text{int}}(\text{HCl})$, (red line), in percentages, as a function of the collision energy.

the other alternative counting methods, “All” and “HB-DZPE”. For this property, the three approaches gave similar results,

so we conclude that the calculated product energy partitioning is independent of the approach used to handle the ZPE problem.

E. Product rovibrational distributions

The analysis of the product rovibrational distributions was also based on the HB-ZPE-HCl criterion. At all the collision energies analyzed, 0.5–30.0 kcal mol⁻¹, the NH₂ and HCl products appeared essentially in their respective vibrational ground states, $v = 0$. Only at the highest energies, 25–30 kcal mol⁻¹, did the HCl product present a small (2%–3%) $v = 1$ contribution. When the mod-PES was used, this percentage of HCl($v = 1$) was somewhat higher, being about 10% at energies above 15 kcal mol⁻¹. This effect of the model surface agrees with the vibrational energy partitioning in the HCl product, which is greater in the model reaction.

The QCT vibrationally resolved HCl($v = 0$) rotational distributions with the PES-2010 surface are plotted in Fig. 9 for three collision energies—low, moderate, and high: 2.5, 10, and 15 kcal mol⁻¹. The HCl product appears with a broad and hot rotational distribution, increasing with collision energy. Thus, the value of j_{\max} is 11, 12, and 13 for collision energies of 2.5, 10, and 15 kcal mol⁻¹, respectively. Note, however, that the QCT methods tend to give rotational distributions that are hotter and broader than experiment and quantum-mechanical methods,^{48–53} which is an artefact of these classical methods. Given the linear transition state for this reaction, which generates little torque during an impulsive release, *a priori*

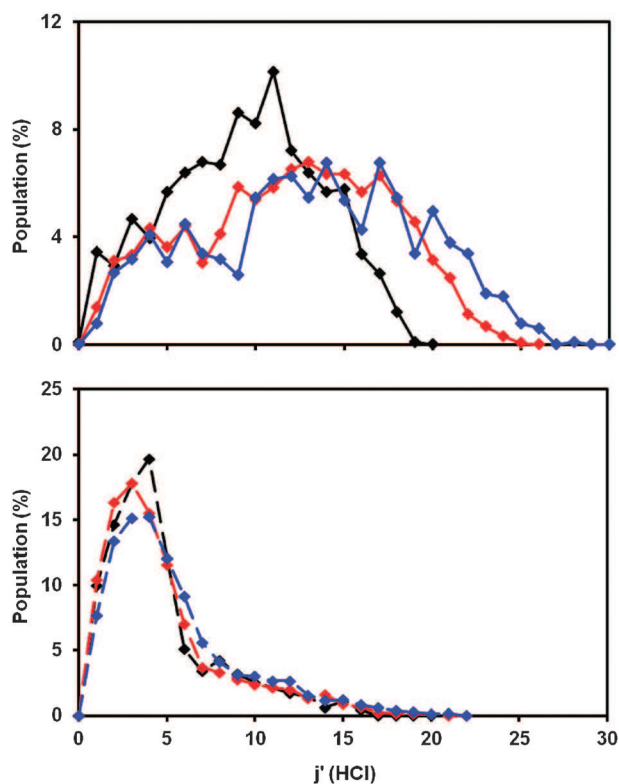


Fig. 9 QCT vibrationally resolved HCl($v = 0$) rotational distributions using the PES-2010 surface (upper panel) and the mod-PES (lower panel), for three collision energies—low, moderate, and high: 2.5, 10, and 15 kcal mol⁻¹ (lines black, red, and blue, respectively).

one might have expected a colder rotational distribution. Unfortunately, there are neither experimental nor other theoretical results available for comparison. With the mod-PES, the HCl rotational distribution is completely different (Fig. 9, lower panel). The values of j_{\max} are 4, 3, and 4 for HCl($v = 0$) at 2.5, 10, and 15 kcal mol⁻¹, respectively, *i.e.*, the rotational distribution is considerably colder. Given that both the PES-2010 and the mod-PES surfaces present linear transition state geometries, the hotter rotational distribution of the PES-2010 could be related to the existence of the well in the entry channel. The more attractive interaction in the reactant well provides more torque and therefore more rotational excitation. However, one cannot rule out another explanation that was proposed by Rudic *et al.*⁵⁴ to understand the different rotational distributions of Cl + alkanes and Cl + alcohols, these latter presenting a well in the exit channel and a hotter distribution. In the present case, both surfaces, PES-2010 and mod-PES, present linear transition states, similar endothermicities, and a well in the exit channel. But while the product well in the PES-2010 surface is 7.5 kcal mol⁻¹ deep (with respect to the products), in the mod-PES it is shallower, 4.7 kcal mol⁻¹. The more attractive interaction in the PES-2010 surface may provide a more pronounced torque on the two separating products, and a greater randomization of the rotational energy, thus explaining the hotter rotational distribution.

F. Product angular distribution

The product angular distribution is doubtless one of the most sensitive dynamics properties with which to test the quality of the surface and to analyze the role of intermediate complexes in the reaction. We shall begin by analyzing the behaviour at low collision energies (2.5 kcal mol⁻¹). For the PES-2010 surface, the angular scattering distribution of the HCl product with respect to the incident Cl atom (obtained as the differential cross section, DCS, which was fitted by the Legendre moment method⁵⁵) is plotted in Fig. 10 for the QCT calculations using the HB-ZPE-HCl approach, considering the direct, the indirect,

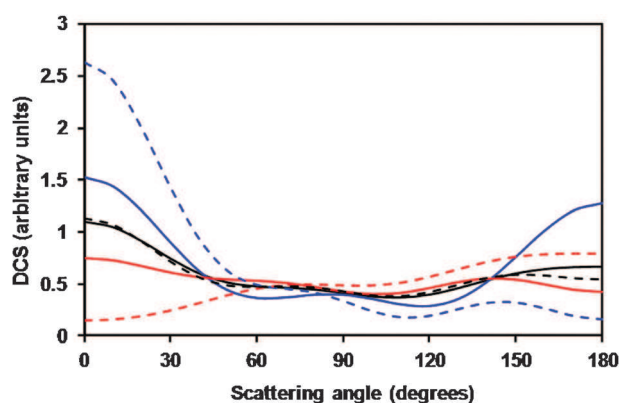


Fig. 10 QCT results at a collision energy of 2.5 kcal mol⁻¹ using the PES-2010 surface (solid line) and the mod-PES (dashed line) for the HCl product angular distribution (with respect to the incident Cl) for the Cl + NH₃ → HCl + NH₂ reaction. Black line: all trajectories. Blue line: indirect trajectories. Red line: direct trajectories. Note that for the sake of clarity, the individual angular distributions for the indirect and direct trajectories are not scaled to their respective percentages.

and the complete set of trajectories. When all the trajectories (direct plus indirect) are considered, the angular distribution exhibits a forward-backward shape. The figure also shows independently the behaviour of the direct and indirect mechanisms. Thus, the direct mechanism (which represents 62% of the reactivity) has an isotropic behaviour with a clear forward tendency, coherent with a stripping mechanism associated with high impact parameters. The indirect mechanism (38% of the reactivity) is characterized by a forward-backward distribution, as is typical of reactions occurring *via* a deep minimum. Given the weight of both sets of trajectories, a forward-backward symmetry shape is obtained, with a forward tendency, when all the trajectories are considered.

Using again the mod-PES as a tool to analyze the influence of the reactant well, we found the behaviour to change drastically (Fig. 10, dashed lines). The distribution was fairly isotropic with a slight forward-backward tendency. This shape is a combination of the direct and indirect mechanism contributions, where the direct mechanism (50% of the reactive trajectories) presents a more forward distribution. This shape of the DCS is usually interpreted as resulting from the formation of an intermediate complex, and this is indeed what was shown by the analysis of the trajectories due to the presence of a well in the exit channel. The system detects this well in which short-lived and long-lived complexes are present, permitting randomization of the scattering angles, and producing isotropic distributions. This symmetric shape shows that the intermediate complex persists long enough to rotate several times, "forgetting" the initial direction of approach before the products are formed.

Note that this behaviour at low energies is completely different from that observed with the PES-2010 surface, and reflects the different mechanisms involved in this low energy regime and the influence of the reactant well. In both cases, PES-2010 and mod-PES, due to the presence of deep wells along the reaction path, the shape of the DCS can be explained by the system not retaining any memory of the initial impact when it falls into these wells.

Next we shall consider the high energy regime (10 kcal mol^{-1}) where the direct trajectories predominate and the behaviour is very different (Fig. 11). Now the collision energy is enough to surpass the reaction threshold, and most of the reactions are

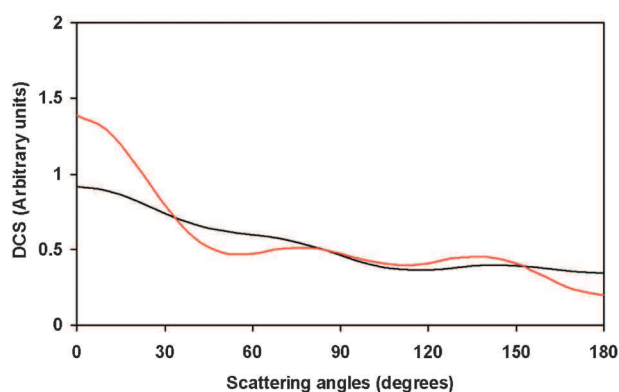


Fig. 11 QCT results at a collision energy of $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the HCl product angular distribution (with respect to the incident Cl). Black line: PES-2010. Red line: mod-PES.

direct with sideways-forward distributions, associated with a stripping mechanism with high impact parameters. With the PES-2010 surface the direct and indirect (5% of the reactive trajectories) mechanisms presented different shapes, with the indirect mechanism showing a clearer forward distribution. When the well in the entry channel was removed with the mod-PES surface, the scattering distributions became more forward (Fig. 11). This shape is the result of both direct and indirect mechanism contributions, with the indirect one (10% of the reactive trajectories) showing again a clearer forward tendency.

In summary, the product scattering distribution is strongly dependent on the reactant well, and is also indicative of different mechanisms of the reaction depending on the collision energy.

IV. Conclusions

We have presented a detailed dynamics study of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ hydrogen abstraction reaction using both quasi-classical trajectory (QCT) and quantum-mechanical (QM) calculations on the new analytical potential energy surface, PES-2010, developed by our group. This PES is based exclusively on high-level *ab initio* calculations. To analyze the influence of the reactant well, a simplified model surface, mod-PES, was constructed with the reactant well removed. This mod-PES is used only for comparison purposes, and it represents an additional tool to study the real dynamics.

The QCT calculations showed a change of the product energy partitioning with collision energy. While the translational energy increased with energy, the product internal energy (HCl and NH_2) decreased by the same amount. This behaviour was found to be essentially insensitive to the existence of a well in the entry channel.

At all the collision energies studied, the HCl and NH_2 products appeared in their respective vibrational ground states, with a negligible influence of the reactant well. However, the $\text{HCl}(v = 0)$ rotational distribution was strongly dependent on the reactant well. In particular, while the PES-2010 surface gave hot rotational distributions, the mod-PES gave rotational distributions that were substantially colder. Given that both surfaces present linear transition-state geometries, the hotter distribution of the PES-2010 could be related to the existence of the well in the entry channel and/or to the different depths of the product wells. The more attractive interaction with the PES-2010 surface could provide a more pronounced torque on the two separating products and a greater randomization of the rotational energy, thus explaining the hotter rotational distribution.

However, the most interesting finding in this work was the change of the reaction mechanism with collision energy, as was confirmed by both the QCT and the QM methods. At low energies ($< 3 \text{ kcal mol}^{-1}$), the reaction probability increased with decreasing collision energy, which is associated with indirect or trapping-complex mediated trajectories, where repeated encounters between the reactants in the entry well complex increase the reaction probability. In this case, the product angular distribution shows a forward-backward symmetry, typical of reactions occurring *via* a deep minimum. However, when the

reactant well was removed with the mod-PES, this distribution became more isotropic. These symmetric shapes for PES-2010 and mod-PES reflect the existence of a well in the exit channel where the system persists for some time, “forgetting” the initial direction of approach before the formation of the products. At higher energies ($> 5 \text{ kcal mol}^{-1}$), the behaviour was completely different. Now, most trajectories were direct, with the Cl colliding with NH_3 and forming the HCl product which recoils away immediately. The energy is enough to surpass the reaction threshold with a sideways-forward product angular distribution, “remembering” the initial direction of approach.

Whether the high reactivity observed for this reaction at low collision energies ($E_{\text{coll}} < 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) (insufficient to open the hydrogen abstraction channel) is a real phenomenon or an artefact of the theoretical approaches used (ZPE-violation in QCT calculations, reduced-dimensionality in QM calculations, and/or defects in the PES) remains an open question. More sophisticated theoretical methods might be able to resolve this question. Finally, as was noted in the Introduction of this paper, experimental dynamics information is not available on this polyatomic system. Hence, we expect that the present work could encourage future experimental research on this complex reaction and its mechanism, especially in the low energy regime.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Junta de Extremadura, Spain, and the Fondo Social Europeo (Project No. IB10001), and the National Science Foundation of China (Projects No. 20921004, 21073229 and 20833007). MMP thanks the Junta de Extremadura (Spain) for a scholarship. We would like to thank J.C. Corchado, M. González and L. Bañares for helpful discussions. All calculations were carried out on the LUSITANIA computer at Computaex (Spain).

References

- D. C. Clary, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**, 12649.
- D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, W. Bian, H.-J. Werner, L.-H. Lai and K. Liu, *Science*, 1999, **286**, 1713.
- W. R. Simpson, T. P. Rakitzis, S. A. Kandel, A. J. Orr-Ewing and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 7313.
- T. V. Albu, J. Espinosa-Garcia and D. G. Truhlar, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5101.
- J. Espinosa-Garcia, M. Monge-Palacios and J. C. Corchado, *Adv. Phys. Chem.*, 2012, DOI: 10.1155/2012/164752.
- J. A. Miller and C. T. Bowman, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1989, **15**, 287.
- A. A. Westenberg and N. DeHaas, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 2388.
- Y. Gao, I. M. Alecu, P.-C. Hsieh, B. P. Morgan, P. Marshall and L. N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6844.
- S. Kondo, K. Tokuhashi and M. Kaise, *J. Hazard. Mater.*, 2000, **79**, 77.
- Z. F. Xu and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 584.
- M. Monge-Palacios and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4418.
- M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. C. Corchado and J. Espinosa-Garcia, *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, DOI: 10.1002/qua.
- R. N. Porter and L. M. Raff, in *Dynamics of Molecular Collisions, part B*, ed. W. H. Miller, Plenum Press, New York, 1976.
- D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-molecules Collision Theory*, ed. R. B. Bernstein, Plenum Press, New York, 1979.
- L. M. Raff and D. L. Thompson, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, ed. M. Baer, CRC Press, Boca Raton, 1985, vol. 3.
- W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D.-h. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. Vande Linde, A. J. C. Varandas, H. Wang and R. J. Wolf, VENUS96: A General Chemical Dynamics Computer Program, *QCPE Bull.*, 1996, **16**, 43.
- S. F. Wu and R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1970, **53**, 4026.
- J. M. Bowman and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 6524.
- D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 18.
- G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 5386.
- D.-h. Lu and W. L. Hase, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 6723.
- G. Nyman and J. Davidsson, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 2415.
- U. Wilhelmsson and G. Nyman, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1886.
- A. J. C. Varandas, J. Brandão and M. R. Pastrana, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 5137.
- A. J. C. Varandas and J. M. C. Marques, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 1908.
- A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **225**, 18.
- M. Ben-Nun and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 8768.
- X. Wang, M. Ben-Nun and R. D. Levine, *Chem. Phys.*, 1995, **197**, 1.
- M. Ben-Nun and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 8136.
- L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **277**, 183.
- D. A. McCormack and K. F. Lim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 1.
- G. Stock and U. Müller, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 65.
- U. Müller and G. Stock, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 77.
- L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 106.
- J. M. C. Marques, E. Martínez-Nuñez, A. Fernandez-Ramos and S. Vazquez, *J. Phys. Chem.*, 2005, **109**, 5415.
- R. J. Duchovic and M. A. Parker, *J. Phys. Chem.*, 2005, **109**, 5883.
- Y. Guo, D. L. Thomson and T. D. Sewell, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 576.
- J. N. Gray, B. C. Garrett and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 5921.
- K. Kudla and G. C. Schatz, *Chem. Phys.*, 1993, **175**, 71.
- L. Bonnet, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 044109.
- J. C. Corchado, J. Espinosa-Garcia and M. Yang, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 014303.
- M. Yang and J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 214312.
- M. W. Chase, C. A. Davis, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald and A. N. Syverud, JANAF Thermochemical tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl.*, 1985, **14**, 1.
- G. Friedrichs and H. G. Wagner, *Z. Phys. Chem. (Munich)*, 2000, **214**, 1151.
- D. A. Dixon, D. Feller and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 2576.
- Y. Song, X.-M. Qian, K. C. Lan, C. Y. Ng, J. Liu and W. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 2582.
- J. Espinosa-Garcia, J. C. Corchado and A. Marquez, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **233**, 220.
- D. P. Gerrity and J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 1298.
- D. A. V. Kliner, K. D. Rinnen and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 107.
- B. D. Dean, J. D. Ayers, F. Fernandez-Alonso and R. N. Zare, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 2228.
- B. D. Dean, J. D. Ayers, F. Fernandez-Alonso and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 6634.
- A. E. Pomerantz, F. Ausfelder, R. N. Zare, S. C. Althorpe, F. J. Aozá, L. Bañares and J. F. Castillo, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3244.
- T. Xiao, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein and B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014301.
- S. Rudic, C. Murray, D. Ascenzi, H. Anderson, J. N. Harvey and A. J. Orr-Ewing, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5692.
- D. G. Truhlar and N. C. Blais, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 1532.

QCT and QM calculations of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ reaction: influence of the reactant well on the dynamics

M. Monge-Palacios, M. Yang and J. Espinosa-García

Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, **14**, 4824–4834 (DOI: 10.1039/c2cp00008c). *Amendment published 24th September 2012.*

Our purpose here is to add some needed clarifying remarks and make some corrections to the previously published paper, which call into question the conclusions we drew about the mechanism of the reaction at low energies.

In that original manuscript, we performed quasi-classical trajectory (QCT) and reduced-dimensional quantum mechanical (7D-QM) calculations that were aimed at understanding the reactivity and mechanism of the title reaction, which evolves through deep wells in the entry and exit channels. The QCT calculations showed strong enhancement of the reaction probability below the reaction threshold. This was due to repeated encounters between the reactants in the entry well, and, as a consequence, the vibrational energy in the NH_2 product appears below its zero-point energy, which is quantum mechanically forbidden. Thus, in these calculations, a part of the leaked vibrational energy is used to artificially promote the reaction. However, our 7D-QM calculations also reproduced this behaviour at low energies, due now to possible resonances in the entry well, and this appeared to lend confidence to the QCT results, although it was already clear in the original paper that the latter overestimated the influence at low energies due to including unphysical vibrational \rightarrow translational energy transfer. But an oversight on the part of the authors resulted in a mistake in the 7D-QM calculations, so that it was clear that the peak in the reaction probability at low energies might have been wrong in the reduced-dimensional quantum dynamics. In particular, the parameters defining the dividing surface were wrongly selected, with the result that some wavepackets were included in the flux analysis even though they do not pass through the transition state.

We have therefore repeated the reduced-dimensional QM calculations by setting the dividing surface at $r = 3.5$ Bohr. Because of the double well in this reaction, we enlarged the expansion for the coordinate r , using an extremely large basis set in the new calculation. In the L-shape technique used for the coordinates R and r , a total of 480 basis sine functions ranging from 2.5 to 23.0 Bohr were used for the R basis set expansion, with 410 nodes in the interaction region. The range of r was set to be from 1.0 Bohr to 21.0 Bohr to include the product well, and 5 and 140 basis functions were used in the asymptotic and interaction regions, respectively. For the NH_2 bending mode, 1 PODVR node was used. The size of the rotational basis function set is controlled by the parameters $J_{\text{max}} = 48$, $l_{\text{max}} = 30$, $j_{\text{max}} = 18$, and $k_{\text{max}} = 18$. With the consideration of parity and C_{2v} symmetry, the size of that set was 54 979, and the number of nodes for its integration was 654 493. The size of the total basis function set was 3.175×10^9 , and the number of nodes 3.78×10^{10} . Due to the deep well in the entry channel and the heavy mass of the Cl atom, the entire propagation time was that corresponding to 25 000 a.u. with a step size of 10 a.u. to provide total reaction probabilities as a function of the translational energy for $J_{\text{tot}} = 0$.

A very different picture is obtained from the new QM calculation. Figure 1 shows the reaction probability as a function of the collision energy for the 7D-QM calculations ($J = 0$). In addition the QCT ($b = 0$) and the old 7D-QM ($J = 0$) results are also included for comparison. Using the new QM results we find that the reaction probability rises near the reaction threshold, and then increase smoothly with collision energy. In particular, this means that there is no resonance at low energies, and that the entry well does not support any bound state.

In sum, the new QM calculations show the behaviour typical of reactions with a barrier, and neither resonances nor any other quantum effects are observed below the reaction barrier. Hence the strong peak observed at low energies with the QCT method is an artefact due to the unphysical vibrational \rightarrow translational energy transfer produced in the entry well.

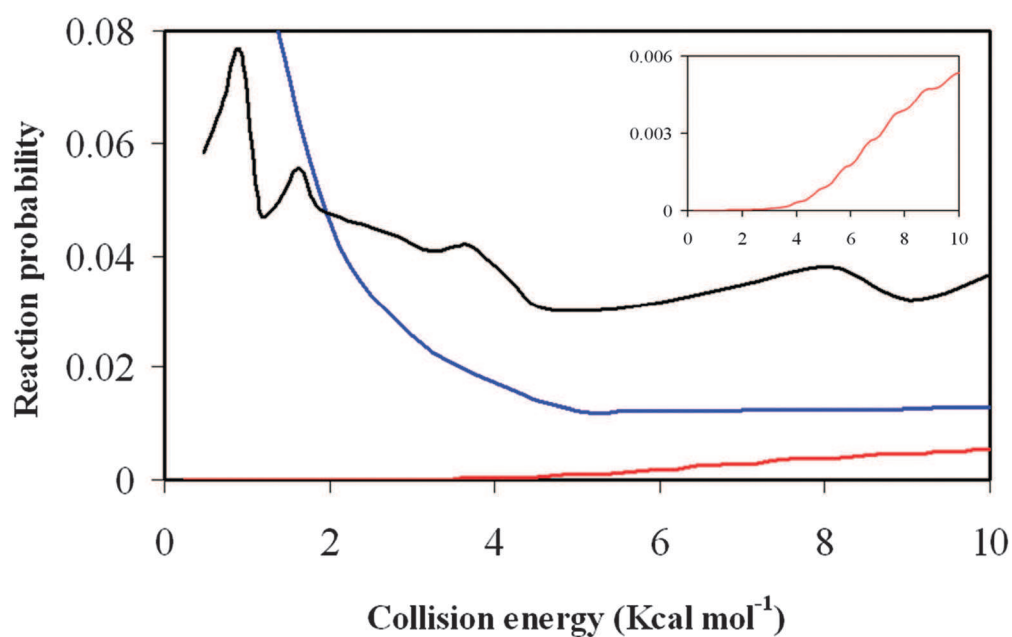


Fig. 1 Reaction probability as a function of the collision energy (kcal mol^{-1}) using the PES-2010 surface for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction. Red curve: new 7D-QM calculations ($J = 0$); blue curve: QCT calculations ($b = 0$); and black curve: old 7D-QM calculations ($J = 0$). For a clearer comparison, we also include the new 7D-QM results as an insert.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 7497–7508

www.rsc.org/pccp

PAPER

Quasi-classical trajectory study of the role of vibrational and translational energy in the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ reaction

M. Monge-Palacios, J. C. Corchado and J. Espinosa-Garcia*

Received 13th March 2012, Accepted 4th April 2012

DOI: 10.1039/c2cp40786h

A detailed state-to-state dynamics study was performed to analyze the effects of vibrational excitation and translational energy on the dynamics of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(\nu)$ gas-phase reaction, effects which are connected to such issues as mode selectivity and Polanyi's rules. This reaction evolves along two deep wells in the entry and exit channels. At low and high collision energies quasi-classical trajectory calculations were performed on an analytical potential energy surface previously developed by our group, together with a simplified model surface in which the reactant well is removed to analyze the influence of this well. While at high energy the independent vibrational excitation of all $\text{NH}_3(\nu)$ modes increases the reactivity by a factor ≈ 1.1 – 2.9 with respect to the vibrational ground-state, at low energy the opposite behaviour is found (factor ≈ 0.4 – 0.9). However, when the simplified model surface is used at low energy the independent vibrational excitation of all $\text{NH}_3(\nu)$ modes increases the reactivity, showing that the behaviour at low energies is a direct consequence of the existence of the reactant well. Moreover, we find that this reaction exhibits negligible mode selectivity, first because the independent excitation of the N–H symmetric and asymmetric stretch modes, which lie within 200 cm^{-1} of each other, leads to reactions with similar reaction probabilities, and second because the vibrational excitation of the reactive N–H stretch mode is only partially retained in the products. For this “late transition-state” reaction, we also find that vibrational energy is more effective in driving the reaction than an equivalent amount of energy in translation, consistent with an extension of Polanyi's rules. Finally, we find that the non-reactive events, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(\nu) \rightarrow \text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(\nu')$, lead to a great number of populated vibrational states in the $\text{NH}_3(\nu')$ product, even starting from the $\text{NH}_3(\nu = 0)$ vibrational ground state at low energies, which is unphysical in a quantum world. This result is interpreted on the basis of non-conservation of the ZPE per mode.

1. Introduction

The $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(\nu) \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ hydrogen abstraction reaction has been little studied, either experimentally or theoretically, possibly because the chemistry of the reaction of ammonia with chlorine atoms is very complex with many intermediate fast reactions being involved.¹ Experimentally, to the best of our knowledge, only two kinetics measurements have been reported,^{2,3} and theoretically, we know of only four studies.^{3–6} Using different theoretical levels, these studies showed that the reaction evolves through a reactant complex in the entry channel, a saddle point, and a product complex in the exit channel. Based exclusively on high-level *ab initio* calculations, we recently developed the first analytical potential energy surface, PES-2010, for this polyatomic system.⁷ We found that the *ab initio* information used in the fit is well reproduced by the new PES-2010 surface, especially the barrier height and the

depth of the wells, and that this surface reproduces the experimental forward rate constants in the common temperature range. However to the best of our knowledge, no dynamics information is available about this reactive system, either experimental or theoretical, and only recently our group has begun a series of dynamics studies using quasi-classical (QCT) and quantum-mechanical (QM) calculations to analyze the role that these complexes in the entry and exit channels play in the dynamics and the atomic-level mechanisms.⁸ Due to the presence of the reactant well, we found different mechanisms of reaction depending on the collision energy: indirect at low ($< 3\text{ kcal mol}^{-1}$) and direct at high ($> 5\text{ kcal mol}^{-1}$) collision energies.⁸

To shed more light on this reaction, in the present paper we focus attention on the dynamics connected with vibrationally excited ammonia molecules, which is related to issues such as bond and mode selectivity or the problem of which motion (vibration or translation) is more effective in driving the reaction. In the case of polyatomic systems, Zare and co-workers^{9–12} and Crim and co-workers^{13–15} analyzed the bond and mode selectivity, focusing their attention on the reaction of H and Cl atoms with

Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain. E-mail: joaquin@unex.es

methane and its isotopic analogues. In the reaction of a Cl atom with vibrationally excited CH_2D_2 they observed⁹ strong bond and mode selectivity, and therefore confirmed the validity of the spectator model. However, in the reaction of H and Cl with CHD_3 ¹² they found less clear evidence, with the H atom reaction closer to the spectator model than the Cl atom reaction, in which the model breaks down. Based on analytical potential energy surfaces (PES) developed by our group,^{16,17} we performed quasi-classical trajectory (QCT) calculations on the H and Cl reactions with vibrationally excited CHD_3 .^{18,19} For both reactions, we found first that the flow of energy due to the intramolecular vibrational redistribution (IVR) that takes place in the CHD_3 reactant preceding its collision with the H or Cl atom is small, and second, that after collision there is significant mode mixing.

Another important dynamics issue connected with vibrationally excited molecules is the efficiency of vibrational or translational motions in promoting the reaction. In atom-diatom reactions this is a straightforward question to answer using the Polanyi rules,²⁰ which predict that for “early transition states”, translational energy is more effective than a similar amount of vibrational energy in raising the reaction efficiency, the inverse behaviour being true in the case of “late transition states”. In the case of polyatomic systems, the application of these rules is not so straightforward due to the larger number of vibrational modes involved, and the possibility of IVR. Thus, our group found contradictory results analyzing the analogue $\text{F} + \text{CH}_4$ and $\text{F} + \text{CH}_2\text{D}_2$ reactions.^{21,22} Using QCT calculations on a PES developed by our group,²³ we found that for these “early transition state” reactions, while the $\text{F} + \text{CH}_4$ reaction is consistent with an extension of Polanyi rules, the $\text{F} + \text{CH}_2\text{D}_2$ reaction shows the opposite behaviour, which was interpreted on the basis of strong coupling between vibrational modes, related to IVR.

Based on these studies, we conclude that the simple dynamics picture deduced from the diatomic molecule cases, the spectator model and Polanyi rules, does not directly carry over to the polyatomic systems, where the situation is more complex due to the greater number of degrees of freedom involved.

To shed more light on these dynamics problems, the main objectives of the present work were threefold: first, to analyze the effects of the reactant $\text{NH}_3(v)$ vibrational excitations on the $\text{Cl}(\text{P}) + \text{NH}_3(v) \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ reaction dynamics; second, to test the difficulties involved in the direct application of Polanyi rules to polyatomic reactions for reactive events; and third, to analyze the effect of the reactant $\text{NH}_3(v)$ vibrational excitations for non-reactive events, $\text{Cl}(\text{P}) + \text{NH}_3(v) \rightarrow \text{Cl}(\text{P}) + \text{NH}_3(v')$ (elastic and inelastic). In the case of the title reaction these problems increase due to the presence of wells in the entry and exit channels, and additional questions then arise: what is the role of the entry channel? What is the role of the IVR?

The article is structured as follows. Section 2 briefly outlines the potential energy surface, the energetic and the computational details of the quasi-classical trajectory (QCT) method for the dynamics study. Section 3 presents the QCT dynamics results, for both the reactive and non-reactive processes, and finally, the conclusions are presented in Section 4.

2. Theory and computational details

2.1. Potential energy surfaces

All calculations were performed on a potential energy surface recently constructed by our group for the $\text{Cl}(\text{P}) + \text{NH}_3(v) \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ gas-phase polyatomic reaction⁷ (named PES-2010), which is symmetric with respect to the permutation of the ammonia hydrogen atoms, a feature especially interesting for dynamics calculations. The functional form was developed in that work, and therefore will not be repeated here. Basically, it consists of three LEP-type stretch terms (str), augmented by valence (val) bending terms. The PES-2010 presents an endothermicity at 0 K of $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, and the adiabatic barrier (*i.e.* zero-point energy included) is located “late” on the reaction path with a height of $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. In addition, it presents two deep wells, one in the entry valley, stabilized $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ with respect to the reactants, and another in the exit channel, stabilized $7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ with respect to the products. This surface has been tested previously,⁷ finding good agreement with the available experimental data.

To analyze the influence of the reactant well on the reaction dynamics a simplified model surface was also constructed previously⁸ (named mod-PES), which removes the reactant well, maintaining similar other topological features, such as barrier height, endothermicity, and product well. The functional form and the calibration process are similar to those described for the PES-2010, they were developed in the original paper⁸ and therefore will not be repeated here. It is important to emphasize that this mod-PES is only a tool to study the real dynamics, and it will be used exclusively for comparison purposes.

2.2. Energetics

In our previous dynamics study⁸ on the $\text{NH}_3(v = 0)$ vibrational ground-state, we found firstly different mechanisms of reaction depending on the collision energy: indirect at low ($< 3 \text{ kcal mol}^{-1}$) and direct at high ($> 5 \text{ kcal mol}^{-1}$) collision energies; and secondly that in this endothermic reaction the minimal energy to open the hydrogen abstraction reaction does not depend on the adiabatic barrier, $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, but on the adiabatic reaction energy, $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is the reaction threshold.

Fig. 1 displays the relevant energetics for the $\text{Cl} + \text{NH}_3(v) \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ reaction. Formally, the total adiabatic energy (*i.e.*, zero-point energy included) available to reaction is

$$E_{\text{avail}} = E_{\text{int,react}} + E_{\text{col}} \quad (1)$$

where $E_{\text{int,react}}$ and E_{col} are, respectively, the internal energy of the $\text{NH}_3(v)$ reactant and the collision energy. Classically, only encounters with E_{avail} above the reaction threshold, $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, will result in products.

With respect to the $\text{NH}_3(v)$ reactant internal energy, the harmonic vibrational frequencies of reactants and products obtained using the PES-2010 surface are listed in Table 1. Ammonia belongs to the C_{3v} point group and has six vibrational degrees of freedom, which have only four unique frequencies. Of these six vibrational modes, there are two doubly degenerate modes with frequencies ν_1 and ν_3 , and two non-degenerate modes with frequencies ν_2 and ν_4 . The four modes with unique frequencies ν_1 , ν_2 , ν_3 and ν_4 are listed

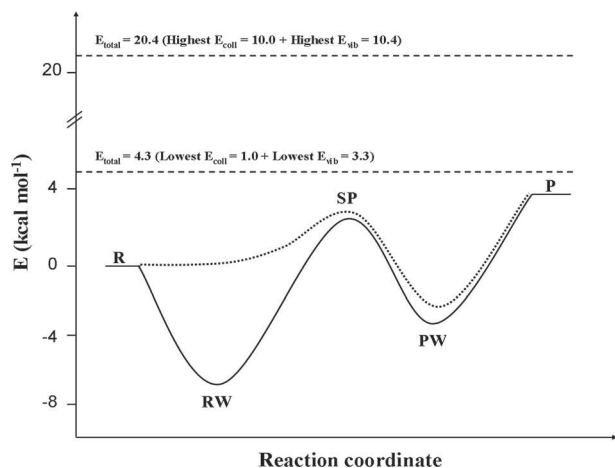


Fig. 1 Schematic profile of non-relativistic vibrationally adiabatic curves (*i.e.* zero-point energy included) using the PES-2010 (solid line) and the mod-PES (dashed line) surfaces. Note that E_{total} is the reactant available energy, and for clarity it does not include the NH_3 rotational energy, which is obtained from a Boltzmann distribution at 300 K. RW, SP and PW are, respectively, the reactant well, the saddle point and the product well.

Table 1 Harmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) with the PES-2010^a

| NH_3 | NH_2 |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 3636 (ν_1) asymmetric stretch | 3545 (ν'_1) asymmetric stretch |
| 3450 (ν_2) symmetric stretch | 3493 (ν'_2) symmetric stretch |
| 1724 (ν_3) bending | 1550 (ν'_3) bending |
| 1174 (ν_4) umbrella | |

^a HCl: 3026 cm^{-1} . Note that spectroscopically the vibrational state of NH_3 is labeled as: ν_1, ν_4, ν_2 and ν_3 . For NH_2 , ν'_1, ν'_2, ν'_3 .

in Table 1. So, when these modes are individually excited by one quantum, extra energy is added to the reactants, from 3.3 kcal mol^{-1} for the umbrella mode, to 10.4 kcal mol^{-1} for the asymmetric NH stretch mode. For direct comparison with our previous $\text{NH}_3(\nu)$ vibrational ground-state study,⁸ here we also calculate the NH_3 rotational energy as a Boltzmann distribution at 300 K. As a very rude estimate, this is equivalent to an average rotational energy of 0.9 kcal mol^{-1} . Therefore, the NH_3 internal energy contributes with energies in the range 4.2–11.3 kcal mol^{-1} , depending on the excited mode. Finally, in the present paper two collision energies were analyzed: 1.0 and 10.0 kcal mol^{-1} . Thus, the total available energy, eqn (1), ranges from 5.2 to 21.3 kcal mol^{-1} , which is above the reaction threshold, 3.9 kcal mol^{-1} (Fig. 1).

2.3. Quasi-classical trajectory calculations

QCT calculations^{24–26} were carried out using the VENUS96 code,²⁷ customized to incorporate analytical potential energy surfaces. The accuracy of the trajectory was checked by the conservation of total energy and total angular momentum. The integration step was 0.1 fs, with an initial separation between the Cl atom and the $\text{NH}_3(\nu)$ molecule centre of mass of 6.0 Å.

For each reaction considered in this work, namely, with $\text{NH}_3(\nu)$ in the vibrational ground-state and with stretching and

bending modes vibrationally excited, at the two collision energies considered, batches of 50 000 trajectories were calculated in which the impact parameter, b , was sampled by $b = b_{\text{max}}R^{1/2}$, with R being a random number in the interval [0,1]. At each energy, the maximum value of the impact parameter, b_{max} , was obtained by calculating batches of 10 000 trajectories at fixed values of the impact parameter b , and systematically increasing the value of b until no reactive trajectories were obtained. The maximum value ranged between 3.1 and 3.5 Å (3.2 Å for the NH_3 vibrational ground-state). In total, about 1.3×10^5 trajectories were run.

To obtain information on the temporal evolution of the average energy in each normal mode in the reactant channel before the collision between reactants, which is related to the intramolecular vibrational redistribution (IVR), and on the reactant NH_3 and product NH_2 vibrational distributions, two original modifications²⁸ were made to VENUS96. Since VENUS uses a space fixed frame, a change to a body fixed frame is necessary for the normal mode analysis to be carried out. So, these calculations are preceded by a rotation and translation of the molecule in order to maintain the orientation of the respective reference equilibrium geometry (Q_0) for which the normal-mode analysis was performed (see below). Once this is done, a projection of the displacement ($Q_R - Q_0$) and momentum (P_R) matrices onto the respective normal-mode space allows one to compute the kinetics and potential energies, and therefore the total energy, for each normal mode (i),

$$(E_k)_i = \frac{1}{2\mu} (P_R)_i^2 \quad (2)$$

$$(E_p)_i = \frac{1}{2} \varpi_i (Q_R - Q_0)_i^2 \quad (3)$$

where μ is the reduced mass and ϖ_i is the eigenvalue of mode i . This calculation is performed for each trajectory, and the total energy is then averaged. Note that in these modifications, the rotational motion of the polyatomic system is not considered, and therefore, the vibrational and rotational motions are treated independently.

To study the IVR in the $\text{NH}_3(\nu)$ reactant, batches of 1000 trajectories were run, and in this case the reference equilibrium geometry (Q_0 in eqn (3)) corresponds to the NH_3 reactant. The initial conditions were set so as to ensure that no interaction with the Cl atom takes place in the course of the period of time examined in these trajectories. Thus, the separation between the reactant centres of mass is now larger, 10.0 Å, and the impact parameter is fixed at 10.0 Å (compare with the $b_{\text{max}} = 3.2$ Å for the NH_3 vibrational ground-state calculated previously). In this case, the trajectories are asymptotic trajectories, *i.e.*, without interaction with the reactant partner.

Each set of trajectories was run for the $\text{NH}_3(\nu)$ vibrational ground-state and for different stretching and bending excitations by one quantum, and the energy for each normal mode was averaged for all trajectories in each case. The variation in each normal mode's average energy was taken as an indication of the internal flow of energy between normal modes in $\text{NH}_3(\nu)$. Note that this energy flow occurs before the collision with the Cl atom, so that it is not related to the mode–mode coupling along the reaction path (Coriolis-like terms)²⁹ that we take as a qualitative indication of the energy flow when a reactive collision occurs.

To assign a discrete quantum-like vibrational state to the outcome of a QCT calculation, we adopted the NMA (normal mode analysis) algorithm recently developed by our group for polyatomic systems.²⁸ This method presents a lower computational cost than the fast Fourier transform method,^{30,31} yielding similar results. To analyze the vibrational states of the product $\text{NH}_2(v)$ in the reactive process, and of the product $\text{NH}_3(v')$ in the non-reactive process, the NMA method uses a semiclassical harmonic approach where the energy in each harmonic normal mode was computed for the last geometry (coordinates and momenta) on the finished trajectories and averaged over all the finished trajectories. In this case, the reference equilibrium geometry (Q_0 in eqn (3)) corresponds to the $\text{NH}_3(v')$ or $\text{NH}_2(v)$ products, depending on the non-reactive or the reactive event analyzed. Since the harmonic approximation was used for this calculation one could expect a breakdown of the procedure for highly excited states. However, as one is interested in the lowest $\text{NH}_3(v')$ and $\text{NH}_2(v)$ vibrational states, one can assume that this method is accurate enough for the present purpose.

Finally, a serious drawback of the QCT calculations is related to the question of how to handle the quantum mechanical zero-point energy (ZPE) problem in the classical mechanics simulation. Here, we employed a pragmatic solution, the so-called passive method,³² which consists in running the trajectories with no quantum constraint and later analyzing the trajectories and discarding those that are not allowed in a quantum mechanical world. However, when applying passive methods one must be very cautious, because they perturb the statistics, and therefore can lead to uncertainties in the dynamics study.³³ So the correct determination of the number of reactive trajectories, N_r , the number of non-reactive trajectories, N_{nor} , and the total number of trajectories, N_T , has to be done bearing in mind the ZPE problem. In the present paper, N_r is obtained counting only the trajectories that lead to HCl with vibrational energy above its ZPE.^{34,35} We call this method histogram binning with ZPE-HCl constraint, HB-ZPE-HCl. N_{nor} is obtained counting only the trajectories returning to $\text{NH}_3(v')$ above its ZPE. We call this method histogram binning with ZPE- NH_3 constraint, HB-ZPE- NH_3 . Finally, for the reactive events, N_T is the total number of trajectories minus the number of reactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the HCl product (HB-ZPE-HCl criterion), and minus the number of non-reactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the NH_3 reactant (HB-ZPE- NH_3 criterion).

After having discarded these trajectories in the reactive (which can represent about 95–98% of the total trajectories depending on the collision energy) and non-reactive events, we perform a single histogram binning of the resulting trajectories to assign the vibrational populations. However it has been pointed out that the binning procedure can affect significantly the conclusions of QCT calculations,³⁶ and the following three approaches are used here to deal with vibrational quantization in the products. (a) We take as vibrational quantum number the truncated integer of the real vibrational actions, *i.e.*, we consider the system to be in the vibrational ground-state whenever the vibrational energy is lower than the energy of the first excited vibrational state. (b) Once we have obtained the real vibrational actions they are rounded to the nearest integer, *i.e.*, actions between 0.5 and 1.5 are assigned to a

vibrational quantum number of 1. These two approaches use the standard binning (SB) counting, and are denoted truncated SB and rounded SB, respectively. (c) Finally, we also tested the widely used Gaussian weighted (GW) binning procedure^{36–43} where the actions close to integer values are considered by Gaussian-weighting the trajectories such that the closer the final actions are to integer values, the larger the weights. However, with this approach it is necessary to note that many more trajectories need to be computed for comparable statistical accuracy with that of the standard binning (SB), truncated or rounded procedures. Thus, when one single vibrational degree-of-freedom (DOF) was involved and a typical 10% Gaussian width was used^{39–42} in the calculations, it was necessary to run ≈ 10 times more trajectories than with a SB procedure. This problem obviously increases when polyatomic systems are considered, because several DOFs are present. Indeed, for n DOFs one should accordingly run $\approx 10^n$ times more trajectories, hardly a feasible task in practice. For instance, for NH_2 and NH_3 this represents 10^3 and 10^6 more trajectories, respectively.

2.4. Hamiltonian reaction-path and coupling terms

The mode–mode coupling along the reaction path (Coriolis-like terms) was analyzed using the reaction-path Hamiltonian.²⁹ The kinetic energy is given by

$$T(s, p_s, \{Q_m(s)\}, \{P_m(s)\}) = \frac{1}{2\mu} \sum_m^{3N-7} P_m^2(s) + \frac{1}{2\mu} \frac{\left[p_s - \sum_{m=1}^{3N-7} \sum_{m'=1}^{3N-7} Q_m(s) P_{m'}(s) B_{mm'}(s) \right]^2}{\left[1 + \sum_{m=1}^{3N-7} Q_m(s) B_{mF}(s) \right]^2} \quad (4)$$

where p_s and $P_m(s)$ are the momenta conjugate to the reaction coordinate s and the $3N - 7$ orthogonal normal-mode coordinates $Q_m(s)$, respectively. In this expression, $B_{mF}(s)$ and $B_{mm'}(s)$ are the so-called coupling terms over the course of the reaction coordinate. The first, $B_{mF}(s)$, is the term measuring the coupling between the normal mode m and the motion over the course of the reaction coordinate, F ,

$$B_{m,F}(s) = - \sum_{i=1}^N \frac{d\nu_i(s)}{ds} \cdot L_{i,m}(s) \quad (5)$$

where $\nu_i(s)$ is the component i of the normalized gradient vector, and $L_{i,m}(s)$ is the component i of the eigenvector for mode m . These terms are the components of the reaction path curvature, $\kappa(s)$, defined as,

$$\kappa(s) = (\sum [B_{m,F}(s)]^2)^{1/2} \quad (6)$$

and they control the non-adiabatic flow of energy between these modes and the reaction coordinate.⁴⁴ The interest in the calculation of these coupling terms lies in the qualitative explanation of the possible vibrational excitation of reactants and products.

The $B_{mm'}(s)$ terms are the Coriolis-like coupling terms between modes, given by

$$B_{m,m'}(s) = \sum_{i=1}^N \frac{dL_m(s)}{ds} L_{m'}(s) \quad (7)$$

and they provide information about the energy flow between the vibrational modes in the reaction process. The Hamiltonian reaction path and the $B_{m,f}(s)$ terms were calculated with the POLYRATE code,⁴⁵ and the $B_{mm'}(s)$ terms can be calculated with a purpose-designed code which uses information from the output file of POLYRATE.

3. Results and discussion

In the course of the reaction the total available energy is always > 5 kcal mol⁻¹, enough to surpass the reaction threshold, and the trajectories are direct. We distinguish between reactive events, as those leading to products, and non-reactive events, as those returning to reactants with different vibrational states.

3.1. Reactive events

3.1.1. Effect of the vibrational excitation on the reactivity.

The QCT reaction probability with respect to the ammonia vibrational ground state for the four vibrational excitations considered independently in this work, namely, ν_1 , ν_2 , ν_3 , and ν_4 are listed in Table 2 at two collision energies, 1.0 and 10.0 kcal mol⁻¹. First, at low energies (1.0 kcal mol⁻¹) the vibrational excitation of all modes decreases the reactivity by factors ≈ 0.9 (for asymmetric and symmetric NH stretch modes, ν_1 and ν_2) and ≈ 0.4 (for bending and umbrella modes, ν_3 and ν_4). Second, at high energies (10.0 kcal mol⁻¹) the opposite behaviour is observed, in which the ν_1 and ν_2 modes increase the reactivity by factors ≈ 2.6 – 2.9 , and the ν_3 and ν_4 modes by factors ≈ 1.1 – 1.5 . Therefore, this behaviour is strongly dependent on the reactant mode excited, with the effect of the vibrational excitation of ν_1 (asymm. NH stretch) or ν_2 (symm. NH stretch) being different from the effect of the excitation of ν_3 (bending) or ν_4 (umbrella).

How does the vibrational excitation affect the probability of reaction? One has to bear in mind that now the total available energy is > 5 kcal mol⁻¹ and therefore practically all the trajectories are direct.

The analysis of the reaction path curvature [eqn (6)], on the PES-2010 surface, shows that all the four modes are strongly coupled to the reaction coordinate. Therefore, with this simple mode-selective picture one could expect *a priori* that excitation of these modes would enhance the reactivity with respect to the vibrational ground-state, and indeed this is really the behaviour observed at 10.0 kcal mol⁻¹, where before (NH₃(ν) vibrational ground-state) and now (NH₃(ν) vibrationally excited) practically all the trajectories are direct. However, at a low collision energy, 1.0 kcal mol⁻¹, the opposite tendency is found. This can be

Table 2 QCT reaction probabilities with respect to the NH₃ vibrational ground-state (gs) on the PES-2010 and mod-PES (in parentheses) surfaces at two collision energies, for different NH₃(ν) vibrational excitations. Maximum error bar ± 0.1

| NH ₃ vibrational mode excited | P_{ν}/P_{gs} | |
|--|--|---|
| | $E_{\text{coll}} = 1.0$ kcal mol ⁻¹ | $E_{\text{coll}} = 10.0$ kcal mol ⁻¹ |
| ν_1 (asymm. stretch) | 0.9 (10.1) | 2.9 |
| ν_2 (symm. stretch) | 0.9 (8.1) | 2.6 |
| ν_3 (bending) | 0.4 (3.0) | 1.5 |
| ν_4 (umbrella) | 0.4 (2.0) | 1.1 |

explained because with the extra vibrational energy from vibrational excitation a change of mechanism is favoured with respect to the vibrational ground-state. With the NH₃($\nu = 0$) vibrational ground-state therefore, the trajectories are indirect due to the presence of the reactant well, allowing repeated encounters between the reactants, and enhancing greatly the probability of reaction. Now, with the extra vibrational energy, which represents a minimal value of 5.2 kcal mol⁻¹, the trajectories are practically direct, diminishing the number of encounters between the reactants, and consequently diminishing the reactivity with respect to the vibrational ground-state.

The effect of the complex is confirmed by using the mod-PES surface, where the reactant complex is not present. Thus, with the mod-PES surface at 1.0 kcal mol⁻¹ the vibrational excitation of all modes increases the reactivity with respect to the NH₃ vibrational ground state (Table 2).

With these two arguments—extra energy and reaction path curvature—one can explain the different behaviour at high and low energies. However, there remains the question of the different behaviour of the stretching (ν_1 and ν_2) and bending (ν_3 and ν_4) modes relative to the reactivity, *i.e.*, the mode-selectivity of this reaction. At high collision energies, both arguments point in the same direction. At low collision energies, however, there is a contradiction between the reaction path curvature, which would increase the reactivity for all four vibrational modes, and the extra energy argument, which would diminish the number of encounters between the reactants in the trapping complex, and therefore the reactivity, more for the NH stretching (ν_1 or ν_2 modes) than for the bending (ν_3 or ν_4), contrary to what is observed. It seems, therefore, that this is not the complete story. As will be discussed below (Section A.3), at the same total energy, the stretching modes are more effective than the bending modes in raising the reaction efficiency, *i.e.*, the stretching motions favour the reactivity more than the bending motions.

3.1.2. Mode selectivity. Taking as an illustrative textbook example the $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ reaction, the vibrational excitation initially prepared in the non-reactive OH bond of the reactant could survive the reaction and appear in the OH product. Thus, the vibrational excitation of one OH bond produces only OH($\nu = 0$), while the vibrational excitation of the two OH bonds produces OH($\nu = 1$).

Before starting to study the vibrational population in the products, one has to take into account that this reaction presents an endothermicity of 3.9 kcal mol⁻¹ (zero-point energy corrected). Thus, with this simple picture one could *a priori* expect a low population in the higher vibrational states of the products, especially at low energies.

We begin the study of the vibrational population in the products by considering firstly their energy partitioning. The QCT product energy partitioning at two collision energies on the PES-2010 surface is listed in Table 3, where f_{ν} , f_{r} and f_{t} are the fractions of the available energy appearing in vibration, rotation, and translation, respectively, and the HB-ZPE-HCl approach is used. First, while at low energy most of the available energy goes to internal energy of the HCl product ($\approx 60\%$) with little translational energy, at high energy the available energy goes to internal energy and translation in similar

Table 3 QCT product energy partitioning (in percentages), at two collision energies, when different $\text{NH}_3(v)$ vibrational modes are independently excited by one quantum

| $\text{Cl} + \text{NH}_3(v)$ | $f_v(\text{NH}_2)$ | $f_i(\text{NH}_2)$ | f_t | $f_v(\text{HCl})$ | $f_i(\text{HCl})$ |
|--|--------------------|--------------------|-------|-------------------|-------------------|
| $E_{\text{coll}} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $v_1 = 1$ | 5 | 18 | 14 | 39 | 24 |
| $v_2 = 1$ | 4 | 18 | 14 | 40 | 24 |
| $v_3 = 1$ | 0 | 20 | 17 | 38 | 25 |
| $v_4 = 1$ | 0 | 22 | 17 | 36 | 25 |
| $v = 0$ | 0 | 24 | 17 | 33 | 26 |
| $E_{\text{coll}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $v_1 = 1$ | 5 | 9 | 31 | 20 | 35 |
| $v_2 = 1$ | 4 | 9 | 30 | 20 | 37 |
| $v_3 = 1$ | 1 | 9 | 37 | 17 | 36 |
| $v_4 = 1$ | 0 | 10 | 38 | 16 | 36 |
| $v = 0$ | 0 | 9 | 46 | 14 | 31 |

amounts (≈ 40 – 50%). Second, in all cases (NH_3 vibrational ground-state and excited by one quantum in ν_1 , ν_2 , ν_3 , and ν_4) the vibrational energy in the co-product NH_2 is practically negligible, with a maximum value of only 5% when NH_3 is $v_1 = 1$. Therefore, it should be expected that the co-product NH_2 would appear mainly in its vibrational ground-state.

With the previous arguments (endothermicity and product energy partitioning), we analyze in Table 4 the vibrational population in the products when different $\text{NH}_3(v)$ reactant modes are individually excited by one quantum. Firstly, we studied the vibrational population in the diatomic product, $\text{HCl}(v)$, when different $\text{NH}_3(v)$ reactant modes are individually excited by one quantum. Using the truncated-SB approach, at low collision energy, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, all the NH_3 vibrational excitations ($v_1 = 1$, $v_2 = 1$, $v_3 = 1$, and $v_4 = 1$) yield higher vibrational states populated than does the NH_3 vibrational ground-state, since more energy is available in the products. Thus, the population in $\text{HCl}(v = 1)$ depends on the NH_3 reactant vibrational mode excited and, therefore, on its energy: $\nu_1 \approx \nu_2 > \nu_3 \approx \nu_4$. At higher collision energy, $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, in all the cases ($v_1 = 1$, $v_2 = 1$, $v_3 = 1$ and $v_4 = 1$) the $\text{HCl}(v)$ product appears practically in its vibrational ground-state ($\geq 90\%$), therefore contrary to the behaviour at lower collision energies, especially when NH stretching modes (ν_1 and ν_2) are

excited by one quantum. However, it is interesting to note that using the truncated-SB approach, the vibrational excitation initially prepared in the reactive NH mode ($\nu_1 = 1$), which is broken in the reaction, does not survive the reaction, $\text{HCl}(v = 1) = 21\%$ or 9% , depending on the collision energy, and therefore the reaction only partially exhibits mode selectivity. This picture changes radically when the rounded-SB or the GW approaches are used (Table 4), reinforcing the idea that the binning procedure drastically affects the QCT conclusions. In both cases, the HCl vibrationally excited $v = 1$ appears with a larger population, and in the case of the $\text{NH}_3(v_1 = 1)$ this population is $\approx 55\%$ at $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $\approx 35\%$ at $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, showing a greater degree of selectivity. Given the “quantum spirit” of the GW approach, its results seem more realistic, although only a state-to-state quantum mechanical study would be able to solve these differences.

Next we analyze the vibrational populations using the truncated-SB approach in the polyatomic co-product, $\text{NH}_2(l, m, n)$, where l , m , and n are, respectively, the quantum numbers for the bending, symmetric NH stretch, and asymmetric NH stretch modes (Table 4). At low collision energy, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, in all cases ($v_1 = 1$, $v_2 = 1$, $v_3 = 1$ and $v_4 = 1$) the NH_2 co-product appears mainly in its vibrational ground-state (85 – 95%), with appreciable bending excitation (9 – 5%). Moreover, the vibrational excitation initially prepared in the bending ($\nu_3 = 1$) or umbrella ($\nu_4 = 1$) modes of $\text{NH}_3(v)$ is retained only partially in the $\text{NH}_2(v)$ co-product ($\approx 5\%$), indicating again that the title reaction only partially exhibits mode selectivity. At high collision energy, $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, the polyatomic NH_2 co-product presents higher vibrational excitations. Again, by using the rounded-SB or the GW approaches, the picture changes drastically, with a larger vibrational excitation in all modes of NH_2 . For instance, the NH_2 bending population increases by factors of three (rounded-SB) or two (GW) when the NH_3 reactant is initially excited by one quantum in $\nu_3 = 1$ or $\nu_4 = 1$.

Given the great amount of information in Table 4, we show in Fig. 2, solely for comparative purposes and to be regarded only as an illustrative case, the average of the three approaches used in our analysis for HCl and NH_2 at $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. We trust

Table 4 QCT vibrational populations of the $\text{HCl}(v)$ and $\text{NH}_2(l, m, n)^a$ products (in percentages) using the PES-2010 surface at two collision energies

| $\text{Cl} + \text{NH}_3(v)$ | $\text{HCl}(v = 0)^b$ | $\text{NH}_2(0,0,0)$ | $\text{NH}_2(1,0,0)$ | $\text{NH}_2(0,0,1)$ | $\text{NH}_2(0,1,0)$ |
|--|--|--|---|--|--|
| $E_{\text{coll}} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $v_1 = 1$ | 79 ± 2 (45 ± 3) [48 ± 3] | 85 ± 1 (61 ± 2) [73 ± 4] | 9 ± 8 (19 ± 5) [17 ± 13] | 2 ± 18 (6 ± 9) [5 ± 26] | 2 ± 18 (6 ± 9) [5 ± 26] |
| $v_2 = 1$ | 79 ± 2 (43 ± 3) [44 ± 4] | 88 ± 1 (65 ± 2) [82 ± 2] | 8 ± 8 (19 ± 7) [13 ± 9] | 2 ± 20 (4 ± 14) [3 ± 19] | 2 ± 20 (5 ± 15) [2 ± 23] |
| $v_3 = 1$ | 93 ± 1 (64 ± 3) [70 ± 3] | 94 ± 1 (79 ± 2) [89 ± 1] | 6 ± 10 (15 ± 9) [10 ± 10] | 0 (1 ± 35) [0] | 0 (3 ± 23) [0] |
| $v_4 = 1$ | 97 ± 1 (71 ± 2) [82 ± 2] | 95 ± 1 (83 ± 2) [91 ± 1] | 5 ± 11 (14 ± 11) [9 ± 9] | 0 (0) [0] | 0 (0) [0] |
| $v = 0$ | 100 (91 ± 2) [98 ± 1] | 100 (100) [100] | | | |
| $E_{\text{coll}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $v_1 = 1$ | 91 ± 1 (61 ± 2) [68 ± 2] | 78 ± 1 (47 ± 2) [63 ± 2] | 14 ± 4 (22 ± 3) [29 ± 5] | 2 ± 9 (9 ± 5) [8 ± 8] | 3 ± 9 (10 ± 5) [8 ± 9] |
| $v_2 = 1$ | 90 ± 1 (60 ± 3) [68 ± 2] | 82 ± 1 (57 ± 2) [74 ± 2] | 11 ± 6 (20 ± 4) [16 ± 8] | 1 ± 28 (4 ± 11) [2 ± 21] | 3 ± 12 (10 ± 7) [8 ± 12] |
| $v_3 = 1$ | 97 ± 1 (76 ± 3) [86 ± 2] | 92 ± 1 (73 ± 1) [86 ± 1] | 7 ± 7 (17 ± 4) [11 ± 7] | 0 (3 ± 11) [1 ± 20] | 0 (4 ± 8) [2 ± 16] |
| $v_4 = 1$ | 98 ± 1 (79 ± 2) [90 ± 2] | 95 ± 1 (79 ± 1) [90 ± 1] | 5 ± 12 (16 ± 6) [10 ± 10] | 0 (1 ± 24) [0] | 0 (3 ± 16) [0] |
| $v = 0$ | 100 (91 ± 2) [98 ± 1] | 97 ± 1 (88 ± 1) [94 ± 2] | 3 ± 10 (10 ± 5) [6 ± 30] | 0 (2 ± 18) [0] | 0 (0) [0] |

^a NH_2 vibrational states are labeled (l, m, n), where l is the quantum number for the bending mode, m that for the symmetric NH stretching mode, and n that for the asymmetric NH stretching mode. Note that in some cases the sum over all states is not 100%. This is because we only consider the most populated states. ^b Truncated vibrational population values. In parentheses, rounded values, and in square brackets GW values.

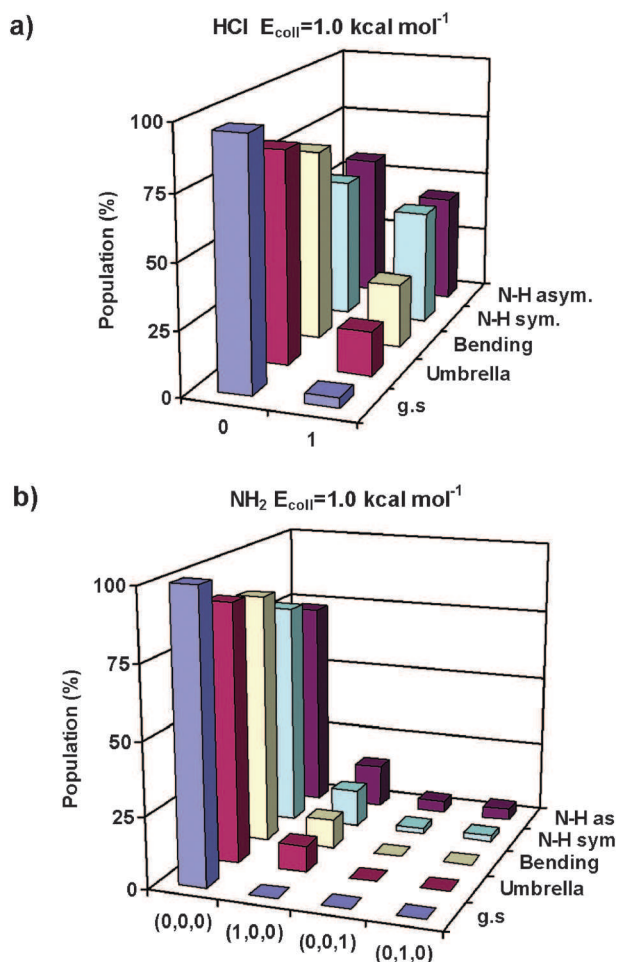


Fig. 2 Percentage of vibrational excitation of the HCl (Panel a) and NH₂ (Panel b) products at a collision energy of 1.0 kcal mol⁻¹, when different reactant NH₃ vibrational modes are individually excited by one quantum. See Table 1 for the nomenclature. Here we are representing the average of the three approaches used in our analysis, *i.e.*, truncated, rounded and GW.

that this figure could help the reader better interpret the compact information given in Table 4. First, in general the vibrational excitation in both products increases with the available energy, NH₃($\nu_1 = 1$) > NH₃($\nu_4 = 1$), as was expected. Second, when the reactant NH stretch mode is excited by one quantum, the product HCl($\nu = 1$) appears with vibrational excitation, indicating a certain mode selectivity, although always less than 50%. So, we conclude that this reaction presents only partial selectivity.

We shall interpret the results for the title reaction by considering two points. First, we have shown (Table 3) that the vibrational energy in the co-product NH₂ is practically negligible (maximum value 5% of the total available energy). Thus, in the most favourable case, NH₃($\nu_1 = 1$) with $f_\nu(\text{NH}_2) = 5\%$, this represents 0.6 and 1.02 kcal mol⁻¹ at 1.0 and 10.0 kcal mol⁻¹, respectively, which are not enough to excite any mode in the NH₂ co-product. Therefore, we conclude that the bending excitation, NH₂(1,0,0), is overestimated and that the NH₂ would appear in its vibrational ground-state. Second, the populations found in the vibrational analysis (Table 4) can be

explained because although we have used the HB-ZPE-HCI pseudo-quantum criterion to correct the QCT's classical limitations, this criterion refers to the molecule as a whole. However, an equivalent criterion was not used for each mode, so that conservation of the ZPE per mode is not guaranteed. This issue is confirmed in the second point by analyzing the IVR before the collision between Cl and NH₃ takes place. Fig. 3 shows the temporal evolution of the energy available in different modes of the ground-state NH₃ reactant and after the four modes (ν_1 , ν_2 , ν_3 and ν_4) have independently been excited by one quantum, averaged over all asymptotic trajectories. According to our classical trajectory calculations, there is an energy flow between modes even in the vibrational ground-state (Panel a). The flux is mainly from the ν_1 (NH asymmetric stretch) and ν_2 (NH symmetric stretch) to the lowest bending modes, ν_3 (NH₂ bending) and ν_4 (NH₃ umbrella). When the N–H asymmetric stretch mode is excited by one quantum ($\nu_1 = 1$, Panel b), it is rapidly deactivated ($t \approx 0.1$ ps), and the energy is transferred mainly to modes ν_3 (NH₂ bending) and ν_4 (NH₃ umbrella). The vibrational excitation of the N–H symmetric stretch mode ($\nu_2 = 1$, Panel c) shows a similar behaviour, although the deactivation is somewhat slower ($t < 0.2$ ps). When the NH₃ bending mode is excited by one quantum ($\nu_3 = 1$, Panel d), it is rapidly deactivated ($t < 0.2$ ps), and the energy is transferred exclusively to the mode ν_4 (NH₃ umbrella). Finally, the excitation of the umbrella mode ($\nu_4 = 1$, Panel e) is slowly deactivated before collision between the reactants, *i.e.*, this mode practically maintains its adiabaticity until interaction with Cl. This could explain, at least partially, the relatively important bending vibrational excitation found in the NH₂ co-product (≈ 5 –15%), in spite of the low additional extra energy added to the system. Note that this time-scale cannot be directly compared with the time-scale for the reactive trajectories, because in the IVR case the initial separation between reactants is larger, and the initial conditions are set to ensure that no reaction takes place.

For these excited states we have determined qualitatively the IVR time constants for energy relaxation from the different NH₃ excited states (Panels 3b–e) by a nonlinear least-squares fit of the average energy to an exponential function. The decay of the average energy for each excited mode ($\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, and $\nu_4 = 1$ in NH₃) was found to be well described by a single exponential function,

$$E(t) = c_1 \exp(-t/\tau_{\text{IVR}}) + c_2 \quad (8)$$

where $E(t)$ is the average energy for the mode, which depends on the time (t); and c_1 , c_2 , and τ_{IVR} are fitting parameters, with τ_{IVR} being the IVR time constant. The τ_{IVR} values are, respectively, 2.1, 1.4, 2.5, and 8.1 ps for $\nu_{1-4} = 1$, where the ν_4 umbrella mode is about 4 times larger.

Therefore, the independently vibrationally excited modes in the NH₃ reactant lose vibrational energy before the collision with Cl atoms or provide little extra energy. In this analysis, two points of caution need to be taken into account. First, a known error in classical trajectories is that IVR is much faster than it should be, so that energy channeled to a given vibrational mode easily flows to different modes. Second, it should be borne in mind that this correlation between the classical trajectory results and quantum states is somewhat artificial since, contrary

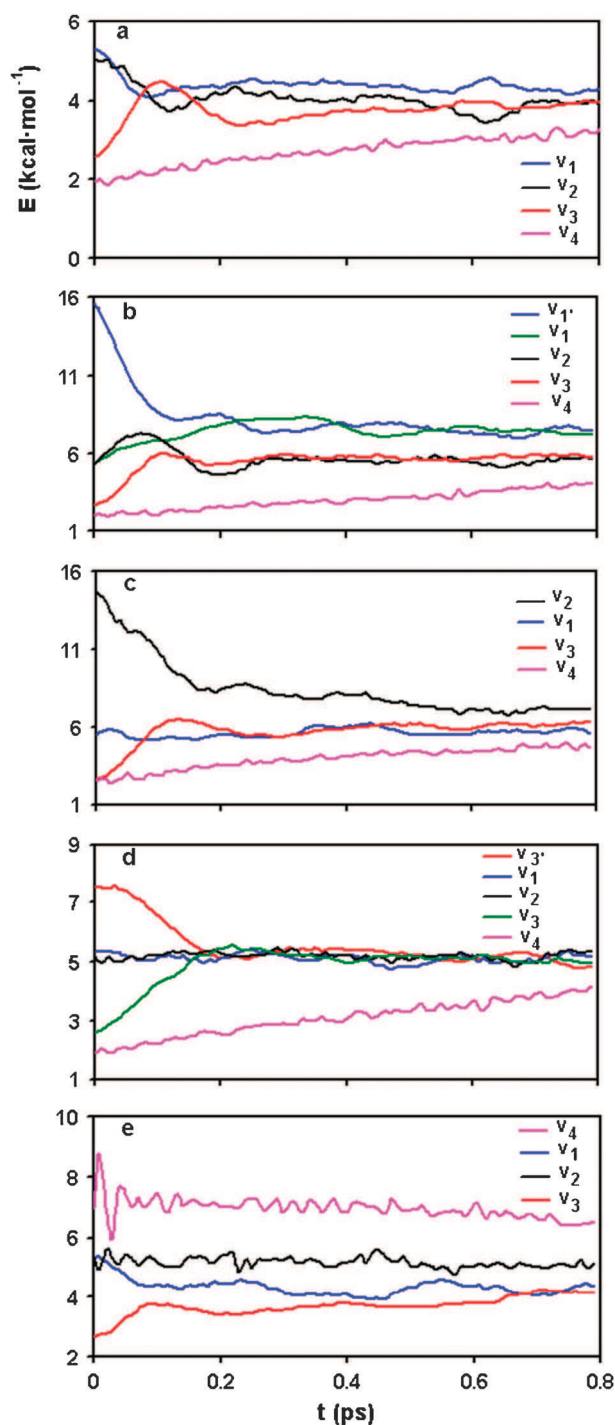


Fig. 3 Average energy of each normal mode of NH_3 from QCT calculations as a function of time. Panel (a) shows the results for ground-state NH_3 , Panel (b) for excitation of the NH asymmetric stretching mode by one quantum, Panel (c) for excitation of the NH symmetric stretching mode by one quantum, Panel (d) for excitation of the bending mode by one quantum, and Panel (e) for excitation of the umbrella mode by one quantum. Note that in the degenerate modes, ν_1' is the trace for the one quanta excited mode and ν_1 is the energy in the ground state. The same for the ν_3 mode.

to our classical calculations, in a quantum mechanical world the transfer of infinitesimal amounts of energy is forbidden. However, quantum mechanically the wavefunction can be a

superposition of several eigenstates, and thus with a certain probability represent an excited state even though the energy is less than that of the excited state. Nonetheless, these caveats can help in understanding the QCT results.

3.1.3. Vibrational versus translational energy. As was noted in the Introduction, while the application of Polanyi's rules is well established in atom-diatom reactions because only one vibrational mode is present, in the case of polyatomic systems the situation is more complex, and their application is not so straightforward.

For the title reaction, with a barrier located "late" on the reaction path, we studied the effects of equivalent amounts of energy as vibration or translation in overcoming the reaction barrier, with different combinations of translational and vibrational energy being used for comparison. Note that in this comparison, we are considering independently the NH asymmetric and symmetric stretch modes ($\nu_1 = 3636 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 = 3450 \text{ cm}^{-1}$) and the NH_3 bending modes ($\nu_3 = 1724 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_4 = 1174 \text{ cm}^{-1}$) at two collision energies, 1.0 and 10.0 kcal mol^{-1} . Thus for 1.0 kcal mol^{-1} , the possible combinations are:

| | $E_{\text{coll}}/\text{kcal mol}^{-1}$ | $E_{\text{total}}/\text{kcal mol}^{-1}$ |
|--------------------------------------|--|---|
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu_1 = 1)$ | 1.0 | 11.4 |
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 11.4 | 11.4 |
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu_2 = 1)$ | 1.0 | 10.9 |
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 10.9 | 10.9 |
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu_3 = 1)$ | 1.0 | 5.9 |
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 5.9 | 5.9 |
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu_4 = 1)$ | 1.0 | 4.3 |
| $\text{Cl} + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 4.3 | 4.3 |

Note firstly that for the collision energy of 10.0 kcal mol^{-1} , the combinations are the same, but now we must add 9.0 kcal mol^{-1} to all the values of total energy, and secondly that for clearness the NH_3 rotational energy is not included in these combinations, although it is considered in the calculations.

The QCT ratios of reaction probabilities on the PES-2010 surface are listed in Table 5 at the two collision energies. First, over the wide range of energies analyzed, 4.3 to 20.4 kcal mol^{-1} , the vibrational energy is more effective in driving the reaction than an equivalent amount of energy in translation. These results are consistent with an extension of Polanyi's rules to this polyatomic system with a "late" transition state. Second, this behaviour is strongly dependent on the mode excited. Thus, the effect of the ν_1 (asymmetric NH stretch) or ν_2 (symmetric NH stretch) modes is twice of that of the ν_3 (bending) or ν_4 (umbrella) modes, independently of the collision energy. Indeed, if a similar total energy is considered, the effect is still larger. Thus, comparison of the $\nu_1 = 1$ effect at 1.0 kcal mol^{-1} (total energy = 11.4 kcal mol^{-1}) and the $\nu_4 = 1$ effect at 10.0 kcal mol^{-1} (total energy = 13.3 kcal mol^{-1}) showed the effect of the NH asymmetric stretch mode to be about 8 times greater than the umbrella mode. Therefore, the vibrational excitation of the stretching modes is more efficient than the vibrational excitation of the bending modes. Note that this was suggested by our analysis of the effect of the vibrational excitation on the reactivity (Section A.1).

Table 5 Ratio of reaction probability,^a on the PES-2010 surface, for different translational and vibrational energy^b combinations

| Vibration | Translation | Total | P_v/P_t^c |
|--|-------------|-------|-------------|
| (a) $E_{\text{coll}} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $v_1 = 1$ | 1.0 | 11.4 | 8.6 |
| $v = 0$ | 11.4 | 11.4 | |
| $v_2 = 1$ | 1.0 | 10.9 | 8.0 |
| $v = 0$ | 10.9 | 10.9 | |
| $v_3 = 1$ | 1.0 | 5.9 | 4.1 |
| $v = 0$ | 5.9 | 5.9 | |
| $v_4 = 1$ | 1.0 | 4.3 | 3.6 |
| $v = 0$ | 4.3 | 4.3 | |
| (b) $E_{\text{coll}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $v_1 = 1$ | 10.0 | 20.4 | 2.1 |
| $v = 0$ | 20.4 | 20.4 | |
| $v_2 = 1$ | 10.0 | 19.9 | 1.9 |
| $v = 0$ | 19.9 | 19.9 | |
| $v_3 = 1$ | 10.0 | 14.9 | 1.3 |
| $v = 0$ | 14.9 | 14.9 | |
| $v_4 = 1$ | 10.0 | 13.3 | 1.1 |
| $v = 0$ | 13.3 | 13.3 | |

^a All vibrational states of the products have been considered. ^b Energies in kcal mol⁻¹. ^c Maximum error bar ± 0.1 .

3.2. Non-reactive collisions

Reactions between vibrationally excited $\text{NH}_3(v)$ and $\text{Cl}(^2\text{P})$ atoms may evolve to the products, $\text{HCl}(v) + \text{NH}_3(n, l, m)$, as was analyzed in the previous section about reactive events, or to return to reactants with different vibrational states *via* non-reactive collisions, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(v) \rightarrow \text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(v')$, vibrationally elastic and inelastic.

As in the reactive case, we begin by analyzing the product energy partitioning in the $\text{NH}_3(v')$ molecule. Table 6 lists the fraction of the available energy appearing in vibration, $f_v(\text{NH}_3)$, rotation, $f_r(\text{NH}_3)$ and translation, f_t . At low energy most of the available energy goes to vibrational energy, with the proportion decreasing in favour of the translational energy as the collision energy increases, which seems the logical behaviour. *A priori* the $\text{NH}_3(v')$ molecule would appear mainly in its respective state depending on the initial vibrational excitation. For instance, starting from the ground-state it would appear mainly in the ground-state, starting from the $v_1 = 1$ state, in $v'_1 = 1$, etc.

The QCT vibrational populations in the $\text{NH}_3(v')$ molecule when different $\text{NH}_3(v)$ reactant modes are individually excited

Table 6 Product energy partitioning in the non-reactive process (in percentages) at two collision energies, when different $\text{NH}_3(v)$ vibrational modes are independently excited by one quantum

| $\text{Cl} + \text{NH}_3(v)$ | $f_v(\text{NH}_3)$ | $f_r(\text{NH}_3)$ | f_t |
|--|--------------------|--------------------|-------|
| (a) $E_{\text{coll}} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $v_1 = 1$ | 82 | 10 | 8 |
| $v_2 = 1$ | 81 | 10 | 9 |
| $v_3 = 1$ | 69 | 16 | 15 |
| $v_4 = 1$ | 59 | 22 | 19 |
| $v = 0$ | 28 | 37 | 35 |
| (b) $E_{\text{coll}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $v_1 = 1$ | 51 | 9 | 40 |
| $v_2 = 1$ | 51 | 9 | 40 |
| $v_3 = 1$ | 34 | 12 | 54 |
| $v_4 = 1$ | 25 | 14 | 61 |
| $v = 0$ | 5 | 18 | 77 |

by one quantum are listed in Table 7. Note that in this study we only consider the number of non-reactive trajectories whose final vibrational energy is above the ZPE of the NH_3 molecule (HB-ZPE- NH_3 approach), and that the truncated and rounded-SB counting methods are used.

We shall begin by analyzing the initial $\text{NH}_3(v = 0)$ vibrational ground state, at the collision energy of $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, using the truncated-SB approach. The first point to be highlighted is the enormous number of populated states with one, two, or three quanta, and their possible combinations, and for clearness in Table 7 we only consider the most populated states. This is the reason why the sum over all states is not 100% in Table 7. The second point is that the GW approach cannot be used because of its very poor statistics. Only 42% of the non-reactive trajectories return to $\text{NH}_3(0,0,0,0)$, *i.e.*, they are vibrationally elastic, therefore with 58% of trajectories excited in different modes, mainly bending, $v'_3 = 20 \pm 9\%$, and umbrella, $v'_4 = 13 \pm 4\%$, *i.e.*, vibrationally inelastic. With the use of the rounded-SB counting method to estimate the vibrational quantum number the situation is very different, with 91% being inelastic trajectories. Here interesting questions arise: taking into account that one starts from the $\text{NH}_3(v = 0)$ vibrational ground-state, and that the system does not have enough energy to excite any of the vibrational modes, what is the origin of this vibrational excitation in the $\text{NH}_3(v')$ molecule? Is this a real effect or is it a consequence of the classical nature of the QCT method? The possibility studied in our previous paper⁸ that vibrational excitation occurs really by collision between the reactants, favoured by the trapping complex in the entry channel, must be discarded in this case because of the very low collision energy considered, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. On the other hand, we have shown (Table 6) that the vibrational energy in each mode is essentially retained in the $\text{NH}_3(v')$ product. Hence, using exclusively an energy argument, it is impossible to justify the excitation of any mode in the ammonia molecule when it is initially in its ground state, at least at a low collision energy, $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Therefore, there must be a different explanation. Although we used a pseudo-quantum criterion to correct the QCT classical limitations, HB-ZPE- NH_3 in the non-reactive events (HB-ZPE-HCl in the reactive events), this criterion refers to the molecule as a whole. However, a pseudo-quantum criterion was not used for each vibrational mode, so that the conservation of the ZPE per mode is not guaranteed. In the previous IVR analysis (Section A.2 and Fig. 3a) we showed that in the vibrational ground-state there is an energy flow to the lowest modes, ν_3 and ν_4 , from the NH stretching modes, ν_1 and ν_2 , which however remain below their respective ZPE's. The energy flows are thus unphysical in a quantum world and therefore the vibrational excitations in ν_3 and ν_4 can be regarded as an artifact of the classical treatment of the energy in the QCT calculations. In other words, the QCT approach tends to overestimate the IVR between modes, randomizing the energy among them.

Finally one cannot rule-out anharmonicity, since when we perform the normal mode analysis we are assuming a harmonic potential, which is especially problematic in the umbrella mode. Since ammonia inversion takes place, there will be a significant number of ammonia structures with an improper, close to planar, torsion angle, and the harmonic NMA method these

Table 7 QCT vibrational populations of the $\text{NH}_3(\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \nu'_4)^a$ molecules (in percentages) in the non-reactive process using the PES-2010 surface at two collision energies

| Cl + $\text{NH}_3(\nu)$ | $\text{NH}_3(0,0,0,0)$ | $\text{NH}_3(1,0,0,0)$ | $\text{NH}_3(0,1,0,0)$ | $\text{NH}_3(0,0,1,0)$ | $\text{NH}_3(0,0,0,1)$ |
|--|---|---|--|---|---|
| $E_{\text{coll}} = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $\nu_1 = 1$ | $13 \pm 3 (1 \pm 15)$ | <u>7 ± 12</u> (3 ± 12) | $4 \pm 6 (1 \pm 15)$ | $15 \pm 8 (2 \pm 10)$ | $6 \pm 4 (1 \pm 15)$ |
| $\nu_2 = 1$ | $12 \pm 2 (1 \pm 15)$ | $4 \pm 10 (2 \pm 16)$ | <u>4 ± 4</u> (2 ± 16) | $14 \pm 6 (3 \pm 15)$ | $8 \pm 3 (1 \pm 15)$ |
| $\nu_3 = 1$ | $27 \pm 1 (3 \pm 15)$ | $4 \pm 13 (8 \pm 9)$ | $3 \pm 5 (5 \pm 5)$ | <u>20 ± 5</u> (6 ± 10) | $11 \pm 2 (3 \pm 15)$ |
| $\nu_4 = 1$ | $28 \pm 1 (4 \pm 5)$ | $2 \pm 22 (13 \pm 6)$ | $2 \pm 7 (5 \pm 5)$ | $16 \pm 6 (5 \pm 5)$ | <u>17 ± 2</u> (2 ± 11) |
| $\nu = 0$ | <u>42 ± 2</u> (9 ± 5) ^b | $0 (6 \pm 17)$ | $0 (3 \pm 8)$ | $20 \pm 9 (18 \pm 10)$ | $13 \pm 4 (8 \pm 5)$ |
| $E_{\text{coll}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| $\nu_1 = 1$ | $15 \pm 1 (1 \pm 15)$ | <u>10 ± 4</u> (6 ± 6) | $4 \pm 2 (1 \pm 15)$ | $18 \pm 2 (2 \pm 13)$ | $4 \pm 2 (0)$ |
| $\nu_2 = 1$ | $13 \pm 1 (0)$ | $6 \pm 6 (2 \pm 15)$ | <u>5 ± 2</u> (2 ± 15) | $16 \pm 4 (2 \pm 15)$ | $6 \pm 2 (1 \pm 15)$ |
| $\nu_3 = 1$ | $31 \pm 1 (3 \pm 10)$ | $6 \pm 6 (8 \pm 5)$ | $3 \pm 3 (4 \pm 5)$ | <u>23 ± 2</u> (10 ± 3) | $7 \pm 2 (3 \pm 7)$ |
| $\nu_4 = 1$ | $25 \pm 1 (3 \pm 10)$ | $2 \pm 12 (2 \pm 15)$ | $2 \pm 4 (2 \pm 12)$ | $14 \pm 4 (6 \pm 8)$ | <u>19 ± 1</u> (8 ± 4) |
| $\nu = 0$ | <u>10 ± 2</u> (10 ± 2) | $8 \pm 6 (17 \pm 4)$ | $3 \pm 4 (9 \pm 7)$ | $18 \pm 4 (7 \pm 10)$ | $8 \pm 2 (4 \pm 11)$ |

^a NH_3 vibrational states are labeled $(\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \nu'_4)$, where ν'_1 is the quantum number for the NH asymmetric stretch, ν'_2 for the NH symmetric stretch; ν'_3 for the bending mode, and ν'_4 for the NH_3 umbrella mode. Note that ν_1 and ν_3 modes are doubly degenerate. Underlined values correspond to elastic collisions. ^b Truncated vibrational actions and, in parentheses, rounded values.

structures will predict a large potential energy and therefore a significant excitation of the umbrella mode when the potential energy is computed using a parabolic approach.

To quantify the effects of this flow of energy between modes (which is a consequence of the classical nature or the QCT calculations) and of anharmonicity, we performed harmonic and anharmonic NMA calculations after running trajectories of isolated vibrational ground-state ammonia, *i.e.*, the QCT initial conditions were set so as to ensure that no interaction with the Cl atom takes place. Thus any deviation from the $(0,0,0,0)$ state can only be attributed to the flux of energy between modes. Table 8 shows a significant population on vibrational excited states. The energy required for the excitation of a particular normal mode is obtained by lowering the energy of the remaining normal modes below their ZPE, so that it is much easier to excite lower-energy normal modes. One can therefore assume that there is a residual vibrational excitation of the lowest modes due to the classical mechanics treatment of a quantum-mechanical problem, such as vibrational state populations, which can be as high as 40% of the ground-state population and it can excite up to 25% of the degenerate bending mode of ammonia (see Table 8). It is also noteworthy that anharmonicity has a small effect on this analysis and therefore the harmonic approach can be safely used.

Comparing the results in Table 8 with those obtained for a collision energy of $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, since they are fairly similar specially taking into account the error bars, one concludes that, starting from the $\text{NH}_3(\nu = 0)$ ground-state, almost 100% of the non-reactive trajectories return to the $\text{NH}_3(0,0,0,0)$ ground-state, *i.e.*, they are vibrationally elastic, since the excitation found can be exclusively attributed to the flux of classical vibrational energy in the QCT method. At the higher

collision energy, $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, however, the vibrational excitation observed is too large to be attributed exclusively to the QCT method. Therefore, excitation of the bending and umbrella modes can be expected to occur. Note that with a collision energy of $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ the system has enough energy to excite these lower modes, ν'_3 and ν'_4 . However, we also find a small population in the N–H stretch ν'_1 mode, $8 \pm 6\%$, which is impossible without a violation of the ZPE per mode, and which was also found (although in a lesser extent) in Table 8. We conclude as in the case of the $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ collision energy that the population of the excited states of the ammonia molecule is overestimated, and this can be expected to be a general drawback of the non-reactive trajectories analysis by QCT methods.

To examine this issue in greater depth, consider how in the final analysis of the QCT results the problem increases greatly when polyatomic systems are involved, because several degrees-of-freedom (DOF) are present. When a diatomic molecule is considered as a product of the reaction, only one DOF is present, and then all the trajectories are used to analyze this DOF. However, when polyatomic molecules are considered, the ensemble of trajectories is shared between the DOFs, and either the statistical accuracy worsens, or many more trajectories need to be computed for comparable statistical accuracy. In fact, DOF times more trajectories, which in the case of the NH_3 molecule means 6 times more trajectories. Given that since one needs at least a few hundreds of thousands of trajectories in a standard QCT calculation, multiplication by DOF times is hardly feasible in practice, even using analytical PESs as in the present study, and is practically prohibitive today if high level *ab initio* calculations “on the fly” are used. A similar problem (although even more unfavorable) arises if

Table 8 Vibrational populations of the $\text{NH}_3(\nu'_1, \nu'_2, \nu'_3, \nu'_4)$ states (in percentages) after running classical trajectories on isolated $\text{NH}_3(0,0,0,0)$ molecules

| NH_3 | $\text{NH}_3(0,0,0,0)$ | $\text{NH}_3(1,0,0,0)$ | $\text{NH}_3(0,1,0,0)$ | $\text{NH}_3(0,0,1,0)$ | $\text{NH}_3(0,0,0,1)$ | $\text{NH}_3(0,0,0,2)$ | $\text{NH}_3(0,0,2,0)$ | $\text{NH}_3(0,0,1,1)$ | $\text{NH}_3(0,0,0,3)$ |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Anharmonic | 61 (30) ^a | 0 (3) | 0 (3) | 21 (24) | 9 (12) | 2 (3) | 4 (10) | 2 (9) | 0 (1) |
| Harmonic | 55 (24) | 2 (4) | 1 (4) | 21 (23) | 9 (10) | 4 (4) | 5 (10) | 2 (8) | 2 (2) |

^a Truncated vibrational actions and, in parentheses, rounded values.

the Gaussian-weighted method is used in polyatomic systems, and this is the reason why the GW approach was not used in the non-reactive events.

When the different initial $\text{NH}_3(v)$ vibrational modes were independently excited by one quantum, ν_1 , ν_2 , ν_3 , and ν_4 , at the collision energy of $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, we again found a great number of populated vibrational states in the $\text{NH}_3(v')$ product (Table 7). It can be seen that a very low percentage of molecules return to their original state: $\nu'_1 = 7\%$, $\nu'_2 = 4\%$, $\nu'_3 = 20\%$, and $\nu'_4 = 17\%$ (underlined values in Table 7) (elastic collisions) or return to $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(v' = 0)$, $\nu'_1 = 13\%$, $\nu'_2 = 12\%$, $\nu'_3 = 27\%$ and $\nu'_4 = 28\%$. The IVR produces a high vibrational excitation of the other modes (Fig. 3b–e), which randomizes the energy located in the initially excited vibration. If the IVR was the only reason, the umbrella mode, $\nu_4 = 1$, would present the lowest randomization, because its IVR is the slowest (Fig. 3e). However, the IVR/randomization effect is favored by the long lifetime of the trapping complex, at least in the regime of low energies where this complex is formed, and the aforementioned overestimate of the IVR by the QCT calculations. The QCT results of the non-reactive events at $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ are also listed in Table 7. The behavior at high energies is similar to that at lower energies, and therefore will not be repeated here. Again, the influence of the SB-rounded method is enormous, although of lesser importance than at $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

4. Conclusions

Reactions between chlorine atoms and vibrationally excited ammonia proceed *via* reactive events evolving to products and *via* non-reactive events, vibrationally elastic and inelastic. QCT calculations were performed to analyze, first, the effects of $\text{NH}_3(v)$ vibrational excitations and translational energy on the dynamics of the reaction with chlorine, and second, the influence of the reactant complex at low energies.

In the reactive events, at low collision energies the independent vibrational excitation of all the $\text{NH}_3(v)$ modes decreases the reactivity with respect to the vibrational ground-state, while the opposite is found to be the case at the higher collision energy. The behaviour at low collision energies is a direct consequence of the change of mechanism due to the extra vibrational energy due to the $\text{NH}_3(v)$ vibrational excitation.

The independent one-quantum excitations of the N–H symmetric and asymmetric stretch modes, with similar energies, show similar reaction probabilities, indicating that this reaction exhibits negligible mode selectivity. Moreover, the vibrational excitation of all $\text{NH}_3(v)$ modes yields in the reactive events HCl and NH_2 products mainly in their respective vibrational ground states. This suggests that the prepared vibrational mode in the reactant does not remain localized in a well-defined motion over the course of the reaction but is only partially retained in the products, *i.e.*, it does not “survive” in the products, indicating that this reaction only partially exhibits mode selectivity. In this case, this behaviour is associated with fast IVR during the reaction. However, these results are strongly dependent on the counting method used to assign vibrational actions, and the whole picture of the process will only be available when very sophisticated state-to-state full-dimensional QM calculations and/or experimental measurements are available. Hence, the

present results could encourage these more sophisticated studies on this complicated reaction with deep wells in the entry and exit channels.

In comparing the effects of equivalent amounts of energy as vibration or translation in driving this “late transition-state” reaction, the QCT results showed that, at both low and high energies, the vibrational energy is more effective than an equivalent amount of translational energy, consistent with an extension of Polanyi’s rules to this polyatomic system.

In the non-reactive events the first point to be highlighted is the enormous number of populated vibrational states $\text{NH}_3(v')$ at low and high collision energies. Analyzing the reactant $\text{NH}_3(v = 0)$ vibrational ground-state at low collision energy, however, we found that 58% of the non-reactive trajectories are vibrationally inelastic. Given that energy arguments cannot be invoked for such $\text{T} \rightarrow \text{V}$ energy transfer in this low-energy regime, this unphysical result was interpreted as being because, although we only count those trajectories returning to $\text{NH}_3(v')$ above its ZPE (which refers to the molecule as a whole), the conservation of the ZPE per mode is not guaranteed, allowing unphysical energy transfer between modes.

Finally to note that for both reactive and non-reactive events, the standard binning counting approach to assign the vibrational populations influences strongly the results.

In summary, these results show that the simple spectator model is not applicable to this reaction, which does not exhibit mode selectivity, although these conclusions are strongly dependent on the theoretical tools used in this work. As noted by Simons,⁴⁶ bond selectivity and mode selectivity are rare events in chemistry. They depend on the target molecule and the “localization” in it of the vibrational modes, *i.e.*, they are the exception and not the rule.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Junta de Extremadura, Spain, and Fondo Social Europeo (Project No. IB10001). MMP thanks the Junta de Extremadura (Spain) for a scholarship. All calculations were carried out on the LUSITANIA computer at Computaex (Spain).

References

- 1 J. A. Miller and C. T. Bowman, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1989, **15**, 287.
- 2 A. A. Westenberg and N. DeHaas, *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**, 2388.
- 3 Y. Gao, I. M. Alecu, P.-C. Hsieh, B. P. Morgan, P. Marshall and L. N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 6844.
- 4 S. Kondo, K. Tokuhashi and M. Kaise, *J. Hazard. Mater.*, 2000, **79**, 77.
- 5 Z. F. Xu and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 584.
- 6 M. Monge-Palacios and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 4418.
- 7 M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. C. Corchado and J. Espinosa-Garcia, *Int. J. Quantum Chem.*, 2012, **112**, 1887.
- 8 M. Monge-Palacios, M. Yang and J. Espinosa-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4824.
- 9 H. A. Bechtel, J. P. Camden, D. J. A. Brown and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 5096, and references therein.
- 10 Z. H. Kim, H. A. Bechtel, J. P. Camden and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 084303, and references therein.
- 11 J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 134301, and references therein.

- 12 J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034311.
- 13 S. Yoon, S. Henton, A. N. Zirkovic and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 10744.
- 14 S. Yoon, R. J. Holiday and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 4755.
- 15 S. Yoon, R. J. Holiday, E. L. Silbert III and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 9568.
- 16 J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 10664.
- 17 C. Rangel, M. Navarrete, J. C. Corchado and J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 124306.
- 18 J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 5792.
- 19 J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 9654.
- 20 J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.*, 1972, **5**, 161.
- 21 J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054305.
- 22 J. Espinosa-Garcia, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **488**, 153.
- 23 J. Espinosa-Garcia, J. L. Bravo and C. Rangel, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 2761.
- 24 R. N. Porter and L. M. Raff, in *Dynamics of Molecular Collisions, Part B*, ed. W. H. Miller, Plenum Press, New York, 1976.
- 25 D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-molecules Collision Theory*, ed. R. B. Bernstein, Plenum Press, New York, 1979.
- 26 L. M. Raff and D. L. Thompson, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, ed. M. Baer, CRC Press, Boca Raton, 1985, vol. 3.
- 27 W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D.-h. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. Van de Linde, A. J. C. Varandas, H. Wang and R. J. Wolf, VENUS96: A General Chemical Dynamics Computer Program, *QCPE Bull.*, 1996, **16**, 43.
- 28 J. C. Corchado and J. Espinosa-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 10157.
- 29 W. H. Miller, N. C. Handy and J. E. Adams, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 99.
- 30 R. Duchovic and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**, 2239.
- 31 G. C. Schatz, *Comput. Phys. Commun.*, 1988, **51**, 135.
- 32 A. J. C. Varandas, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **225**, 18.
- 33 Y. Guo, D. L. Thomson and T. D. Sewell, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 576.
- 34 J. N. Gray, B. C. Garrett and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 5921.
- 35 K. Kudla and G. C. Schatz, *Chem. Phys.*, 1993, **175**, 71.
- 36 L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **277**, 183.
- 37 L. Bañares, F. J. Aoiz, P. Honvault, B. Bussery-Honvault and J.-M. Launay, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 565.
- 38 L. Bonnet and J.-C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **397**, 106.
- 39 T. Xie, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein and B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 014301.
- 40 M. L. González-Martínez, L. Bonnet, P. Larrégaray and J.-C. Rayez, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 041102.
- 41 L. Bonnet, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 044109.
- 42 L. Bonnet and C. Crespos, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2008, **78**, 062713.
- 43 L. Bonnet, *Chin. J. Chem. Phys.*, 2009, **22**, 210.
- 44 E. Kraka and T. H. Dunning, *Advances in Molecular Electronic Structure Theory*, JAI, New York, 1990, vol. I, p. 129.
- 45 J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, A. Fernandez-Ramos, B. A. Ellingson, B. J. Lynch, V. S. Melissas, J. Villà, I. Rossi, E. L. Coitiño, J. Pu, T. V. Albu, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson and D. G. Truhlar, *Polyrate 9.5*, University of Minnesota, Minneapolis, 2007.
- 46 J. P. Simons, *Faraday Discuss.*, 1999, **113**, 1.

Review Article

Constructing Potential Energy Surfaces for Polyatomic Systems: Recent Progress and New Problems

J. Espinosa-Garcia, M. Monge-Palacios, and J. C. Corchado

Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

Correspondence should be addressed to J. Espinosa-Garcia, joaquin@unex.es

Received 11 May 2011; Accepted 14 July 2011

Academic Editor: Laimutis Bytautas

Copyright © 2012 J. Espinosa-Garcia et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Different methods of constructing potential energy surfaces in polyatomic systems are reviewed, with the emphasis put on fitting, interpolation, and analytical (defined by functional forms) approaches, based on quantum chemistry electronic structure calculations. The different approaches are reviewed first, followed by a comparison using the benchmark $\text{H} + \text{CH}_4$ and the $\text{H} + \text{NH}_3$ gas-phase hydrogen abstraction reactions. Different kinetics and dynamics properties are analyzed for these reactions and compared with the available experimental data, which permits one to estimate the advantages and disadvantages of each method. Finally, we analyze different problems with increasing difficulty in the potential energy construction: spin-orbit coupling, molecular size, and more complicated reactions with several maxima and minima, which test the soundness and general applicability of each method. We conclude that, although the field of small systems, typically atom-diatom, is mature, there still remains much work to be done in the field of polyatomic systems.

1. Introduction

At the heart of chemistry lies the knowledge of the reaction mechanism at atomic or molecular levels, that is, the motion of the nuclei in the potential field due to the electrons and nuclei. When the separation of the nuclear and electronic motions is possible, that is, within the Born-Oppenheimer (BO) approximation [1], the potential energy surface (PES) is the electronic energy (which includes electronic kinetic and Coulomb interaction energy) plus nuclear repulsion of a given adiabatic electronic state as a function of geometry. The PES is then the effective potential energy for the nuclear motion when the system is in that electronic state.

The actual knowledge of the chemical reactivity is based on quantum mechanical first principles, and the complete construction of the PES represents a very important challenge in theoretical chemistry. For small reactive systems (three or four atoms), the PES construction is a relatively mature field, although even today new surfaces are still being developed for atom-diatom systems [2–6] using high-level *ab initio* calculations. For instance, one of the latest atom-diatom surfaces has been developed in the present year by Jiang et al. [6] for the $\text{H} + \text{HBr}$ hydrogen abstrac-

tion reaction. *Ab initio* calculations were performed based on the multireference configuration interaction (MRCI) method including Davidson's correction using augmented correlation-consistent-polarized valence X-tuple zeta basis sets, with X up to 5, extrapolating the energies to the complete basis set (CBS) limit, and taking into account the spin-orbit correction. In order to define the complete configuration space for the BrH_2 system, *ab initio* calculations were performed at more than 12000 geometries. Then, a three-dimensional cubic spline interpolation was employed to yield the ground-state PES for this system. As can be seen, the computational effort (correlation energy + basis set + number of points) is enormous, and doing this for larger systems is still clearly prohibitive.

The extension to larger reactive systems (more than 4 atoms) is an open and promising field, although computationally very costly. Thus, for polyatomic systems of n atoms, with $3n - 6$ internal degrees of freedom, if one needs m configurations for each degree of freedom, one would need a total of $m^{(3n-6)}$ evaluations of the energy. For instance, taking a typical value of m of 10, for the $\text{H} + \text{CH}_4$ hydrogen abstraction reaction 10^{12} evaluations would be needed. This implies too much computer time to perform

ab initio calculations with chemical accuracy (1 kcal mol^{-1}) and becomes totally unaffordable if one aims to achieve spectroscopic accuracy (1 cm^{-1}).

The accuracy of the kinetics and dynamics description of a chemical reaction depends, aside from the quality of the PES, on the dynamics method used. If the motion of the nuclei on the PES is determined by the Hamilton equations in the phase-space configuration, the dynamics methods are classical or quasiclassical trajectory (QCT) approaches [7], and if the system is described by the Schrödinger equation (time dependent or time independent), the dynamics methods are quantum mechanical (QM) [8]. Finally, variational transition-state theory with multidimensional tunneling contribution (VTST/MT) can be derived from a dynamical approach by statistical mechanics and provides an excellent and affordable method to calculate thermal rate and state-selected constants [9].

In sum, electronic structure theory, dynamics methods, and constructed potential energy surfaces are the keystones of the theoretical study of chemical reactivity. Recent years have seen a spectacular development in these strongly related disciplines, paving the way towards chemical accuracy in polyatomic systems and toward spectroscopic accuracy in smaller problems. The scope of this paper is the construction of potential energy surfaces for bimolecular gas-phase polyatomic reactive systems in their electronic ground-state. Section 2 describes different methods of constructing potential energy surfaces, with especial focus on the methodological approach developed by our research group. Section 3 presents a library of PESs available for the scientific community, and Section 4 presents some results for the $\text{H} + \text{CH}_4$ benchmark polyatomic system and the $\text{H} + \text{NH}_3$ reaction, which permits us to compare results from different methods. Section 5 is devoted to analyzing the treatment of the peculiarities found in some reactions that entail additional challenges to the construction of potential energy surfaces, such as spin-orbit coupling, the molecular size, and the presence of various maxima and minima. Finally, Section 6 summarizes the main conclusions of the paper.

2. Constructing Potential Energy Surfaces

The construction of potential energy surfaces in reactive systems began with the dawn of Quantum Chemistry when different quantum approaches were used, basically empirical or semiempirical. In present days, the data needed for this construction are obtained from high-level *ab initio* calculations, although density functional theory (DFT) methods are also widely used, especially in the case of larger molecular systems.

As is well known, and this special issue is a clear indication of it, the construction of PESs has a long tradition in theoretical and computational chemistry, and an exhaustive review of the literature is beyond the scope of the present paper (see, for instance, a recent review in [10]). Here we only highlight some important contributions with the aim that the reader will get an overall perspective on this wide field of research.

The most straightforward procedure to describe a reactive system is from electronic structure calculations carried out “on the fly,” sometimes also called “direct dynamics” [11], where every time the dynamics algorithm requires an energy, gradient, or Hessian, it is computed from electronic structure calculations or molecular mechanics methods. The advantage of this approach is the direct application of electronic structure calculations to dynamics problems without intermediaries, but when chemical accuracy is needed, very high-level *ab initio* calculations are required, and hence the time and computational cost are very high. For polyatomic systems, such an approach is still prohibitive. A recent example is the direct dynamics trajectory study of the formaldehyde cation with molecular hydrogen gas-phase reaction [12]. Even using a modest MP2/6-311G(d,p) *ab initio* level, which yields a barrier only $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the benchmark value, the ≈ 9600 trajectories required about 2.5 CPU years on a small Linux cluster. In this regard, one has to keep in mind that QCT calculations require a large number of trajectories to adequately sample the events and obtain results that from a purely statistical point of view are tolerable, that is, with very small errors. Note that the time devoted to the QCT calculation is negligible in this time scale.

The alternative to direct dynamics calculations is to construct a mathematical PES, that is, developing an algorithm that can provide the potential energy for any given geometry of the system without depending on “on-the-fly” electronic structure computations. In this sense, three basic approaches have been considered: fitting, interpolation, or analytical (defined by functional forms). In fact, the fitting and analytical procedures share the idea of functional form, and this analytical function needs to be fitted to theoretical information. This classification is therefore arbitrary, and other possibilities can be found in the literature [10]. We think, however, that it can help the reader get a better general view of this field. The interpolation methods have been widely applied in the construction of potential energy surfaces, and different strategies have been developed [9, 10, 13–15]. Thus, Collins et al. [14, 16, 17] developed and applied a method for generating potential energy surfaces using a modified Shepard interpolation. The PES at any configuration (Z) is represented by a weighted average of Taylor series $T_i(R)$:

$$V = \sum_{i=1}^{N_{\text{data}}} w_i(Z) T_i(R), \quad (1)$$

where N_{data} is the number of molecular configurations whose energy and its first (gradient) and second (Hessian) derivatives have been evaluated, $w_i(Z)$ is the normalized weighting factor, R is a set of internal coordinates, and the Taylor series are expanded around the point i :

$$T_i(R) = V(R) + \sum_{k=1}^{3n-6} \frac{\partial V}{\partial R_k} [R_k - R_k(i)] + \frac{1}{2!} \sum_{k=1}^{3n-6} \sum_{j=1}^{3n-6} [R_k - R_k(i)] \frac{\partial^2 V}{\partial R_k \partial R_j} [R_j - R_j(i)]. \quad (2)$$

The use of the energy and its first and second derivatives makes the method very robust, but computationally very expensive, especially if very high-level *ab initio* calculations are needed for a correct description of the reactive system. For instance, very recently a new PES for the H + CH₄ gas-phase reaction has been developed by Collins by interpolation of 30000 data points obtained with high-level *ab initio* calculations [18]. The *ab initio* calculations took about 600 days on a workstation with 8 CPU cores in total, while the evaluations of the potential values on all the grids for this reaction took 400 days. Three advantages of this method are the following: first, that the interpolated function agrees precisely with the values of the data points; second, that new electronic structure points may be incorporated in the process to improve the PES; third, that the PES is invariant to the permutation or exchange of indistinguishable nuclei. However, Shepard interpolation often yields slight oscillations in equipotential contours and vibrational frequencies (second derivatives of the energy); that is, the potential energy surface is not smooth enough to provide smooth changes in the vibrational frequencies. This is a limitation when one wants to compute tunneling effects at low energies, since the barrier to tunnel through is unrealistic.

Fitting methods, such as the interpolated ones considered above, have been widely used in the construction of potential energy surfaces [19–21], and they have been recently reviewed [10]. Thus, for instance, a fitting procedure widely used is based on the many-body expansion (MBE) method [22], amplified by Varandas [23] in the so-called double many-body expansion (DMBE) method. The potential is given by a sum of terms corresponding to atoms, diatoms, triatoms, and tetra-atoms and a series of adjustable coefficients. Another fitting procedure has been developed and applied by Bowman et al. [24–27], in which the *ab initio* data are globally fitted to a permutational symmetry invariant polynomial. The function describing the PES has the form

$$V = p(x) + \sum_{i < j} q_{i,j}(x) \cdot y_{i,j}, \quad (3)$$

where x is an n -dimensional vector, depending on n internuclear distances, with components $x_{i,j} = \exp(-r_{ij})$, r_{ij} being the distance between nuclei i and j , and $y_{i,j}$ given by

$$y_{i,j} = \frac{e^{-r_{i,j}}}{r_{i,j}}, \quad (4)$$

and $p(x)$ and $q(x)$ are polynomials constructed to satisfy the permutation symmetry with respect to the indistinguishable nuclei. For instance, for the CH₅⁺ polyatomic system [28], the PES was least-squares fitted to 20 639 *ab initio* energies, obtained at the MP2/cc-pVTZ level. This fit contains 2303 coefficients and an rms fitting error of 51 cm⁻¹. Bowman and coworkers have developed 16 of such PESs for polyatomic systems, and they have been recently revised [27]. In general, the fitting approach is linear least squares, and therefore these surfaces do not exactly reproduce the *ab initio* data.

The third alternative consists of the analytical surfaces defined by functional forms. In this method the *ab initio* data are fitted to a valence bond (VB) functional form, augmented with molecular mechanics (MM) terms which give great flexibility to the potential energy surface. These VB/MM functional forms have a long history in the development of potential energy surfaces [29–33], although at first the surfaces were semiempirical in the sense that theoretical and experimental data were used in the fitting procedure. This has been the methodological approach developed by our group [10, 34, 35].

The first surfaces were developed for the H + CH₄ hydrogen abstraction reaction, as a paradigm of polyatomic systems [29–33]. The potential energy for a given geometry, V , is given by the sum of three terms: stretching potential, V_{stretch} , harmonic bending term, V_{harm} , and anharmonic out-of-plane potential, V_{op} ,

$$V = V_{\text{stretch}} + V_{\text{harm}} + V_{\text{op}}. \quad (5)$$

The stretching potential is the sum of four London-Eyring-Polanyi (LEP) terms, each one corresponding to a permutation of the four methane hydrogens:

$$V_{\text{stretch}} = \sum_{i=1}^4 V_3(R_{\text{CH}_i}, R_{\text{CH}_B}, R_{\text{H}_i\text{H}_B}), \quad (6)$$

where R is the distance between the two subscript atoms, H_i stands for one of the four methane hydrogens, and H_B is the attacking H atom. Although the functional form of the V_3 LEP potential is well known, we will recall it for the sake of completeness:

$$\begin{aligned} V_3(R_{\text{CH}_i}, R_{\text{CH}_B}, R_{\text{H}_i\text{H}_B}) &= Q(R_{\text{CH}_i}) + Q(R_{\text{CH}_B}) + Q(R_{\text{H}_i\text{H}_B}) \\ &\quad - \sqrt{\frac{1}{2} [J(R_{\text{CH}_i}) - J(R_{\text{H}_i\text{H}_B})]^2 + \frac{1}{2} [J(R_{\text{H}_i\text{H}_B}) - J(R_{\text{CH}_B})]^2 + \frac{1}{2} [J(R_{\text{CH}_B}) - J(R_{\text{CH}_i})]^2}, \\ Q(R_{XY}) &= \frac{E^1(R_{XY}) + E^3(R_{XY})}{2}, \\ J(R_{XY}) &= \frac{E^1(R_{XY}) - E^3(R_{XY})}{2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E^1(R_{XY}) &= D_{XY}^1 \{ \exp(-2\alpha_{XY}[R_{XY} - R_{XY}^e]) \\
&\quad - 2 \exp(-\alpha_{XY}[R_{XY} - R_{XY}^e]) \}, \\
E^3(R_{XY}) &= D_{XY}^3 \{ \exp(-2\alpha_{XY}[R_{XY} - R_{XY}^e]) \\
&\quad + 2 \exp(-\alpha_{XY}[R_{XY} - R_{XY}^e]) \},
\end{aligned} \tag{7}$$

where there are 12 fitting parameters, four for each of the three kinds of bond, R_{CH_i} , R_{CH_B} , and $R_{\text{H}_i\text{H}_B}$. In particular, these are the singlet and triplet dissociation energies, D_{XY}^1 and D_{XY}^3 , the equilibrium bond distance, R_{XY}^e , and the Morse parameter, α_{XY} . The Morse parameter for the CH_i bonds, α_{CH} , however, is not taken as a constant but rather as a function of the CH distances,

$$\alpha_{\text{CH}} = a_{\text{CH}} + b_{\text{CH}} \left(\frac{\tanh \left[c_{\text{CH}} (\bar{R} - R_{\text{CH}}^e) \right] + 1}{2} \right), \tag{8}$$

with \bar{R} being the average R_{CH_i} distance,

$$\bar{R} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 R_{\text{CH}_i}. \tag{9}$$

In this way, α_{CH} changes smoothly from its value at methane, $a_{\text{CH}} + (b_{\text{CH}}/2)$, to its value at the methyl radical, $a_{\text{CH}} + b_{\text{CH}}$, as the reaction evolves. Therefore, 14 parameters are required to describe the stretching potential.

One of the problems with this functional was that the equilibrium C–H distances for the reactants, saddle point, and products are the same, leading to a very rigid surface. Chakraborty et al. [36], for the $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$ reaction, included a modification to endow the surface with greater flexibility. The reference C–H bond distance is transformed smoothly from reactant to product using the following equation:

$$R_{\text{CH}}^o = P_1 R_{\text{CH},R}^o + (1 - P_1) R_{\text{CH},P}^o, \tag{10}$$

where P_1 is

$$P_1 = \prod_{i=1}^4 T_1(R_{\text{CH}_i}), \tag{11}$$

which is symmetric with respect to all the four hydrogen atoms and goes to zero as one of the hydrogen atoms is abstracted, and T_1 is a geometry-dependent switching function, given by

$$T_1(R_{\text{CH}_i}) = 1 - \tanh[w_1(R_{\text{CH}_i} - w_2)], \tag{12}$$

where w_1 and w_2 are adjustable parameters. Therefore, this adds 2 new parameters (total 16 parameters) to describe the stretching potential.

The V_{harm} term is the sum of six harmonic terms, one for each bond angle in methane:

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 k_{ij}^0 k_i k_j (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2, \tag{13}$$

where k_{ij}^0 and k_i are force constants and θ_{ij}^0 are the reference angles. The k_{ij}^0 force constants are allowed to evolve from their value in methane, k^{CH_4} , to their value in methyl, k^{CH_3} , which are two parameters of the fit, by means of switching functions:

$$\begin{aligned}
k_{ij}^0 &= k^{\text{CH}_4} + k^{\text{CH}_4} \left[S_1(R_{\text{CH}_i}) S_1(R_{\text{CH}_j}) - 1 \right] \\
&\quad + (k^{\text{CH}_4} - k^{\text{CH}_3}) \left[S_2(R_{\text{CH}_i}) S_2(R_{\text{CH}_j}) - 1 \right],
\end{aligned} \tag{14}$$

while k_i is a function of both the R_{CH_i} and $R_{\text{H}_i\text{H}_B}$ distances:

$$\begin{aligned}
k_i &= A_1 \exp \left[-A_2 (R_{\text{CH}_i} - R_{\text{CH}}^e)^2 \right], \\
A_1 &= 1 - \exp \left[-aa_1 (R_{\text{H}_i\text{H}_B})^2 \right],
\end{aligned} \tag{15}$$

$$A_2 = aa_2 + aa_3 \exp \left[-aa_4 (R_{\text{H}_i\text{H}_B} - R_{\text{H}_i\text{H}_B}^e)^2 \right].$$

Thus, four adjustable parameters are involved in the definition of k_i .

The reference angles are also allowed to change from their value at methane, $\tau = 109.47^\circ$, or arccosine $(-1/3)$, to methyl, 120° or $2\pi/3$ radians, by means of switching functions [37]:

$$\begin{aligned}
\theta_{ij}^0 &= \text{acos} \left(-\frac{1}{3} \right) + \left[\text{acos} \left(-\frac{1}{3} \right) - \frac{\pi}{2} \right] \left[S_\varphi(R_{\text{CH}_i}) S_\varphi(R_{\text{CH}_j}) - 1 \right] \\
&\quad + \left[\text{acos} \left(-\frac{1}{3} \right) - \frac{2\pi}{3} \right] \left[S_\theta(R_{\text{CH}_k}) S_\theta(R_{\text{CH}_i}) - 1 \right].
\end{aligned} \tag{16}$$

Finally, the switching functions are given by

$$\begin{aligned}
S_1(R_{\text{CH}_i}) &= 1 - \tanh \left[\alpha_1^s (R_{\text{CH}_i} - R_{\text{CH}}^e) (R_{\text{CH}_i} - \beta_1^s)^8 \right], \\
S_2(R_{\text{CH}_i}) &= 1 - \tanh \left[\alpha_2^s (R_{\text{CH}_i} - R_{\text{CH}}^e) (R_{\text{CH}_i} - \beta_2^s)^6 \right], \\
S_\varphi(R_{\text{CH}_i}) &= 1 - \tanh \left\{ A_\varphi (R_{\text{CH}_i} - R_{\text{CH}}^e) \exp \left[B_\varphi (R_{\text{CH}_i} - C_\varphi)^3 \right] \right\}, \\
S_\theta(R_{\text{CH}_i}) &= 1 - \tanh \left\{ A_\theta (R_{\text{CH}_i} - R_{\text{CH}}^e) \exp \left[B_\theta (R_{\text{CH}_i} - C_\theta)^3 \right] \right\},
\end{aligned} \tag{17}$$

involving 10 more adjustable parameters. In total, 16 terms need to be fitted for the calibration of the V_{harm} potential.

The V_{op} potential is a quadratic-quartic term whose aim is to correctly describe the out-of-plane motion of methyl:

$$V_{\text{op}} = \sum_{i=1}^4 f_{\Delta_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^4 (\Delta_{ij})^2 + \sum_{i=1}^4 h_{\Delta_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^4 (\Delta_{ij})^4. \tag{18}$$

The force constants, f_{Δ_i} and h_{Δ_i} , have been incorporated into a new switching function which is such that V_{op} vanishes at the methane limit and which directs the change of the methyl fragment from pyramidal to planar as the reaction evolves:

$$\begin{aligned} f_{\Delta_i} &= [1 - S_3(R_{CH_i})]f_{\Delta}, \\ h_{\Delta_i} &= [1 - S_3(R_{CH_i})]h_{\Delta}, \end{aligned} \quad (19)$$

$$S_3(R_{CH_i}) = 1 - \tanh\left[\alpha_3^s(R_{CH_i} - R_{CH}^e)(R_{CH_i} - \beta_3^s)^2\right],$$

with f_{Δ} , h_{Δ} , α_3^s , and β_3^s being the only parameters of V_{op} that enter the fitting process. Δ_{ij} is the angle that measures the deviation from the reference angle:

$$\Delta_{ij} = \text{acos}\left(\frac{(\vec{r}_k - \vec{r}_j) \times (\vec{r}_l - \vec{r}_j)}{\|(\vec{r}_k - \vec{r}_j) \times (\vec{r}_l - \vec{r}_j)\|} \cdot \frac{\vec{r}_i}{\|\vec{r}_i\|}\right) - \theta_{ij}^0, \quad (20)$$

where \vec{r}_i , \vec{r}_j , \vec{r}_k , and \vec{r}_l are vectors going from the carbon atom to the i , j , k , and l hydrogen atoms, respectively, and θ_{ij}^0 are the reference angles defined in (16). The first term to the right of (20) is therefore the angle between the CH_i bond and a vector perpendicular to the plane described by the j , k , and l hydrogen atoms and centred at the j atom. To correctly calculate Δ_{ij} , the motion from k to l has to be clockwise from the point of view of the i atom.

In the case of the $H + CH_4$ reaction the CH_3 radical product is planar. What happens if the product presents a nonplanar geometry? In these cases of CX_3 products, we have modified the reference angle θ_{ij}^0 in (13) and (20). Thus, the original expression,

$$\begin{aligned} \theta_{ij}^0 &= \tau + \left(\tau - \frac{\pi}{2}\right) [S_{\varphi}(R_{CX_i}) \cdot S_{\varphi}(R_{CX_j}) - 1] \\ &+ \left(\tau - \frac{2\pi}{3}\right) [S_{\vartheta}(R_{CX_k}) \cdot S_{\vartheta}(R_{CX_l}) - 1], \end{aligned} \quad (21)$$

where $\tau = 109.47^\circ$, is replaced by

$$\begin{aligned} \theta_{ij}^0 &= \tau + (\tau - \tau_1) [S_{\varphi}(R_{CX_i}) \cdot S_{\varphi}(R_{CX_j}) - 1] \\ &+ (\tau - \tau_2) [S_{\vartheta}(R_{CX_k}) \cdot S_{\vartheta}(R_{CX_l}) - 1], \end{aligned} \quad (22)$$

where τ_2 is the bending angle in the non-planar product, and τ_1 is related to τ_2 by the expression,

$$\tau_1 = \pi - \arcsin\left[\frac{\sin(\tau_2/2)}{\sin(\pi/3)}\right]. \quad (23)$$

In these cases of non-planar products, CX_3 , this correction would add new parameters in the fitting procedure.

The PES, therefore, depends on at least 36 parameters, 16 for the stretching, 16 for the harmonic term, and 4 for the out-of-plane potential. These 36 parameters give great flexibility to the PES, while keeping the VB/MM functional form physically intuitive.

In the case of the $H + CH_4$ reaction the CH_4 reactant presents T_d symmetry. What happens if the reactant presents a different symmetry? For instance, ammonia presents symmetry C_{3v} , characterized by an inversion mechanism through

a planar structure with symmetry D_{3h} . The functional form (5) used for the $H + CH_4$ reaction cannot be applied without modification to any kind of system. Thus, when this potential is applied to the study of the $H + NH_3 \rightarrow H_2 + NH_2$ reaction, a major drawback was observed [38], namely that it wrongly describes the NH_3 inversion reaction, predicting that the planar ammonia (D_{3h} symmetry), which is a saddle point to the ammonia inversion, is about 9 kcal mol^{-1} more stable than the pyramidal structure (C_{3v} symmetry).

In the original expression for the $H + CH_4$ reaction (5), the V_{op} term was added to obtain a correct description of the out-of-plane bending in the methyl radical, 580 cm^{-1} . However, Yang and Corchado [38] noted that this term leads to unphysical behaviour along the ammonia inversion path. To avoid this drawback, our laboratory recently developed [39] a new PES where the V_{op} term is removed:

$$V = V_{\text{stretch}} + V_{\text{harm}}. \quad (24)$$

Consequently, each of the 16 parameters is required for the stretching terms and the harmonic bending terms of the PES which were fitted to high-level *ab initio* CCSD(T)/cc-pVTZ calculations.

In sum, starting from a basic functional form, this form must be adapted to each particular case, looking for the greatest flexibility and suitability for the problem under study. This has been the main aim of the modifications on the original functional form (5), described by (10)–(12), (22), (23), and (24). While this could represent a disadvantage with respect to the fitting or interpolation methods, because new functional forms must be developed in each case, it also represents an advantage, because simple stepwise modifications can give great flexibility to the surface.

Once the functional form is available, the fitting procedure is started. A very popular approach for fitting a function is the least-squares method, which, using some local optimization algorithm, gives values of the parameters that minimize (locally) the function

$$R = \sum_x |E(x) - F(x, p)|^2, \quad (25)$$

where $E(x)$ is the *ab initio* energy associated with a particular molecular configuration specified by “ x ” and $F(x, p)$ is the energy predicted by the analytical function at the same molecular configuration, which depends on a set of m parameters denoted as p .

One must note, however, that any fitting procedure has certain limitations. First, due to the large number of parameters, it is very hard to find a global minimum for the fit, which accurately describes the entire surface. Second, due to the nature of the linear least-square method, the result is dependent on the initial parameters; third, since we use a mathematical approach without physical intuition, one usually obtains a number of distinct sets of mathematical parameters, all equally probable and good at reproducing the complete system. To make matters worse, as noted by Banks and Clary [40], while the differences between these parameter sets may be small, the dynamics information obtained from them can vary notably. This is especially

true because small changes in the energy derivatives can cause large changes in dynamical properties of the PES. One therefore requires an extremely accurate fit to the topology of the given points to obtain an acceptable set of parameters.

To solve at least partially some of the above problems, we adopt a different approach [41]. Firstly, we will try to obtain the values of the parameters that minimize the function

$$R = \sum_x w_x^e |E(x) - F(x, p)|^2 + \sum_x w_x^g \left| g(x) - \frac{\partial F(x, p)}{\partial x} \right|^2 + \sum_x w_x^H \left| H(x) - \frac{\partial^2 F(x, p)}{\partial x^2} \right|^2, \quad (26)$$

where $g(x)$ denotes the gradients (first derivative of the energy), $H(x)$ the Hessian elements (second derivatives of the energy), and w_x^e , w_x^g , and w_x^H are weights. In practice, the gradients enter the fitting process only at the stationary points, and the Hessian elements by means of the harmonic vibrational frequencies at selected points. Secondly, the choice of the number of points to be fitted is critical, and this strategy allows this number to be reduced drastically (see more details in the original paper [41]). We begin by choosing the stationary points (reactants, products, saddle point, and intermediate complexes) as data points. The geometry, energy, and frequencies are fitted and, thus, indirectly, the first and second derivatives of the energy. It is necessary to remember that if the information included was only the energy, a mesh of m^{3n-6} points would be required. However, when the information included is not only the energy at a stationary point but also the first and second derivatives, only one point is needed to reproduce each stationary point configuration. Moreover, additional points on the minimum energy path are included. Thus, with the inclusion of the stationary points and representative points on the reaction path, we search for a good reproduction of the topology of the path connecting reactants to products. Finally, we add the energy of a point not on the reaction path to describe zones of the reaction valley relevant to tunneling dynamics and rotational excitation of the products. The fitting procedure is currently automated on a computer with no user intervention except to analyze the results and, when called for, to change the weights.

This strategy presents certain advantages over other methods. The first is transferability of the functional form and the fitted parameters. Since one can regard VB/MM as some kind of highly specific MM force field, it can be expected that some of the fitting parameters are transferable to a similar system, although obviously the parameter values are system specific. In our group we have used this feature to obtain, for example, the PES for the F + CH₄ reaction [42] using as the starting point the analytical PES for H + CH₄ [43]. Secondly, the PESs are guaranteed to some extent to have the capability of reproducing the energetic interactions of the chemical system in region not included in the fit. For example, high-energy collisions might require knowledge of the PES at very high energies that may not have been sampled in the fitting process. An interpolation method cannot ensure the absence of spurious wells or unphysical

repulsive regions when nearby points are absent, while MM force fields can. Thirdly, VB/MM PES parameters can be refitted so as to fine-tune the PES using additional data (e.g., higher *ab initio* calculations at selected points) at a low computational cost. Furthermore, VB/MM surfaces and their energy derivatives (when they can be analytically calculated) are usually smoother than interpolated surfaces. As was mentioned above, Shepard interpolation sometimes gives discontinuities in the derivatives, which is a highly undesirable feature for kinetics and dynamics studies.

Thus, our research group has developed economical alternatives for constructing analytical PESs of polyatomic systems, which basically are VB/MM-type surfaces. This strategy of seeking an optimal tradeoff of time and computational cost has been successfully used in several gas-phase hydrogen abstraction reactions of five [44, 45], six [42, 43, 46–52], and seven [53] atoms. In general, a good correspondence between kinetics and dynamics theoretical results and experimental measurements is found. In the first phase of our research, theoretical and experimental information was used in the fitting procedure, making the analytical surface semiempirical in nature, which was a serious problem and a limitation in kinetics and dynamics studies. However, in the last few years, our surfaces have been fitted exclusively to very high-level *ab initio* calculations, avoiding the aforementioned limitations.

3. Library of Potential Energy Surfaces

The FORTRAN codes and the fitted parameters of the polyatomic potential energy surfaces developed by our group are available, free of charge, for the scientific community, and can be downloaded from the POTLIB library [54]: <http://comp.chem.umn.edu/potlib/> or <http://users.ipfw.edu/DUCHOVIC/POTLIB2001>, or obtained from the authors upon request.

4. Applications

(a) *The H + CH₄ Reaction.* The gas-phase H + CH₄ → H₂ + CH₃ hydrogen abstraction reaction, as well as its deuterated isotopomers, is the prototype polyatomic reactive system and has been widely studied both theoretically and experimentally [10]. The construction of its PES has a long history, and it is one of the few reactive systems for which different approaches to the construction have been developed, which permits a direct comparison.

We will focus attention, except otherwise stated, on the three most recent and accurate surfaces for this reactive system, which were constructed with different strategies. Chronologically, in 2006 Zhang et al. [55, 56] developed the family of ZBBi surfaces, using the invariant polynomial method, based on the fitting to more than 20000 *ab initio* energies at the RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ level. In 2009 we developed [41] an analytical PES, CBE surface, which is a VB/MM functional form, and the 36 parameters are fitted using exclusively high-level electronic structure calculations at the CCSD(T)/cc-pVTZ level. Very recently, in 2011,

TABLE 1: CH₅ saddle point properties.^a

| | Fitting (ZBB3) ^b | Analytical (CBE) ^c | Interpolated (ZFWCZ) ^d |
|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Barrier height | 14.78 | 15.01 | 15.03 |
| Geometry | | | |
| R(C–H') | 1.409 | 1.390 | 1.399 |
| R(H'–H _B) | 0.901 | 0.973 | 0.895 |
| <H–C–H' | 102.8 | 106.8 | 103.1 |
| <C–H'–H _B | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| Vibrational frequencies | | | |
| | 3289 | 3173 | 3223 |
| | 3289 | 3173 | 3223 |
| | 3104 | 3036 | 3073 |
| | 1726 | 1833 | 1784 |
| | 1434 | 1443 | 1442 |
| | 1434 | 1443 | 1442 |
| | 1078 | 1173 | 1115 |
| | 1078 | 1173 | 1115 |
| | 1062 | 1085 | 1062 |
| | 440 | 542 | 522 |
| | 440 | 542 | 522 |
| | 1320i | 1488i | 1467i |

^aEnergy in kcal mol⁻¹, geometry in Å and degrees, and vibrational frequency in cm⁻¹; ^b[55]; ^c[41]; ^d[18].

Zhou et al. [18] constructed a full-dimensional surface using the modified Shepard interpolation scheme based on 30000 data points at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level—the ZFWCZ surface. The energy, geometry and vibrational frequencies of the saddle point are summarized in Table 1 for the three surfaces. Comparing the wide range of properties, we conclude that the three surfaces present excellent agreement, with small differences in the CBE with respect to the other two surfaces in the <H–C–H' bending angle, ≈3°, and in the ZBB3 compared to the other two surfaces in the imaginary frequency, ≈100 cm⁻¹. The three surfaces present a colinear saddle point, 180.0°, with a similar barrier height, with small differences, ±0.2 kcal mol⁻¹, that is, within the chemical accuracy, and very close to the best estimation predicted at the CCSD(T)/aug-cc-pVQZ level, 14.87 kcal mol⁻¹ [57].

The best macroscopic measure of the accuracy of a potential energy surface is probably the rate constant, at least in the thermal bottleneck region. When we compare different dynamics methods using the same surface, the dynamics approach is tested, and when we compare theoretical and experimental results, both the dynamics method and the surface are tested. Figure 1 plots the thermal rate coefficients computed with accurate full-dimensional quantum dynamics approaches, on the analytical CBE surface; a very accurate interpolation surface developed by Wu et al., WWM surface [57–59], which used the modified Shepard interpolated method developed by Collins et al., based on CCSD(T)/cc-pVQZ or CCSD(T)/aug-cc-pVQZ *ab initio* calculations; and

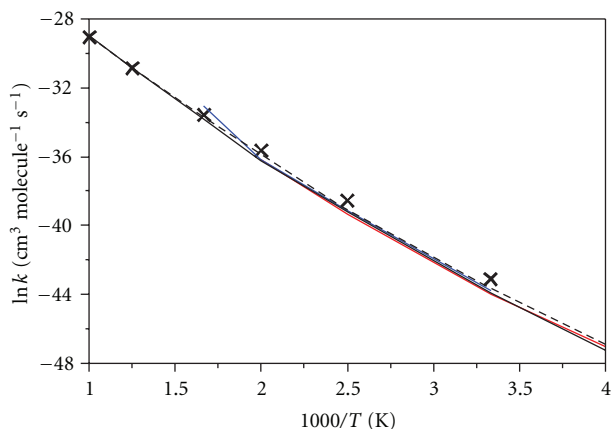


FIGURE 1: Arrhenius plots of $\ln k$ (cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) for the forward thermal rate coefficients of the H + CH₄ reaction against the reciprocal of temperature (K), in the range 250–1000 K. Black line: MCDTH quantum calculations on the CBE surface; red line: MCDTH quantum calculations on the WWM surface; blue line: quantum calculations on the ZBB2 surface; black dashed line: VTST/MT calculations on the CBE surface; crosses: experimental values [60].

a fitted surface, named ZBB2, an earlier version of the ZBB3 surface developed by Bowman et al. In the same figure, there also appear the results obtained with the variational transition-state theory with multidimensional tunneling effect [41] and the experimental data [60] for comparison. First, with quantum dynamics approaches, the rate coefficients obtained with the three surfaces agree almost perfectly in the common temperature range. Second, when the rate coefficients are obtained using different dynamics approaches, VTST/MT and MCDTH (multiconfigurational time-dependent Hartree approach [58, 59]) on the same CBE surface, excellent agreement is found, and both reproduce the experimental information in the common temperature range. These results indicate, first, that VTST/MT is a powerful and computationally economic tool for the kinetics study of polyatomic systems, with results comparable to those obtained with computationally more expensive quantum dynamical methods. Second, the CBE surface is accurate at least in the region of low energies, which is the most relevant region for thermal rate coefficient calculations and, therefore, provides a satisfactory description of the reaction path and the transition-state region.

Next, we analyze some dynamics properties where different surfaces have been used and compared with the sparse experimental data. We focus on the H + CD₄ → HD + CD₃ reaction because there is more experimental information available for comparison. The product energy partitioning has been experimentally obtained by Valentini's group. [61] only for the vibration and rotation of the HD product, and this same group found that more than 95% of the HD product is formed in the $\nu' = 0$ and $\nu' = 1$ vibrational states. These results appear in Table 2, together with the QCT results on the analytical CBE and the fitted ZBB1 [55] surfaces. The QCT calculations on these two PESs show excellent

TABLE 2: HD product energy partitioning and vibrational distribution (percentages) for the H + CD₄ reaction at 1.52 eV.

| Surface | f'_{vib} (HD) | f'_{rot} (HD) | HD ($v' = 0$) | HD ($v' = 1$) |
|-------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| Analytical ^a | 18 | 18 | 84 | 15 |
| Fitted ^b | 22 | 18 | 78 | 22 |
| Exp. ^c | 7 | 9 | ≥95 | |

^aCBE surface, [41] ^bZBB1 surface, [55] ^cValentini et al. [61].

agreement for the HD product energy partitioning as well as for the HD vibrational distribution. In this latter case, the QCT results reproduce the experimental evidence, but, in the first case, they strongly contrast with the experimental measurements, which measure an internal excitation of the HD product of 7% and 9% for vibration and rotation, respectively. The agreement between the results from the two surfaces leads us to think that the discrepancies with experiment are mainly due to the dynamical method, that is, to limitations of the QCT approach. Experimental problems, however, cannot be totally ruled out, as was recently observed by Hu et al. [62], who suggested that the conclusions from Valentini et al.’s CARS experimental study might need to be reinterpreted.

The product angular distribution is, doubtless, one of the most sensitive dynamics features with which to test the quality of the potential energy surface, but experimentally it is very difficult to measure in some cases. When the Photoloc technique is used, the laboratory speed depends on both the scattering angle and the speed of the CD₃ product, which is influenced by the HD coproduct internal energy distribution. Uncertainties in this quantity could produce errors in the scattering angle.

Camden et al. [63] reported the first study of the state-to-state dynamics differential cross-section at high energies (1.95 eV) for the H + CD₄ gas-phase reaction using the Photoloc technique. They found that the CD₃ products are sideways/forward scattered with respect to the incident CD₄, suggesting a stripping mechanism (note that in the original papers [63–65] the CD₃ product is measured with respect to the incident H). Later, this same laboratory [64, 65] reported new experimental studies, also at high energy (1.2 eV), finding the same experimental behaviour. Experimentally, state-to-state dynamics studies are difficult to perform at low energies for the title reaction, because the H atoms, which are produced in a photolysis process, are hot. Only very recently have Zhang et al. [66] reported crossed molecular beam experiments for the H + CD₄ reaction at lower collision energies, ranging from 0.72 to 1.99 eV. Note that the lower value, 0.72 eV, is close to the barrier height, and consequently its dynamics will be influenced mainly by the transition-state region. Figure 2(a) plots these experimental results. A backward angle is clearly observed at low energies (rebound mechanism), changing towards sideways when the energy increases (stripping mechanism).

This is an excellent opportunity to test the quality of the PES and the dynamics methods (Figures 2(b)–2(d)). Only two surfaces have been used to study this problem

theoretically: an analytical surface from our group (versions 2002 [43, 67] and 2008, labeled here as CBE [41, 68]), using both QCT and QM calculations, and an “on-the-fly” B3LYP/631G(d,p) density functional theory surface [65], using QCT calculations. At low energies, ≈ 0.7 eV, our analytical surfaces, PES-2002 and CBE, using QCT and QM methods (Figures 2(b) and 2(c)), show backward scattering, associated with a rebound mechanism, reproducing the recent experimental data [66]. The B3LYP “on-the-fly” surface using QCT calculations (Figure 2(d)) yields a more sideways scattering, with large uncertainties, in contrast with experiment. These differences could be due to the poor statistics on the B3LYP surface [65] and to the severe underestimation of the barrier heights, about 5 kcal mol⁻¹ lower than the best *ab initio* calculations. This low barrier artificially permits reactive trajectories with larger impact parameters, favouring the sideways scattering region. When this error in the barrier height is corrected, our PES-2002 and, more noticeably in the better CBE surface, the low impact parameters are favoured, and this explains the rebound mechanism. Note that, interestingly, this experimental behaviour was already predicted by our group in 2006 [67] before the experimental data were available.

At higher collision energies, as they increase from 1.06 to 1.99 eV, Zhang et al. [66] found a shift of the product angular distribution from backwards to sideways. This behaviour agrees qualitatively with the previous observations of Camden et al. [63–65], although these latter workers found a clear sideways distribution at 1.21 and 1.95 eV, with practical extinction of the backward signal. This may have been due to the use of the Photoloc technique, which neglects the internal energy contribution of the HD co-product, and, as the authors themselves recognized in 2006, “clearly a more detailed picture of the differential cross section is desirable but it will have to await more experimental work.” The QCT results using the analytical CBE surface (Figure 2(b)) reproduce the new experimental evidence. QM calculations on the same CBE surface [68] (Figure 2(c)) give more sideways scattering than the QCT calculations and experiment, although it is not clear whether this is due to significant quantum effects or simply are an artifact of the reduced dimensionality approach in the QM calculations.

Note that QCT calculations on the old PES-2002 surface also predicted the subsequently experimentally observed behaviour [66]—backwards-sideways scattering. However, they contradicted the experimental information available at the time the study was carried out—in 2006. In addition, since direct-dynamics QCT calculations at the B3LYP/631G(d,p) level showed sideways scattering, reproducing the experimental measurements [63–65], the validity of the analytical PES-2002 was questioned. The recent experiments of Zhang et al. [66], however, changed the whole picture and now the direct-dynamics QCT calculations at low collision energies are questioned because of, as noted above, the presence of reactive trajectories with erroneously large impact parameters due to the underestimation of the barrier height. In the case of higher collision energies, however, this error in the barrier should be of less concern than at lower energies.

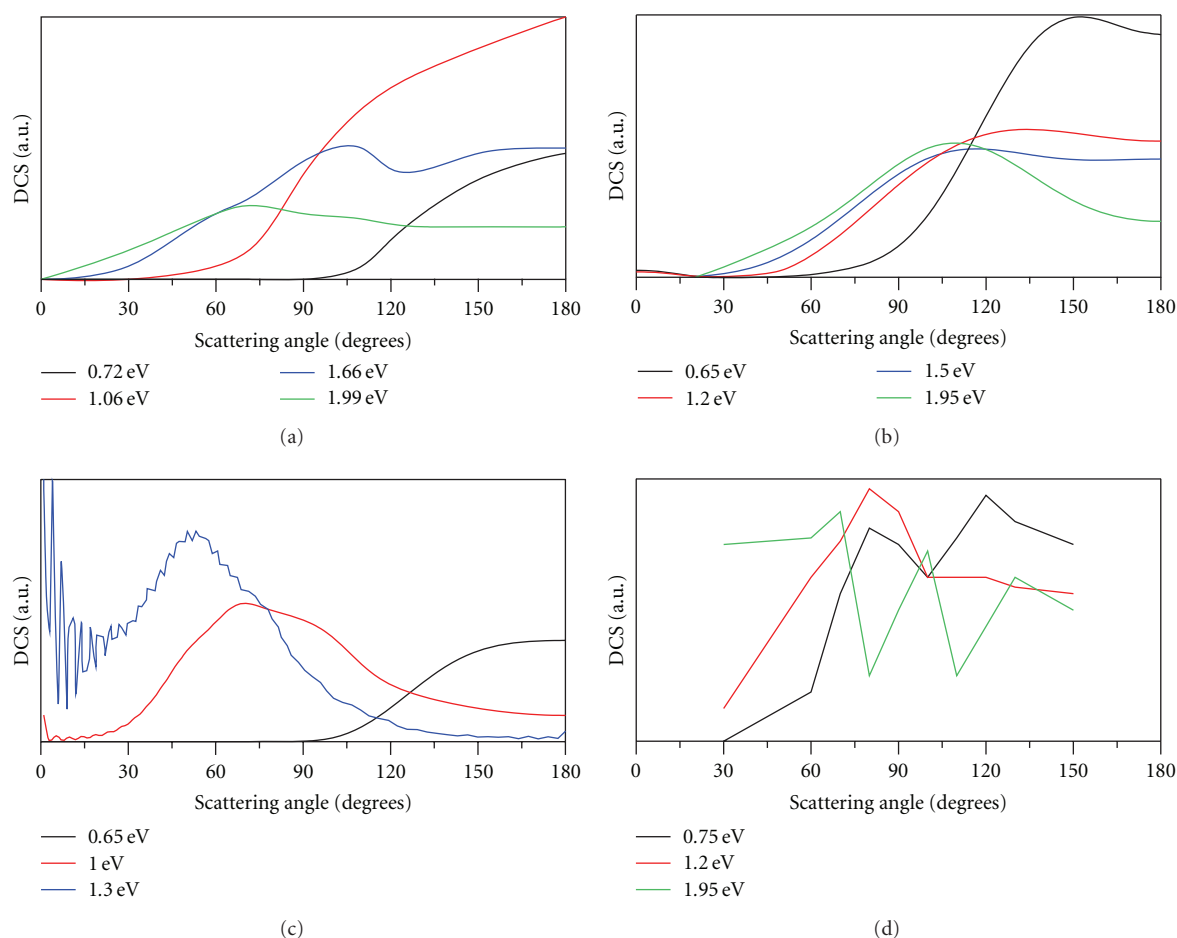


FIGURE 2: CD_3 product angular distribution (with respect to the incident CD_4) for the $\text{H} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{HD} + \text{CD}_3$ reaction at different collision energies. (a) Experimental results from [64]; (b) QCT angular distribution on the CBE analytical surface [66]; (c) QM angular distribution on the CBE analytical surface [66]; (d) QCT angular distribution on the B3LYP “on-the-fly” surface [65].

Very recently, Zhou et al. [18] have performed an exhaustive analysis of the total reaction probabilities and integral cross-section using quantum dynamics calculations on the three most recent surfaces: fitted ZBB3, analytical CBE, and interpolated ZFWCZ surfaces, with collision energies up to 1.7 eV. Figure 3 plots the integral cross-section results. At collision energies up to 1.0 eV, the three surfaces show satisfactory agreement, while at higher energies of collision, the CBE surface overestimates this dynamics property, while the remaining two surfaces show good agreement. This could be attributed to deficiencies of the CBE surface at high energies. This is not surprising since the calibration of the CBE surface was done thinking of thermal behaviour. The information used during the fit focused on the reaction path and reaction valley, and higher energy areas were neither sampled nor weighted sufficiently. Therefore, as the collision energy increases, the accuracy of the CBE surface diminishes.

Finally, another severe test of the quality of the PES is the study of the effect of the vibrational excitation on the dynamics. In fact, the dynamics of a vibrationally excited polyatomic reaction presents a challenge both theoretically and experimentally. Camden et al. [69] carried out the

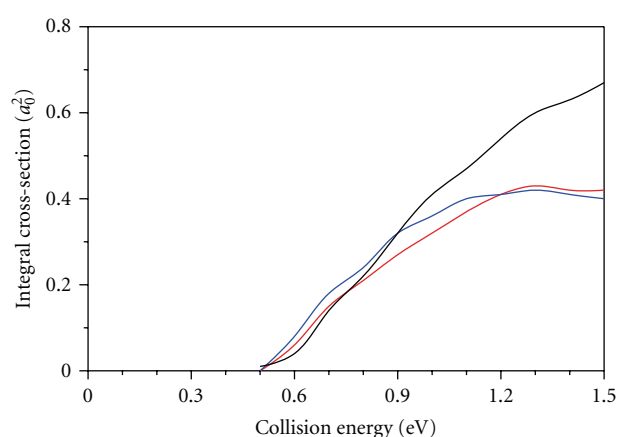


FIGURE 3: Quantum mechanical integral cross-section (a_0^2) versus collision energy (eV) for the $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ reaction on the CBE (black line), ZBB3 (blue line), and ZFWCZ (red line) surfaces.

first experimental study on the effect of the C–H stretch excitation on the gas-phase $\text{H} + \text{CH}_4$ hydrogen abstraction

reaction. They found that the excitation of the asymmetric C–H stretch mode enhances the reaction cross-section by a factor of 3.0 ± 1.5 with respect to the ground-state methane, and this enhancement is practically independent of the collision energies for the three cases analyzed—1.52, 1.85, and 2.20 eV. In the following year, 2006, two theoretical papers on this issue were published: one by Xie et al. [56] using QCT calculations on the ZBB3 surface, and another from our laboratory [70] also using QCT calculations on the older analytical PES-2002 surface. At 1.52 eV, the theoretical results are close, with computed enhancement factors of 2.3 and 1.9, respectively, both of them within the experimental uncertainties. Note that our more recent CBE surface also predicts an enhancement factor of 1.9 (unpublished results).

(b) *The H + NH₃ Reaction.* The reaction of hydrogen atom with ammonia is a typical five-body reactive system, and presents a rare opportunity to study both intermolecular and intramolecular dynamics. For the intermolecular case, the gas-phase $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$ hydrogen abstraction reaction is similar to the $\text{H} + \text{CH}_4$ reaction. It presents a barrier height of 14.5 kcal mol⁻¹ and a reaction exoergicity of 5.0 kcal mol⁻¹, as compared to 14.87 and an endoergicity of 2.88 kcal mol⁻¹, respectively, for the $\text{H} + \text{CH}_4$ analogue. Also, the inversion of ammonia between two pyramidal structures (C_{3v} symmetry) passing through a planar structure (D_{3h} symmetry, which is a saddle point) is an example of intramolecular dynamics [71] with a barrier height in the range 5.20–5.94 kcal mol⁻¹, depending on the level of calculation.

Only three potential energy surfaces have been developed for the $\text{H} + \text{NH}_3$ system. In 2005, Moyano and Collins [72] developed an interpolation potential energy surface for the ammonia inversion, and the hydrogen abstraction and exchange reactions of $\text{H} + \text{NH}_3$ using a modified Shepard interpolated scheme based on 2000 data points calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ level (PES1 version) or as single-point calculations at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (PES2 version) level. The first and second derivatives of the energy were calculated by finite differences in the energy. Previously, in 1997, our group constructed the first surface for the hydrogen abstraction reaction exclusively, CE-1997 [44], which was fitted to a combination of experimental and theoretical information that is, it was semiempirical in nature, which represents a limitation for dynamics studies. Moreover, as was previously noted, recently Yang and Corchado [38] reported a major drawback of the CE-1997, namely that it describes incorrectly the NH_3 inversion motion, predicting incorrectly that the planar ammonia (D_{3h} symmetry) is about 9 kcal mol⁻¹ more stable than the pyramidal structure (C_{3v} symmetry). To correct this behaviour of the NH_3 inversion, together with its semiempirical character, a new analytical potential energy surface, named EC-2009, was recently developed by our group [39], describing simultaneously the hydrogen abstraction and ammonia inversion reactions. This EC-2009 surface is basically a valence bond-molecular mechanics (VB/MM) surface, given by (24), and was fitted exclusively to very high level *ab initio* calculations

TABLE 3: NH₄ hydrogen abstraction saddle point properties.^a

| | Interpolated (MC) ^b | Analytical (EC-2009) ^c | <i>Ab initio</i> ^d |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Barrier height | 14.64 | 14.48 | 14.73 |
| Geometry | | | |
| R(N–H') | 1.323 | 1.279 | 1.308 |
| R(H'–H _B) | 0.900 | 0.868 | 0.890 |
| <C–H'–H _B | 160.8 | 180.0 | 158.4 |
| Vibrational frequencies | | | |
| | 3450 | 3444 | 3478 |
| | 3350 | 3373 | 3384 |
| | 2057 | 1861 | 1888 |
| | 1527 | 1623 | 1566 |
| | 1174 | 1497 | 1280 |
| | 1047 | 1080 | 1063 |
| | 650 | 622 | 677 |
| | 629 | 581 | 506 |
| | 1371i | 1602i | 1662i |

^aEnergy in kcal mol⁻¹, geometry in Å and degrees, and vibrational frequency in cm⁻¹; ^b[72]; ^c[39]; ^d[39], at the CCSD(T)/cc-pVTZ level.

at the CCSD(T)/cc-pVTZ level. Note that the first derivatives of this surface are analytical, which implies a significant reduction in the computer time required for dynamical calculations as well as more accurate derivatives than is possible with numerical methods.

We begin by analyzing the hydrogen abstraction reaction. Table 3 lists the energy, geometry, and vibrational frequencies of the saddle point, with the interpolated MC (PES2 version) and the analytical EC-2009 surfaces. Using as target the CCSD(T)/cc-pVTZ *ab initio* level, the two surfaces present similarities, although important differences must be noted. First, while the interpolated MC surface reproduces the *ab initio* N–H'–H bend angle, the analytical surface yields a collinear approach. However, in previous papers [73, 74], we demonstrated that this was not a serious problem in the kinetics and dynamics description of the system. Second, the imaginary frequency obtained with the MC surface differs by about 300 cm⁻¹ from the *ab initio* value.

For the two surfaces, Figure 4 shows the energy along the minimum energy path (V_{MEP}) and the ground-state vibrationally adiabatic potential curve (V_a^G), which is defined as the sum of the potential and vibrational zero-point energies along the reaction path. Note that s is the reaction coordinate, being zero at the saddle point, positive in the product channel, and negative in the reactant channel. Firstly, the V_{MEP} curve is smooth and shows no oscillations in either surface. However, V_a^G shows significant oscillations when computed for the interpolated surface. The reason is that the potential energy surface is not smooth enough to provide smooth changes in the frequencies (second derivatives of the energy). The situation becomes worse as one moves away from the saddle point and approaches areas where little *ab initio* information for interpolation is available. Thus, the bump in V_a^G at around $s = -1$ a.u. is due to wild oscillations

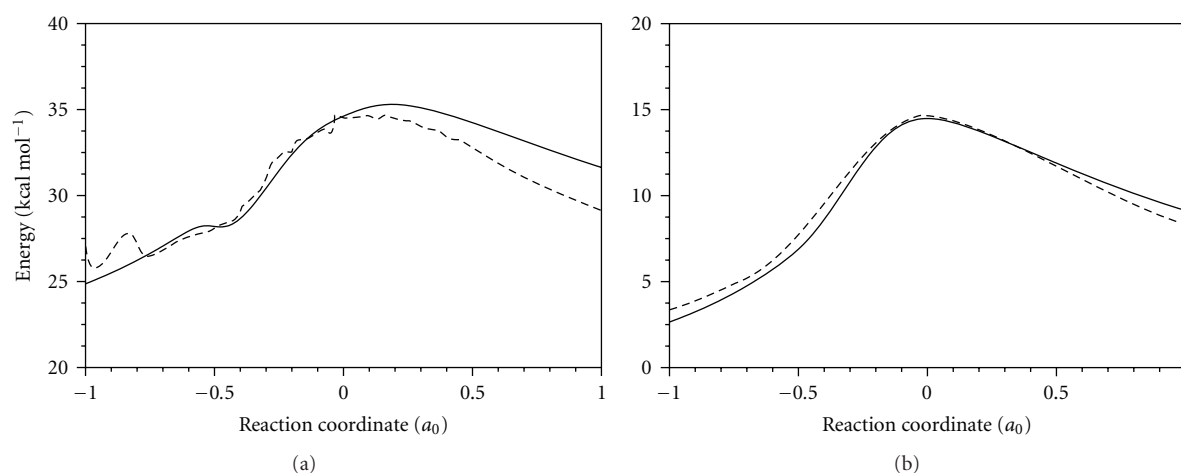


FIGURE 4: Potential energy (b) and vibrational ground-state energy (a) along the reaction path of the $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$ reaction computed using the EC-2009 (solid lines) and MC (dashed lines) surfaces. The zero of energy is set to the equilibrium potential energy of the reactants.

of the frequencies that lead to unphysical values of V_a^G for $|s| > 1$. This is a limitation when one wants to compute the tunneling effect at low energies (see below), since the barrier to tunnel through is totally unrealistic.

Figure 5 plots the thermal rate coefficients computed with the VTST/MT approach on both surfaces, where tunneling was estimated using the least-action tunneling (LAT) method [75, 76], together with experimental values [77] for comparison. In the common temperature range, 490–1780 K, both surfaces reproduce the experimental data, which is a test of both the surface and the dynamical method. The differences between the rates for the two surfaces are relatively small, 40% at 600 K, and diminishing as temperature increases. At low temperatures, the differences between the two surfaces increase, with the rates computed on the MC surface being 92% larger than the ones with the EC-2009 surface at 200 K. In this low temperature regime, where tunneling is important, the analytical EC-2009 surface is more accurate due to the unrealistic oscillations in the adiabatic reaction path on the MC surface, which negatively influence the tunneling.

The integral cross-sections in the range 10–30 kcal mol⁻¹ have been evaluated using quasi-classical trajectory (QCT) calculations on both surfaces [72, 78] and are plotted in Figure 6. As apparent from this figure, both surfaces agree reasonably, showing typical threshold behaviour, starting from 10 kcal mol⁻¹ and increasing with the translational energy. Unfortunately, there is no experimental data for comparison, and we think that these theoretical results might stimulate experimental work on this little studied system.

Finally, the angular distributions of the H_2 product with respect to the incident H atom has only been determined using the EC-2009 surface [78]. Figure 7 plots this property for collision energies of 25 and 40 kcal mol⁻¹. At 25 kcal mol⁻¹, the scattering distribution is in the sideways-backward hemisphere, associated with a rebound mechanism and low impact parameters. When the collision energy increases, 40 kcal mol⁻¹, the scattering is shifted slightly

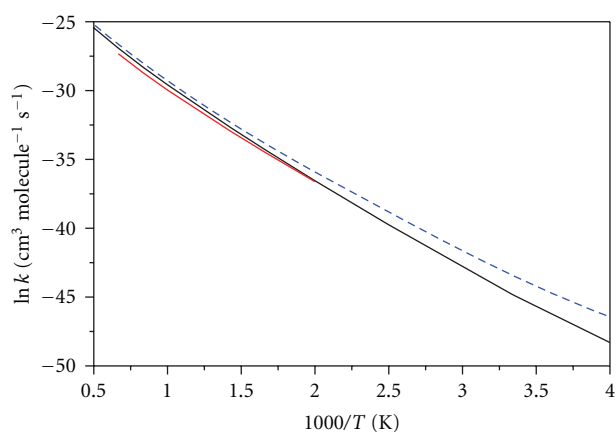


FIGURE 5: Arrhenius plots of $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the forward thermal rate coefficients of the $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$ reaction against the reciprocal of temperature (K) in the range 200–2000 K. Solid black line: analytical EC-2009; dashed blue line: interpolated MC; dotted red line: experimental values from [77].

towards the sideways hemisphere, due to larger impact parameters.

As was mentioned above, the EC-2009 surface describes, in addition to the aforementioned hydrogen abstraction reaction, the ammonia inversion, an example of interesting intramolecular dynamics. Figure 8 plots the equipotential contours in the two significant coordinates, $r(\text{N-H})$ bond length and $\langle \text{H-N-H} \rangle$ angle, for the analytical EC-2009 PES and the CCSD(T)/cc-pVTZ *ab initio* level, for comparison. As seen, the contours are smooth and the analytical PES reproduces the fitted *ab initio* data points [39].

A very stringent test of the quality of this surface is the ammonia splitting, which demands spectroscopic accuracy. The inversion motion is represented by a symmetric double-well potential. As a consequence of the perturbation originating this double well, a splitting of each degenerate vibrational

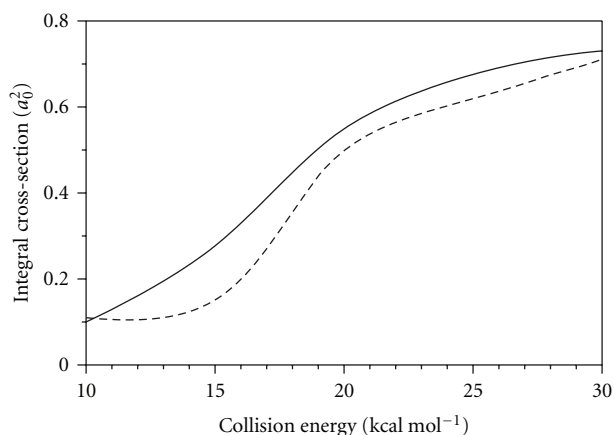


FIGURE 6: QCT reaction cross-section (a_0^2) versus the collision energy (kcal mol^{-1}) for the $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$ reaction computed using the analytical EC-2009 (solid line) and interpolated MC (dashed line) surfaces.

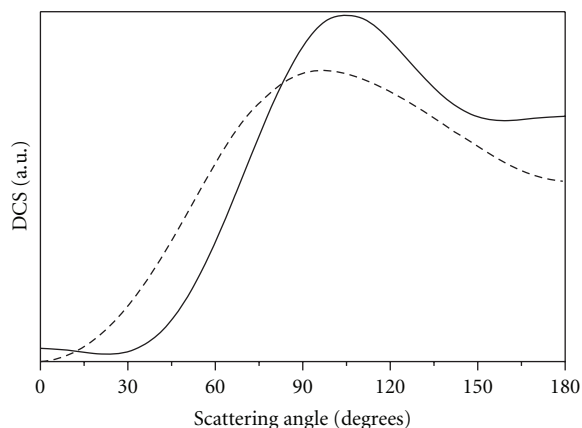


FIGURE 7: H_2 product angular distribution (with respect to the incident H) for the $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$ reaction at 25 kcal mol^{-1} (solid line) and 40 kcal mol^{-1} (dashed line), computed using QCT calculations on the EC-2009 surface.

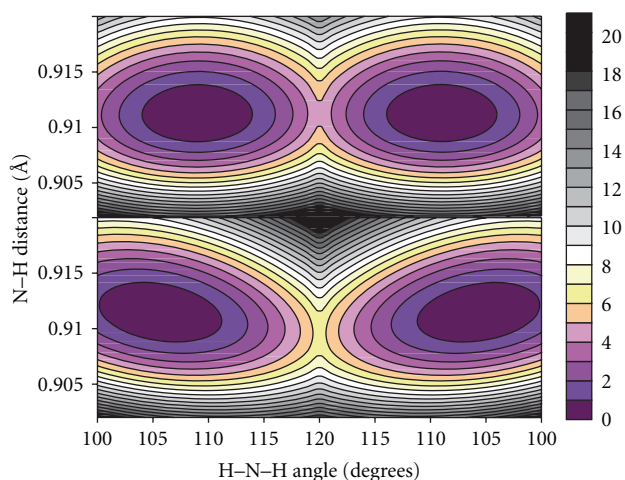


FIGURE 8: Ammonia inversion reaction. Contour plots of the analytical EC-2009 (upper panel) and CCSD(T)/ccpVTZ *ab initio* surface (lower panel).

level into two levels appears, ΔE , due to quantum mechanical tunneling [71], and the splitting increases rapidly with the vibrational number. The splitting ΔE can be computed from the tunneling rate of inversion, k_{tunn} , which is in turn obtained from the imaginary action integral, $\theta(E)$, using the WKB approximation [79]:

$$\Delta E_0 = \frac{k_{\text{tunn}}}{2c}, \quad (27)$$

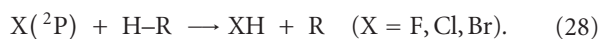
$$k_{\text{tunn}} = \frac{2c\nu_2}{\pi} \exp[-\theta(E)],$$

with c being the speed of light and ν_2 the eigenvalue associated with the inversion mode of ammonia, 1113 cm^{-1} . Figure 9 plots this path for ammonia where the first two pairs of split eigenvalues are superimposed. The computed splitting is listed in Table 4 together with experimental values [80] for comparison. The EC-2009 results overestimate the experimental values. The reason for the discrepancy mainly lies in the shape of the PES, although other factors such as the tunneling calculation cannot be discarded. Indeed, we found [39] that the overestimation we obtain in tunneling splitting is due to our barrier to inversion being slightly lower and thinner than those of other studies. Unfortunately, tunneling splitting is so sensitive to the shape of the PES that a few tenths of kcal mol^{-1} give rise to a factor of four in the computed splitting. With respect to the effect of isotopic substitution, for the ND_3 case we obtain a value $\Delta E = 0.37 \text{ cm}^{-1}$. Although this is greater than the experimentally reported value, 0.05 cm^{-1} [81], it correctly predicts about one order of magnitude reduction upon isotopic substitution. In sum, despite the enormous effort required for the construction of the potential energy surface, it does not suffice to obtain spectroscopic accuracy, and our surface can only give a qualitative description of the splitting in ammonia.

5. When the Problems Increase

The benchmark $\text{H} + \text{CH}_4$ hydrogen abstraction reaction, with five light atoms and a single heavy atom, which allows a large number of very high-level *ab initio* calculations to be performed, gives the impression of the process being a “piece of cake” regarding polyatomic bimolecular reactions. However, it still presents kinetics and dynamics differences depending on the potential energy used and discrepancies with the experimental measures. Then, what will the case be when more complicated systems are studied? In this section we will analyze some problems which can appear alone or in combination in the study of polyatomic systems and strongly complicate the construction of potential energy surfaces.

5.1. The Spin-Orbit Problem and Multisurface Dynamics. This is a typical problem, for instance, in reactions involving halogen atoms, $\text{X}(^2\text{P})$, with molecular systems, R-H :



The halogen atom presents two spin-orbit electronic states, $^2\text{P}_{3/2}$ and $^2\text{P}_{1/2}$, with a splitting of 404 cm^{-1} ($1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$),

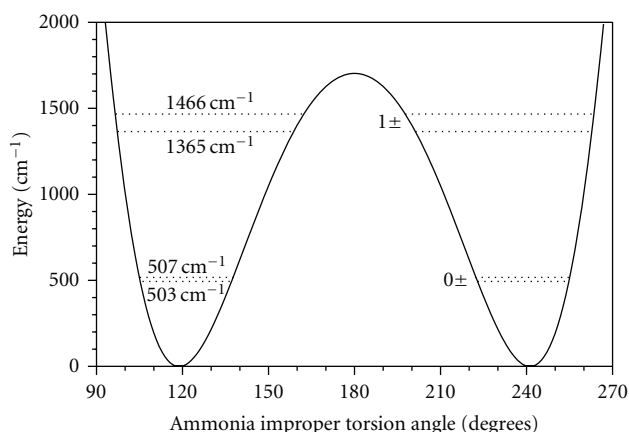


FIGURE 9: Classical potential for the ammonia inversion path obtained from the EC-2009 surface. The first two pairs of eigenvalues are shown.

TABLE 4: Eigenvalues of ammonia inversion (in cm^{-1}).

| ν_2 | EC-2009 ^a | Exp. ^b |
|---------|----------------------|-------------------|
| 0^+ | 0.00 | 0.00 |
| 0^- | 3.64 | 0.79 |
| 1^+ | 861.39 | 932.43 |
| 1^- | 962.90 | 968.12 |
| 2^+ | 1533.36 | 1598.47 |
| 2^- | 1942.29 | 1822.18 |

^a[39]; ^b[80].

882 cm^{-1} ($2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), and 3685 cm^{-1} ($3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) for F, Cl, and Br, respectively. A priori, the smaller the separation, the greater the possibility of the reaction coming from the two states, which complicates the PES construction and the dynamics study.

This problem affects all the previously described theoretical methods to develop surfaces, because it is a problem intrinsic to the initial information required: the quantum mechanical calculations. For this problem, relativistic calculations would be needed, which would immensely increase the computational cost and would make these calculations impractical in polyatomic systems. In addition, new functional forms for the analytical functions need to be developed to include the coupling between states and its dependence on coordinates [82, 83], in order to make it possible to include nonadiabatic effects and hopping between surfaces in the dynamics study of these multistate systems.

In the case of atom-diatom reactions, some results have shed light on the spin-orbit problem, although some theory/experiment controversies still persist. For instance, for the well-studied $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}, ^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}_2$ reaction, Alexander et al. [82, 84] found that the reactivity of the excited s-o state of F is small, 10–25% of the reactivity of the ground s-o state, and concluded that the overall dynamics of the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction could be well described by calculations on a single, electronically adiabatic PES, although for a

direct comparison with experiment the coupling between the ground and excited s-o surfaces must be considered.

For the analogue $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}, ^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}_2$ reaction, because of the larger energy separation, one would expect that the reaction could evolve on the ground-state adiabatic surface, with the contribution of the chlorine excited state, $^2\text{P}_{1/2}$, being practically negligible according to the Born-Oppenheimer (BO) approach. However, recently a theory/experiment controversy has arisen on this issue. Thus, Lee and Liu [85–87] demonstrated experimentally the contrary for the $\text{Cl} + \text{H}_2$ reaction; that is, the excited chlorine atom (Cl^*) is more reactive to H_2 than the ground-state chlorine (Cl) by a factor of at least ≈ 6 . In any case, even taking into account experimental error bars, the authors were confident about the reactivity relationship $\text{Cl}^* > \text{Cl}$, which could have a significant effect on the temperature dependence of the thermal rate coefficients. The authors interpreted this surprising result by postulating a nonadiabatic transition (breakdown of the BO approximation) from the excited Cl^* to the ground-state Cl surface by either electrostatic or spin-orbit coupling in the entrance channel. This experimental study initiated a major theoretical and experimental debate on the influence of the excited Cl^* in the reactivity of the $\text{Cl} + \text{H}_2$ reaction. Different laboratories [88–93] performed theoretical/experimental studies of the validity of the BO approximation in this reaction, concluding that the adiabatically allowed reaction ($\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{H}_2$) will dominate the adiabatically forbidden reaction ($\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}_2$). Hence, these results are in direct contrast with the experiment of Liu et al. [85–87], suggesting that this experiment claiming high reactivity of Cl^* needs to be reexamined.

In the case of polyatomic systems, this level of sophistication has not been achieved and would still be computationally prohibitive. Thus, some approaches have been considered to take into account, indirectly, the s-o effect in the construction of the PES and the dynamics study. First, for thermochemical or rate coefficient calculations, the s-o effect on the multiple electronic states is taken into account by the electronic partition function of the reactants in the usual expression

$$Q_e = 4 + 2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right), \quad (29)$$

where ϵ is the s-o splitting of the halogen atom. Second, there is an additional effect on the barrier height (Figure 10). In fact, if we assume that along the entire reaction path the states are fully quenched, considering the s-o effect would lower the energy of the s-o ground state of the halogen atom by $1/3 \epsilon$ below its nonrelativistic energy, increasing the barrier height by this amount. This represents 0.38, 0.83, and $1.17 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, for F, Cl, and Br. Our group considered these approaches in the construction of the surface for the $\text{F}(^2\text{P}) + \text{CH}_4$ [42], $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{CH}_4$ [49], and $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ [94, 95] reactions. Note, however, that this approach is to some extent incoherent in the sense that as we move away from the saddle point towards reactants the energy asymptotically tends to zero, the energy of the lower state of the halogen atom. However, as we move from the

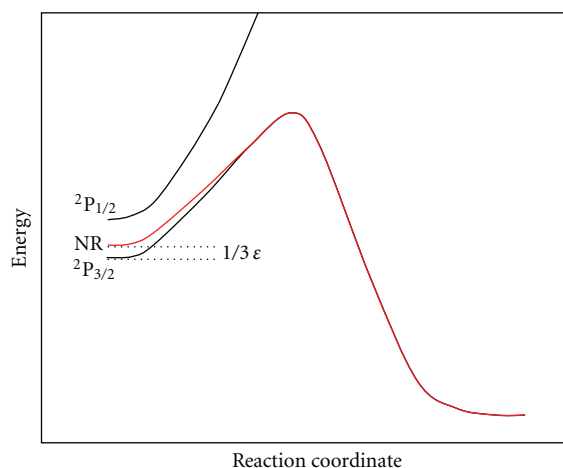


FIGURE 10: Schematic representation of the potential energy along the reaction path for a reaction with spin/orbit effects on the reactants. Red line: nonrelativistic calculations.

saddle point towards reactants, it should tend asymptotically to $1/3 \epsilon$ until it reaches the point where the two states interact. From that point towards the reactants, the surface has to tend to zero. There is therefore a gap of up to $1/3 \epsilon$ between the exact result and our approximation results. However, we can assume that this gap is sufficiently small and is located so far from the dynamically important regions of the surface that we can safely neglect it. Moreover, in our analytical surfaces, the changes in the energy can be fitted in order to change the slope of the reaction path so that this asymptotic behaviour can be corrected. In addition, in the latter case of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ reaction, because of the presence of wells in the reactant channel (see below), this gap occurs before the system reaches the well in the region connecting the well with reactants, and its influence on the kinetics and dynamics is entirely negligible.

5.2. The Molecular “Size” Problem. Obviously, the cost of calculating the quantum chemical information needed to build the PES increases exponentially with the number of electrons involved, and it is still a prohibitive task for large molecules and heavy atoms. Thus, for instance, while the $\text{H} + \text{CH}_4$ benchmark reaction involves five light hydrogen atoms with only eleven electrons, when third-row atoms are considered, for instance, $\text{H} + \text{SiH}_4$, nineteen electrons are involved, or when larger systems are considered, for instance, $\text{H} + \text{CCl}_4$, four heavy chlorine atoms and 75 electrons must be included in the calculations. This represents an enormous computational effort, and that is prohibitive if high-level *ab initio* calculations are used to obtain chemical accuracy. Obviously, fitting or interpolation approaches, based on grids of 20000–30000 data points or direct dynamics calculations are still unaffordable, although more economical alternatives could be used to calculate the quantum mechanical data, such as the “dual level” technique, where the geometries and vibrational frequencies are calculated at a lower *ab initio* or DFT level and the energies are

calculated as single points on these geometries at a higher quantum mechanical level. Even so, the computational effort would be enormous.

In these complicated cases with a large number of electrons, our strategy to build the PES, based on a smaller number of *ab initio* calculations, represents an interesting and practical alternative. Thus, our laboratory has constructed surfaces for several five-body systems, $\text{H} + \text{NH}_3$ [39, 44], 11 electrons, $\text{F} + \text{NH}_3$ [45], 19 electrons, and $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ [94, 95], 27 electrons; six-body systems, $\text{H} + \text{SiH}_4$ [46], 19 electrons, $\text{H} + \text{GeH}_4$ [96], 37 electrons, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{CH}_4$ [49], 27 electrons, $\text{Br}(^2\text{P}) + \text{CH}_4$ [51], 45 electrons, $\text{H} + \text{CCl}_4$ [52, 97], 75 electrons; one of seven bodies, $\text{OH} + \text{CH}_4$ [53], 19 electrons. In addition, we have also studied reactions with asymmetrically substituted methane, $\text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ and $\text{Cl} + \text{CHClF}_2$ [98, 99], which represent another challenge in the PES construction for polyatomic systems, because in addition to the aforementioned problems, the possibility of several reaction channels needs to be taken into account. Although the older surfaces were semiempirical, that is, they combined theoretical and experimental information in the fitting procedure due to computational limitations at that time, the newer surfaces, those developed from 2007 onward, are based exclusively on quantum mechanical information: $\text{H} + \text{CH}_4$ [41], $\text{H} + \text{CCl}_4$ [97], $\text{H} + \text{NH}_3$ [39], and $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ [95].

It is noteworthy that the functional form has remained almost unchanged, being that of the $\text{H} + \text{CH}_4$ reaction, adding different modifications following the requirements of the systems under study. Thus, for the five-body systems we removed the dependency on one of the hydrogen atoms of CH_4 , and for the seven-body system, $\text{OH} + \text{CH}_4$, we added additional Morse and harmonic terms to describe the OH bond and $\angle\text{HOH}$ angle, while for the asymmetric reactions we allowed the four atoms bonded to the carbon atom to vary independently. In addition, we improved the analytical form when building the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ surface by allowing the equilibrium N–H distance to vary along the reaction path [95].

5.3. Reactions with More Complicated Topology. The last problem analyzed in this section is that associated with the presence of several maxima and minima in the polyatomic reaction. As was recently noted by Clary [100], “reactions with several maxima and minima in the potential energy surface present the severest challenge to calculating and fitting potential energy surfaces and carrying out quantum dynamics calculations.”

Basically, taking into account the topology of the potential energy surface and independently of whether the reaction is exothermic, endothermic, or thermoneutral, the bimolecular reactions can be classified into three broad categories (Figure 11): reactions with a single barrier (Figure 11(a)); barrierless reactions (Figure 11(b)), and reactions with more complicated potentials (e.g., Figures 11(c) and 11(d)). We focus on this last case with polyatomic systems ($n > 4$). Obviously, the existence of wells in the entry and exit channels is associated with the presence of heavy atoms,

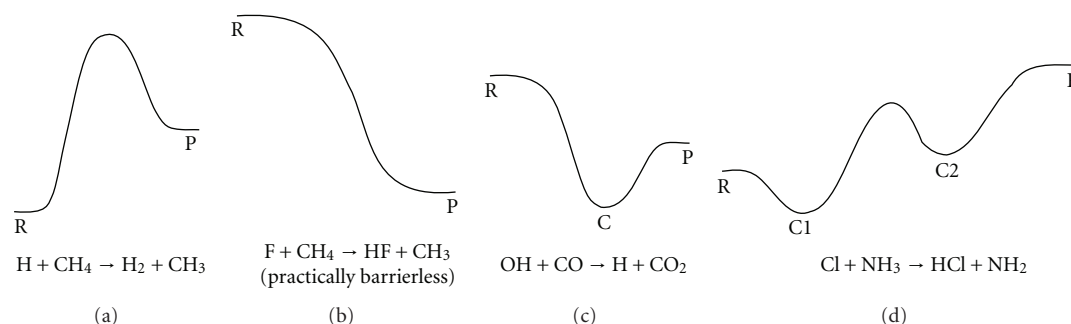


FIGURE 11: Schematic representation of the potential energy along the reaction path for different types of bimolecular reactions. R, P and C denote, respectively, reactants, products, and intermediate complexes. In all the cases, the vertical axis represents the energy and the horizontal axis the reaction coordinate.

especially halogen atoms, which favour the formation of intermediate complexes, either van der Waals or hydrogen-bonded complexes. Thus, bimolecular reactions with a complicated topology, as shown in Figures 11(c) or 11(d), also tend to pose several of the problems considered above, that is, the increase of the number of electrons involved and the spin-orbit problem. In addition, the presence of several maxima and minima requires a fine evaluation of the energies, gradients, and Hessians needed for a correct description of the PES. This, obviously, represents a complication in the construction of the PES, and only very few global surfaces have as yet been developed [26, 95].

We finish this section by describing the most complicated surface analyzed by our group [95]: the analytical potential energy surface for the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ polyatomic reaction, which presents several wells in the entry and exit channels, with a topology showed in Figure 11(d). Different intermediate complexes were found in the entry and exit channels at the CCSD(T)/cc-pVTZ level, and the intrinsic reaction path was calculated (energies, gradients, and Hessians) starting from the saddle point. With respect to the barrier height, one of the most difficult energy properties of a PES to estimate, different laboratories report electronic structure calculations using different levels (correlation energy and basis sets) [94, 95, 101–103]. Gao et al. [102] constructed the reaction path using the MPWB1K density functional (DFT) method [104], finding a barrier of $5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, and, using different correlation energy levels and basis sets, despite, they reported values in the range $4.8\text{--}6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Xu and Lin [103] performed a computational study of the mechanisms and kinetics of the reaction. The geometries of the stationary points were optimized using the B3LYP DFT method, and their energies were refined with the modified Gaussian-2 (G2M) theory. They obtained a value of $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, in contrast with the preceding values. Finally, we [94] obtained a barrier height of $7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ at the CCSD(T)/cc-pVTZ level and of $5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ [95] at a higher level, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, close to Gao et al.'s result. These results illustrate the dramatic influence of the electronic correlation and basis set on the correct description of the barrier, and it must be borne in mind that small differences in the saddle point produce large deviations in the kinetics and dynamics analysis. To further

complicate the study of this reaction, the spin-orbit coupling must be considered, since the chlorine atom has two low-lying fine structure electronic states, $^2\text{P}_{1/2}$ and $^2\text{P}_{3/2}$, with a separation of $\epsilon = 882 \text{ cm}^{-1} \approx 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. As discussed above, the spin-orbit coupling was taken into account in our nonrelativistic calculations in two ways: first, in the electronic partition function of the reactant (29), and second, by adding one-third of the split between the two states, that is, $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, to the barrier height, where we have assumed that the s-o coupling is essentially fully quenched at the saddle point. With this correction, our best estimate of the barrier height was $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$.

With all this information, an analytical PES was constructed and kinetics information was obtained using VTST/MT methods [95]. The results agree well with experimental values of the rate coefficients and equilibrium constants, showing that the wells have little influence on the kinetics of the reaction. This is mainly due to the fact that VTST/MT for this reaction, whose reaction path is lower in energy than the products, assumes that tunneling has no effect. Therefore, kinetics is controlled by the properties of a transition state, which is located near the saddle point. In addition, calculations of the recrossing of the transition state that the presence of wells could cause showed that it is very small. Therefore, only the saddle point region determines the reaction probabilities.

An exhaustive dynamics study using QCT and QM methods is currently in progress in our group and should be published soon. From the results it seems that the reaction cross-sections show significant values at very low collision energies using both methodologies. In order to analyze to what extent the presence of wells (especially the well on the reactant side) is responsible for this behaviour, further studies will be carried out with a model surface similar to the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ from which the wells have been removed. Note that the latter study is possible because of the availability of an analytical surface that can be refitted to remove the wells without significantly modifying other regions of the PES, which is an added value to this kind of analytical PES. These kinds of study can help us to understand the dynamics of such a complicated system and whether transition-state theory, which (as noted above) assumes that only the saddle point region is significant, needs to be challenged.

6. Final Remarks

The construction of potential energy surfaces in polyatomic reactive systems represents a major theoretical challenge, with a very high computational and human time cost. Based on high-level electronic structure calculations, fitting, interpolation, and analytical (defined by functional forms) approaches have been developed and applied in the kinetics and dynamics (classical, quasi-classical, and quantum mechanical) study of these reactions. However, in spite of the enormous progress in the last 20–30 years in theoretical algorithms and computational power, the construction of potential energy surfaces in polyatomic systems has still not reached the level of accuracy achieved for the triatomic systems.

The quality of these surfaces is still an open and debatable question, and even for the benchmark $\text{H} + \text{CH}_4$ polyatomic reaction, which involves only five light hydrogen atoms and eleven electrons, small differences are found depending on the PES construction and the dynamics method. Unfortunately, the problems will increase for other important chemical systems, where some effects are present such as spin-orbit coupling, increase in the number of electrons and molecular size, or potentials with more complicated topology. In these cases, the kinetics and dynamics results will be even more strongly dependent on the quality of the PES. In the last few decades, there has been much theoretical effort on the part of various laboratories, but there is still much to do in this research field.

Throughout this paper, the emphasis has been put on the strategy developed by our group which has constructed about 15 surfaces for polyatomic systems of five, six and seven bodies. These are freely available for download from the POTLIB websites, <http://comp.chem.umn.edu/POTLIB/> or <http://users.ipfw.edu/DUCHOVIC/POTLIB2001/>, or can be requested from the authors.

The analytical surfaces developed in our group are based on a basic functional form with slight modifications to suit it to each of the systems studied. In this sense, they are very specialized force fields, with mathematical functions that allow further improvements to be introduced. For example, adding terms to describe anharmonicity, mode-mode coupling, or an improved dependence of the constants of the fit on the reaction coordinate are possibilities, which can improve the functional form.

The inclusion of additional reaction channels, such as the exchange reactions in methane or ammonia, is another pending matter in work on our surfaces. This would open up the possibility of analyzing competitive channels and could lead to a better understanding of the behaviour of complex reactions.

An additional advantage of this approach is the negligible computational cost of the evaluation of the potential energy surface and its derivatives, which is a very desirable feature when one wants to apply expensive QM methods for the study of these reactions. Undoubtedly, with the evolution of computer resources, eventually a point will be reached when direct dynamics calculations using high *ab initio* levels will be feasible. However, until then, the possibility of having

an analytical function that can describe the potential energy with reasonable accuracy is the fastest option. In recent years ad hoc surfaces have been constructed which only reproduce a single kinetics or dynamics property but do not provide a complete description of the reaction system. However, the aim of our work is to build a PES that reproduces at least qualitatively all the kinetics and dynamics features of the reactive system. Obviously a quantitative description of all kinetics and dynamics properties will be the final goal, and with this target in mind in our group we have adopted a flexible functional form that can be easily improved and adapted to other similar systems.

Acknowledgments

This work has been partially supported in recent years by the Junta de Extremadura, Spain, and Fondo Social Europeo (Projects nos. 2PR04A001, PRI07A009, and IB10001). One of the authors (M.Monge-Palacios) thanks Junta de Extremadura (Spain) for a scholarship.

References

- [1] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annals of Physics*, vol. 84, pp. 457–484, 1927.
- [2] C. N. Ramachandran, D. De Fazio, S. Cavalli, F. Tarantelli, and V. Aquilanti, "Revisiting the potential energy surface for the $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ reaction at the full configuration interaction level," *Chemical Physics Letters*, vol. 469, no. 1–3, pp. 26–30, 2009.
- [3] F. George and S. Kumar, "Ab initio ground and the first excited adiabatic and quasidiabatic potential energy surfaces of $\text{H}^+ + \text{CO}$ system," *Chemical Physics*, vol. 373, no. 3, pp. 211–218, 2010.
- [4] T. Tanaka and T. Takayanagi, "Quantum reactive scattering calculations of $\text{H} + \text{F}_2$ and $\text{Mu} + \text{F}_2$ reactions on a new *ab initio* potential energy surface," *Chemical Physics Letters*, vol. 496, no. 4–6, pp. 248–253, 2010.
- [5] W. Skomorowski, F. Pawlowski, T. Korona, R. Moszynski, P. S. Zuchowski, and J. M. Hutson, "Interaction between LiH molecule and Li atom from the state-of-the-art electronic structure calculations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 134, p. 114109, 2011.
- [6] B. Jiang, Ch. Xie, and D. Xie, "New *ab initio* potential energy surface for BrH_2 and rate constants for the $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ abstraction reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 134, p. 114301, 2011.
- [7] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma, "Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H_2) ," *Journal of Chemical Physics*, vol. 43, no. 9, pp. 3259–3287, 1965.
- [8] D.J. Kouri, Y. Sun et al., "New time-dependent and time-independent computational methods for molecular collisions," in *Mathematical Frontiers in Computational Chemical Physics*, D. G. Truhlar, Ed., pp. 207–244, Springer, New York, NY, USA, 1988.
- [9] A. Fernandez-Ramos, J. A. Miller, S. J. Klippenstein, and D. G. Truhlar, "Modeling the kinetics of bimolecular reactions," *Chemical Reviews*, vol. 106, pp. 4518–4584, 2006.
- [10] T. V. Albu, J. Espinosa-García, and D. G. Truhlar, "Computational chemistry of polyatomic reaction kinetics and

- dynamics: the quest for an accurate CH_5 potential energy surface," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 11, pp. 5101–5132, 2007.
- [11] W. L. Hase, K. Song, and M. S. Gordon, "Direct dynamics simulations," *Computing in Science and Engineering*, vol. 5, no. 4, pp. 36–44, 2003.
- [12] J. Liu, K. Song, W. L. Hase, and S. L. Anderson, "Direct dynamics trajectory study of the reaction of formaldehyde cation with D_2 : vibrational and zero-point energy effects on quasiclassical trajectories," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 50, pp. 11376–11384, 2005.
- [13] T.-S. Ho and H. Rabitz, "A general method for constructing multidimensional molecular potential energy surfaces from ab initio calculations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 7, pp. 2584–2597, 1996.
- [14] M. A. Collins, "Molecular potential-energy surfaces for chemical reaction dynamics," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 108, no. 6, pp. 313–324, 2002.
- [15] T.-S. Ho and H. Rabitz, "Reproducing kernel Hilbert space interpolation methods as a paradigm of high dimensional model representations: application to multidimensional potential energy surface construction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, no. 13, pp. 6433–6442, 2003.
- [16] J. Ischtwan and M. A. Collins, "Molecular potential energy surfaces by interpolation," *Journal of Chemical Physics*, vol. 100, no. 11, pp. 8080–8088, 1994.
- [17] M. A. Addicoat and M. A. Collins, "Potential energy surfaces: the forces of chemistry," in *Tutorials in Molecular Reaction Dynamics*, M. Brouard and C. Vallance, Eds., p. 28, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2010.
- [18] Y. Zhou, B. Fu, C. Wang, M. A. Collins, and D. H. Zhang, "Ab initio potential energy surface and quantum dynamics for the $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 134, pp. 64323–64330, 2011.
- [19] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, and A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley, Chichester, UK, 1984.
- [20] G. C. Schatz, "The analytical representation of electronic potential-energy surfaces," *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 3, pp. 669–688, 1989.
- [21] J. M. Bowman and G. C. Schatz, "Theoretical studies of polyatomic bimolecular reaction dynamics," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 46, no. 1, pp. 169–195, 1995.
- [22] K. Sorbie and J. N. Murrell, "Theoretical study of the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2(^1\text{S}_g)$ reactive quenching process," *Molecular Physics*, vol. 31, pp. 905–920, 1976.
- [23] A. J. C. Varandas, "Four-atom bimolecular reactions with relevance in environmental chemistry," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, no. 2, pp. 199–245, 2000.
- [24] A. Brown, B. J. Braams, K. Christoffel, Z. Jin, and J. M. Bowman, "Classical and quasiclassical spectral analysis of CH_5^+ using an ab initio potential energy surface," *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, no. 17, pp. 8790–8793, 2003.
- [25] Z. Jin, B. J. Braams, and J. M. Bowman, "An ab initio based global potential energy surface describing $\text{CH}_5^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}_2$," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 4, pp. 1569–1574, 2006.
- [26] B. J. Braams and J. M. Bowman, "Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality," *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 28, no. 4, pp. 577–606, 2009.
- [27] J. M. Bowman, G. Czako, and B. Fu, "High-dimensional ab initio potential energy surfaces for reaction dynamics calculations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 18, pp. 8094–8111, 2011.
- [28] A. B. McCoy, B. J. Braams, A. Brown, X. Huang, Z. Jin, and J. M. Bowman, "Ab initio diffusion monte carlo calculations of the quantum behavior of CH_5^+ in full dimensionality," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 23, pp. 4991–4994, 2004.
- [29] T. Valencich and D. L. Bunker, "Energy-dependent cross sections for the tritium-methane hot atom reactions," *Chemical Physics Letters*, vol. 20, no. 1, pp. 50–52, 1973.
- [30] L. M. Raff, "Theoretical investigations of the reaction dynamics of polyatomic systems: chemistry of the hot atom ($\text{T}^* + \text{CH}_4$) and ($\text{T}^* + \text{CD}_4$) systems," *Journal of Chemical Physics*, pp. 2220–2244, 1970.
- [31] R. Steckler, K. J. Dykema, F. B. Brown, G. C. Hancock, D. G. Truhlar, and T. Valencich, "A comparative study of potential energy surfaces for $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 12, pp. 7024–7035, 1987.
- [32] T. Joseph, R. Steckler, and D. G. Truhlar, "A new potential energy surface for the $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ reaction: calibration and calculations of rate constants and kinetic isotope effects by variational transition state theory and semiclassical tunneling calculations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 12, pp. 7036–7049, 1987.
- [33] M. J. T. Jordan and R. G. Gilbert, "Classical trajectory studies of the reaction $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 102, no. 14, pp. 5669–5682, 1995.
- [34] J. Espinosa-García and J. C. Corchado, "Global surfaces and reaction-path potentials. Applications of variational transition-state theory," *Recent Research Development in Physical Chemistry*, vol. 1, pp. 165–192, 1997.
- [35] J. Espinosa-García, "Analysis of economical strategies for the construction of potential energy surfaces," *Trends in Physical Chemistry*, vol. 8, pp. 49–73, 2000.
- [36] A. Chakraborty, Y. Zhao, H. Lin, and D. G. Truhlar, "Combined valence bond-molecular mechanics potential-energy surface and direct dynamics study of rate constants and kinetic isotope effects for the $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$ reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 4, pp. 44315–44328, 2006.
- [37] R. J. Duchovic, W. L. Hase, and H. B. Schlegel, "Analytic function for the $\text{H} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4$ potential energy surface," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 7, pp. 1339–1347, 1984.
- [38] M. Yang and J. C. Corchado, "Seven-dimensional quantum dynamics study of the $\text{H} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{NH}_2$ reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 21, pp. 214312–214321, 2007.
- [39] J. Espinosa-García and J. C. Corchado, "Analytical potential energy surface and kinetics of the $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ hydrogen abstraction and the ammonia inversion reactions," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 12, pp. 4455–4463, 2010.
- [40] S. T. Banks and D. C. Clary, "Reduced dimensionality quantum dynamics of $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ on an ab initio potential," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 8, pp. 933–943, 2007.
- [41] J. C. Corchado, J. L. Bravo, and J. Espinosa-García, "The hydrogen abstraction reaction $\text{H} + \text{CH}_4$. I. New analytical potential energy surface based on fitting to ab initio calculations," *Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 18, pp. 184314–184323, 2009.
- [42] C. Rángel, M. Navarrete, and J. Espinosa-García, "Potential energy surface for the $\text{F}(^2\text{P}_{3/2}, ^2\text{P}_{1/2}) + \text{CH}_4$ hydrogen abstraction reaction. Kinetics and dynamics study," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 7, pp. 1441–1448, 2005.

- [43] J. Espinosa-García, "New analytical potential energy surface for the $\text{CH}_4 + \text{H}$ hydrogen abstraction reaction: thermal rate constants and kinetic isotope effects," *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 24, pp. 10664–10673, 2002.
- [44] J. C. Corchado and J. Espinosa-García, "Analytical potential energy surface for the $\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$ reaction: application of variational transition-state theory and analysis of the equilibrium constants and kinetic isotope effects using curvilinear and rectilinear coordinates," *Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 10, pp. 4013–4021, 1997.
- [45] J. Espinosa-García and J. C. Corchado, "Analytical surface for the reaction with no saddle-point $\text{NH}_3 + \text{F} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{FH}$. Application of variational transition state theory," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 40, pp. 7336–7344, 1997.
- [46] J. Espinosa-García, J. Sansón, and J. C. Corchado, "The $\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$ reaction: potential energy surface, rate constants, and kinetic isotope effects," *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 2, pp. 466–473, 1998.
- [47] J. Espinosa-García and J. C. García-Bernaldez, "Analytical potential energy surface for the $\text{CH}_4 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ reaction. Thermal rate constants and kinetic isotope effects," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, no. 10, pp. 2345–2351, 2000.
- [48] J. Espinosa-García, J. L. Bravo, and C. Rangel, "New analytical potential energy surface for the $\text{F}(^2\text{P}) + \text{CH}_4$ hydrogen abstraction reaction: kinetics and dynamics," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 14, pp. 2761–2771, 2007.
- [49] J. C. Corchado, D. G. Truhlar, and J. Espinosa-García, "Potential energy surface, thermal, and state-selected rate coefficients, and kinetic isotope effects for $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 21, pp. 9375–9389, 2000.
- [50] C. Rangel, M. Navarrete, J. C. Corchado, and J. Espinosa-García, "Potential energy surface, kinetics, and dynamics study of the $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 12, pp. 124306–124324, 2006.
- [51] J. Espinosa-García, "Potential energy surface for the $\text{CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Br}$ hydrogen abstraction reaction: thermal and state-selected rate constants, and kinetic isotope effects," *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 5, pp. 2076–2086, 2002.
- [52] C. Rangel and J. Espinosa-García, "Potential energy surface for the $\text{CCl}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CCl}_3 + \text{ClH}$ reaction: kinetics and dynamics study," *Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 13, pp. 134315–134319, 2005.
- [53] J. Espinosa-García and J. C. Corchado, "Potential energy surface for a seven-atom reaction. Thermal rate constants and kinetic isotope effects for $\text{CH}_4 + \text{OH}$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 13, pp. 5731–5739, 2000.
- [54] R. J. Duchovic, Y. L. Volobuev, G. C. Lynch et al., "POLTLIB," 2001.
- [55] X. Zhang, B. J. Braams, and J. M. Bowman, "An ab initio potential surface describing abstraction and exchange for $\text{H} + \text{CH}_4$," *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 2, pp. 021104–021108, 2006.
- [56] Z. Xie, J. M. Bowman, and X. Zhang, "Quasiclassical trajectory study of the reaction $\text{H} + \text{CH}_4 (v_3 = 0, 1) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ using a new ab initio potential energy surface," *Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 13, pp. 133120–133127, 2006.
- [57] T. Wu, H. J. Werner, and U. Manthe, "Accurate potential energy surface and quantum reaction rate calculations for the $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 16, pp. 164307–164318, 2006.
- [58] F. Huarte-Larrañaga and U. Manthe, "Quantum dynamics of the $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ reaction: full-dimensional and reduced dimensionality rate constant calculations," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 12, pp. 2522–2529, 2001.
- [59] G. Schiffler, U. Manthe, and G. Nyman, "Full-dimensional quantum reaction rate calculations for $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ on a recent potential energy surface," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 36, pp. 9617–9622, 2010.
- [60] J. W. Sutherland, M. C. Su, and J. V. Michael, "Rate constants for $\text{H} + \text{CH}_4$, $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, and CH_4 dissociation at high temperature," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 33, no. 11, pp. 669–684, 2001.
- [61] G. J. Germann, Y. D. Huh, and J. J. Valentini, "State-to-state dynamics of atom + polyatom abstraction reactions. II. The $\text{H} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{HD}(v, J') + \text{CD}_3$ reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 8, pp. 1957–1966, 1992.
- [62] W. Hu, G. Lendvay, D. Troya et al., "H + CD₄ abstraction reaction dynamics: product energy partitioning," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 9, pp. 3017–3027, 2006.
- [63] J. P. Camden, H. A. Bechtel, and R. N. Zare, "Dynamics of the simplest reaction of a carbon atom in a tetrahedral environment," *Angewandte Chemie*, vol. 42, no. 42, pp. 5227–5230, 2003.
- [64] J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown et al., "A reinterpretation of the mechanism of the simplest reaction at an sp³-hybridized carbon atom: $\text{H} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CD}_3 + \text{HD}$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 34, pp. 11898–11899, 2005.
- [65] J. P. Camden, W. Hu, H. A. Bechtel et al., "H + CD₄ abstraction reaction dynamics: excitation function and angular distributions," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 2, pp. 677–686, 2006.
- [66] W. Zhang, Y. Zhou, G. Wu et al., "Depression of reactivity by the collision energy in the single barrier $\text{H} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{HD} + \text{CD}_3$ reaction," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 107, no. 29, pp. 12782–12785, 2010.
- [67] C. Rangel, J. Sansón, J. C. Corchado, J. Espinosa-García, and G. Nyman, "Product angular distribution for the $\text{H} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{HD} + \text{CD}_3$ reaction," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 37, pp. 10715–10719, 2006.
- [68] J. Espinosa-García, G. Nyman, and J. C. Corchado, "The hydrogen abstraction reaction $\text{H} + \text{CH}_4$. II. Theoretical investigation of the kinetics and dynamics," *Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 18, pp. 184315–184323, 2009.
- [69] J. P. Camden, H. A. Bechtel, D. J. A. Brown, and R. N. Zare, "Effects of C-H stretch excitation on the $\text{H} + \text{CH}_4$ reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 13, pp. 134301–134309, 2005.
- [70] C. Rangel, J. C. Corchado, and J. Espinosa-García, "Quasi-classical trajectory calculations analyzing the reactivity and dynamics of asymmetric stretch mode excitations of methane in the $\text{H} + \text{CH}_4$ reaction," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 35, pp. 10375–10383, 2006.
- [71] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1955.
- [72] G. E. Moyano and M. A. Collins, "Interpolated potential energy surface for abstraction and exchange reactions of $\text{NH}_3 + \text{H}$ and deuterated analogues," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 113, no. 4, pp. 225–232, 2005.
- [73] J. Espinosa-García, "Capability of LEPS surfaces to describe the kinetics and dynamics of non-collinear reactions," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 1, pp. 134–139, 2001.

- [74] J. Espinosa-García, "Capability of LEP-type surfaces to describe noncollinear reactions. 2. Polyatomic systems," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 38, pp. 8748–8755, 2001.
- [75] B. C. Garrett and D. G. Truhlar, "A least-action variational method for calculating multidimensional tunneling probabilities for chemical reactions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 10, pp. 4931–4938, 1983.
- [76] R. Meana-Pañeda, D. G. Truhlar, and A. Fernández-Ramos, "Least-action tunnelling transmission coefficient for polyatomic reactions," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 6, no. 1, pp. 6–17, 2010.
- [77] T. Ko, P. Marshall, and A. Fontijn, "Rate coefficients for the $\text{H} + \text{NH}_3$ reaction over a wide temperature range," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 4, pp. 1401–1404, 1990.
- [78] J. Espinosa-García and J. C. Corchado, "Quasi-classical trajectory calculations of the hydrogen abstraction reaction $\text{H} + \text{NH}_3$," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 21, pp. 6194–6200, 2010.
- [79] A. M. Hapern, B. R. Ramachandran, and E. D. Glendening, "The inversion potential of ammonia: an intrinsic reaction coordinate calculation for student investigation," *Journal of Chemical Education*, vol. 84, no. 6, pp. 1067–1072, 2007.
- [80] V. Špirko, "Vibrational anharmonicity and the inversion potential function of NH_3 ," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 101, no. 1, pp. 30–47, 1983.
- [81] V. M. Devi, P. P. Das, K. N. Rao, S. Urban, D. Papoušek, and V. Špirko, "The diode laser spectrum of the V_2 band of $^{14}\text{ND}_3$ and $^{15}\text{ND}_3$," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 88, pp. 293–299, 1981.
- [82] M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H. J. Werner, "An investigation of the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction based on a full ab initio description of the open-shell character of the $\text{F}(^2\text{P})$ atom," *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 24, pp. 11084–11100, 2000.
- [83] G. Capecchi and H. J. Werner, "Ab initio calculations of coupled potential energy surfaces for the $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}, ^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}_2$ reaction," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, no. 21, pp. 4975–4983, 2004.
- [84] M. H. Alexander, H. J. Werner, and D. E. Manolopoulos, "Spin-orbit effects in the reaction of $\text{F}(^2\text{P})$ with H_2 ," *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, no. 14, pp. 5710–5713, 1998.
- [85] S. H. Lee, "State-specific excitation function for $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{H}_2$ ($v = 0, j$): effects of spin-orbit and rotational states," *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 17, pp. 8229–8232, 1999.
- [86] S.-H. Lee and K. Liu, "Exploring the spin-orbit reactivity in the simplest chlorine atom reaction," *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 14, pp. 6253–6259, 1999.
- [87] F. Dong, S. H. Lee, and K. Liu, "Direct determination of the spin-orbit reactivity in $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2}, ^2\text{P}_{1/2}) + \text{H}_2/\text{D}_2/\text{HD}$ reactions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 3, pp. 1197–1204, 2001.
- [88] M. H. Alexander, G. Capecchi, and H. J. Werner, "Theoretical study of the validity of the Born-Oppenheimer approximation in the $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ reaction," *Science*, vol. 296, no. 5568, pp. 715–718, 2002.
- [89] N. Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini et al., "Differential cross sections from quantum calculations on coupled ab initio potential energy surfaces and scattering experiments for $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{H}_2$ reactions," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 1, pp. 013201–013204, 2003.
- [90] M. H. Alexander, G. Capecchi, and H.-J. Werner, "Details and consequences of the nonadiabatic coupling in the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{H}^2$ reaction," *Faraday Discussions*, vol. 127, pp. 59–72, 2004.
- [91] E. Garand, J. Zhou, D. E. Manolopoulos, M. H. Alexander, and D. M. Neumark, "Nonadiabatic interactions in the $\text{Cl} + \text{H}_2$ reaction probed by ClH_2^- and ClD_2^- photoelectron imaging," *Science*, vol. 319, no. 5859, pp. 72–75, 2008.
- [92] D. M. Neumark, "Slow electron velocity-map imaging of negative ions: applications to spectroscopy and dynamics," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 51, pp. 13287–13301, 2008.
- [93] X. Wang, W. Dong, C. Xiao et al., "The extent of non-born-oppenheimer coupling in the reaction of $\text{Cl}(^2\text{P})$ with *para*- H_2 ," *Science*, vol. 322, no. 5901, pp. 573–576, 2008.
- [94] M. Monge-Palacios and J. Espinosa-García, "Reaction-path dynamics calculations of the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ hydrogen abstraction reaction: the role of the intermediate complexes," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 12, pp. 4418–4426, 2010.
- [95] M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. C. Corchado, and J. Espinosa-García, "Analytical potential energy surface for the reaction with intermediate complexes $\text{NH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{HCl}$: application to the kinetics study," *International Journal of Quantum Chemistry*. In press.
- [96] J. Espinosa-García, "Analytical potential energy surface for the $\text{GeH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{GeH}_3 + \text{H}_2$ reaction: thermal and vibrational-state selected rate constants and kinetic isotope effects," *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 20, pp. 9330–9336, 1999.
- [97] J. Espinosa-García, C. Rangel, M. Monge-Palacios, and J. C. Corchado, "Kinetics and dynamics study of the $\text{H} + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{HCl}(v', j') + \text{CCl}_3$ reaction," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 128, pp. 743–755, 2010.
- [98] C. Rangel and J. Espinosa-García, "Analytical potential energy surface describing abstraction reactions in asymmetrically substituted polyatomic systems of type $\text{CX}_3\text{Y} + \text{A} \rightarrow \text{products}$," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 2, pp. 537–547, 2006.
- [99] C. Rangel and J. Espinosa-García, "Potential energy surface for asymmetrically substituted reactions of type $\text{CWXYZ} + \text{A}$. kinetics study," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 23, pp. 5057–5062, 2007.
- [100] D. C. Clary, "Theoretical studies on bimolecular reaction dynamics," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 105, no. 35, pp. 12649–12653, 2008.
- [101] S. Kondo, K. Tokuhashi, A. Takahashi, and M. Kaise, "Ab initio study of reactions between halogen atoms and various fuel molecules by Gaussian-2 theory," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 79, no. 1–2, pp. 77–86, 2000.
- [102] Y. Gao, I. M. Alecu, P.-C. Hsieh, B. P. Morgan, P. Marshall, and L. N. Krasnoperov, "Thermochemistry is not a lower bound to the activation energy of endothermic reactions: a kinetic study of the gas-phase reaction of atom-chlorine with ammonia," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 21, pp. 6844–6850, 2006.
- [103] Z. F. Xu and M. C. Lin, "Computational studies on the kinetics and mechanisms for NH_3 reactions with ClO_x ($x = 0-4$) radicals," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 4, pp. 584–590, 2007.
- [104] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "Hybrid meta density functional theory methods for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions: the MPW1B95 and MPWB1K models and comparative assessments for hydrogen bonding and van der Waals interactions," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 33, pp. 6908–6918, 2004.

Isotope effects on the dynamics properties and reaction mechanism in the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ reaction: a QCT and QM study

Manuel Monge-Palacios · Cipriano Rangel ·
Joaquin Espinosa-García · Hong Fu ·
Minghui Yang

Received: 28 September 2012 / Accepted: 6 February 2013 / Published online: 19 February 2013
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Abstract Isotope effects on dynamics properties and reaction mechanism in the title reaction, which evolve through deep wells in the entry and exit channels, were analysed using both quasi-classical trajectory and reduced dimensional quantum mechanical calculations, for collision energies in the range 3.0–10.0 kcal mol⁻¹, on an analytical potential energy surface (PES-2010) recently developed by our group. The analysis of different dynamics properties (reaction probability, product energy partitioning, and product rovibrational distributions) shows the reaction behaviour of the two reactions, $\text{Cl} + \text{NH}_3$ and $\text{Cl} + \text{ND}_3$, to be similar: direct mechanism, with a small percentage of indirect mechanisms, that is, trapping complex mediated. We find that the only dynamics property dependent on the isotope effect is the product scattering distribution. In particular, while the perdeuterated reaction favours backward scattering, the perprotio analogue favours forward scattering. This behaviour is related to the smaller maximum impact parameter for the perdeuterated reaction.

Keywords $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction · Isotope effect · Reaction dynamics · Reaction mechanism

1 Introduction

The chemistry of the reaction of ammonia with chlorine atoms is very complex, with many intermediate fast reactions being involved [1]. Perhaps unsurprisingly therefore, the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(\text{v}) \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ hydrogen abstraction reaction has been little studied, either experimentally or theoretically. Only two experimental kinetics measurements have been reported [2, 3], and we know of only four theoretical studies [3–6]. The reaction is endothermic and very slow, but the most interesting characteristic is the presence of deep wells in the entry and exit channels which can influence the reaction dynamics.

In a very recent work [7], we constructed an analytical potential energy surface, PES-2010, for this reaction and its isotope analogues. This surface is based exclusively on high-level ab initio calculations. We found that the ab initio information used in the fit is well reproduced by the new PES-2010 surface, especially the barrier height and the depth of the wells, and that this surface reproduces the experimental forward rate constants in the common temperature range. However, to the best of our knowledge, no dynamics information about this reactive system is available, either experimental or theoretical, and only recently has our group begun a series of dynamics studies using quasi-classical (QCT) and quantum-mechanical (QM) calculations to analyse the role that these complexes in the entry and exit channels play in the dynamics and the atomic-level mechanisms [8, 9]. Due to the presence of the reactant well, we found different mechanisms of reaction

Manuel Monge-Palacios and Hong Fu contributed equally to this work.

Published as part of the special collection of articles derived from the 8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA 2012).

M. Monge-Palacios · C. Rangel · J. Espinosa-García (✉)
Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura,
06071 Badajoz, Spain
e-mail: joaquin@unex.es

H. Fu · M. Yang
State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic
and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics and
Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071,
People's Republic of China

depending on the collision energy: indirect at low ($<3 \text{ kcal mol}^{-1}$) and direct at high ($>5 \text{ kcal mol}^{-1}$) collision energies [8].

To go deeper into the understanding of this reaction and the role of the isotopic substitution, in the present work, we describe a combined QCT/QM dynamics study of the deuterated analogue reaction, $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3(v=0) \rightarrow \text{DCl} + \text{ND}_2$, using the same analytical PES-2010 surface. By comparing the results with the perprotio system, we shall analyse the influence of the complexes in the entry and exit channels on the dynamics and the atomic-level mechanism. Unfortunately, as in the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction, neither experimental nor theoretical dynamics information is available for comparison.

The article is structured as follows. Section 2 briefly outlines the potential energy surface, and the energy and computational details of the quasi-classical trajectory (QCT) and reduced dimensionality quantum mechanical (QM) methods for the dynamics study of the deuterated reaction. Section 3 presents the QCT and QM dynamics results, together with a comparison with the perprotio reaction. This latter is re-analysed based on the new findings of the reduced dimensionality QM calculations which called into question the previous conclusions about the mechanism at very low energies [8]. Finally, the conclusions are presented in Sect. 4.

2 Theory and computational details

2.1 Potential energy surface

All calculations were performed on a potential energy surface (PES-2010) recently constructed by our group for the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3(v) \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ gas-phase polyatomic reaction and its isotopic analogues [7]. The surface is symmetric with respect to permutation of the ammonia hydrogen atoms, a feature especially interesting for dynamics calculations. The functional form was developed in the cited work and therefore will not be repeated here. Basically, it consists of three LEP-type stretch terms (str), augmented by valence (val) bending terms, and a series of switching functions allowing the smooth change from pyramidal NH_3 to the planar NH_2 product in the hydrogen abstraction reaction. It depends on 32 adjustable parameters. As input data in the fitting process, we used exclusively very high-level ab initio calculations [CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ]. If one neglects the spin-orbit coupling, then electronic ^2P ground state of the chlorine atom is triply degenerate. Interaction with the NH_3 molecule removes this degeneracy, giving rise in general to three orthogonal states. In the Cs symmetry, the states are as follows: $1^2\text{A}'$, $2^2\text{A}'$, and $2^2\text{A}''$. Nevertheless, only the

one with lowest energy ($1^2\text{A}'$) adiabatically correlates with the $\text{HCl}(X^1\Sigma^+) + \text{NH}_2(X^2)$ products. Thus, we shall focus attention on the ground state ($1^2\text{A}'$).

The PES-2010 has a reaction energy of $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, and the transition state is located 'late' on the reaction path with a barrier height of $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. In addition, it presents two deep wells—one in the entry valley, stabilised $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ with respect to the reactants, and another in the exit channel, stabilised $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ with respect to the products. This surface has been tested [7], finding good agreement with the available experimental data. Figure 1 shows the potential energy and the adiabatic changes (i.e., zero-point energy included) along the reaction paths for the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3$ and $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ for comparison. While the reactant wells present similar stabilities, the adiabatic barriers, the products wells, and the endothermicity are $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ higher for the deuterated reaction. Note however that with a higher barrier height, the deuterated reaction presents a deeper reactant well. Obviously, these differences could have consequences on the kinetics and dynamics.

2.2 Available energy and reaction threshold

Formally, the total energy (zero-point energy included) available to reaction is

$$E_{\text{avail}} = E_{\text{int,react}} + E_{\text{coll}} \quad (1)$$

where $E_{\text{int,react}}$ and E_{coll} are, respectively, the internal energy of the reactants and the collision energy. For the endothermic $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3(v=0)/\text{NH}_3(v=0)$ reactions, the minimum energy to open the deuterium/hydrogen abstraction reaction does not depend on the adiabatic barrier, $3.5/2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, but on the adiabatic reaction

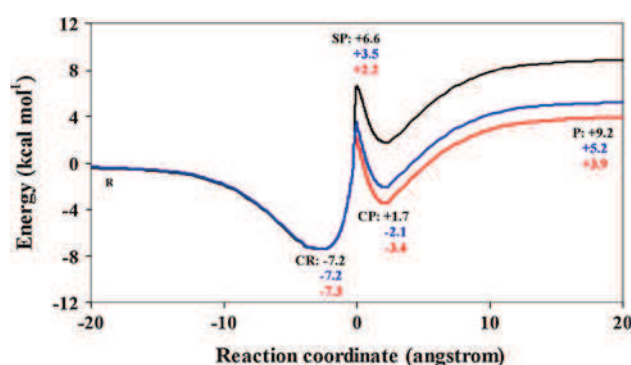


Fig. 1 Plots of the non-relativistic potential energy (black line) and adiabatic (i.e., zero-point energy included) profiles along the reaction path for the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3$ (blue line) and $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3$ (red line) reactions using the PES-2010 surface. For each stationary point, the first entry corresponds to the potential energy along the path, the second to the adiabatic energy for the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction, and the third to the adiabatic energy for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction. All values with respect to the reactants, level zero

energy, 5.2/3.9 kcal mol⁻¹, respectively, which is the reaction threshold in each reaction. Classically, one must expect that only encounters with E_{avail} above-the-reaction threshold, 5.2 kcal mol⁻¹ for the perdeuterated reaction and 3.9 kcal mol⁻¹ for the perprotio reaction, will result in products. However, in this particular reaction, these data merit more attention, as was extensively analysed in our previous paper [8]. Here, therefore, we present just a brief synthesis.

First, the experimental enthalpy of reaction is unknown and must be obtained from the corresponding enthalpies of formation, $\Delta H_f(0\text{K})$. However, while the ΔH_f 's of all the compounds are well established [10], the proposed experimental values of the NH₂/ND₂-free radical are a subject of serious controversy, with an uncertainty of ± 1.0 kcal mol⁻¹ in accordance with the latest experimental value [11]. Second, the reactant NH₃/ND₃ rotational energy can be calculated theoretically from the equipartition energy, $(3/2)RT$, or sampled from a thermal distribution, as in the present paper in which a temperature of 300 K is used. Obviously, this rotational energy is available for reaction. At this temperature, $(3/2)RT = 0.9$ kcal mol⁻¹.

Therefore, given the reactant rotational energy and the experimental uncertainties in the enthalpy of reaction, it is very difficult to propose a minimum collision energy with which to surpass the reaction threshold. A reasonable theoretical approach is to suppose a lower limit for the collision energy. In our previous study on the Cl + NH₃ reaction, we use a value ≥ 2.5 kcal mol⁻¹, and in the present study for the Cl + ND₃ reaction, we propose a value ≥ 4.0 kcal mol⁻¹. Obviously, one expects that the experimental detection of products at the lower limit, if the interaction finally results in products, will present serious problems since the products' signal will be blurred by the experimental noise. Thus, these reactions represent a clear challenge experimentally at low energies.

2.3 Quasi-classical trajectory calculations

Quasi-classical trajectory calculations [12–14] were carried out using the VENUS96 code [15], customised to incorporate our analytical PESs. The accuracy of the trajectories was checked by the conservation of total energy and total angular momentum. The integration step was 0.1 fs, with an initial separation between the Cl atom and the ammonia centre of mass of 10.0 Å. Moreover, additional tests were performed at larger distances, 12.0 and 14.0 Å, finding no differences in final results. The trajectories were finished when the Cl–N distance was greater than 11.0 Å. As in the Cl + NH₃ reaction, at low collision energies, this large distance represents very long times of flight as compared with the high-energy regime. For direct comparison with the perprotio reaction, the vibrational energy corresponds

to the ND₃ in its ground vibrational state, and the rotational energies were obtained by thermal sampling at 300 K from a Boltzmann distribution. The reactant collision energies considered ranged from 3.0 to 10.0 kcal mol⁻¹.

For each energy, the maximum value of the impact parameter, b_{max} , was determined by first calculating batches of 10,000 trajectories at fixed values of the impact parameter, b , systematically increasing the value of b until no reactive trajectories were obtained. This value varied depending on the collision energy, from 3.0 Å at 3.0 kcal mol⁻¹ to 2.7 Å at 10.0 kcal mol⁻¹. Note that for the Cl + NH₃ reaction, the values in this range vary from 3.9 to 3.2 Å.

Then, batches of 200,000 trajectories were calculated for each collision energy, with the impact parameter, b , sampled from

$$b = b_{\text{max}}R^{1/2} \quad (2)$$

where R is a random number in the interval [0,1]. Moreover, to allow comparison with the QM calculations which were performed at $J = 0$, selected calculations on the PES-2010 surface were repeated with an impact parameter $b = 0$. In total, about 2×10^6 trajectories were run.

The reaction probability, $P_r = N_r/N_T$, is the ratio of the number of reactive trajectories to the total number of trajectories, while the reaction cross section is defined as

$$\sigma_r \pi b_{\text{max}}^2 (N_r/N_T) \quad (3)$$

Because of the large number of trajectories run, the sampling with respect to the impact parameter and rovibrational states is good enough to allow one to expect that the results do not depend on the averaging method. Therefore, Eq. (3) can be applied despite its simplicity.

It is well known that one of the difficulties with quasi-classical simulations is related to the question of how to handle the zero-point energy (ZPE) problem. Various strategies have been proposed to correct this quantum-mechanical effect, but no really satisfactory alternatives have emerged (see, for instance, Refs. [16, 17] and references therein). Here, we employed a pragmatic solution, the so-called passive method, which consists of running the trajectories with no quantum constraint to subsequently analyse the trajectories and discard those that are not allowed in a quantum mechanical world, even knowing that this method perturbs the statistics and can therefore lead to uncertainties in the dynamics study [18]. Recently, our group has analysed the ZPE problem in QCT calculations using full-dimensional QM results on the same PES as a target for the H + NH₃ reaction [19]. So, in Eq.(3), the correct determination of the number of reactive trajectories, N_r , and the total number of trajectories, N_T , has to be done having in mind the ZPE problem. So, we have three possible values of calculating N_r : counting all the reactive

trajectories (N_r^{all}), counting only those that lead to both products with vibrational energy above their ZPE, which is named histogram binning with double ZPE constraint, HB-DZPE, and counting only the trajectories that lead to the newly formed bond, HCl, with vibrational energy above its ZPE, following Thrular's [20] and Schatz's [21] suggestions, who suggested that the ZPE constraint should be applied just to the newly formed bond. We call this method histogram binning with ZPE-HCl constraint, HB-ZPE-HCl.

However, this way of removing trajectories from the N_r count without taking into account, the behaviour of the total ensemble of trajectories can lead erroneous results, because as mentioned above, it modifies the statistics [16, 18, 22]. So, here we count the total number of trajectories, N_T , in two ways. First, as it has been usual in the QCT literature, we consider the total number of trajectories ran in the calculation, N_T^{all} . In the second approach, N_T in Eq. (3) is replaced by the total number of trajectories minus the number of reactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the two products or the H₂ product (depending on whether we use the HB-DZPE or HB-ZPE-H2 criterion), and minus the number of nonreactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the NH₃ reactant. This number we call, N_T^* . Therefore, we have six counting methods for the calculations of the reaction probability, N_r/N_T , and therefore of the reaction cross section: $N_r^{\text{all}}/N_T^{\text{all}}$, $N_r^{\text{HB-DZPE}}/N_T^{\text{all}}$, $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^{\text{all}}$, N_r^{all}/N_T^* , $N_r^{\text{HB-DZPE}}/N_T^*$, $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$.

Taking the full-dimensional QM calculations as a target we found [19] that the best agreement was obtained with the $N_r^{\text{HB-ZPE-HCl}}/N_T^*$ approach. In the previous paper [8] on the Cl + NH₃, we used this criterion, and given that in the present paper, we study isotope effects on the Cl + NH₃ reaction, we use the same approach. So, possible errors in the counting methods can cancel out.

2.4 Quantum mechanical calculations

A seven-dimensional quantum dynamics model for the reaction $X + YCZ_2$ was employed in this work. The details of the method have been described elsewhere [23] and will only be briefly outlined here. For the Cl + ND₃ reaction, Jacobi coordinates are employed to describe the motion of the system (Fig. 2). \mathbf{R} is the vector from the centre of mass of ND₃ to the Cl atom; \mathbf{r} is the vector from the centre of mass of ND₂ to the third D atom; q is the bond length of ND and is fixed at its equilibrium values; χ is the bond angle between the two ND bonds; and the vector \mathbf{s} is the symmetry axis of the NH₂ group. The bending angle between vectors \mathbf{R} and \mathbf{r} is defined to be θ_1 ; ϕ_1 is the azimuth angle of the rotation of ND₃ around the vector \mathbf{r} ; θ_2 is the bending angle between vectors \mathbf{r} and \mathbf{s} ; and ϕ_2 is

the azimuth angle of the rotation of ND₂ around vector \mathbf{s} . The atomic masses are denoted as m_{Cl} , m_{N} , and m_{D} .

The model Hamiltonian for the Cl + ND₃ system is

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{J}_{\text{tot}} - \hat{J})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{K}_{\text{ND}_2}^{\text{vib}} + \hat{K}_{\text{ND}_2}^{\text{rot}} + V(R, r, \chi, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2) \quad (4)$$

where μ_R is the reduced mass of the Cl + ND₃ system and μ_r is the reduced mass of D + ND₂. The first two terms are the kinetic energy operators for R and r , respectively; \hat{J}_{tot} is the total angular momentum operator of the system; \hat{J} is the rotational angular momentum operator of ND₃; and \hat{l} is the orbital angular momentum operator of atom Y with respect to ND₂. The last term $V(R, r, \chi, \theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2)$ is the potential energy.

By fixing the ND bond lengths at their equilibrium values, the vibrational kinetic energy operator of the ND₂ bending vibration is

$$\hat{K}_{\text{ND}_2}^{\text{vib}} = -\frac{1}{\mu_1 q^2} \frac{1}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} + \frac{1}{\mu_2 q^2} \left(\frac{\cos \chi}{\sin \chi} \frac{\partial}{\partial \chi} \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} + \sin \chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \quad (5)$$

where $\mu_1 = m_{\text{N}}$ and $\mu_2 = m_{\text{N}}m_{\text{D}}/(m_{\text{N}} + m_{\text{D}})$ are the reduced masses. The rotation of the ND₂ group is approximated to be decoupled from its vibrational motion and described by an asymmetric rigid rotor Hamiltonian, with the rotational constants $\{B_X, B_Y, B_Z\}$ varying with the bending angle χ .

$$\hat{K}_{\text{ND}_2}^{\text{rot}} = \frac{1}{2}(B_X + B_Y)j_z^2 + \left[B_Z - \frac{1}{2}(B_X + B_Y) \right] j_z^2 + \frac{1}{2}(B_X - B_Y)(j_+^2 + j_-^2) \quad (6)$$

where \hat{J} is the angular momentum operator of the ND₂ group, \hat{J}_z is the z -component of \hat{J} , and \hat{J}_+ and \hat{J}_- are the shift operators.

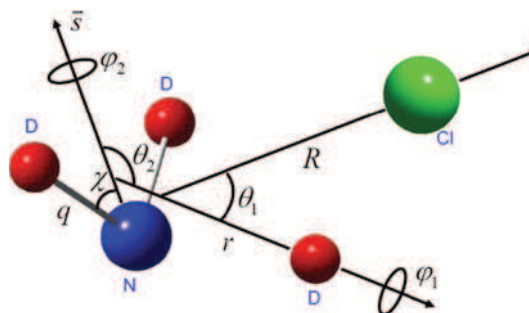


Fig. 2 Jacobi coordinates of the $X + YCZ_2$ model for the Cl + ND₃ reaction

Because of the double well in this reaction, we used an extremely large basis set in the work. In the L-shape technique used for coordinates R and r , a total of 480 basis sine functions ranging from 2.5 to 23.0 Bohr were used for the R basis set expansion with 410 nodes in the interaction region. The range of r was set to be from 1.0 to 21.0 Bohr to include the well in the product side, and 5 and 140 basis functions were used in the asymptotic and interaction regions, respectively. For the ND_2 bending mode, 1 PODVR (potential-optimised discrete variable representation) node was used. The size of the rotational basis function set is controlled by the parameters, $J_{\text{max}} = 48$, $l_{\text{max}} = 30$, $j_{\text{max}} = 18$, and $k_{\text{max}} = 18$. After considering parity and C_{2v} symmetry, the size of the set of rotational basis functions was 54, 979, and the number of nodes for the integration of the rotational basis set was 654, 493. The size of the total basis function set was 3.175×10^9 and the number of nodes was 3.78×10^{10} . The dividing surface was defined at $r = 3.5$ Bohr. Due to the deep well in the entry channel and the heavy mass of the Cl atom, the entire propagation time was 25,000 a.u. with a step size of 10 a.u. for the reaction to converge from ND_3 initially in its vibrational ground state. In sum, the time-dependent quantum mechanical calculations provide total reaction probabilities as a function of the translational energy for $J_{\text{tot}} = 0$.

Before ending this section, we believe it is interesting to note that, compared with other polyatomic reactions, the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction is very complex due to its two deep van der Waals complexes on the reactant and on the product sides. The QCT approach, although classical in nature, considers all the reaction coordinates and produces very useful information.

Also, the computational cost makes it difficult to carry out a full-dimensional QM calculation for this heavy system and complex reaction, although we actually have developed the full-dimensional method. The reduced dimensional QM model used in the present paper is reasonable since the values of the spectator bond length (N–H) and bond angle (H–N–H) are almost same in the geometries of the reactant and transition state. The reduced QM calculation is thus able to explore quantum effects in this reaction at an affordable computational cost and is an useful complement to the full-dimensional QCT calculations.

3 Results and discussion

3.1 Reaction probability: influence of the reactant well and mechanism of reaction

Figure 3 shows the reaction probability as a function of the collision energy for the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction, together with

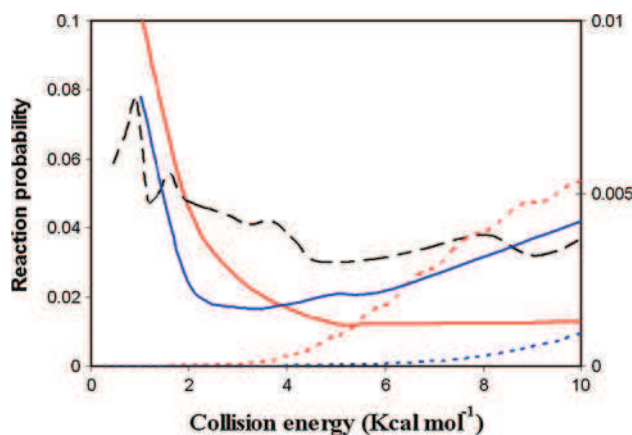


Fig. 3 Reaction probability as a function of the collision energy (kcal mol^{-1}) using the PES-2010 surface for the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction (blue lines) and $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction (red lines). Solid lines: QCT calculations ($b = 0$); dashed lines: QM calculations ($J = 0$). We also include the wrong 7D-QM calculations for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction for completeness (black-dashed line). Note that for a clearer discussion, the scales in the right and left axis are different: Only the QCT (red-solid line) and the old 7D-QM (black-dashed line) results are represented on the left axis

the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction for comparison, using the QCT and QM calculations on the same PES-2010 surface. With this plot, we shall analyse the dynamics method, the influence of the reactant well, and the mechanism of reaction.

First, it is important to note that we have found a mistake in the previous 7D-QM calculations for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction [8], and the peak in the reaction probability at low energies is wrong in the reduced dimensionality quantum dynamics calculations. In particular, the parameter to define the dividing surface was wrongly selected. In that paper, the parameter was wrongly set to be $r = 2.2$ Bohr and therefore in the entry channel and before of the saddle point ($r = 2.5$ Bohr), where r is defined as the distance between the third atom and the centre of mass of NH_2 . Thus, some wavepackets did not pass through the saddle point were wrongly considered. In the present paper, all calculations set the flux surface to be $r = 3.5$ Bohr which is in the product channel.

The new 7D-QM calculations for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction show a very different behaviour, where the reaction probability increases smoothly with collision energy from the reaction threshold. Thus, the new QM calculations show the typical behaviour of a reaction with barrier, and neither resonances nor another quantum effects are observed below the reaction barrier. Therefore, the increase in reaction probability at low energies obtained with the QCT calculations in that work [8], due to repeated collisions between the Cl and NH_3 reactants in the entry valley, was really an artefact of the QCT method based on the ZPE violation, where all trajectories appear with the vibrational energy in the NH_2 product below its ZPE, which is quantum

mechanically forbidden. The well in the entry channel yields an unphysical vibrational \rightarrow translational energy transfer, which artificially favours the use of this energy to promote the reaction, and the classical above-the-threshold reaction occurs even when the collision energy is below the quantum–mechanical threshold to reaction.

Second, due to the higher threshold for the perdeuterated reaction with respect to the perprotio ones (Fig. 1), the reactivity is smaller at all collision energies. This result agrees with the kinetic isotope effects found in our previous kinetics study [7] using the same surface, which ranged from 9.2 at 300 K to 1.4 at 2000 K. Thus, the deuteration diminishes the reactivity because the threshold is higher (~ 1.3 kcal mol $^{-1}$) due to the different ZPEs.

Third, for the Cl + ND $_3$ reaction, the QCT probability presents slight increases in reactivity with collision energy from the threshold of reaction, with slight increases also at lower energies. Is this behaviour at low energies a real effect or an artefact of the QCT calculations as in the case of the Cl + NH $_3$ reaction? The 7D-QM calculations also give a very small reactivity, indicating that few wavepackets pass through the reaction threshold, although there is no enhancement of reactivity at low collision energies. Therefore, the QCT reactivity at low energies is an artefact of the method (as in the Cl + NH $_3$ reaction), and the QM results are more realistic.

To look more deeply into the QCT results at low energies, we performed a detailed analysis of the trajectories. At low energies, we observed all reactive trajectories to appear with the vibrational energy in the ND $_2$ product below its ZPE, an effect known as ZPE violation. Thus, part of the leaked vibrational energy is used to promote the reaction, and the classical above-the-threshold reaction occurs even when the collision energy is below the quantum–mechanical threshold to reaction (the zero-point energy corrected threshold). In other words, although QCT assumes classical motion along the reaction path, there is a possibility for the reaction to occur by lowering the vibrational energy below the ZPE, even though there is not enough energy to surpass the threshold. In the analysis of trajectories in the low-energy regime, we observed that orthogonal motions on the reaction path (vibrational modes of the ND $_3$ –ND $_2$ evolution) are transformed into translational energy along the path, and that this $V \rightarrow T$ transfer was used to overcome the threshold. Therefore, the ND $_2$ product appears with vibrational energy below its ZPE, which is quantum mechanically forbidden. This is the reason for the significant values of the reaction probability at low energies observed in Fig. 3, both for the Cl + ND $_3$ and for the Cl + NH $_3$ reactions. The larger enhancement for the Cl + NH $_3$ reaction is due to lower collision energies, permitting a larger number of collisions between the Cl and NH $_3$ reactants in the entry valley, which favours the

unphysical $V \rightarrow T$ energy transfer. Therefore, the reactivity at low energies is an artefact of the QCT calculations, which is confirmed by the QM results.

For comparison purposes, we examined the influence of another two counting methods—the VEQMT [24] and the VEQMTc [25] approaches. Using the VEQMT approach, we obtained no reactive trajectory in the energy range considered, 3–10 kcal mol $^{-1}$, confirming that this approach is too restrictive, as has previously been noted [25]. In this sense, the VEQMT approach is similar to our DZPE counting method. When the less stringent VEQMTc approach is used, it should be taken into account that the zero-point energy of the product complex is 0.2 kcal mol $^{-1}$ higher than the ZPE of the products, so that no reactive trajectory should be expected with this counting method. Indeed, an energy of 10.0 kcal mol $^{-1}$ is required to obtain only 2 % of the reactive trajectories. For this system, therefore, the VEQMT and VEQMTc approaches are both too restrictive. Another non-active scheme [24] would be to require the internal energy of each product molecule to be larger than or equal to its ZPE (internal energy quantum mechanical threshold (IEQMT) scheme), which is a priori less demanding than VEQMT. In fact, we obtained no reactive trajectories in the energy range 3–5 kcal mol $^{-1}$, while at 10.0 kcal mol $^{-1}$, we obtain only 3 % of reactive trajectories. Therefore, for the present reaction, the IEQMT scheme follows being too restrictive. These results show that there is no unambiguous way to fix the leakage problem of classical mechanics, so that the only solution is via quantum mechanics [25].

Finally, we also examined the influence of the impact parameter. All the QCT calculations were re-run with b_{\max} (instead of $b = 0$). The variation of the reaction probability with the collision energy was similar in shape to the $b = 0$ case and so is not shown here. Therefore, the behaviour with energy and the possible mechanisms are independent of the choice of impact parameter. After this comparison with QM calculations, in the rest of this communication, the value used for the QCT calculations will be b_{\max} .

3.2 Nature of the trajectories and atomic-level reaction mechanisms: comparison with the Cl + NH $_3$ reaction

In order to determine the nature of the trajectories and the atomic-level mechanism, we performed an analysis of the individual reactive trajectories over the wide collision energy range considered, comparing them with the Cl + NH $_3$ system previously studied [8]. We made a distinction between direct and indirect (i.e., trapping complex mediated) mechanisms. The former involves a very brief encounter between the reactants and is the most likely in the high-energy regime. In the latter, the influence of the

Table 1 Atomic-level mechanism as a function of the collision energy for Cl(²P) + ND₃ and Cl(²P) + NH₃ reactions using the PES-2010 surface

| Collision energy ^a | Direct trajectories (%) ^b | | Indirect trajectories (%) ^c | |
|-------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--|----------------------|
| | Cl + ND ₃ | Cl + NH ₃ | Cl + ND ₃ | Cl + NH ₃ |
| 3.0 | – | 85 | – | 15 |
| 4.0 | 90 | 100 | 10 | 0 |
| 5.0 | 100 | 100 | 0 | 0 |
| 10.0 | 100 | 100 | 0 | 0 |

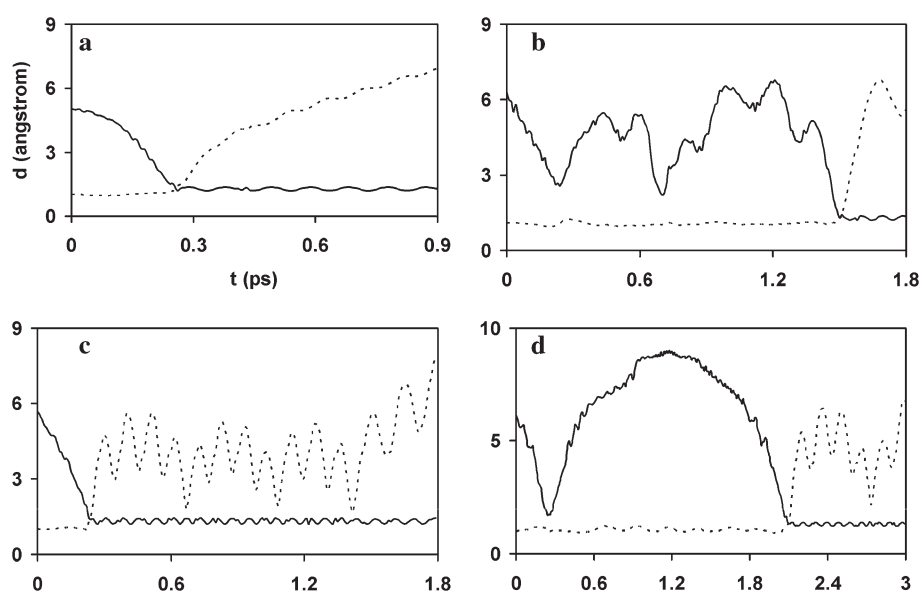
^a In kcal mol⁻¹^b Percentages calculated with respect to the total of reactive trajectories^c Total percentage of indirect trajectories (calculated with respect to the total of reactive trajectories), that is, trajectories that enter the reactant and/or product complex regions

wells in the entry and/or exit channels is important, and indeed is the dominant factor in the low-energy regime. Table 1 summarises the influence of the energy regime on the reaction mechanism, presenting the percentages of the reactive trajectories which occur via direct and indirect mechanisms for each reaction. The data at collision energies of 3.0 and 4.0 kcal mol⁻¹ for NH₃ and ND₃ reactions correspond, respectively, to the limit of the respective low-energy regime threshold.

To gain insight into the reaction mechanism, Fig. 4 shows typical cases of the evolution of the broken bond N–D (dashed line) and formed bond D–Cl (solid line) distances as a function of time. In the direct or impulse-type mechanism (Fig. 4a), $E_{\text{coll}} > 4.0$ kcal mol⁻¹, the Cl collides with ND₃ and forms the DCl product which immediately recoils away. In the indirect mechanism (Fig. 4b–d),

10 % of reactive trajectories at $E_{\text{coll}} = 4.0$ kcal mol⁻¹, the situation is more complicated since the trajectories pass through the regions of the complexes. Two basic types of trajectories were found—those that enter the reactant complex region (Fig. 4b), and those that enter the product complex region (Fig. 4c). In the former case, the Cl and ND₃ reactants undergo several collisions in the entry channel, with different energy transfers between T, R, and V. The reactive system does not fly apart following these collisions, and after a certain time, the trajectory suddenly ‘finds’ the way towards the products. The complex in the entry channel thus allows repeated encounters between the reactants before the formation of the products, explaining the reaction probability at low energies. In the latter case (Fig. 4c), once formed, the DCl and ND₂ products do not fly apart. Instead, they undergo several collisions in the exit channel, usually associated with rotation of the DCl product. After a certain time (whose magnitude depends on the trajectory), the products separate. Obviously, a combination of these two kinds of trajectory (Fig. 4b,c) is also possible, as was indeed found in the visualisation of individual reactive trajectories (Fig. 4d). At low collision energies, these indirect reactions (Fig. 4b–d) represent about 10 % of the trajectories, while at high collision energies, they represent practically 0 %. Classically, these nearly trapped trajectories, similar to the motion of a spring or to the popular ‘yo-yo’ toy, are a straightforward consequence of the presence of the reactant well. This behaviour of the direct and indirect trajectories is similar to that observed for the Cl + NH₃ reaction [8], although at higher collision energies in the perdeuterated case (see Table 1).

However, considering the arguments given in Sect. 3.1 about the possible artefact of the QCT calculations at low energies, confirmed with the reduced dimensionality QM

Fig. 4 Representative plots of different reaction mechanisms, shown as the evolution of the N–D (dashed line) and D–Cl (solid line) distances as a function of time (ps), using the PES-2010 surface: **a** direct trajectory; **b** indirect trajectory in the entry channel; **c** indirect trajectory in the exit channel; and **d** indirect trajectory in the entry and exit channels

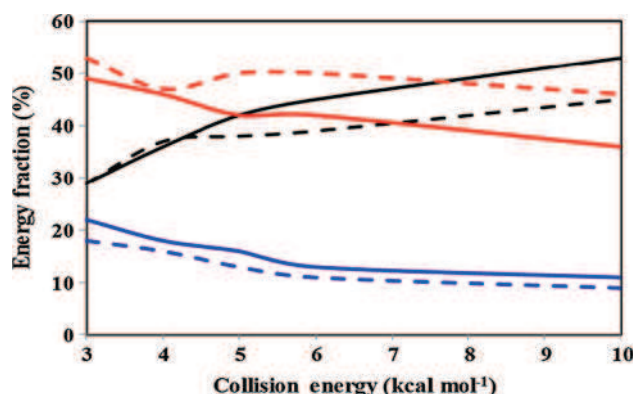


Fig. 5 QCT results using the PES-2010 surface for the Cl + ND₃ reaction (solid lines) and Cl + NH₃ reaction (dashed lines) for the average translation energy, f_{trans} , (black line), and internal energy of the products, $f_{\text{int}}(\text{ND}_2/\text{NH}_2)$, (blue line) and $f_{\text{int}}(\text{DCI}/\text{HCl})$, (red line), in percentages, as a function of the collision energy

calculations, one must be very careful about the importance of the indirect mechanism in these reactions.

3.3 Product energy partitioning

Although the product energy partitioning is an experimental property that is easily measurable and could represent a test of our theoretical results (PES and dynamic methods), unfortunately neither are data on this property currently available. Figure 5 shows, in percentages, the average translational energy, f_{trans} , and internal energy of the products, $f_{\text{int}}(\text{ND}_2)$ and $f_{\text{int}}(\text{DCI})$, as functions of the collision energy, together with the QCT results for the Cl + NH₃ reaction for comparison. The values and behaviour of the two reactions are similar—the product internal energies decrease with collision energy, while the translational energy increases by the same amount. This similarity in behaviour indicates that the partitioning of the energy in the products is fairly insensitive to the isotope effect and to the depth of the reactant well.

3.4 Product rovibrational distributions

At all the collision energies analysed, 3.0–10.0 kcal mol⁻¹, the ND₂ and DCI products appeared essentially in their respective vibrational ground state, $v = 0$.

The QCT vibrationally resolved DCI ($v = 0$) rotational distributions for the Cl + ND₃ reaction are plotted in Fig. 6 for two collision energies—low and high: 4.0 and 10.0 kcal mol⁻¹—together with the results for the Cl + NH₃ reaction for comparison. The two reactions present similar shapes, with the diatomic product appearing with a broad and hot rotational distribution. Note, however, that the QCT methods tend to give rotational distributions that are hotter and broader than experiment and the results

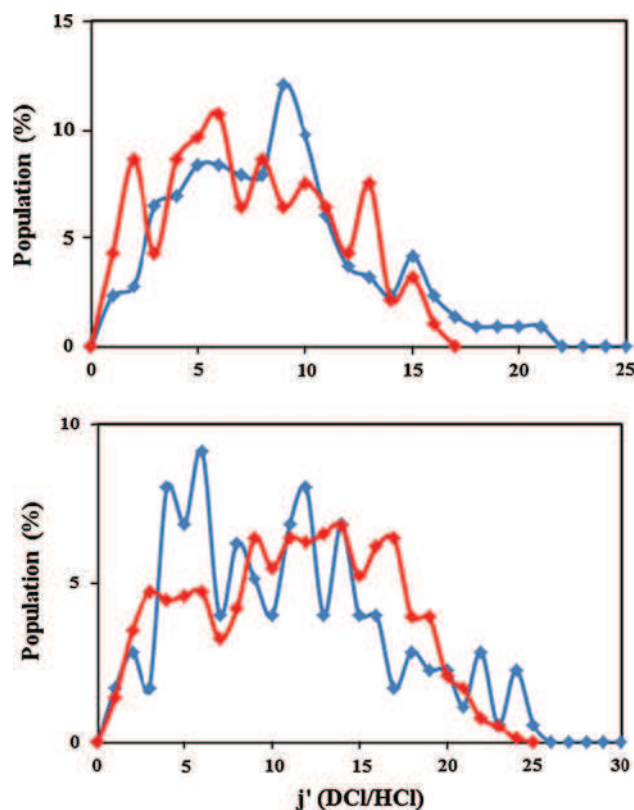


Fig. 6 QCT vibrationally resolved DCI/HCl ($v = 0$) rotational distributions using the PES-2010 surface for the Cl + ND₃ reaction (blue lines) and Cl + NH₃ reaction (red lines), for two collision energies—low and high: 4.0 and 10.0 kcal mol⁻¹ (upper and lower panels, respectively)

of quantum-mechanical methods [26–31], an effect which is an artefact of these classical methods. Given the linear transition state for this reaction, which generates little torque during an impulsive release, a priori one might have expected a colder rotational distribution. Thus, the hot rotational distribution for the two reactions could be related to the existence of deep wells in the entry and exit channels. The attractive interaction in the reactant well provides more torque and therefore more rotational excitation, while the attractive interaction in the product well may provide a more pronounced torque on the two separating products, and a greater randomization of the rotational energy, thereby explaining the hot and broad rotational distribution. Unfortunately, there are neither experimental nor other theoretical results available for comparison.

3.5 Product angular distribution

The product angular distribution is doubtless one of the most sensitive dynamics properties with which to test the quality of the surface and to examine the role of intermediate complexes in the reaction. To analyse the isotope effect, we consider two collision energies: the threshold of reaction (4.0 kcal mol⁻¹

for the perdeuterated reaction, and $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the perprotio ones), and an energy clearly above this threshold, $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, in both cases. The QCT angular scattering distribution of the diatomic product (DCI or HCl) with respect to the incident chlorine atom (obtained as the differential cross section, DCS, which was fitted using the Legendre moment method [32]) is plotted in Fig. 7.

In the threshold of reaction (Fig. 7, upper panel), while the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction showed a forward-backward shape, the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction presented a more isotropic behaviour. This is clearly related to the indirect trajectories: 38 versus 10 %. The indirect mechanism is characterised by a forward-backward distribution, as is typical of reactions occurring via a deep minimum. Thus, due to the smaller collision energy for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction (and consequently the greater importance of the indirect mechanism), the effect of the entry valley is more pronounced.

At $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, the collision energy is enough to surpass the reaction threshold, the direct trajectories

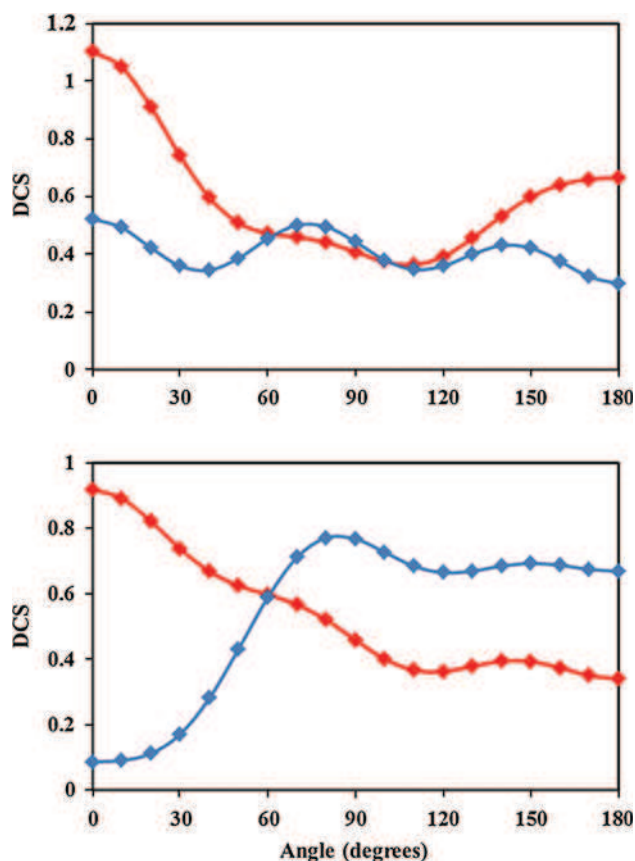


Fig. 7 QCT results using the PES-2010 surface for the DCI product angular distribution (with respect to the incident Cl) for the $\text{Cl} + \text{ND}_3 \rightarrow \text{DCI} + \text{ND}_2$ reaction (blue lines) and for the HCl product angular distribution for the $\text{Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ reaction (red lines). Upper panel low collision energy— $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction and $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction. Lower panel high collision energy— $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ for both reactions

predominate (100 % for both reactions), and the behaviour is very different (Fig. 7, lower panel). While the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction showed a sideways-forward distribution, associated with a stripping mechanism with high impact parameters, the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction shows a sideways-backward scattering, associated with lower impact parameters. Indeed, at $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, the b_{max} values are 3.2 and 2.7 \AA , respectively, for the NH_3 and ND_3 systems. To analyse more clearly the influence of the impact parameter, Fig. 8 shows the opacity function (reaction probability vs. impact parameter) in the two energy regimes analysed, threshold (upper panel) and high (lower panel). It is known that the contribution of smaller impact parameters leads to backward-scattered products. In both energy regimes, the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction presents a larger contribution of small impact parameters, favouring backward scattering.

In summary, the product scattering distribution is the only dynamics property analysed which is strongly

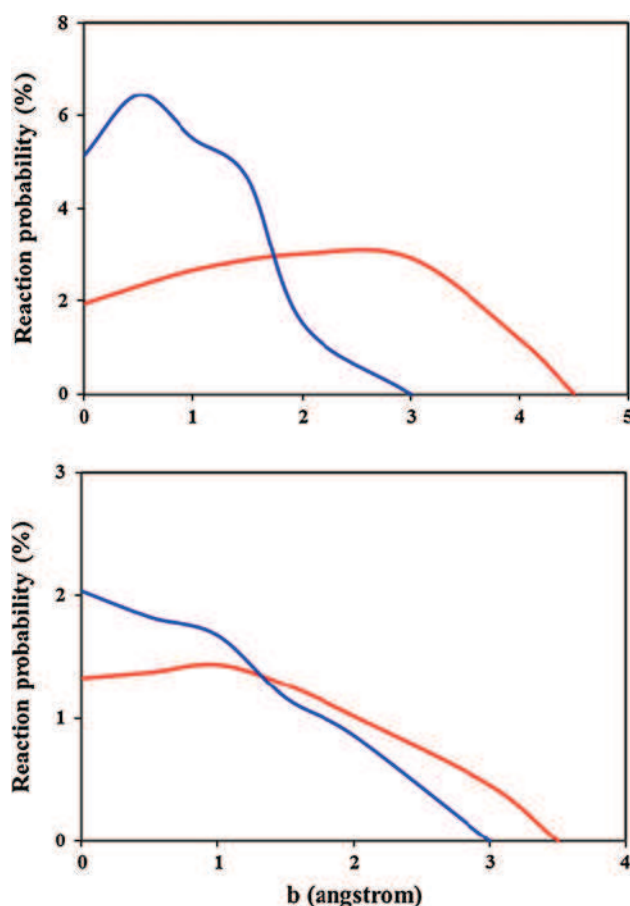


Fig. 8 Opacity function (reaction probability vs. impact parameter) using the PES-2010 surface for the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction (blue lines) and $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction (red lines). Upper panel low collision energy— $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the $\text{Cl} + \text{ND}_3$ reaction and $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the $\text{Cl} + \text{NH}_3$ reaction. Lower panel high collision energy— $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ for both reactions. In each case, the distributions are normalised so that the area under the common levels is the same

dependent on the isotope effect, and it seems to indicate that there are different mechanisms for the two isotopes. Clearly more theoretical and new experimental studies will be needed to understand these differences.

4 Conclusions

We have described an extensive state-to-state dynamics study performed on an analytical potential energy surface (PES-2010) recently developed for the gas-phase abstraction reaction $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{ND}_3 \rightarrow \text{DCI} + \text{ND}_2$, using reduced dimensionality quantum mechanical (7D-QM) and quasi-classical trajectory (QCT) calculations. In the QCT study, the zero-point energy problem was explicitly considered to avoid leakage along the trajectories, and the collision energy ranged from 3.0 to 10.0 kcal mol⁻¹. The dynamics results were compared with those for the perprotio reaction in order to analyse the isotope effect.

The QCT product energy partitioning showed that the translational energy increases with collision energy, while the internal energy of the products, DCI and ND₂, decreases by the same amount. At all the collision energies studied, the DCI and ND₂ products appeared practically in their respective vibrational ground states, while the DCI(*v* = 0) rotational distribution was broad and hot. Given that this reaction presents a linear transition state geometry, the hot distribution could be related to the existence of wells in the entry and exit channels. The attractive interaction in these wells could provide a more pronounced torque and greater randomization of the rotational energy. These two dynamics properties—product energy partitioning and rovibrational distributions—showed similar behaviour to the case of the Cl + NH₃ reaction, indicating that they are insensitive to the isotope effect.

With respect to the variation of the reaction probability with the collision energy, the Cl + ND₃ and Cl + NH₃ reactions present similar behaviour, with the probability increasing smoothly from the reaction threshold, which is the typical behaviour for reactions with a barrier. Hence, the effect of the entry valley is negligible for these reactions. We find that the product scattering distribution is the only dynamics property strongly dependent on the isotope effect, and it seems to indicate that there are different mechanisms for the two isotopes. The smaller maximum impact parameter for the perdeuterated reaction favours backward scattering, as compared to forward scattering for the perprotio analogue. In sum, the deuteration (through the ZPE effect) changes the shape of the adiabatic energy profile, possibly modifying the reaction mechanism.

Unfortunately, no experimental dynamics information is available for this polyatomic system, whether perprotio or perdeuterated. We therefore trust that this and similar theoretical studies might encourage future experimental

research into this complex reaction and its mechanism, especially at low energies.

Acknowledgments This work was partially supported by the Gobierno de Extremadura (Spain), the Fondo Social Europeo (Project No. IB10001), and the National Science Foundation of China (Projects No. 20921004, 21073229 and 20833007). MMP thanks the Gobierno de Extremadura (Spain) for a scholarship. Many calculations were carried out on the LUSITANIA computer at Computaex (Spain).

References

1. Miller JA, Bowman CT (1989) *Prog Energy Combust Sci* 15:287
2. Westenberg AA, DeHaas N (1977) *J Chem Phys* 67:2388
3. Gao Y, Alecu IM, Hsieh PC, Morgan BP, Marshall P, Krasnoperov LN (2006) *J Phys Chem A* 110:6844
4. Kondo S, Tokuhashi K, Kaise M (2000) *J Hazard Mat A* 79:77
5. Xu ZF, Lin MC (2007) *J Phys Chem A* 111:584
6. Monge-Palacios M, Espinosa-Garcia J (2010) *J Phys Chem A* 114:4418
7. Monge-Palacios M, Rangel C, Corchado JC, Espinosa-Garcia J (2012) *Int J Quantum Chem* 112:1887
8. Monge-Palacios M, Yang M, Espinosa-Garcia J (2012) *Phys Chem Chem Phys* 14:4824
9. Monge-Palacios M, Corchado JC, Espinosa-Garcia J (2012) *Phys Chem Chem Phys* 14:7497
10. Chase MW, Davis CA, Downey JR, Frurip DJ, McDonald RA, Syverud AN (1985) *JANAF Thermochemical tables*, *J Phys Chem Reference Data* vol 14, Suppl 1
11. Song Y, Qian XM, Lan KC, Ng CY, Liu J, Chen W (2001) *J Chem Phys* 115:2582
12. Porter RN, Raff LM (1976) In: Miller WH (ed) *Dynamics of molecular collisions*, part B, Ed. Plenum Press, New York
13. Truhlar DG, Muckerman JT (1979) In: Bernstein RB (ed) *Atom-molecules collision theory*. Plenum Press, New York
14. Raff LM, Thompson DL (1985) In: Baer M (ed) *Theory of chemical reaction dynamics*, vol 3. CRC Press, Boca Raton
15. Hase WL, Duchovic RJ, Hu X, Komornicki A, Lim KF, Lu Dh, Peslherbe GH, Swamy KN, van de Linde SR, Varandas AJC, Wang H, Wolf RJ (1996) *VENUS96: a general chemical dynamics computer program*. *QCPE Bull.* 16:43
16. Varandas AJC (1994) *Chem Phys Lett* 225:18
17. Duchovic RJ, Parker MA (2005) *J Phys Chem A* 109:5883
18. Guo Y, Thomson DL, Sewell TD (1996) *J Chem Phys* 104:576
19. Corchado JC, Espinosa-Garcia J, Yang M (2011) *J Chem Phys* 135:014303
20. Gray JN, Garrett BC, Truhlar DG (1979) *J Chem Phys* 70:5921
21. Kudla K, Schatz GC (1993) *Chem Phys* 175:71
22. Bonnet L (2008) *J Chem Phys* 128:044109
23. Yang M, Corchado JC (2007) *J Chem Phys* 126:214312
24. Varandas AJC (1993) *J Chem Phys* 99:1076
25. Varandas AJC (2001) *Chem Phys Lett* 340:62
26. Gerrity DP, Valentini JJ (1984) *J Chem Phys* 81:1298
27. Kliner DAV, Rinnen KD, Zare RN (1990) *Chem Phys Lett* 166:107
28. Dean BD, Ayers JD, Fernandez-Alonso F, Zare RN (2001) *J Phys Chem A* 105:2228
29. Dean BD, Ayers JD, Fernandez-Alonso F, Zare RN (2002) *J Chem Phys* 116:6634
30. Pomerantz AE, Ausfelder F, Zare RN, Althorpe SC, Aoiz FJ, Bañares L, Castillo JF (2004) *J Chem Phys* 120:3244
31. Xiao T, Bowman J, Duff JW, Braunstein M, Ramachandran B (2005) *J Chem Phys* 122:014301
32. Truhlar DG, Blais NC (1977) *J Chem Phys* 67:1532

Ab initio based potential energy surface and kinetics study of the OH + NH₃ hydrogen abstraction reaction

M. Monge-Palacios, C. Rangel, and J. Espinosa-García^{a)}

Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

(Received 13 December 2012; accepted 6 February 2013; published online 25 February 2013)

A full-dimensional analytical potential energy surface (PES) for the OH + NH₃ → H₂O + NH₂ gas-phase reaction was developed based exclusively on high-level *ab initio* calculations. This reaction presents a very complicated shape with wells along the reaction path. Using a wide spectrum of properties of the reactive system (equilibrium geometries, vibrational frequencies, and relative energies of the stationary points, topology of the reaction path, and points on the reaction swath) as reference, the resulting analytical PES reproduces reasonably well the input *ab initio* information obtained at the coupled-cluster single double triple (CCSD(T)) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, which represents a severe test of the new surface. As a first application, on this analytical PES we perform an extensive kinetics study using variational transition-state theory with semiclassical transmission coefficients over a wide temperature range, 200–2000 K. The forward rate constants reproduce the experimental measurements, while the reverse ones are slightly underestimated. However, the detailed analysis of the experimental equilibrium constants (from which the reverse rate constants are obtained) permits us to conclude that the experimental reverse rate constants must be re-evaluated. Another severe test of the new surface is the analysis of the kinetic isotope effects (KIEs), which were not included in the fitting procedure. The KIEs reproduce the values obtained from *ab initio* calculations in the common temperature range, although unfortunately no experimental information is available for comparison. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4792719>]

I. INTRODUCTION

Recently, we reviewed^{1,2} different methods of constructing potential energy surfaces (PES) in polyatomic systems ($n > 4$), using the H + CH₄ and H + NH₃ gas-phase hydrogen abstraction reactions as benchmarks. We also analysed how different problems increase the difficulty of these constructions – spin-orbit coupling, molecular size, and more complicated reactions with several maxima and minima – thereby testing the soundness and general applicability of each method. The construction of the PES describing the reactive system is without doubt one of the major bottlenecks holding back kinetics and dynamics studies of chemical reactivity, and we concluded that, although the field of small systems – typically atom-diatom – is mature, there still remains much work to be done in the field of polyatomic systems.

An exhaustive revision of the literature on the PES construction is beyond the scope of the present paper, and we refer to the reader to the abovementioned reviews^{1,2} and references therein. In brief, the most straightforward procedure to describe a reactive system is from electronic structure calculations carried out “on-the-fly,” sometimes also called “direct dynamics,”³ where every time the dynamics algorithm requires an energy, gradient, or Hessian, it is computed from electronic structure calculations or molecular mechanics methods. The advantage of this approach is the direct application of electronic structure calculations to dynamics

problems without intermediaries, but when chemical accuracy is needed, very high-level *ab initio* calculations are required, and hence the time and computational cost are very high.

The alternative to direct dynamics calculations is to construct a mathematical PES, i.e., developing an algorithm that can provide the potential energy for any given geometry of the system without depending on “on-the-fly” electronic structure computations. In this sense, three basic approaches have been considered: interpolation, fitting, and analytical (defined by functional forms). In fact, the fitting and analytical procedures share the idea of functional form, and this analytical function needs to be fitted to theoretical information. This classification is therefore arbitrary, and other possibilities can be found in the literature.¹ The interpolation methods have been widely applied in the construction of potential energy surfaces and different strategies have been developed. For instance, Collins *et al.*^{4–6} developed and applied a method for generating potential energy surfaces using a modified Shepard interpolation. The use of the energy and its first and second derivatives makes the method very robust, but computationally very expensive, especially if very high-level *ab initio* calculations are needed for a correct description of the reactive system.

Fitting methods, such as the interpolated ones considered above, have also been widely used in the construction of potential energy surfaces. Thus, for instance, a fitting procedure widely used is based on the many-body expansion (MBE) method,⁷ amplified by Varandas⁸ in the so-called double many-body expansion (DMBE) method. The potential is given by a sum of terms corresponding to atoms, diatoms,

^{a)}joaquin@unex.es.

triatoms, and tetraatoms, and a series of adjustable coefficients. Another fitting procedure has been developed and applied by Bowman *et al.*,^{9–12} in which the *ab initio* data are globally fitted to a permutational symmetry invariant polynomial. These authors have developed 16 of such PESs for polyatomic systems, and these have been recently revised.¹²

The third alternative consists of the analytical surfaces defined by functional forms. In this method, the *ab initio* data are fitted to a valence bond (VB) functional form, augmented with molecular mechanics (MM) terms which give great flexibility to the potential energy surface. These VB/MM functional forms have a long history in the development of potential energy surfaces,^{13–17} although at first the surfaces were semiempirical in the sense that theoretical and experimental data were used in the fitting procedure. This has been the methodological approach developed by our group.^{1,2} One must note, however, that this alternative has certain limitations. First, due to the large number of fitting parameters it is very hard to find a global minimum for the fit, which accurately describes the entire surface; and second, one usually obtains a number of distinct sets of mathematical parameters, all equally probable and good at reproducing the complete system. To make matters worse, as noted by Banks and Clary,¹⁸ while the differences between these parameter sets may be small, the dynamics information obtained from them can vary notably. This is especially true because small changes in the energy derivatives can cause large changes in dynamical properties of the PES. One therefore requires an extremely accurate fit to the topology of the given points to obtain an acceptable set of parameters.

In sum, starting from a basic functional form, this form must be adapted to each particular case, looking for the greatest flexibility and suitability for the problem under study. While this could represent a disadvantage with respect to the fitting or interpolation methods, because new functional forms must be developed in each case, it also represents an advantage, because simple stepwise modifications can give great flexibility to the surface. An additional advantage of this approach is the negligible computational cost of the evaluation of the potential energy surface and its derivatives, which is a very desirable feature when one wants to apply expensive QM methods for the study of these reactions.

Following the line opened with our previous study of the $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{NH}_2$ gas-phase reaction,^{19–22} in the present work we focus on reactions with complicated potentials that can have multiple minima and maxima. As Clary²³ observed recently: “Reactions with several maxima and minima in the PES present the severest challenge to calculating and fitting PES and carrying out quantum dynamics calculations.”

The strategy developed by our group^{1,2} basically consists of representing the PES as an analytical expression defined by functional forms, and fitted to high-level quantum chemistry electronic structure calculations. In the present work, we shall follow this strategy to build the PES for the gas-phase hydrogen abstraction reaction of ammonia by the hydroxyl radical



which evolves through a reactant complex (RC) in the entry channel, a saddle point (SP), and a product complex (PC) in the exit channel.

The reaction of ammonia with the hydroxyl radical is the rate-determining step of the atmospheric oxidation of ammonia,^{24,25} and it is also the key step in the combustion of nitrogen in fossil fuels.²⁶ Its kinetics has been widely studied using various experimental techniques^{27–35} and theoretical methods.^{36–42} Experimentally, the rate constants range from 4.1×10^{-14} to 2.7×10^{-13} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at room temperature, although the most recent results reduce this range: 1.47×10^{-13} to 1.60×10^{-13} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{34,43} There are several theoretical studies of this reaction, including two variational transition state theory (VTST) calculations^{40,41} of the rate constants. In the theoretical calculations, only limited information on the potential energy surface (stationary points or minimum energy path (MEP)) was reported, while a limited surface was developed by Nyman⁴² using the rotating bond approximation in which the NH_2 group is treated as a pseudoatom, i.e., the six-atom reaction was reduced to a problem of four atoms. In the present work, we report the first full-dimensional analytical potential energy surface for this polyatomic system.

The paper is structured as follows. In Sec. II, high-level electronic structure calculations are outlined, with special care taken relative to the information on the barrier height and the complexes in the entry and exit channels. In Sec. III, a detailed description of the PES and the fitting procedure is presented. A severe test of consistency of the new PES is performed in Sec. IV, comparing it with the *ab initio* calculations. The computational details are given in Sec. V. As a first application, the kinetics results are presented and discussed in Sec. VI. Finally, Sec. VII presents the conclusions.

II. ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS

In this work, we develop the PES-2012 describing the hydrogen abstraction reaction of the title. For the fitting procedure, the input information is exclusively based on high-level *ab initio* calculations describing the topology of the reaction from reactants to products, with special care taken in the description of the transition state zone, reaction path, and reaction swath.

We took the coupled-cluster singles and doubles approach, including a quasi-perturbative estimate of the connected triple excitations, correlating only valence electrons, coupled-cluster single double triple (CCSD(T)), using the correlation consistent polarized triple-zeta basis set, cc-pVTZ,⁴⁴ abbreviated CCSD(T) = FC/cc-pVTZ level, where FC means frozen core. We begin optimizing and characterizing all the stationary point geometries (reactants, products, complexes in the entry and exit channels, and saddle point). Starting from the saddle point geometry and going downhill to both the asymptotic reactant and product channels in mass-weighted Cartesian coordinates, we constructed the “intrinsic reaction coordinate” (IRC), or MEP at this level, with a gradient step size of 0.1 bohr $\text{amu}^{1/2}$. In addition, we computed the gradients and Hessians for 60 points along the MEP. Since at this level the vibrational frequency calculations are

TABLE I. Properties of the reactants, products, and saddle point.^a

| Parameter | Geometry | | Frequency | | ΔV | | ΔH (OK) | |
|------------------------------------|----------|------------------|-----------|------------------|------------|------------------|-----------------|------------------|
| | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> |
| NH ₃ (C _{3v}) | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.014 | 1.014 | 3687 | 3598 | | | | |
| <H-N-H | 109.0 | 105.6 | 3687 | 3598 | | | | |
| | | | 3287 | 3472 | | | | |
| | | | 1557 | 1688 | | | | |
| | | | 1557 | 1688 | | | | |
| | | | 1009 | 1109 | | | | |
| OH | | | | | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.971 | 3805 | 3746 | | | | |
| NH ₂ | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.028 | 1.027 | 3559 | 3459 | -10.0 | -10.0 | -11.5 | -11.5 |
| <H-N-H | 103.4 | 102.2 | 3306 | 3366 | | | | |
| | | | 1433 | 1557 | | | | |
| H ₂ O | | | | | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.960 | 3806 | 3945 | | | | |
| <H-O-H | 103.4 | 103.4 | 3762 | 3840 | | | | |
| | | | 1651 | 1668 | | | | |
| Saddle point | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.031 | 1.019 | 3810 | 3791 | 3.2 | 3.3 | 2.0 | 2.5 |
| R(N-H') | 1.133 | 1.139 | 3246 | 3560 | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.967 | 3212 | 3467 | | | | |
| R(O-H') | 1.298 | 1.284 | 1721 | 1688 | | | | |
| <N-H'-O | 177.0 | 146.6 | 1476 | 1544 | | | | |
| <N-H'-O-H | 180.0 | 123.0 | 1431 | 1491 | | | | |
| | | | 882 | 895 | | | | |
| | | | 735 | 848 | | | | |
| | | | 536 | 514 | | | | |
| | | | 507 | 419 | | | | |
| | | | 157 | 167 | | | | |
| | | | 1716 i | 1631 i | | | | |

^aDistances in angstroms, angles in degrees, relative energies in kcal mol⁻¹, and frequencies in cm⁻¹.

^bExperimental values of reactants and products from Ref. 48: OH: 0.971 Å; NH₃: 1.012 Å, 106.7°; H₂O: 0.975 Å, 104.5°; NH₂: 1.024 Å, 103.0°.

numerical, to compute a Cartesian coordinate Hessian approximately 324 energies (324 is 18 squared, and 18 is 3 coordinates per atom times 6 atoms) are necessary. As 60 points were considered along the reaction path, 19 940 (324 times 60) energy points were calculated. Adding the optimization and vibrational frequency calculations at the stationary points, we calculated about 20 000 energies at the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory, which were then used in the fitting procedure.

Finally, to improve the energy description of the reactive system, we performed single-point calculations at a higher level, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ (see below). The calculations were performed using the GAUSSRATE code,⁴⁵ which serves as an interface between the GAUSSIAN03 systems of programs⁴⁶ and POLYRATE.⁴⁷

For the reactants and products, the CCSD(T)/cc-pVTZ level reproduces the experimental geometries and vibrational frequencies (Table I). Although a direct comparison of the standard enthalpy of reaction (298 K) with experiment is available, this magnitude presents a serious problem due to a lack of assurance about the accuracy and precision of the experimental enthalpy of reaction. In particular, the enthalpy

of reaction can be obtained from the reactant and product enthalpies of formation at 298 K, ΔH_f° , as

$$\Delta H_r^{298} = \Delta H_f^{298}[\text{H}_2\text{O}(g)] + \Delta H_f^{298}[\text{NH}_2(g)] - \Delta H_f^{298}[\text{OH}(g)] - \Delta H_f^{298}[\text{NH}_3(g)]. \quad (1)$$

While the ΔH_f° 's of NH₃, OH, and H₂O are well established,⁴⁸ the proposed experimental values of the NH₂ free radical differ. The JANAF tables⁴⁸ recommend 45.5 ± 1.5 kcal mol⁻¹, which agrees with a recent experimental determination.⁴⁹ However, recent theoretical⁵⁰ and experimental⁵¹ studies reduce this value by one unit - 44.6 ± 0.1 and 44.5 ± 0.1 kcal mol⁻¹, respectively, in agreement with our theoretical value,⁵² 43.8 ± 0.6 kcal mol⁻¹, within the uncertainties. That the enthalpy of formation of the NH₂ product seems still an open question strongly affects what value one should use for the standard enthalpy of reaction - either -10.7 ± 1.5 kcal mol⁻¹ if one uses the JANAF tables⁴⁸ or the proposed value of -11.7 ± 0.1 kcal mol⁻¹ taking the latest experimental value of Song *et al.*⁵¹ Our calculations at the CCSD(T)/cc-pVTZ level slightly underestimate this value by ≈1 kcal mol⁻¹, but the higher single-point

calculation, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, reproduces this value, -11.2 kcal mol $^{-1}$. As a test of quality of this level, we performed new calculations at the higher level, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVQZ, finding a value of -11.4 kcal mol $^{-1}$, very close to the less costly CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ level. This will be the level used in the present study.

The barrier height is doubtless one of the most difficult energy properties of a PES to estimate accurately. The *ab initio* calculations at the CCSD(T)/cc-pVTZ level are also listed in Table I. It is well known that the classical barrier height is strongly dependent on the basis set. Recently, Truhlar *et al.*⁵³ used a new database to assess electronic structure methods for barrier heights. They showed that the costly CCSD(T) = FC/cc-pVTZ level presents a mean unsigned error (MUE) of 2.86 kcal mol $^{-1}$, and that the correlation of all electrons (FULL) and the use of a larger basis set have a major influence on the description of the barrier. Thus, the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ level used in the present study presents a MUE of 0.47 kcal mol $^{-1}$, comparable with the “best” method found by Truhlar *et al.*⁵³ Using the single-point calculation at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ level, we obtain a barrier height of 3.3 kcal mol $^{-1}$, i.e., 1.1 kcal mol $^{-1}$ lower than that obtained with the CCSD(T) = FC/cc-pVTZ method. This result illustrates the dramatic influence of the electronic correlation and the basis set on the correct description of the barrier. These will be the values used to fit the analytical PES (Sec. III). The single-point calculations with the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ method are also listed in Table I.

For the hydrogen abstraction reaction, $\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2$, the bond lengths being formed (O–H') and broken (N–H') at the saddle point (where H' is the transferring H atom) are 1.284 Å, and 1.139 Å, respectively, with the barrier height of 3.3 kcal mol $^{-1}$.

Of special interest in this reaction with maxima and minima along the reaction path is the correct description of the possible complexes in the entry and exit channels. The optimized geometries and harmonic vibrational frequencies are listed in Table II, and Fig. 1 shows the optimized geometries. We shall analyse these complexes separately.

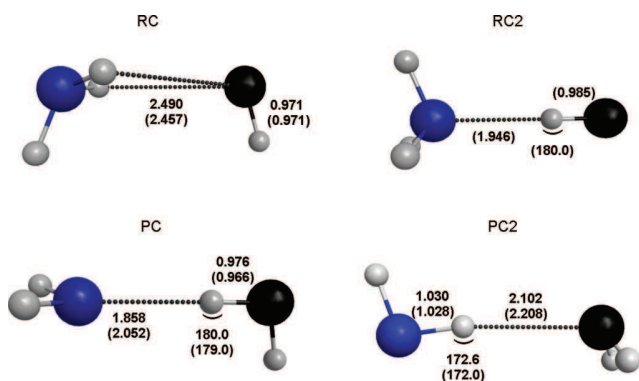


FIG. 1. PES-2012 geometric parameters (distance in angstroms and angles in degrees) of the intermediate complexes. In parentheses, the values at the CCSD(T) = FC/cc-pVTZ level.

In the entry channel, the interaction of the ground-state ($X^2\Pi$) of OH with ammonia leads to two surfaces. In the C_s symmetry, the states are named $^2A'$ and $^2A''$. The first corresponds to the singly occupied $2p$ orbital of the oxygen atom pointing directly towards the nitrogen atom of the NH_3 molecule, while for the $^2A''$ state the doubly occupied $2p$ orbital of the oxygen atom is on the O...N axis. While the $^2A''$ surface is repulsive, only the $^2A'$ surface correlates with the products, $\text{H}_2\text{O}(^1A')$ and $\text{NH}_2(^2B_1)$. On this surface, when the OH approaches the NH_3 this leads to a RC with C_s symmetry. At the CCSD(T)/cc-pVTZ level, the RC is stabilized with respect to the reactants, $\Delta E = -1.9$ kcal mol $^{-1}$, while at the highest level, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ, this stabilization is slightly modified, i.e., $\Delta E = -1.8$ kcal mol $^{-1}$. Moreover, this complex was also found starting from the saddle point and following the maximum energy gradient towards the reactant channel. It is therefore connected with the saddle point, and it is to be expected that the hydrogen abstraction reaction will evolve via this stabilized complex.

In the previous study by our group¹⁹ of the $\text{Cl}(^2P) + \text{NH}_3$ reaction, in analysing the molecular orbitals we found that the corresponding RC complex (termed RC3 in that paper) was a two-centre three-electron Cl–N bond ($2c-3e$), in which the linear combination of a singly occupied $3p$ orbital of Cl and the lone pair of N gives rise to two MOs, one bonding with two electrons and one anti-bonding with one electron, ClN (Fig. 2, Panel (a)). In the present reaction, $\text{OH} + \text{NH}_3$, we did a similar analysis of the MOs, finding that now the corresponding RC complex presents a standard O–N bond (Fig. 2, Panel (b)). Why does the oxygen atom not form this type of bond? The answer to this question may be traced back to the nature of the respective interactions.⁵⁴ The singly occupied molecular orbital (SOMO) of Cl and the highest occupied molecular orbital (HOMO) of NH_3 are of similar energy and mix equally in forming the $2c-3e$ bond (Fig. 3). However, the SOMO of OH is at a lower energy than the SOMO of Cl, and the match with the HOMO of NH_3 is poorer, resulting in this case in practically zero orbital mixing (Fig. 3). Moreover, the interaction of the chlorine is favoured because the singly occupied $3p$ orbital has a greater extension than the $2p$ orbital of the OH.

In the entry channel, we found a second intermediate complex, termed RC2 (Fig. 1), in which the hydrogen bond is now formed between the H of the oxygen and the nitrogen atom. It is strongly stabilized with respect to the reactants, -9.6 kcal mol $^{-1}$, due to the larger separation of charges

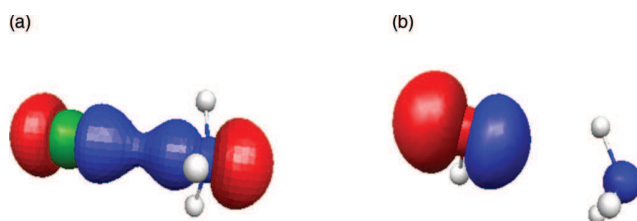


FIG. 2. Schematic representation of the bonding MOs for the $2c-3e$ Cl–N bond in the RC3 complex (Panel (a)) Cl + NH_3 system and for the standard O–N bond in the RC complex (Panel (b)) $\text{OH} + \text{NH}_3$ system.

TABLE II. Properties of the reactant and product complexes.^a

| Parameter | Geometry | | Frequency | | ΔV | | ΔH (0 K) | |
|-----------------------|----------|------------------|-----------|------------------|------------|------------------|------------------|------------------|
| | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> |
| Reactant complex (RC) | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.016 | 1.013 | 3805 | 3749 | -1.5 | -1.8 | -0.2 | -0.7 |
| R(N-H') | 1.018 | 1.014 | 3596 | 3609 | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.971 | 3591 | 3604 | | | | |
| R(O-H') | 2.490 | 2.457 | 3144 | 3474 | | | | |
| | | | 1551 | 1682 | | | | |
| | | | 1547 | 1676 | | | | |
| | | | 1002 | 1068 | | | | |
| | | | 692 | 248 | | | | |
| | | | 282 | 218 | | | | |
| | | | 117 | 188 | | | | |
| | | | 96 | 109 | | | | |
| | | | 91 | 103 | | | | |
| Product complex (PC) | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.030 | 1.025 | 3806 | 3915 | -13.6 | -15.6 | -14.0 | -15.1 |
| R(N-H') | 1.858 | 2.052 | 3666 | 3768 | | | | |
| R(O-H) | 0.971 | 0.959 | 3471 | 3489 | | | | |
| R(O-H') | 0.976 | 0.966 | 3270 | 3392 | | | | |
| | | | 1677 | 1697 | | | | |
| | | | 1360 | 1551 | | | | |
| | | | 326 | 580 | | | | |
| | | | 316 | 375 | | | | |
| | | | 170 | 191 | | | | |
| | | | 106 | 169 | | | | |
| | | | 105 | 116 | | | | |
| | | | 66 | 64 | | | | |
| Product complex (PC2) | | | | | | | | |
| R(N-H) | 1.026 | 1.029 | 3806 | 3935 | -11.8 | -13.6 | -11.8 | -13.5 |
| R(N-H') | 1.030 | 1.028 | 3759 | 3833 | | | | |
| R(O-H) | 0.972 | 0.960 | 3485 | 3458 | | | | |
| R(O-H') | 2.102 | 2.208 | 3280 | 3367 | | | | |
| | | | 1652 | 1667 | | | | |
| | | | 1345 | 1575 | | | | |
| | | | 757 | 401 | | | | |
| | | | 183 | 279 | | | | |
| | | | 131 | 139 | | | | |
| | | | 103 | 119 | | | | |
| | | | 40 | 103 | | | | |
| | | | 17 | 52 | | | | |

^aDistances in angstroms, angles in degrees, relative energies in kcal mol⁻¹, and frequencies in cm⁻¹.

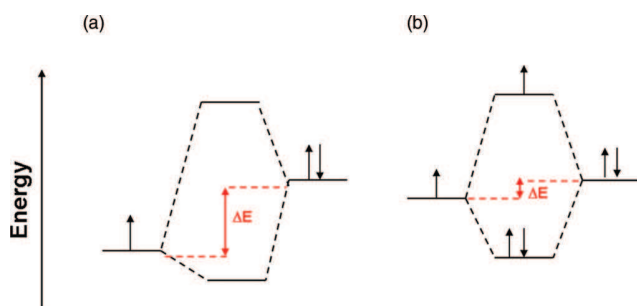


FIG. 3. Energy levels diagrams for the SOMO and HOMO orbitals of the RC complex in the OH + NH₃ system (Panel (a)) and of the RC3 in the Cl + NH₃ system (Panel (b)).

than in the RC complex. However, it is not on the reaction path studied in the present work, and will not be considered further.

Finally, the reaction proceeds via a hydrogen bond complex in the exit channel, PC, which was located and then characterized as a true minimum (Fig. 1). At the higher *ab initio* level, this PC complex is stabilized by 15.6 kcal mol⁻¹ with respect to the reactants and by 5.6 kcal mol⁻¹ with respect to the products. This deep well in the exit channel may thus influence the dynamics of the reaction by randomizing the energy. In this exit channel, we found another intermediate complex, termed PC2 (Fig. 1, Table II), with NH₂ as the hydrogen bond donor. At the higher level, it is stabilized by

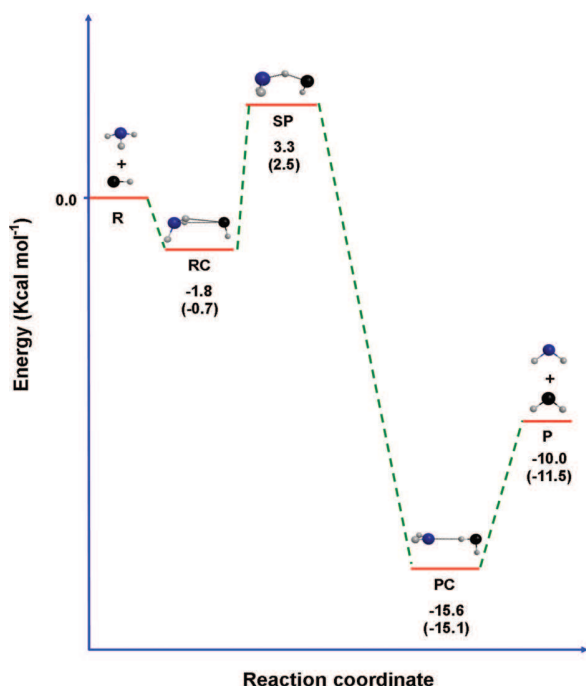


FIG. 4. Schematic profile of the potential energy surface along the reaction path. Energies at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, with respect to the reactants OH + NH₃. The first entry corresponds to the classical potential energy, and the second entry corresponds to the changes of enthalpy at 0 K, ΔH (0 K). Note that ΔH (0 K) at the saddle point corresponds to the enthalpy of activation at 0 K.

13.6 kcal mol⁻¹ with respect to the reactants, and therefore 2.0 kcal mol⁻¹ less stable than the PC complex. However, it is not on the reaction path and will not be considered further. Note that the RC2 and PC2 complexes were not included in the fitting procedure.

Moreover, we calculated the bending motion of the saddle point, because Schatz *et al.*^{55,56} showed that surfaces having the same saddle point but different dependencies of the energy on the bending angle yield different dynamics results – for instance, different rotational excitations in the products – (see Sec. IV).

For the sake of clarity, we shall finish this section by showing schematically in Fig. 4 the variations in potential energy along the hydrogen abstraction reaction path studied in this work.

III. ANALYTICAL PES FUNCTION AND FITTING PROCEDURE

The analytical PES function we employ is based on our PES-NH4 surface⁵⁷ describing the similar H + NH₃ hydrogen abstraction reaction. This is basically a VB-MM surface, given by the sum of two terms – a valence bond stretching potential, V_{stretch} , and a molecular mechanics term, the valence bending term, V_{val} .

$$V = V_{\text{stretch}} + V_{\text{val}}. \quad (2)$$

The stretching potential is the sum of three London-Eyring-Polanyi (LEP) terms,⁵⁸ each one corresponding to a

permutation of the three ammonia hydrogens,

$$V_{\text{stretch}} = \sum_{i=1}^3 V_3(R_{\text{NH}_i}, R_{\text{NO}}, R_{\text{H}_i\text{O}}), \quad (3)$$

where R is the distance between the two subscript atoms and H_{*i*} stands for one of the three ammonia hydrogens. For each of the R_{NH_i} and $R_{\text{H}_i\text{O}}$ bonds, one has 4 fitting parameters. In particular, these are the singlet and triplet dissociation energies, ${}^1D_{XY}$ and ${}^3D_{XY}$, the equilibrium bond distance, R_{XY}^e , and the Morse parameter, α_{XY} , which is allowed to relax from ammonia to the amidogen radical using a switching function that depends on two additional parameters, a and b . In the present reaction, to give more flexibility to the transition state zone, in the stretching term describing the R_{NO} bond, the ${}^3D_{\text{NO}}$ term was taken to be a function of the average of the N–H distances, \bar{r}_{NH} , as follows:

$${}^3D_{\text{NO}} = ({}^3D'_{\text{NO}} - {}^3a_{\text{NO}}) + {}^3a_{\text{NO}} e^{-4(\bar{r}_{\text{NH}} - r^*)/{}^3b_{\text{NO}}} \quad (4)$$

Therefore, four additional parameters, ${}^3D'_{\text{NO}}$, ${}^3a_{\text{NO}}$, ${}^3b_{\text{NO}}$, and r^* , were added to describe the original ${}^3D_{\text{NO}}$ term, and so 17 parameters are required to describe the stretching potential.

One of the problems with this functional⁵⁷ was that the equilibrium N–H_{*i*} distances for the reactants, saddle point, and products are the same, leading to a very rigid PES-NH4. Based on a recent paper of Truhlar *et al.*⁵⁹ on the H + C₂H₆ reaction, in the present paper a modification is included to endow the new surface with greater flexibility. The reference N–H_{*i*} bond distance is transformed smoothly from reactant to product using the equation

$$r_{\text{NH}} = P_1 r_{\text{NH},R}^0 + (1 - P_1) r_{\text{NH},P}^0, \quad (5)$$

where P_1 is

$$P_1 = \prod_{i=1}^3 T_1(r_{\text{NH}_i}), \quad (6)$$

which is symmetric with respect to all three hydrogen atoms and goes to zero as one of the hydrogen atoms is abstracted, and T_1 is a geometry-dependent switching function given by

$$T_1(r_{\text{NH}}) = 1 - \tanh[w_1(r_{\text{NH}} - w_2)], \quad (7)$$

where w_1 and w_2 are adjustable parameters. Therefore, this adds 2 new parameters (total 19 parameters) to describe the stretching potential.

The V_{val} term is the sum of three harmonic terms, one for each bond angle in ammonia

$$V_{\text{val}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^2 k_{ij}^0 k_i k_j (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2, \quad (8)$$

where k_{ij}^0 and k_i are force constants and θ_{ij}^0 are the reference angles. All these magnitudes are allowed to evolve from their value in ammonia to their value in the amidogen radical by means of switching functions. In total, 16 parameters need to be fitted for the calibration of the V_{val} potential.

To take into account the new O–H bond (note that the subscript j is used for the H in this bond, OH_{*j*}) which evolves to H₂O in the products, the previous potential function for H + NH₃ is augmented with two new terms: a Morse function

to describe the O–H_j bond (V_M) and a harmonic bending term (V_{harm}) to describe the H_i–O–H_j bending mode in water,

$$V_M = {}^1D_{\text{OH}} \{1 - \exp[-\delta_{\text{OH}}(R_{\text{OH}_j} - R_{\text{OH}}^e)]\}^2, \quad (9)$$

where R_{OH}^e is the equilibrium OH bond length of 0.971 Å and δ_{OH} is an adjustable parameter to obtain the correct vibrational frequency for the OH radical. At the equilibrium position, this potential and its first derivative are zero, but the second derivative (important for the vibrational analysis) is not.

The V_{harm} term is given by

$$V_{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 K_i (\rho_i - \rho_i^o)^2, \quad (10)$$

where ρ_i^o is the equilibrium angle H_iOH_j of water, 104.5°, and the summation is extended to the three hydrogen atoms of ammonia with two aims: (i) to maintain the PES symmetric with respect to the three hydrogens in ammonia, and (ii) to avoid the free rotation of the new OH_j bond and, consequently, to introduce the effects of the hindered rotation of the O–H_j bond along the N–H–O axis. Energetically, this restriction is not important because the classical barrier height value of this internal rotation is very low – 0.022 kcal mol⁻¹ in methane.⁶⁰ This potential yields the correct number of non-zero bending vibrations for the water molecule and the saddle point. To provide the correct asymptotic values, the force constant, K_i , was attenuated using the following switching function:

$$K_i = K_a^o \{1 - \tanh[\varepsilon_{\text{OH}}(R_{\text{OH}_j} - R_{\text{OH}}^e)]\}, \quad (11)$$

where K_a^o is an adjustable parameter to reproduce the bending frequency in the water molecule, and ε_{OH} is a parameter fitted to reproduce the value of the O–H_j hindered rotation frequency at the saddle point. Thus, 3 parameters need to be fitted for the calibration of the new OH bond. As in the NH₃ molecule, Eqs. (5)–(7), the O–H_j bond distance is transformed smoothly from reactants (OH) to products (H₂O) using the equation

$$r_{\text{OH}} = P_2 r_{\text{OH},R}^o + (1 - P_2) r_{\text{OH},P}^o, \quad (12)$$

where P_2 is

$$P_2 = \prod_{i=1}^2 T_2(r_{\text{OH}_i}), \quad (13)$$

which is symmetric with respect to the two hydrogen atoms and goes to zero as one of the hydrogen atoms is abstracted, and T_2 is a geometry-dependent switching function given by

$$T_2(r_{\text{OH}}) = 1 - \tanh[w_3(r_{\text{OH}} - w_4)], \quad (14)$$

where w_3 and w_4 are adjustable parameters. Therefore, this adds 2 new parameters (total 5 parameters) to describe the harmonic potential. Therefore, with these two new added terms, the potential of Eq. (2) is now

$$V = V_{\text{stretch}} + V_{\text{val}} + V_M + V_{\text{harm}}. \quad (15)$$

The new surface, PES-2012, is symmetric with respect to the permutation of the three equivalent ammonia hydrogens (a feature especially important in dynamics calculations), and

depends on 40 parameters which give it great flexibility while keeping the VB-MM functional form physically intuitive.

Having selected the functional form, the 40 parameters describing the new PES-2012 are fitted by using as input information exclusively high-level *ab initio* calculations at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, describing all the stationary points and the reaction path and reaction swath. This process has been described in detail in Refs. 61–65, although for direct mechanisms, but we shall summarize it here. It consists of four steps. In the first step, we change the parameters of the PES related to the geometry, energy, and vibrational properties of the reactants and products, so that the geometries, heat of reaction, and vibrational frequencies agree with the available *ab initio* data. In the second step, we re-fit some parameters in order to reproduce the characteristics of the quantum mechanically calculated saddle point, in particular, the geometry, barrier height, and vibrational frequencies. In the third step, special caution is taken respecting the location and characterization of the intermediate complexes in the entry and exit channels, RC and PC, respectively. This greatly complicates the calibration process relative to the method applied in direct mechanisms, and represents a major challenge in the calculation and fitting of PESs of this type. Finally, in step four of the calibration, we re-fit some parameters of the analytical PES in order to reproduce the topology of the reaction, from reactants to products. This calibration process is thus a far from trivial task, and is time consuming since it is an iterative process in which the steps 1–4 must be repeated until convergence of all the *ab initio* information used in the fit. Figure 5 shows a three-dimensional representation and contour plot of the new PES-2012 using the fitted parameters of the final functional form. One notes the presence of the two minima in the entrance and exit channels.

Finally, it is important to note that this analytical PES was developed to describe only the hydrogen abstraction reaction. Therefore, only the three-atom interactions N–H_i...O(H) were considered in the LEP-type expressions (Eq. (3)).

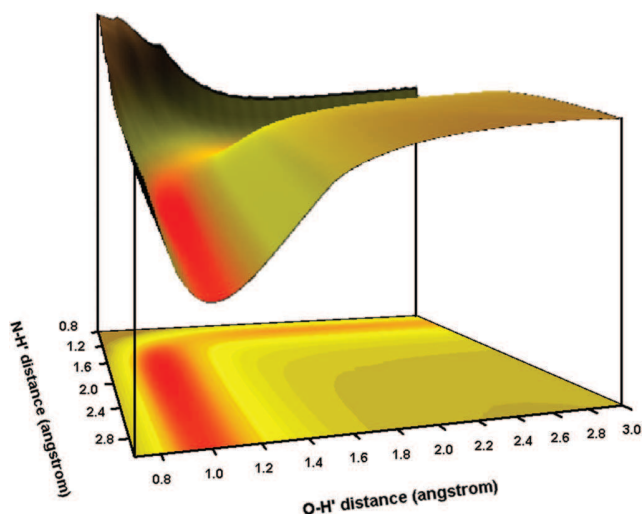


FIG. 5. Three-dimensional representation of the PES, and contour plot of the gas phase OH + NH₃ → H₂O + NH₂ reaction.

Exchange reactions or some approximations obtained at the *ab initio* level, such as the RC2 complex, with a geometry N...H-O (with the OH as the hydrogen bond donor), were not considered in the development of the PES-2012.

IV. TEST OF CONSISTENCY OF THE NEW PES: COMPARISON WITH *AB INITIO* CALCULATIONS

One way to measure the quality of the fit and of the analytical form is to analyse to what extent the reference information used for the fit, computed at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ single point level, can be reproduced.

Tables I and II list the values of the geometries, vibrational frequencies, and energies at the stationary points – reactants, products, and saddle point in Table I, and intermediate complexes in Table II. In general, the agreement between the PES and *ab initio* values is reasonable, with the most significant differences being the N–H'–O bend angle at the saddle point. While the *ab initio* calculations give a nonlinear angle, 146.6° , the PES gives a collinear approach, which is the expected behaviour of the LEP-type function used to describe the stretching term in the potential, Eq. (3). *A priori*, one would think that it might be possible to use LEP-type surfaces to describe the kinetics and dynamics of systems with non-collinear reaction paths. Two of our group's previous papers^{66,67} analysed this possibility, using the atom-diatom Cl + HCl and the polyatomic O(³P) + NH₃ reactions as models, which have a “bent” structure of the saddle points with *ab initio* calculations, 161.4° and 159.5° , respectively. These studies showed that the collinear LEP-type surfaces and the *ab initio* “bent” surfaces indeed present similar kinetics and dynamics behaviour. This capability of the LEP-type surfaces to reproduce the kinetics and dynamics of polyatomic systems with non-collinear reaction paths is encouraging, and represents a great saving in computation time.

With respect to the reaction enthalpy at 0 K, $\Delta H_R(0\text{ K})$, the PES-2012 value reproduces the *ab initio* reference. Moreover the PES enthalpy, $-11.5\text{ kcal mol}^{-1}$, is close to the experimental value, $-11.7 \pm 0.1\text{ kcal mol}^{-1}$ (see Sec. II for a more detailed discussion of this value).

The two wells along the reaction path are also reasonably described, although the differences between the *ab initio* and PES results are larger than for the other stationary points. Thus, for instance, we found a difference of 2 kcal mol^{-1} in the stability of the PC complex, while the RC complex presents large differences in some vibrational frequencies, $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, with the bending mode, 248 cm^{-1} , overestimated by 450 cm^{-1} . However, because of the mathematical form of the PES as well as the calibration process itself, any better description of these complexes worsens the fit of the saddle point area. Since the saddle point area is much more relevant to an adequate description of the reaction kinetics, and the characteristics of these wells are strongly dependent on the level of calculation, we did not pursue any further refinement in the description of these wells. Clearly, this represents a limitation of this analytical PES.

Figure 6 plots energy changes along the reaction path. With respect to the reference *ab initio* single point level, CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ, the energy changes along

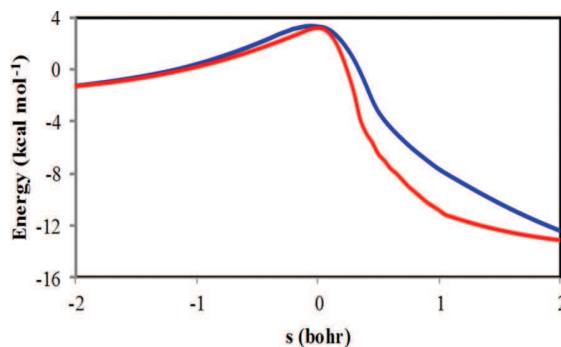


FIG. 6. Classical potential energy as a function of the reaction coordinate(s) for the OH + NH₃ hydrogen abstraction reaction. The curves are PES-2012 (red line) and CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ single point level (blue line).

the reaction path are reasonably well described, with the largest differences on the product side of the reaction path, making the downhill path from the saddle point to the products complex steeper than in *ab initio* calculations. *A priori*, one would expect this discrepancy to have a significant effect on the kinetics of the reaction that takes place through quantum-mechanical tunneling. However, given the low barrier height we have found that this difference has negligible effect on the reactivity (see Sec. VI).

Figure 7 shows the variation of the energy as a function of the N–H'–O angle, keeping the remaining parameters in the saddle point geometry at their reference levels. A deviation of 40° is necessary to find a difference of energy $\geq 2\text{ kcal mol}^{-1}$ with respect to the *ab initio* level. This will represent a limitation of the PES when it is used in dynamics calculations at high energies. However, in this particular reaction this does not represent an important problem because this exothermic reaction with a low barrier will evolve preferably in the low energy regime.

As an additional test of consistency of the PES, we consider the PC2 complex in the exit channel, which was not included in the fitting procedure, Fig. 1 and Table II. The geometry of this complex is well reproduced, while some vibrational frequencies present large differences (about 300 cm^{-1}), which seems to be a tendency of this PES. Obviously, this point

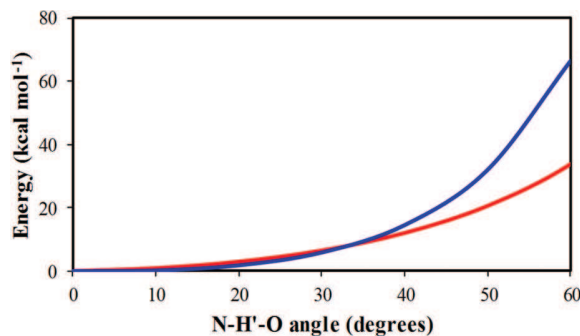


FIG. 7. Variation of the energy of the saddle point as a function of the N–H'–O angle, from the respective equilibrium geometry to 60° (keeping the remaining parameters at the saddle point geometry at the reference level). The curves are PES (red line) and CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ single point level (blue line). Note that the zero reference level means the respective equilibrium geometry.

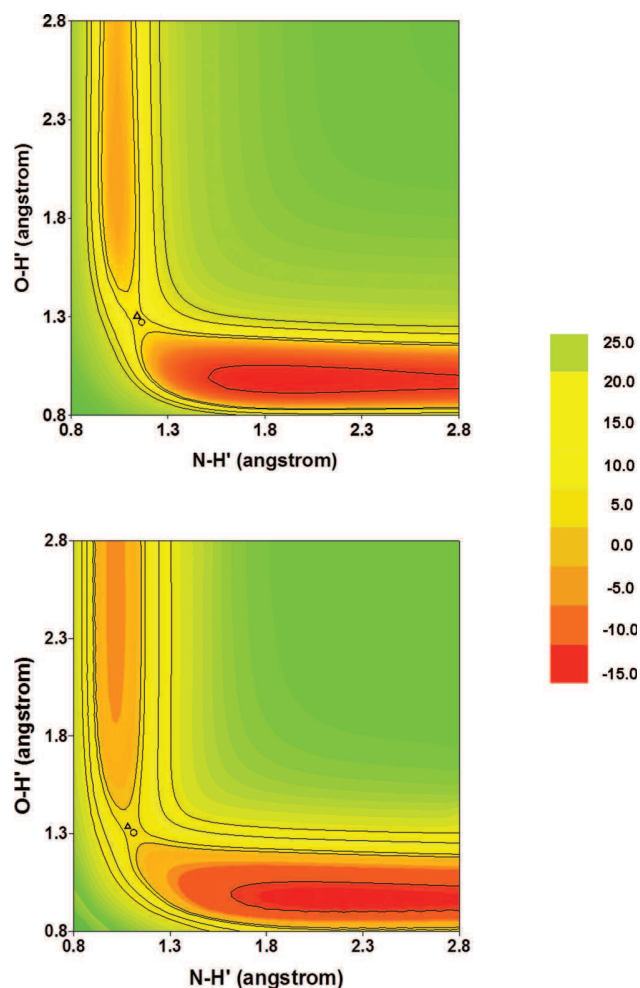


FIG. 8. Contour plots of the analytical PES (upper panel) and CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ surface (lower panel) in the proximity of the saddle point. The symbol “O” indicates the location of the *ab initio* saddle point while the symbol “ Δ ” is the saddle point in the analytical PES. Color scale in kcal mol⁻¹.

will have to be corrected in future versions of the surface. As in the aforementioned case of the PC complex, we obtain a difference of about 2 kcal mol⁻¹. However, taking into account that neither the variation of the bending motion at the saddle point (Fig. 7) nor the PC2 complex were included in the fitting procedure, one can assume these differences to be reasonable, although they clearly indicate that more work is necessary on this surface.

Finally, contour plots for the reference *ab initio* and the fitted PES are shown in Fig. 8. The fitted surface reproduces the reaction path, reaction valley, and reaction swath reasonably well from the *ab initio* information. This behaviour is especially interesting for the following kinetics and dynamics studies.

V. KINETICS COMPUTATIONAL DETAILS

Using the new PES-2012 surface, the reaction path was calculated starting from the saddle point geometry and moving downhill to both reactants and products in mass-weighted

Cartesian coordinates using Page and McIver's method,⁶⁸ obtaining the MEP.⁶⁹ Along the MEP, we calculated vibrational frequencies after having projected out the motion along the reaction path using curvilinear redundant internal coordinates.^{70,71} These are a nonlinear function of Cartesian coordinates, and avoid unphysical imaginary values of the vibrational frequencies over a wide range of the reaction coordinate. With this information, we calculated the respective ground-state vibrationally adiabatic potential curve

$$V_a^G(s) = V_{\text{MEP}}(s) + \varepsilon_{\text{int}}^G(s), \quad (16)$$

where $V_{\text{MEP}}(s)$ is the classical energy along the MEP with its energy zero at the reactants, and $\varepsilon_{\text{int}}^G(s)$ is the zero-point energy at s . Rate constants were estimated using canonical variational transition-state theory (CVT).^{72,73} The rotational partition functions were calculated classically. The rotational symmetry number was set to unity because we consider the symmetry factor in the expression of the rate constant, which represents the reaction path multiplicity, i.e., the number of equivalent reaction paths from reactants to products. For the forward reaction this factor is 3, and for the reverse, 2. In calculating electron partition functions, we included the $^2\Pi_{1/2}$ excited state of OH (with an excitation energy⁴⁸ of $\varepsilon = 140$ cm⁻¹) in the reactant electronic partition function

$$Q_e = 2 + 2 \cdot \exp(-\varepsilon/k_B T) \quad (17)$$

assuming that the electronic partition function of the transition state is 2, i.e., it is assumed that the spin-orbit effect is fully quenched in this zone. Quantum effects in motions orthogonal to the reaction path were included by using quantum-mechanical vibrational partition functions in the harmonic approximation, and those in the motion along the reaction path by using the microcanonical optimized multidimensional tunneling (μ OMT) approach⁷⁴ in which, at each total energy, the larger of the small-curvature (SCT) and large-curvature (LCT) tunneling probabilities is taken as the best estimate. We used the centrifugal-dominant SCT⁷⁵ and version-4 LCT⁷⁶ methods. The lowest vibrational mode to the generalized transition states is treated as a hindered rotation⁷⁷⁻⁷⁹ in all calculations to account for anharmonicity in the torsion mode. The method for treating the hindered rotor is called the Cw scheme,⁸⁰⁻⁸² and is the recommended method⁸³ when only the geometries and frequencies are known.

All kinetics calculations were performed using the general polyatomic rate constant code POLYRATE.⁴⁷

VI. RESULTS AND DISCUSSION

As a first application of the new PES, we shall present the kinetics results using variational transition state theory. First, we compare the PES rate constants with the values obtained at the *ab initio* level (which represents a new test of the accuracy of the surface), and second, we compare the PES rate constants with the sparse available experimental values. The equilibrium constants and kinetic isotope effects (KIEs) will be also analysed.

A. Comparison with *ab initio* calculations

As was shown above, despite some differences, the new PES accurately mimics the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ surface, with the main advantage being that the computational cost is immensely lower. Therefore, it is interesting now to test whether the kinetics of this system is also described with accuracy, bearing in mind that kinetics properties were not included in the fitting procedure. Since kinetics calculations are affordable (although very time consuming) at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, we carried them out using both the new PES and the *ab initio* level to gauge the accuracy of the new PES. Table III lists the rate constants for the forward reaction (CVT, SCT tunneling, because the *ab initio* calculations only permit these approaches in the current version, and CVT/SCT) and the equilibrium constants.

In the wide temperature range analysed, 200–2000 K, the analysis of the rates, tunneling coefficients, and equilibrium constants permit us to conclude that the analytical PES reproduces the kinetics results obtained at the *ab initio* reference level. At the lowest temperature, 200 K, the analytical PES reproduces the *ab initio* tunneling contribution, 8.5 versus 8.4, which is an indication that the difference found in the topology of the reaction (Fig. 6) has only a small or negligible effect.

The KIEs provide another severe test of several features of the new surface (barrier height and width, zero-point energy near the dynamic bottleneck, and tunneling effects). Unfortunately, there is a paucity of theoretical results⁴¹ and, to the best of our knowledge, no experimental results are available for comparison. The calculated KIEs at different temperatures for the unsubstituted (NH₃ + OH) and two isotopomeric analogues (ND₃ + OH and NH₃+OD) reactions

TABLE IV. Selected KIEs computed using the PES and *ab initio* rate constants.^a

| T (K) | KIE (ND ₃ + OH) | | | KIE (NH ₃ + OD) | | |
|-------|----------------------------|------------------|---------|----------------------------|------------------|---------|
| | PES | <i>Ab initio</i> | Ref. 25 | PES | <i>Ab initio</i> | Ref. 25 |
| 300 | 3.2 | 2.2 | 7.3 | 0.8 | 0.8 | 0.9 |
| 500 | 2.1 | 1.9 | 3.5 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| 900 | 1.5 | 1.5 | 2.0 | 1.0 | 0.9 | 1.0 |
| 1500 | 1.2 | 1.4 | 1.9 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 2000 | 1.1 | 1.4 | 1.4 | 1.0 | 1.0 | 1.1 |

^aKIEs are calculated using CVT/SCT rate constants.

are listed in Table IV. Here, we follow the conventional approach in which the rate for the lighter isotope is always in the numerator. With this convention, KIEs greater than unity are termed “normal,” and those less than unity are termed “inverse.”

It is necessary to give some brief details of the KIE calculations. These calculations were performed by recomputing all the reaction paths and rates and taking into account all the possible channels for each isotopic substitution. In the *ab initio* case, however, recomputing the reaction paths could involve enormous effort. Therefore, a single reaction path approach was used,⁸⁴ since our tests showed that the KIEs computed using this approach with our PES are typically within 10% of the full KIE calculation. This represents an additional advantage of the analytical PES, because the KIE calculations are straightforward and involve very little computational cost. For NH₃ + OH/NH₃ + OD, the KIEs are close to unity at all temperatures, and agree with *ab initio* values at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level, and with other theoretical results.⁴¹ For NH₃ + OH/ND₃ + OH, the

TABLE III. Rate and equilibrium constants.^a

| T (K) | k_f^{CVT} (NH ₃ + OH) | | SCT | | $k_f^{\text{CVT/SCT}}$ (NH ₃ + OH) | | K_{eq} | |
|-------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> | PES | <i>Ab initio</i> |
| 200 | 6.5×10^{-15} | 6.7×10^{-15} | $8.5 \times 10^{+00}$ | $8.4 \times 10^{+00}$ | 5.5×10^{-14} | 5.6×10^{-14} | $7.4 \times 10^{+12}$ | $6.8 \times 10^{+12}$ |
| 230 | 1.5×10^{-14} | 1.5×10^{-14} | $5.3 \times 10^{+00}$ | $5.0 \times 10^{+00}$ | 7.7×10^{-14} | 7.6×10^{-14} | $1.7 \times 10^{+11}$ | $1.6 \times 10^{+11}$ |
| 250 | 2.2×10^{-14} | 2.3×10^{-14} | $4.2 \times 10^{+00}$ | $3.9 \times 10^{+00}$ | 9.4×10^{-14} | 9.2×10^{-14} | $2.3 \times 10^{+10}$ | $2.2 \times 10^{+10}$ |
| 275 | 3.5×10^{-14} | 3.8×10^{-14} | $3.3 \times 10^{+00}$ | $3.1 \times 10^{+00}$ | 1.2×10^{-13} | 1.2×10^{-13} | $2.9 \times 10^{+09}$ | $2.7 \times 10^{+09}$ |
| 300 | 5.2×10^{-14} | 5.6×10^{-14} | $2.8 \times 10^{+00}$ | $2.6 \times 10^{+00}$ | 1.4×10^{-13} | 1.4×10^{-13} | $5.1 \times 10^{+08}$ | $4.8 \times 10^{+08}$ |
| 325 | 7.2×10^{-14} | 7.9×10^{-14} | $2.4 \times 10^{+00}$ | $2.2 \times 10^{+00}$ | 1.7×10^{-13} | 1.8×10^{-13} | $1.2 \times 10^{+08}$ | $1.1 \times 10^{+08}$ |
| 350 | 9.6×10^{-14} | 1.1×10^{-13} | $2.2 \times 10^{+00}$ | $2.0 \times 10^{+00}$ | 2.1×10^{-13} | 2.1×10^{-13} | $3.3 \times 10^{+07}$ | $3.1 \times 10^{+07}$ |
| 375 | 1.2×10^{-13} | 1.4×10^{-13} | $2.0 \times 10^{+00}$ | $1.8 \times 10^{+00}$ | 2.4×10^{-13} | 2.5×10^{-13} | $1.1 \times 10^{+07}$ | $1.1 \times 10^{+07}$ |
| 400 | 1.5×10^{-13} | 1.8×10^{-13} | $1.8 \times 10^{+00}$ | $1.7 \times 10^{+00}$ | 2.8×10^{-13} | 3.0×10^{-13} | $4.3 \times 10^{+06}$ | $4.1 \times 10^{+06}$ |
| 425 | 1.9×10^{-13} | 2.2×10^{-13} | $1.7 \times 10^{+00}$ | $1.6 \times 10^{+00}$ | 3.2×10^{-13} | 3.5×10^{-13} | $1.9 \times 10^{+06}$ | $1.8 \times 10^{+06}$ |
| 450 | 2.3×10^{-13} | 2.7×10^{-13} | $1.6 \times 10^{+00}$ | $1.5 \times 10^{+00}$ | 3.7×10^{-13} | 4.0×10^{-13} | $8.8 \times 10^{+05}$ | $8.4 \times 10^{+05}$ |
| 500 | 3.1×10^{-13} | 3.8×10^{-13} | $1.5 \times 10^{+00}$ | $1.4 \times 10^{+00}$ | 4.6×10^{-13} | 5.2×10^{-13} | $2.5 \times 10^{+05}$ | $2.4 \times 10^{+05}$ |
| 700 | 7.9×10^{-13} | 1.0×10^{-12} | $1.2 \times 10^{+00}$ | $1.2 \times 10^{+00}$ | 9.7×10^{-13} | 1.2×10^{-12} | $9.3 \times 10^{+03}$ | $9.2 \times 10^{+03}$ |
| 900 | 1.5×10^{-12} | 2.1×10^{-12} | $1.1 \times 10^{+00}$ | $1.1 \times 10^{+00}$ | 1.7×10^{-12} | 2.1×10^{-12} | $1.5 \times 10^{+03}$ | $1.5 \times 10^{+03}$ |
| 1100 | 2.4×10^{-12} | 3.5×10^{-12} | $1.1 \times 10^{+00}$ | $1.1 \times 10^{+00}$ | 2.6×10^{-12} | 3.5×10^{-12} | $4.6 \times 10^{+02}$ | $4.7 \times 10^{+02}$ |
| 1300 | 3.6×10^{-12} | 5.3×10^{-12} | $1.1 \times 10^{+00}$ | $1.1 \times 10^{+00}$ | 3.8×10^{-12} | 5.2×10^{-12} | $2.0 \times 10^{+02}$ | $2.1 \times 10^{+02}$ |
| 1500 | 5.1×10^{-12} | 7.6×10^{-12} | $1.0 \times 10^{+00}$ | $1.0 \times 10^{+00}$ | 5.3×10^{-12} | 7.4×10^{-12} | $1.1 \times 10^{+02}$ | $1.1 \times 10^{+02}$ |
| 1800 | 7.8×10^{-12} | 1.2×10^{-11} | $1.0 \times 10^{+00}$ | $1.0 \times 10^{+00}$ | 8.0×10^{-12} | 1.2×10^{-11} | $5.6 \times 10^{+01}$ | $5.8 \times 10^{+01}$ |
| 2000 | 1.0×10^{-11} | 1.5×10^{-11} | $1.0 \times 10^{+00}$ | $1.0 \times 10^{+00}$ | 1.0×10^{-11} | 1.5×10^{-11} | $3.9 \times 10^{+01}$ | $4.1 \times 10^{+01}$ |

^aCVT/SCT rate constants in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Equilibrium constants and tunneling are dimensionless.

TABLE V. PES-2012 and experimental forward rate constants ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) for the OH + NH₃ hydrogen abstraction reaction.

| T (K) | $k_f^{\text{CVT}/\mu\text{OMT}}(\text{NH}_3 + \text{OH})^{\text{a}}$ | $k^{\text{exp}}(\text{NH}_3 + \text{OH})^{\text{b}}$ |
|-------|--|--|
| 230 | 9.6×10^{-14} | 6.3×10^{-14} |
| 250 | 1.1×10^{-13} | 8.7×10^{-14} |
| 275 | 1.3×10^{-13} | 1.2×10^{-13} |
| 300 | 1.6×10^{-13} | 1.6×10^{-13} |
| 325 | 1.9×10^{-13} | 2.0×10^{-13} |
| 350 | 2.3×10^{-13} | 2.5×10^{-13} |
| 375 | 2.6×10^{-13} | 3.0×10^{-13} |
| 400 | 3.0×10^{-13} | 3.5×10^{-13} |
| 425 | 3.4×10^{-13} | 4.0×10^{-13} |
| 450 | 3.9×10^{-13} | 4.5×10^{-13} |
| 500 | 4.8×10^{-13} | 6.9×10^{-13} |
| 700 | 9.9×10^{-13} | 1.4×10^{-12} |
| 900 | 1.7×10^{-12} | 2.4×10^{-12} |
| 1100 | 2.6×10^{-12} | 3.7×10^{-12} |
| 1300 | 3.8×10^{-12} | 5.2×10^{-12} |
| 1500 | 5.3×10^{-12} | 7.0×10^{-12} |
| 1800 | 8.1×10^{-12} | 9.9×10^{-12} |
| 2000 | 1.0×10^{-11} | 1.2×10^{-11} |

^aThis work, using the PES-2012 surface.

^bExperimental values from Refs. 32 and 85.

KIEs decrease with temperature, reproducing the *ab initio* calculations, although the old *ab initio* calculations⁴¹ yield greater values at low temperatures.

B. Comparison with experiment

Table V lists the variational CVT/ μ OMT forward rate constants in the temperature range 230–2000 K obtained with the PES-2012 surface, together with experimental^{32,85} rate constants for comparison, and Fig. 9 shows the corresponding Arrhenius plots. In the range 230–450 K, we use the recent data of Atkinson *et al.*,⁸⁵ while for higher temperatures we use the older data of Jeffries and Smith.³² The kinetics results with the PES-2012 surface reproduce the experimental measurements over the whole temperature range. This agreement is encouraging because, as was mentioned above, experimental kinetics information was not used in the fitting procedure.

At this point it is important to note that while the comparison with experimental kinetics data represents a test of

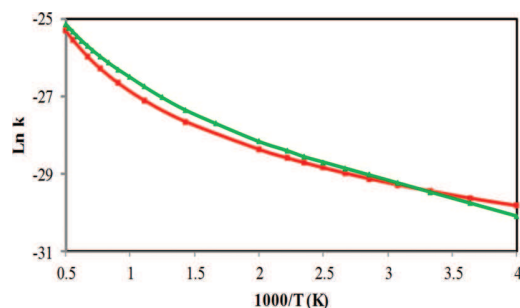
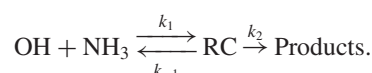


FIG. 9. Arrhenius plots of $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$) for the forward thermal rate constants against the reciprocal of temperature (K) in the range 250–2000 K. PES-2012 (red line) and experimental values from Refs. 32 and 85 (green line).

zones near the reaction path, it does not allow one to study the accuracy of the PES in regions distant from the transition state. However, as was previously noted (Sec. IV), for the low-barrier title reaction this does not represent a serious shortcoming, because it will evolve preferentially in the low energy regime.

Finally, the phenomenological activation energy computed as local slopes of the Arrhenius plot for this reaction is $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, very close to the experimental value, $1.8 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the common temperature range, 230–450 K.⁸⁵

We shall complete this section by considering the influence of the reactant complex on the rate constants. In the kinetic approach used in this paper, the presence of the reactant complex indicates that the reaction is stepwise, with a mechanism of the type



The forward thermal rate constants, $k(T)$, are given by

$$k(T) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}, \quad (18)$$

where k_1 , k_{-1} , and k_2 are the thermal rate constants for the elementary steps. Assuming the steady-state approximation for the complex, and that $k_2 \ll k_{-1}$, the above equation simplifies to

$$k(T) = K_{\text{eq}} k_2, \quad (19)$$

where K_{eq} is the equilibrium constant for the formation of the RC complex from the reactants. At 300 K, for instance, $K_{\text{eq}} = 2.5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{molecule}^{-1}$, and $k_2 = 5.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (using the CVT/ μ OMT approach). Thus, the value for the rate constant at 300 K is $1.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ for the complex mechanism (two-steps reaction), versus the value $1.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ for the direct mechanism (one-step reaction, Table V). Therefore, the effects of multiple encounters in the reactant well decrease the rate constant by 19%. Using as a target the experimental data⁸⁵ (1.6 ± 0.3) $\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$, the direct mechanism reproduces better the experimental evidence, although given the experimental error, the complex mechanism cannot be discarded. Doubtless, more theoretical/experimental kinetics studies on this interesting reaction are necessary.

Another important property is the equilibrium constant (K_{eq}). It is calculated in the transition-state theory approach based only on reactant and product properties, and hence the reaction path properties cancel out. Table VI lists the K_{eq} values in the temperature range 300–2000 K together with values obtained from thermochemical calculations,

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{R}}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{R}}^{\circ}}{R}\right), \quad (20)$$

where $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$ and $\Delta S_{\text{R}}^{\circ}$ are, respectively, the enthalpy and the entropy of reaction.⁴⁸ However, the K_{eq} value obtained from thermochemical data depends on the standard enthalpy of reaction, $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}$, which can be obtained from the corresponding standard enthalpies of formation, $\Delta H_{\text{f,i}}^{\circ}$, of reactants and products. As was analysed previously, while the $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ values

TABLE VI. Equilibrium constants for the $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ reaction and reverse rate constants.^a

| T (K) | $K_{\text{eq}}^{\text{PES-2012}}$ ($\text{NH}_3 + \text{OH}$) ^b | $K_{\text{eq}}^{\text{exp}}$ ($\text{NH}_3 + \text{OH}$) ^c | $k_r^{\text{CVT}/\mu\text{OMT}}$ ($\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ^b | k_r ($\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ^d | k_r^{exp} ($\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ^e |
|-------|---|--|---|--|---|
| 300 | $5.1 \times 10^{+08}$ | $1.3 \times 10^{+08}$ | 3.1×10^{-22} | 3.9×10^{-22} | 1.1×10^{-21} |
| 400 | $4.3 \times 10^{+06}$ | $1.5 \times 10^{+06}$ | 7.0×10^{-20} | 6.8×10^{-20} | 2.2×10^{-19} |
| 500 | $2.5 \times 10^{+05}$ | $1.1 \times 10^{+05}$ | 1.9×10^{-18} | 1.8×10^{-18} | 6.0×10^{-18} |
| 600 | $3.7 \times 10^{+04}$ | $1.8 \times 10^{+04}$ | 1.9×10^{-17} | 1.7×10^{-17} | 5.7×10^{-17} |
| 700 | $9.3 \times 10^{+03}$ | $5.0 \times 10^{+03}$ | 1.1×10^{-16} | 9.5×10^{-17} | 3.0×10^{-16} |
| 800 | $3.3 \times 10^{+03}$ | $1.9 \times 10^{+03}$ | 3.9×10^{-16} | 3.6×10^{-16} | 1.1×10^{-15} |
| 1000 | $7.8 \times 10^{+02}$ | $4.8 \times 10^{+02}$ | 2.7×10^{-15} | 2.6×10^{-15} | 6.9×10^{-15} |
| 1500 | $1.1 \times 10^{+02}$ | $7.5 \times 10^{+01}$ | 4.8×10^{-14} | 5.1×10^{-14} | 1.0×10^{-13} |
| 2000 | $3.9 \times 10^{+01}$ | $2.9 \times 10^{+01}$ | 2.6×10^{-13} | 3.0×10^{-13} | 4.5×10^{-13} |

^aReverse rate constants in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^bThis work.^cReference 48.^dReference 86.^eReference 87.

of NH_3 , OH , and H_2O are well established,⁴⁸ the proposed experimental values of the enthalpy of formation of the NH_2 free radical present discrepancies. Thus, for instance, the JANAF tables⁴⁸ recommend $45.5 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, which agrees with a recent experimental determination.⁴⁹ However, recent theoretical⁵⁰ and experimental⁵¹ studies reduce this value by one unit to 44.6 ± 0.1 and $44.5 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, which agree with our theoretical value⁵² of $43.8 \pm 0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ within the uncertainties. Therefore, although the value of the enthalpy of formation of the NH_2 product seems still to be an open question, it doubtless strongly influences the standard enthalpy of reaction, and hence the equilibrium constants, Eq. (20). For instance, a decrease of 1 kcal mol^{-1} increases K_{eq} by a factor of ≈ 5 at 400 K down to ≈ 2 at 1000 K. With these considerations taken into account, our results are in agreement with the thermochemical data, and seem to indicate that the JANAF values are underestimated at low temperatures.

The equilibrium constants permit one to derive the reverse rate constants, k_r , $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NH}_3$, taking into account the relationship $K_{\text{eq}} = k_f/k_r$. The PES-2012 reverse rate constants are listed in Table VI for the temperature range 300–2000 K, together with other published theoretical⁸⁶

and experimental⁸⁷ values for comparison. The corresponding Arrhenius plots are shown in Fig. 10. The two theoretical results present similar behaviour over the whole temperature range, while the experimental data overestimate the theoretical results by a factor ≈ 2 . However, it is important to note that the experimental reverse rate constants⁸⁷ were obtained from the thermochemical equilibrium constants taken from JANAF tables.⁴⁸ So these experimental reverse rate constants must be taken with caution, needing to be revised using direct experimental measures.

VII. CONCLUSIONS

We have described for the first time the construction of a new full-dimensional analytical PES for the hydrogen abstraction channel of the reaction between the hydroxyl radical and ammonia. This channel presents wells in the reaction path which complicate the fitting procedure. The method was based on an analytical form developed by our research group, and the input information used for the fit was exclusively based on high-level *ab initio* single point calculations, $\text{CCSD(T)} = \text{FULL/aug-cc-pVTZ}$.

First, the new surface, named PES-2012, was subjected to two sets of stringent tests: (i) against the *ab initio* information used in the fitting procedure (geometries, vibrational frequencies and energies of the stationary points, topology of the reaction path, and the reaction swath), and (ii) against *ab initio* data (bending motion at the saddle point, PC2 complex, and KIEs) and experimental data (forward and reverse rate constants) not included in the fitting procedure. In general, bearing in mind the very complicated potential of this reaction with its various maxima and minima, one can consider the *ab initio* data to be reasonably reproduced by the new PES, showing the validity of the fitting procedure. The main difference is the bending angle at the saddle point. This latter is not collinear at the *ab initio* level, while the surface predicts a collinear structure. However, we showed that this limitation has no influence on the final kinetics results.

Second, as an additional test, the results of thermochemical (equilibrium constants, K_{eq}) and kinetics (thermal forward

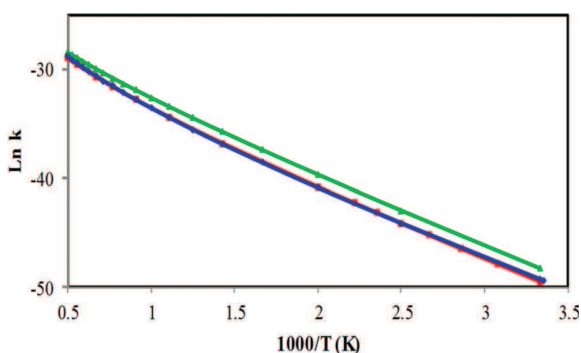


FIG. 10. Arrhenius plots of $\ln k$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) for the reverse thermal rate constants against the reciprocal of temperature (K) in the range 300–2000 K. PES-2012 (red line), theoretical values from Ref. 86 (blue line) and experimental values from Ref. 87 (green line).

and reverse rate constants, k_f and k_r , and KIEs) calculations at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ single point level are reproduced by the analytical PES, showing the influence of the tunneling effect for this reaction. This agreement is encouraging because these properties were not included in the fit.

Third, as a first application of the use of the new PES, a kinetics study employing variational transition-state theory was performed over the temperature range 200–2000 K. The forward thermal rate constants reproduce the experimental information over the whole temperature range. In the VTST approach, the reverse rate constant is obtained from the forward one by detailed balance, based on the equilibrium constant, K_{eq} , which depends only on reactant and product properties while the reaction path properties cancel out. While our results reproduce the behaviour obtained in previous theoretical studies, they underestimate the sparse experimental information. However, the uncertainties found in the thermochemical equilibrium constants permit us to conclude that the experimental reverse rate constants need to be re-evaluated.

Doubtless, more advances are necessary in the development of surfaces describing this reactive system, but this full-dimensional PES represents a first (and important) step in this direction.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Gobierno de Extremadura (Spain) and the Fondo Social Europeo (Project No. IB10001). M.M.P. thanks the Gobierno de Extremadura (Spain) for a scholarship. Many calculations were carried out on the LUSITANIA computer at Computaex (Spain).

- ¹T. V. Albu, J. Espinosa-Garcia, and D. G. Truhlar, *Chem. Rev.* **107**, 5101 (2007).
- ²J. Espinosa-Garcia, M. Monge-Palacios, and J. C. Corchado, *Adv. Phys. Chem.* **2012**, 1–19 (2012).
- ³W. L. Hase, K. Song, and M. Gordon, *Comput. Sci. Eng.* **5**, 36 (2003).
- ⁴M. A. Collins, *Theor. Chem. Acc.* **108**, 313 (2002).
- ⁵J. Ischtwan and M. A. Collins, *J. Chem. Phys.* **100**, 8080 (1994).
- ⁶M. A. Addicoat and M. A. Collins, in *Tutorials in Molecular Reaction Dynamics*, edited by M. Brouard and C. Vallance (RSC Publishing, Cambridge, UK, 2010), p. 28.
- ⁷K. Sorbie and J. N. Murrell, *Mol. Phys.* **31**, 905 (1976).
- ⁸A. J. C. Varandas, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 199 (2000).
- ⁹A. Brown, B. J. Braams, K. Christoffel, Z. Jin, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **119**, 8790 (2003).
- ¹⁰Z. Jin, B. J. Braams, and J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **110**, 1569 (2006).
- ¹¹B. J. Braams and J. M. Bowman, *Int. Rev. Phys. Chem.* **28**, 577 (2009).
- ¹²J. M. Bowman, G. Czako, and B. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8094 (2011).
- ¹³T. Valencich and D. L. Bunker, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 50 (1973).
- ¹⁴L. M. Raff, *J. Chem. Phys.* **60**, 2220 (1974).
- ¹⁵R. Steckler, K. J. Dykema, F. B. Brown, G. C. Hancock, D. G. Truhlar, and T. Valencich, *J. Chem. Phys.* **87**, 7024 (1987).
- ¹⁶T. Joseph, R. Steckler, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **87**, 7036 (1987).
- ¹⁷M. J. T. Jordan and R. G. Gilbert, *J. Chem. Phys.* **102**, 5669 (1995).
- ¹⁸R. Banks and D. C. Clary, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 933 (2007).
- ¹⁹M. Monge-Palacios and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4418 (2010).
- ²⁰M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. C. Corchado, and J. Espinosa-Garcia, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 1887 (2012).
- ²¹M. Monge-Palacios, M. Yang, and J. Espinosa-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4824 (2012).
- ²²M. Monge-Palacios, J. C. Corchado, and J. Espinosa-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7497 (2012).
- ²³D. C. Clary, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 12649 (2008).
- ²⁴J. C. McConnell, *J. Geophys. Res.* **78**, 7812, doi:10.1029/JC078i033p07812 (1973).
- ²⁵J. H. Seinfeld, "Report of the NASA working group on troposphere program planning," NASA Reference Publication 1062, 1980.
- ²⁶Y. H. Song, D. W. Blair, V. J. Siminski, and W. Bartok, in *Proceedings of the 18th International Symposium on Combustion* (Elsevier, 1981), p. 53.
- ²⁷R. A. Perry, R. Atkinson, and J. N. Pitts, *J. Chem. Phys.* **64**, 3237 (1976).
- ²⁸J. A. Silver and C. E. Kolb, *Chem. Phys. Lett.* **75**, 191 (1980).
- ²⁹R. D. Stephens, *J. Phys. Chem.* **88**, 3308 (1984).
- ³⁰S. Salimian, R. K. Hanson, and C. H. Kruger, *Int. J. Chem. Kinet.* **16**, 725 (1984).
- ³¹M. F. Zabielski and D. J. Seery, *Int. J. Chem. Kinet.* **17**, 1191 (1985).
- ³²J. B. Jeffries and G. P. Smith, *J. Phys. Chem.* **90**, 487 (1986).
- ³³N. Fujii, K. Chiba, S. Uchida, and H. Miyama, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 141 (1986).
- ³⁴E. W.-G. Diau, T.-L. Tso, and Y.-P. Lee, *J. Phys. Chem.* **94**, 5261 (1990).
- ³⁵N. I. Butkovskaya and D. W. Setser, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 1 (2003).
- ³⁶G. Leroy, M. Sana, and A. Tinant, *Can. J. Chem.* **63**, 1447 (1985).
- ³⁷X. Gimenez, M. Moreno, and J. M. Lluch, *Chem. Phys.* **165**, 41 (1992).
- ³⁸J. Espinosa-Garcia, J. C. Corchado, and M. Sana, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **90**, 1181 (1993).
- ³⁹J. Espinosa-Garcia, E. A. Ojalvo, and J. C. Corchado, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **303**, 131 (1994).
- ⁴⁰J. Espinosa-Garcia and J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* **101**, 8700 (1994).
- ⁴¹J. C. Corchado, J. Espinosa-Garcia, W.-P. Hu, I. Rossi, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **99**, 687 (1995).
- ⁴²G. Nyman, *J. Chem. Phys.* **104**, 6154 (1996).
- ⁴³"Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling," Evaluation Number 10, NASA, JPL Publication No. 92-20, 9, 1992.
- ⁴⁴R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- ⁴⁵J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, E. L. Coitiño, B. A. Ellingson, and D. G. Truhlar, GAUSSRATE 9.5, University of Minnesota, Minneapolis, 2007.
- ⁴⁶M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- ⁴⁷J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, A. Fernandez-Ramos, B. A. Ellingson, B. J. Lynch, V. S. Melissas, J. Villà, I. Rossi, E. L. Coitiño, J. Pu, T. V. Albu, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, and D. G. Truhlar, POLYRATE 9.5, University of Minnesota, Minneapolis, MN, 2007.
- ⁴⁸M. W. Chase, C. A. Davis, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, "JANAF thermochemical tables," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**(Suppl. 1), 1–383 (1985).
- ⁴⁹G. Friedrichs and H. G. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **214**, 1151 (2000).
- ⁵⁰D. A. Dixon, D. Feller, and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **115**, 2576 (2001).
- ⁵¹Y. Song, X.-M. Qian, K. C. Lan, C. Y. Ng, J. Liu, and W. Chen, *J. Chem. Phys.* **115**, 2582 (2001).
- ⁵²J. Espinosa-Garcia, J. C. Corchado, and A. Marquez, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 220 (1995).
- ⁵³J. Zheng, Y. Zhao, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 808 (2009).
- ⁵⁴M. L. McKee, *J. Phys. Chem.* **97**, 10971 (1993).
- ⁵⁵G. C. Schatz, B. Amaee, and J. N. L. Connor, *J. Chem. Phys.* **92**, 4893 (1990).
- ⁵⁶D. Troya, R. Z. Pascual, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. A* **107**, 10497 (2003).
- ⁵⁷J. Espinosa-Garcia and J. C. Corchado, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4455 (2010).
- ⁵⁸F. London, *Problema der Modernen Physik* (Sommerfeld Festschrift, 1928), p. 104; H. Eyring and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* **1312**, 279 (1931).
- ⁵⁹A. Chakraborty, Y. Zao, H. Lin, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **124**, 044315 (2006).
- ⁶⁰V. S. Melissas and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **99**, 1013 (1993).
- ⁶¹J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A* **104**, 7537 (2000).
- ⁶²J. Espinosa-Garcia and J. C. Corchado, *J. Chem. Phys.* **112**, 5731 (2000).
- ⁶³J. C. Corchado, D. G. Truhlar, and J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.* **112**, 9375 (2000).
- ⁶⁴J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.* **116**, 10664 (2002).
- ⁶⁵C. Rangel, M. Navarrete, and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A* **109**, 1441 (2005).
- ⁶⁶J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A* **105**, 134 (2001).

- ⁶⁷J. Espinosa-Garcia, *J. Phys Chem A* **105**, 8748 (2001).
- ⁶⁸M. Page and J. W. McIver, *J. Chem. Phys.* **88**, 922 (1988).
- ⁶⁹P. L. Fast and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **109**, 3721 (1998).
- ⁷⁰C. F. Jackels, Z. Gu, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **102**, 3188 (1995).
- ⁷¹Y.-Y. Chuang and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **102**, 242 (1998).
- ⁷²B. C. Garrett and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4534 (1979).
- ⁷³D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, and B. C. Garrett, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, edited by M. Baer (Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1985), Vol. 4, p. 65.
- ⁷⁴J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, A. Fernandez-Ramos, B. A. Ellingson, B. J. Lynch, V. S. Melissas, J. Villà, I. Rossi, E. L. Coitiño, J. Pu, T. Albu, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, and D. G. Truhlar, POLYRATE 9.5, University of Minnesota, Minneapolis, 2007.
- ⁷⁵Y.-P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D.-H. Lu, and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2408 (1993).
- ⁷⁶A. Fernandez-Ramos and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **114**, 1491 (2001).
- ⁷⁷K. S. Pitzer and W. D. Gwin, *J. Chem. Phys.* **10**, 428 (1942).
- ⁷⁸K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **14**, 239 (1946).
- ⁷⁹D. G. Truhlar, *J. Comput. Chem.* **12**, 266 (1991).
- ⁸⁰Y.-Y. Chuang and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **112**, 1221 (2000).
- ⁸¹Y.-Y. Chuang and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **121**, 7036 (2004).
- ⁸²Y.-Y. Chuang and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **124**, 179903 (2006).
- ⁸³B. A. Ellingson, V. A. Lynch, S. L. Mielke, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 084305 (2006).
- ⁸⁴P. L. Fast, J. C. Corchado, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **109**, 6237 (1998).
- ⁸⁵R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1461 (2004).
- ⁸⁶A. M. Mebel, L. V. Moskaleva, and M. C. Lin, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **461-462**, 223 (1999).
- ⁸⁷N. Cohen and K. R. Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 1211 (1991).



Dynamics study of the OH + NH₃ hydrogen abstraction reaction using QCT calculations based on an analytical potential energy surface

M. Monge-Palacios, J. C. Corchado, and J. Espinosa-García^{a)}

Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

(Received 21 February 2013; accepted 16 May 2013; published online 4 June 2013)

To understand the reactivity and mechanism of the OH + NH₃ → H₂O + NH₂ gas-phase reaction, which evolves through wells in the entrance and exit channels, a detailed dynamics study was carried out using quasi-classical trajectory calculations. The calculations were performed on an analytical potential energy surface (PES) recently developed by our group, PES-2012 [Monge-Palacios *et al.* J. Chem. Phys. **138**, 084305 (2013)]. Most of the available energy appeared as H₂O product vibrational energy (54%), reproducing the only experimental evidence, while only the 21% of this energy appeared as NH₂ co-product vibrational energy. Both products appeared with cold and broad rotational distributions. The excitation function (constant collision energy in the range 1.0–14.0 kcal mol⁻¹) increases smoothly with energy, contrasting with the only theoretical information (reduced-dimensional quantum scattering calculations based on a simplified PES), which presented a peak at low collision energies, related to quantized states. Analysis of the individual reactive trajectories showed that different mechanisms operate depending on the collision energy. Thus, while at high energies ($E_{\text{coll}} \geq 6$ kcal mol⁻¹) all trajectories are direct, at low energies about 20%–30% of trajectories are indirect, i.e., with the mediation of a trapping complex, mainly in the product well. Finally, the effect of the zero-point energy constraint on the dynamics properties was analyzed.

© 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4808109>]

I. INTRODUCTION

The quality of kinetics and dynamics studies of chemical reactivity depends on the accuracy of the potential energy surface (PES) describing nuclear motion. However, the construction of PESs in polyatomic systems is a very complicated and time-consuming task and becomes even more so when the reactive system presents several maxima and minima. In fact, reactions with these characteristics between reactants and products represent a true challenge in theoretical studies.¹

Recently, our group has begun a series of theoretical studies to analyze this problem^{2–6} using the Cl(²P) + NH₃ gas-phase hydrogen abstraction reaction as a model. This endothermic reaction evolves through two reactant complexes in the entrance channel, a saddle point and a product complex in the exit channel. Based exclusively on high-level *ab initio* calculations, we developed an analytical PES, PES-2010,⁴ which was tested against a great variety of kinetics and dynamics properties. Kinetically,⁴ this PES-2010 reproduced experimental thermal forward rate constants in the common temperature range; and dynamically^{5,6} we found different mechanisms of reaction depending on the collision energy due to the presence of the reactant well: indirect at low (<3 kcal mol⁻¹) and direct at high (>5 kcal mol⁻¹) collision energies. For this “late transition state” reaction, we also found that vibrational energy is more effective in driving the reaction than an equivalent amount of energy in translation, consistent with an extension of Polanyi’s rules. Finally, we an-

alyzed the zero-point energy (ZPE) issue in this complicated reaction and found that a great amount of energy is artificially transferred from the vibrational modes to the reaction coordinate to help to surpass the barrier height, overestimating wrongly the reaction probability, especially at low collision energies.

To shed more light on the influence of maxima and minima in the dynamics study of polyatomic systems, in the present paper we focus our attention on the exothermic OH + NH₃ → H₂O + NH₂ gas-phase hydrogen abstraction reaction, which evolves also with maxima and minima on the reaction path. In a previous paper,⁷ we developed an analytical PES, named, PES-2012, based exclusively on high-level *ab initio* calculations, and performed an exhaustive kinetics study using variational transition-state theory with semiclassical transmission coefficients over a wide temperature range, 200–2000 K, in which we found, first, that the forward thermal rate constants reproduce the experimental measurements in this wide range,^{8,9} and second, that the scarce experimental reverse rate constants must be re-evaluated.

To the best of our knowledge, the dynamics information available on this polyatomic system is even scarcer. Experimentally, Butkovskaya and Setser¹⁰ studied the nascent vibrational distribution of the water molecule produced by this reaction using infrared chemiluminescence at room temperature; and theoretically, Nyman¹¹ performed reduced-dimensionality quantum mechanical (QM) calculations on the title reaction using the rotating bond approximation (RBA) based on a simplified surface where the NH₂ fragment is treated as a pseudoatom. Such dynamics information is undoubtedly very useful for the analysis of the influence of these

^{a)}joaquin@unex.es

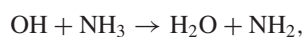
complexes at the entrance and exit channels on the dynamics and the atomic-level mechanism, a problem already beginning to be understood in atom-diatom systems.

The article is structured as follows. Section II briefly outlines the potential energy surface and the computational details of the quasi-classical trajectory (QCT) method for the dynamics study. Section III presents the QCT dynamics results, with special attention paid to the atomic-level reaction mechanism and the influence of the wells, and finally, the conclusions are presented in Sec. IV.

II. COMPUTATIONAL DETAILS

A. Potential energy surface

Recently our group constructed⁷ an analytical PES describing the polyatomic gas-phase hydrogen abstraction reaction between hydroxyl radical and ammonia,

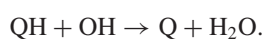


which was fitted exclusively to very high-level *ab initio* calculations, at the CCSD(T) = FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T) = FC/cc-pVTZ single point level. Note that as explained in our previous paper,⁷ we calculated about 20 000 energies at this level of theory, which were then used in the fitting procedure. This surface, denominated PES-2012, is symmetric with respect to the permutation of the three equivalent hydrogen atoms, a feature that is especially interesting for dynamics calculations. The functional form was developed in the previous study⁷ and therefore will not be repeated here. This is basically a valence bond-molecular mechanics (VB-MM) surface, given by the sum of four terms:

$$V = V_{\text{stretch}} + V_{\text{val}} + V_M + V_{\text{harm}}, \quad (1)$$

where V_{stretch} consists of three LEP-type (London-Eyring-Polanyi) stretching terms, V_{val} represents the valence bending terms, V_M denotes a Morse function to describe the O–H_{*j*} bond, and V_{harm} indicates a harmonic bending term to describe the H_{*i*}–O–H_{*j*} bending mode in water, together with a series of switching functions allowing the smooth change from pyramidal NH₃ to planar NH₂ product in the hydrogen abstraction reaction. It depends on 40 parameters which give it great flexibility while keeping the VB-MM functional form physically intuitive. This surface gave a good response in the kinetics study,⁷ and we shall now describe the subsequent dynamics study. The surface presents an adiabatic barrier (i.e., zero-point energy included) of 2.0 kcal mol⁻¹, and a reaction enthalpy at 0 K of –11.5 kcal mol⁻¹, reproducing the *ab initio* values used in the fitting. Finally, Figure 1 shows the energy changes along the reaction path for the PES-2012.

For comparison purposes exclusively, we also use the simplified surface developed by Nyman,¹¹ where the NH₂ fragment is treated as a pseudoatom, Q,



Briefly, it consists of one LEP stretching term describing the Q–H–O interaction, augmented with a potential describing the

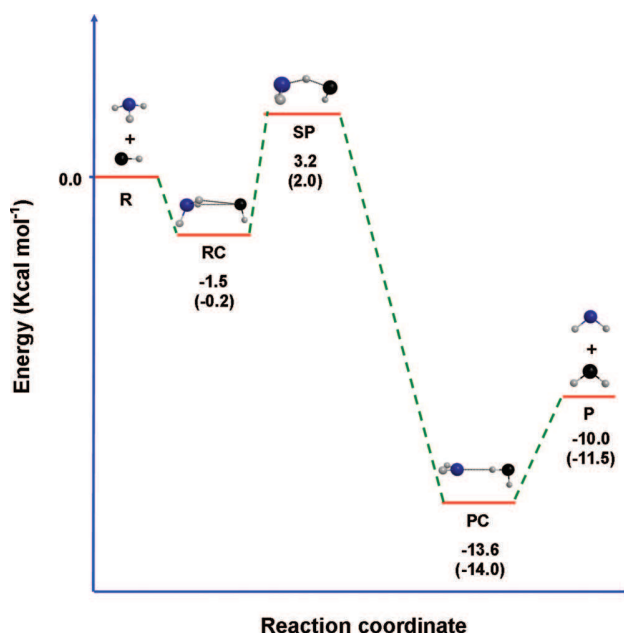


FIG. 1. Schematic profile of the potential energy surface PES-2012 along the reaction path with respect to the reactants, OH + NH₃, which are taken as level zero of energy. The values in parenthesis correspond to the changes of enthalpy at 0 K, ΔH_0° . Note that ΔH_0° in the saddle point corresponds to the enthalpy of activation at 0 K.

water molecule (see original paper for more details). From here on, we shall refer to it as PES-1996.

B. Quasi-classical trajectory calculations

Quasi-classical trajectory calculations^{12–14} were carried out using the VENUS96 code,¹⁵ customized to incorporate our analytical PES. The accuracy of the trajectories was checked by the conservation of total energy and total angular momentum. The integration step was 0.03 fs, with an initial separation between the O atom and the ammonia centre of mass of 10.0 Å. The trajectories were finished when the O–N distance was greater than 11.0 Å.

Two independent sets of trajectories were run with different aims. A first set was run at room temperature for a direct comparison with the dynamics experiments of Butkovskaya and Setser,¹⁰ and a second set was run at different collision energies for a more complete dynamics description, and for a direct comparison with the only theoretical study, a reduced-dimensional quantum mechanical calculation.¹¹ The initial conditions were obviously different. In both cases, the maximum impact parameter, b_{max} , was set by trial and error after testing it for a wide set of initial conditions, checking that the final results were not influenced by this parameter. Then, batches of trajectories were calculated for each initial condition, with the impact parameter, b , sampled from

$$b = b_{\text{max}} R^{1/2}, \quad (2)$$

where R is a random number in the interval [0, 1]. In the first case, 100 000 trajectories were run with thermal distributions of rotational and vibrational energies at 298 K to select the initial conditions for the NH₃ reactant, while for the OH

reactant the rotational and vibrational quantum numbers were fixed at a value of 0, and the relative translational energy was also selected to reproduce a thermal distribution at 298 K. In the second case, batches of 50 000 trajectories were run for fixed reactant collision energy ranging from 1.0 to 14.0 kcal mol⁻¹. For the NH₃ reactant, microcanonical normal-mode sampling, as implemented in VENUS96, is employed to prepare the initial quasiclassical vibrational ground-state; while the orientation of the NH₃ molecule is randomly sampled at the temperature T = 298 K. The rotational and vibrational energies of the OH reactant were fixed as in the first case.

As usual in the VENUS96 code, the available final energy in the products is decomposed in relative translational and internal (sum of rotational and vibrational) energies. The relative translational energy is calculated from the relative momentum of the centre of mass of the two products. The internal energy of each product is obtained from the sum of the respective potential and kinetic energies, which are available from the coordinates and momenta of each product at the end of the reactive trajectory. Then, the rotational energy for each product is calculated from their respective angular momenta, averaged over 200 steps, while the vibrational energy is obtained as the difference from the internal energy, assuming obviously the separation of the rotational-vibrational motions.

Finally, it should be noted that a third set of trajectories was run at different energies (1.0–14.0 kcal mol⁻¹) to compare our results with those from the PES-1996.¹¹ Thus, when the reduced-dimensional QM calculations are compared with QCT results (obtained in the present paper) on the same PES-1996 surface, the approximations included in the methods are analyzed, and when the QCT results are compared on different surfaces, PES-1996 and PES-2012, the PES is analyzed.

The reaction probability, $P_r = N_r/N_T$, is the ratio of the number of reactive trajectories to the total number of trajectories, while the reaction cross section is defined as

$$\sigma_r = \pi b_{\max}^2 (N_r/N_T). \quad (3)$$

A serious drawback¹⁶ of the QCT methods is that the vibrational energy for a particular mode can fall below its ZPE. It is well known that there is no unique way of correctly incorporating this ZPE issue in trajectory calculations, and several methods have been described in the literature.¹⁶ Here to partially correct the ZPE problem we employ a passive method,¹⁷ which consists of running the trajectories with no quantum constraint and later analyzing the trajectories and discarding those that are not allowed in a quantum mechanical world. However, when applying passive methods we must be very cautious, since they perturb the statistics, and therefore can lead to uncertainties in the dynamics study.^{18,19}

The correct determination of the number of reactive trajectories, N_r , and the total number of trajectories, N_T , in Eq. (3) must be made taking into account the ZPE problem. So, we use three ways for treating the ZPE issue in the trajectory calculations, out of an infinite number of possibilities: (a) All trajectories are included in the analysis of the results. This is the conventional way of performing QCT calculations.

This method is named standard binning (or histogram procedure) with all trajectories, SB-All. (b) Reactive and inelastic trajectories for which the vibrational energy of any of the two moieties (H₂O and NH₂ in the reactive trajectories, and OH and NH₃ in the inelastic trajectories) is less than the ZPE are excluded from the analysis. This method is named standard binning (or histogram procedure) with double ZPE constraint, SB-DZPE. To note that this approach is similar to the ZP3 method of Nyman and Davidsson²⁰ and to the IEQMT approach of Varandas.²¹ (c) Schatz *et al.*^{22,23} showed that in atom + triatom reactions this approach yields unphysically small cross-sections, and they suggested that the ZPE constraint should be applied just to the newly formed bond. In the present case, it is applied only to the H₂O product. This we call standard binning with ZPE-H₂O constraint, SB-ZPE-H₂O.

As opposed to the previously analyzed standard binning (SB) approach in which all trajectories contribute equally to the dynamics with weight unity, in the Gaussian binning (GB) procedure¹⁹ trajectories are assigned Gaussian statistical weights so that the closer the final vibrational actions to integer values, the larger the weights. This method combines the classical description of chemical reactions and Bohr quantization of final product vibrations. Given the large number of vibrational modes in this polyatomic system, this approach is computationally very expensive because it needs an extremely large number of trajectories to achieve statistical accuracy comparable to SB. In order to circumvent this difficulty, Czako and Bowman²⁴ proposed quantize with only one Gaussian the total vibrational energy instead of the vibrational actions, thus permitting a huge amount of computational saving for large systems. This approach is named the Gaussian binning model one (1 GB) method.²⁵ However, the application of the 1 GB method for polyatomic systems is far from being straightforward, because in systems with many vibrational degrees of freedom there can be very many combinations of the occupancy of those degrees of freedom that lead to similar vibrational energy.

Finally, in the present paper we have a new opportunity to test these alternatives, since we have at our disposition experimental dynamics information.¹⁰ However, caution must be exercised when these approaches are used if no quantum calculations are available.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. QCT calculations at room temperature: Comparison with experiment

Since the scarce experimental dynamics information is only available at room temperature,¹⁰ we use the first set of trajectories using thermal distributions of translational, rotational, and vibrational energies at 298 K as initial conditions for reactants to calculate some dynamics properties. The b_{\max} parameter is 2.9 Å. We will use the experiments of Butkovskaya and Setser¹⁰ for comparison. Thus, this comparison (QCT/experimental results) will allow us to test the method and the PES.

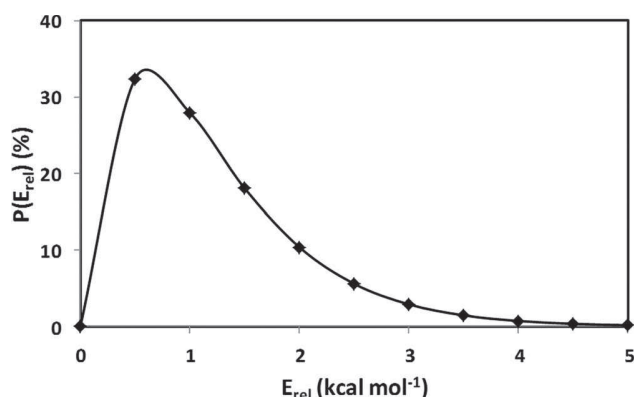


FIG. 2. Translational energy Maxwell-Boltzmann flux distribution from Eq. (4) at 298 K.

Collision energy is obtained by thermal sampling at 298 K from the following distribution as implemented in VENUS96, which indeed is a Maxwell-Boltzmann flux distribution,

$$P(E) = \frac{E}{(k_B T)^2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (4)$$

Figure 2 plots this flux distribution where the values between 0.5 and 1.0 kcal mol⁻¹ are the most probable. Given that the adiabatic barrier is 2.0 kcal mol⁻¹, the reactivity at this temperature will be low, while the reactivity for lower collision energies will be due to violation of the ZPE, a known problem in QCT calculations.

The only experimental dynamics study was reported by Butkovskaya and Setser,¹⁰ who found that the H₂O product fraction of energy in vibration at 298 K is 0.54. Table I lists the QCT average product fraction of energy in translation, f_{trans} , and in vibration and rotation of H₂O and NH₂ products, $f_{\text{vib}}(\text{H}_2\text{O})$, $f_{\text{rot}}(\text{H}_2\text{O})$, $f_{\text{vib}}(\text{NH}_2)$, and $f_{\text{rot}}(\text{NH}_2)$, at 298 K, considering the above-mentioned three approaches to take into account the ZPE problem, together with the experimental value for comparison. The best agreement was obtained with the SB-DZPE approach, while the other two approaches overestimated the experimental data. The QCT results show that the energy was released mainly as vibration in the H₂O product with a lower internal energy in the NH₂ co-product, although this percentage varied with the ZPE approach used. Thus, the latter was higher when we used the SB-DZPE approach because we are not counting trajectories with NH₂ vibrational energy below its ZPE, which are artificially lowering the average energy deposited in the NH₂ vibration in the remaining approaches.

TABLE I. Product energy partitioning (in percentage) at 298 K.

| | SB-All | SB-ZPE-H ₂ O | SB-DZPE | Expt. ^a |
|----------------------------|--------|-------------------------|---------|--------------------|
| f_v NH ₂ (%) | 5 | 5 | 21 | |
| f_r NH ₂ (%) | 6 | 6 | 6 | |
| f_v H ₂ O (%) | 69 | 69 | 54 | 54 |
| f_r H ₂ O (%) | 7 | 7 | 6 | |
| f_{trans} (%) | 13 | 13 | 13 | |

^aReference 10.

The fact that the SB-ZPE-H₂O approach yields larger values than the more stringent (more “quantum”) SB-DZPE approach for this reaction shows that a high percentage of the NH₂ product appears below its ZPE. Thus, while the H₂O product appears always with its vibrational energy above its ZPE, 78% of trajectories appear with the vibrational energy of the NH₂ co-product below its ZPE, an effect known as ZPE violation. Thus, part of the leaked vibrational energy can be used to promote the reaction, and the classical above-the-barrier reaction occurs even when the collision energy is below the quantum-mechanical threshold to reaction (the zero-point energy corrected barrier). In other words, there is a possibility that reaction occurs due to an artificial energy transfer. In this analysis of trajectories we observed that orthogonal motions on the reaction path (vibrational modes of the NH₃-NH₂ evolution) are transformed into translational energy along the path, and that this V → T transfer was used to overcome the threshold. Therefore, the NH₂ product appears with vibrational energy below its ZPE, which is quantum mechanically forbidden. This is the reason for the different behaviour observed depending on the ZPE criteria.

Therefore, given the good agreement with the scarce available experimental data obtained with the SB-DZPE approach, this will be the method used in the rest of the paper to analyze the dynamics properties of reaction.

1. Nature of the trajectories and atomic-level reaction mechanisms

In order to determine the nature of the trajectories and the collision mechanism, we performed an analysis of the individual reactive trajectories at this temperature. For this particular exothermic reaction with wells at the entrance and exit channels, the analysis of the individual reactive trajectories showed that different mechanisms (Figure 3) operate in the OH + NH₃ reaction according to the collision energy (obtained from the distribution plotted in Fig. 2). In this study,

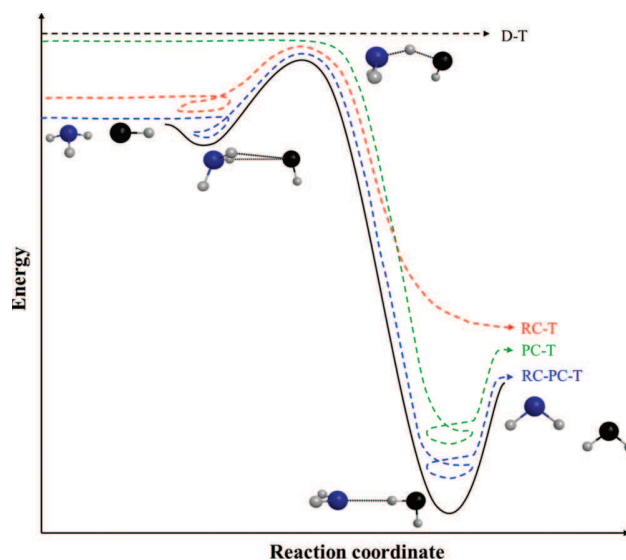


FIG. 3. Individual reactive trajectory analyses showing different mechanisms of reaction using the PES-2012 surface.

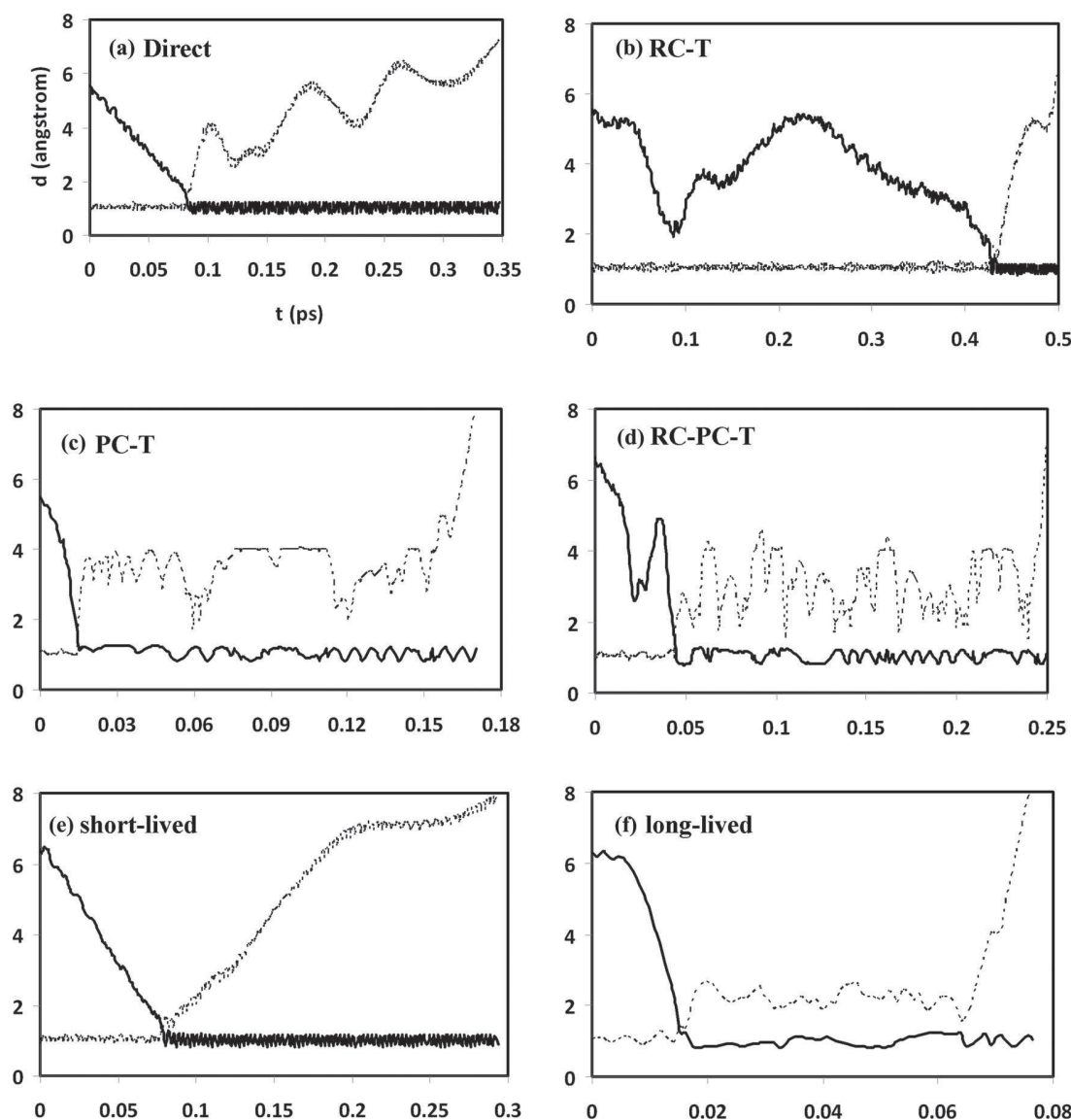


FIG. 4. Representative plots of different reaction mechanisms, shown as the evolution of the N–H (dashed line) and H–O (solid line) distances as a function of time (ps), using the PES-2012 surface: Panel (a) direct trajectory; (b) indirect trajectory in the entrance channel (RC-T); (c) indirect trajectory in the exit channel (PC-T); (d) indirect trajectory in the entrance and exit channels (RC-PC-T); (e) short-lived indirect trajectory; and (f) long-lived indirect trajectory.

we make a distinction between direct and indirect (i.e., trapping complex mediated or time-lived complex) mechanisms. To quantify these types, we use the average time of flight: ≤ 120 fs for the direct, and ≥ 120 fs for the indirect, for visualization of individual trajectories. The former involves a very brief encounter between the reactants (trajectory D-T in Fig. 3). In the latter (trajectories PC-T, RC-T, and RC-PC-T in Fig. 3, where PC and RC mean, respectively, product and reactant complex), the influence of the wells at the entrance and/or exit channels is important.

To illustrate the kind of reactive trajectories involved in this reaction, Figure 4 shows typical cases of the evolution of the N–H (dashed line) and H–O (solid line) distances as a function of time. In the direct or impulse-type mechanism (Fig. 4(a)), OH collides with NH_3 and forms the H_2O product which immediately recoils away. For the PES-2012 surface,

with wells at the entrance and exit channels, about 75% of the trajectories are direct, indicating that although the collision energies are low, most trajectories are not influenced by the wells given the low adiabatic barrier.

In the indirect mechanism (Figs. 3 and 4), the situation is more complicated since the trajectories pass through the regions of the complexes. With PES-2012, two basic types of trajectories were found—those that enter the reactant complex region (Figs. 4(b) and 3 type RC-T), which represent only 2% of the trajectories, and those that enter the product complex region (Figs. 4(c) and 3 type PC-T), which represent the remaining 23%. In the former case, the OH and NH_3 reactants undergo several collisions at the entrance channel, with different energy transfers between translational, rotational, and vibrational motions. The reactive system stays in the reactant complex region after the collision until after a certain time

the trajectory suddenly “finds” its way towards the products. The complex in the entrance channel thus allows repeated encounters between the two reactants before the formation of the products, although given its low occurrence (2%) its influence on the total dynamics will be small or negligible. In the latter case (Fig. 4(c), 23% of the trajectories), once the two products are formed, the H₂O and NH₂ molecules do not fly apart, and can undergo two different mechanisms: First, they both stay at the product complex zone allowing several collisions between the two co-products at the exit channel, usually accompanied by relative rotations of the H₂O and NH₂ co-products. After a certain time (whose length depends on the trajectory) the products separate. We found similar mechanism of reaction in our previous study of the Cl(²P) + NH₃ reaction.⁵ These nearly trapped trajectories are classically similar to the motion of a spring or to the popular “yo-yo” toy and are a straightforward consequence of the presence of the well. Second, alternatively transient complexes (a short-lived complex with an average lifetime of 5–10 fs, and a long-lived complex with an average lifetime of 30–80 fs) were also found (Figs. 4(e) and 4(f), respectively).

Finally, note that a combination of trajectories at the entrance and exit channels (Figs. 4(b) and 4(c)) is also possible, as was indeed found in the visualization of individual reactive trajectories (Figs. 4(d) and 3 type RC-PC-T), although they have no statistical significance in the dynamics of the reaction. These results show the complexity and dynamical diversity of these reactive events due to the presence of wells at the entrance and exit channels, although for the title reaction the dynamics is more largely conditioned by the exit channel. By comparing these two reactions with maxima and minima, Cl(²P) + NH₃ and OH + NH₃, we conclude that while in the first ones⁵ the change of mechanism is due to the presence of the reactant well, in the title reaction this change is due to the presence of the product well, the influence of the reactant well on the dynamics properties being practically negligible.

2. Product rotational energy distribution

Given that we are dealing with polyatomic products, computing the rotational distribution in function of the rotational quantum numbers is not straightforward, but we can still obtain a good approximation using the product rotational energy distribution. Given the aforementioned behaviour of the H₂O vibrational energy (Sec. III A), we selected the SB-DZPE counting method as the most appropriate for this reaction. For comparison purposes, we also use a more “quantum” criterion, the Gaussian binning model one (1 GB) method.^{24,25}

For the OH + NH₃ → H₂O(v) + NH₂(v') reaction, where the reactants were in their respective ground-state, the following average fractions of product energy were obtained (Table I): $\langle f_v \rangle_{\text{H}_2\text{O}} = 0.54$ and $\langle f_v \rangle_{\text{NH}_2} = 0.21$. So, for the H₂O product, the available energy is enough to excite the H₂O bending mode up to v = 3, regardless of the vibrational energy in the NH₂ co-product. Similarly, for the NH₂ product, the available energy is enough to excite the NH₂ bending mode up to v' = 2, regardless of the vibrational energy of the

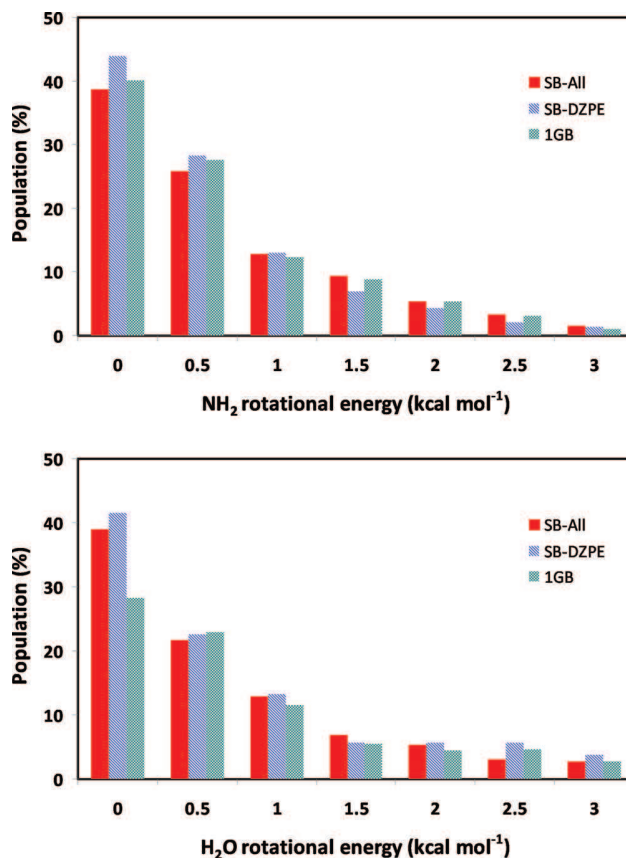


FIG. 5. QCT product rotational energy distribution for the NH₂(v' = 0) (upper panel) and H₂O(v = 0) (lower panel) products at 298 K using PES-2012 surface and three ZPE counting method: SB-All, SB-DZPE, and 1 GB.

H₂O product. The QCT rotational energy distributions with the PES-2012 surface at 298 K (therefore, taking the translational energy as a Maxwell-Boltzmann flux distribution from Eq. (4)), are plotted in Figure 5 for the NH₂(v' = 0) (upper panel) and H₂O(v = 0) (lower panel) products, respectively, regardless of the vibrational energy of the respective co-product.

Both products appear with a cold and broad rotational distribution at this temperature, a consequence of the linear transition state for this reaction, which generates little torque during an impulsive release. Unfortunately, there are neither experimental nor other theoretical results available for comparison. Two points of caution must be taken into account in future comparisons. First, the linear transition state is a consequence of the PES fitting, but the *ab initio* transition state is bent.⁷ Thus, a hotter rotational distribution is expected. Second, large tails in both distributions could be an artefact of the QCT method, because they tend to give rotational distributions that are hotter and broader than experiment and quantum-mechanical methods.^{26–31} Note that these two effects have opposite behaviours, and tend to cancel.

Finally, we analyzed the influence of different methods to take into account the ZPE issue (Fig. 5). The SB-All, SB-DZPE, and 1 GB methods give similar results, indicating that for this property at least, this effect is negligible.

3. Product angular distribution

Next, we analyze the product angular distribution at this temperature. Note that at this temperature, different collision energies are contributing according to the energy distribution (Eq. (4)), where the energies about 0.5–1.0 kcal mol⁻¹ are the most probable. Note that this angular distribution cannot be directly compared neither with experiment, nor with the following calculations in the present paper (Sec. III B 3), which are obtained at fixed collision energy.

We begin by analyzing the influence of the counting method on this property using the whole set of trajectories, i.e., direct and indirect mechanisms. The QCT angular distributions of the H₂O product with respect to the incident OH (obtained as the average of the relative velocity times the differential cross section, $\langle v_r \cdot \text{DCS} \rangle$, which was fitted by the Legendre moment method³²) are plotted in Figure 6. The scattering angle shows a forward-backward behaviour, which is independent of the ZPE counting method, although this behaviour is less pronounced when the 1 GB method is used. This forward-backward distribution is typical of reactions occurring via a deep minimum, which in this case represent 25% of the trajectories.

Next we independently analyze the behaviour of the direct (75%) and indirect (25%) mechanisms (Figure 7). Given the similar behaviour obtained with the three counting methods, here we use the SB-All method because more trajectories are available and the statistics would be more accurate. When all the trajectories (direct plus indirect) are considered (Panel a), the angular distribution exhibits forward-backward shape, with a slight predominance of backward scattering. The direct mechanism (Panel b), as expected shows similar behaviour, where the backward scattering is coherent with a rebound mechanism and low impact parameters. The indirect mechanism (Panel c) is characterized by a forward distribution with a slight backward scattering, as is typical of reactions occurring via a deep minimum, although in this case the effect is less pronounced. Given the weight of both sets of tra-

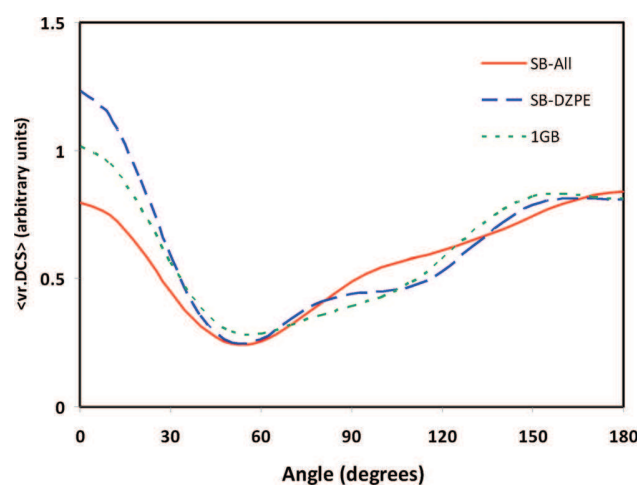


FIG. 6. QCT product angular distribution at 298 K using the PES-2012 surface for the H₂O product (with respect to the incident OH). Red line: SB-All. Blue line: SB-DZPE. Green line: 1 GB.

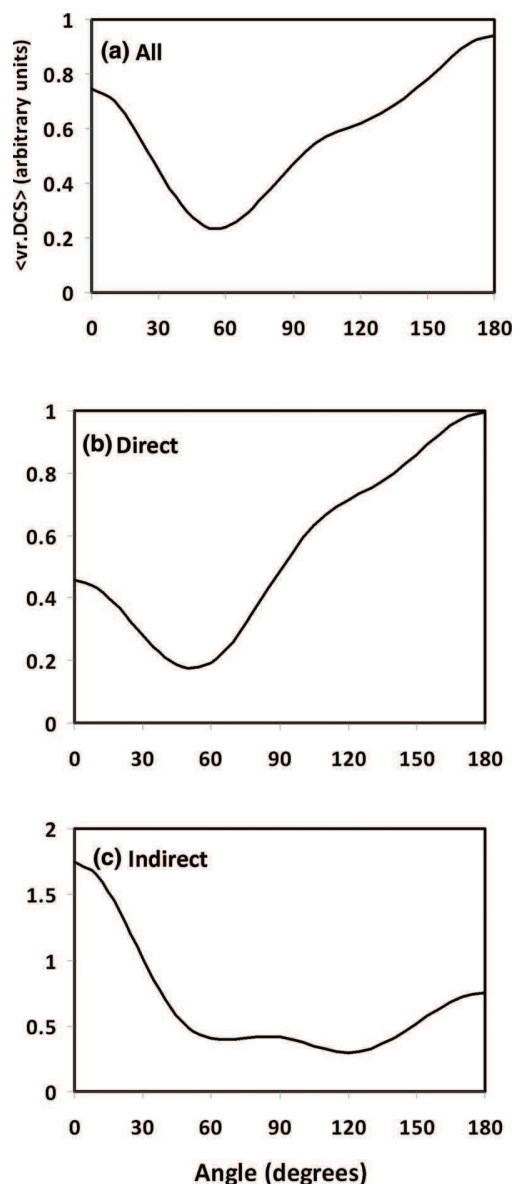


FIG. 7. QCT product angular distributions at 298 K using the PES-2012 surface for H₂O product (with respect to the incident OH). Panel (a) All trajectories. Panel (b) Direct trajectories. Panel (c) Indirect trajectories.

jectories, a forward-backward behaviour is obtained when all the trajectories are considered.

B. QCT calculations at different collision energies

To shed more light on the dynamics of this system, we proceeded to analyze the behaviour at different collision energies. As in the previous study, we perform a detailed analysis of the nature of the reactive trajectories in the energy range 1.0–14.0 kcal mol⁻¹, where the b_{max} values were independently obtained. They vary from 3.2 to 2.7 Å in this range. This analysis confirms that different mechanisms operate in this complex reaction (Table II). In general, the percentages of indirect trajectories is small ($\leq 30\%$), even at low collision

TABLE II. Collision mechanism as a function of the collision energy for PES-2012.

| Collision energy ^a | Direct trajectories (%) ^b | Indirect trajectories (%) ^c |
|-------------------------------|--------------------------------------|--|
| 1.0 | 75 | 25 |
| 2.0 | 85 | 15 |
| 3.0 | 91 | 9 |
| 4.0 | 97 | 3 |
| 5.0 | 97 | 3 |
| ≥6.0 | 100 | 0 |

^aIn kcal mol⁻¹.^bPercentages calculated with respect to the total number of reactive trajectories.^cTotal percentage of indirect trajectories (calculated with respect to the total number of reactive trajectories). These indirect trajectories correspond mainly to trajectories that enter the product well; those that enter the reactant well are very few in number (≤2%).

energies (which present the larger percentage), and of these the majority visit exclusively the product well.

1. Excitation function

Figure 8 (upper panel) plots the QCT excitation function (reaction cross section versus collision energy) on the PES-2012 surface for the energy range 1.0–14.0 kcal mol⁻¹ using different counting methods. This function shows the typical threshold behaviour increasing with energy of the reactions with barrier. Given the adiabatic barrier is 2.0 kcal mol⁻¹ all reactivity below this value is artificial, because QCT calculations are classical in nature, and no reactivity is allowed below this barrier (tunnelling effect). So the SB-DZPE and 1 GB criteria come closest to fulfilling this condition. Note that the classical result also reproduces the change with collision energy, which is also an interesting fact. To shed more light on this issue, we perform a similar analysis as in Sec. III A on the ZPE-violation. In the collision range 2.0–10.0 kcal mol⁻¹ the percentage of reactive trajectories with the vibrational energy in the NH₂ co-product below its ZPE varies between 86% and 70%, which is quantum mechanically forbidden. We observe again V → T energy transfer in the NH₃ → NH₂ evolution, which is used to artificially overcome the threshold and to increase the reactivity.

Unfortunately, no experimental information is available for comparison, and only one theoretical study¹¹ has been previously reported (Figure 8, lower panel). Nyman¹¹ reported reduced-dimensionality quantum scattering calculations on this property based on the PES-1996 surface, finding that H₂O is almost exclusively produced in its ground state, $v = 0$, and that the excitation function presents a peak at low energies, which is related to quantized transition states gating the flux. Our QCT calculations on the PES-2012 (upper panel) show a smoother variation with the collision energy (independent of the counting method). Given the classical nature of the QCT calculations, the quantized states obviously cannot be observed.

To gain a deeper knowledge of the behaviour of the excitation function, we also performed QCT calculations on the PES-1996¹¹ (Figure 8, lower panel) in the energy range 1.0–14.0 kcal mol⁻¹, where the b_{\max} values were independently obtained. They vary very narrowly: from 2.4 to 2.3 Å. In this

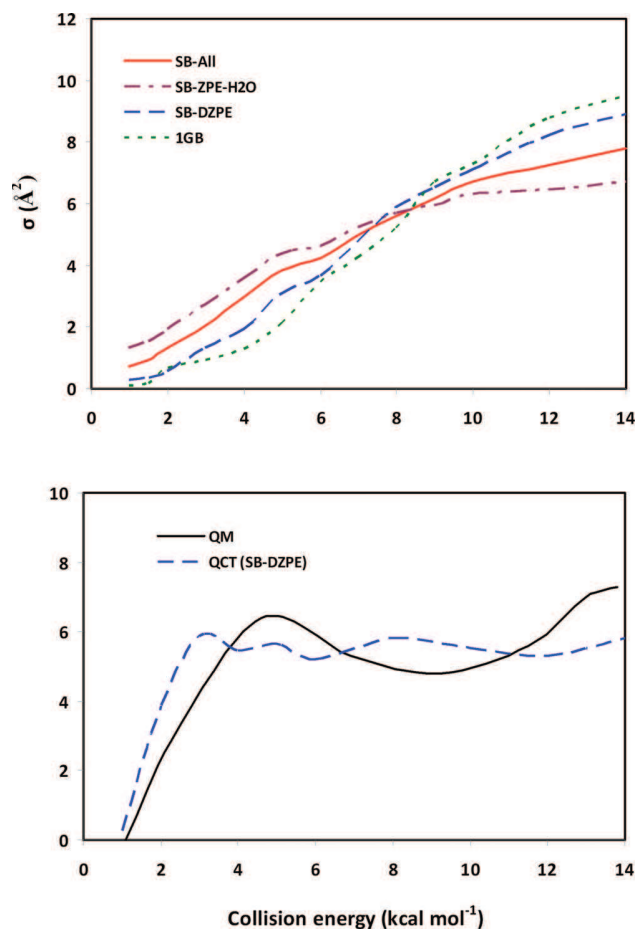


FIG. 8. Reaction cross section (\AA^2) as a function of the collision energy (kcal mol⁻¹). (Upper panel) QCT calculations computed using the PES-2012 surface: Red line: SB-All. Violet line: SB-ZPE-H₂O. Blue line: SB-DZPE. Green line: 1 GB. (Lower panel) Computed using the PES-1996 surface: Black line: reduced-dimensional QM calculations (Ref. 11). Blue line: QCT calculations with the SB-DZPE criterion. The distributions in both panels are normalized so that the area under the common levels is the same.

classical analysis we found that the excitation function also presents a peak at low energies (although less pronounced), which seems to indicate that it is due to the nature of the PES rather than to quantized states. Therefore, whether this peak is a real feature or a consequence of the reduced-dimensional model and/or the PES used is an open question, which deserves more theoretical and/or experimental analysis.

To finish this section it is interesting to compare the title reaction with the F + H₂O reaction³³ due to their similarities: both are exothermic, -11.5 and -17.6 kcal mol⁻¹, respectively; present low classical barrier, 3.2 and 3.8 kcal mol⁻¹, respectively; and present a pre-reaction complex in the entrance channel, stabilized by -1.5 and -2.7 kcal mol⁻¹, respectively, with respect to the reactants, or -0.2 and -1.4 kcal mol⁻¹, respectively, after ZPE corrections. Despite these similarities, the excitation function is different. While the F + H₂O reaction presents an oscillatory behaviour,³³ using both quasi-classical trajectory and quantum-mechanical calculations, resulting in a pronounced peak at low collision energies; the OH + NH₃ reaction increases monotonically with the collision energy. For the F + H₂O reaction, Guo and

co-workers³³ concluded that the enhancement of reactivity at low collision energy can be traced back to a stereodynamic effect due to the presence of a deep complex in the entrance channel, which “guides” trajectories towards the transition state. The title reaction however presents a less deep complex in the entrance channel and a smooth increase of the excitation function. Thus, *a priori*, one could suppose that the depth of the pre-reaction complex is the only factor responsible for the oscillatory behaviour. However, in a previous study on the $F + CH_4$ reaction,^{34–36} which presents a few deep complex in the entrance channel, $0.1\text{--}0.5\text{ kcal mol}^{-1}$, using quasi-classical trajectory and quantum-mechanical calculations, we found also an oscillatory behaviour of the excitation function, which was related to scattering resonances attributed to the negative effective barrier of the PES used, i.e., the ZPE-corrected PES, which has a negative barrier of $-0.07\text{ kcal mol}^{-1}$, with respect to the ZPE-corrected reactants. Therefore, the role of the pre-reaction complex and its depth in the dynamics deserve more theoretical and experimental studies.

2. Product energy partitioning

Given the aforementioned behaviour of the reaction cross section, we selected the SB-DZPE counting method as the most appropriate for this reaction. We also used this counting method to analyze product energy partitioning. Figure 9 shows, for PES-2012, (in percentage) the average translational energy, f_{trans} , and internal energy of the products, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$ and $f_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O})$, as a function of the collision energy. The product internal energies decrease with collision energy (especially important for the H_2O product), while the translational energy increases by the same amount.

To test the influence of the zero-point energy correction on this property, calculations were also performed with the other alternative counting methods (not shown). We conclude that the calculated product energy partitioning is independent of the approach used to handle the ZPE problem.

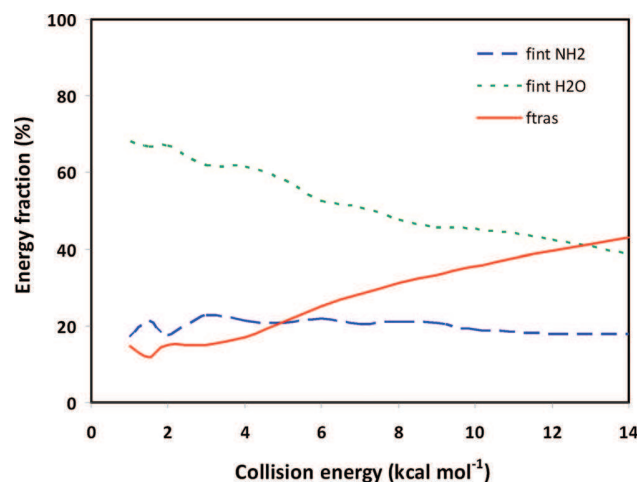


FIG. 9. QCT results using the PES-2012 surface for the average translational energy, f_{trans} , (black line), and internal energy of the products, $f_{\text{int}}(\text{NH}_2)$, (blue line) and $f_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O})$, (red line), in percentages, as a function of the collision energy, using the SB-DZPE approach.

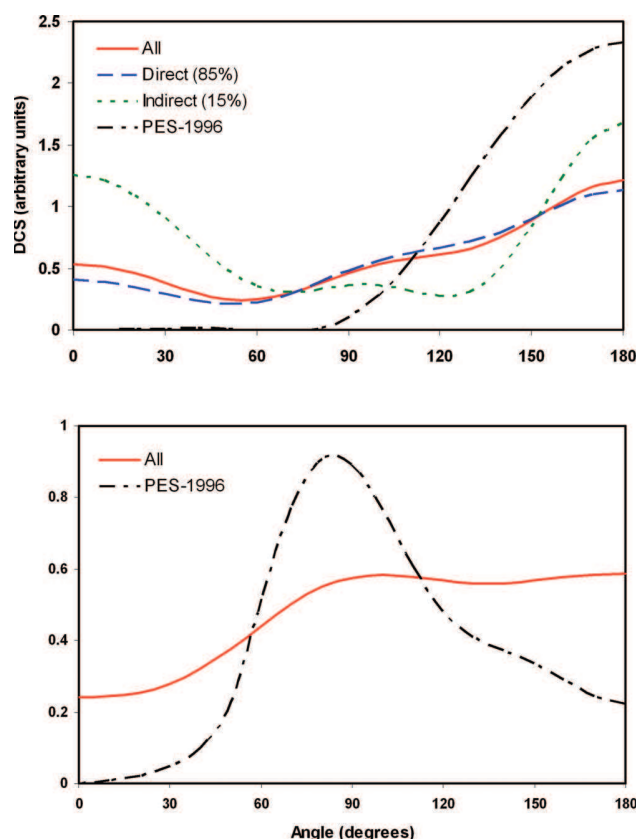


FIG. 10. QCT product angular distribution using the PES-2012 surface at low (2.0 kcal mol^{-1} , upper panel) and high ($10.0\text{ kcal mol}^{-1}$, lower panel) collision energy for the H_2O product angular distribution (with respect to the incident OH). Black line: All trajectories. Blue line: Indirect trajectories. Red line: Direct trajectories. Note that for the sake of clarity, the individual angular distributions for the indirect and direct trajectories are not scaled to their respective percentages. QCT results using the PES-1996 surface at the two energies are also plotted, dotted-dashed black lines.

3. Product angular distribution

This dynamics property is another severe test of the quality of the surface and allows us to analyze the role of intermediate complexes in the reaction in function of the collision energy. This property is doubtless one of the most sensitive dynamics features with which to test the quality of the PES. We shall analyze the behaviour at low and high collision energies (2.0 and $10.0\text{ kcal mol}^{-1}$) (Figure 10, where the DCS are plotted). We shall begin by analyzing the behaviour at low collision energies (2.0 kcal mol^{-1}) considering the direct, the indirect, and the complete set of trajectories (Fig. 10, upper panel). While the indirect mechanism (15% of the reactivity, mainly due to trajectories in the exit channel) is characterized by a forward-backward distribution, as is typical of reactions occurring via a deep minimum, the direct one presents a backward behaviour, related to rebound mechanism and low impact parameters. When all the trajectories (direct plus indirect) are considered, given the weight of both sets of trajectories, the angular distribution exhibits backward shape, with some forward character.

Next we shall consider the high energy regime ($10.0\text{ kcal mol}^{-1}$) where the direct trajectories predominate (above

6.0 kcal mol⁻¹ any trajectory visits the well) and the behaviour is very different (Fig. 10, lower panel). Now the collision energy is enough to surpass the reaction threshold, and most of the reactions are direct with backward distributions, associated with a rebound mechanism and low impact parameters.

For comparison purposes, we also analyzed this property using QCT calculations based on the PES-1996 surface¹¹ (Figure 10, dotted-dashed black lines). We find a very different behaviour. At 2.0 kcal mol⁻¹ it presents backward distribution, and no evidence of forward-backward behaviour associated with the presence of wells is found. At 10.0 kcal mol⁻¹ it presents a clear sideways distribution, and this tendency was also found in the reduced-dimensional QM calculations.¹¹ Although Nyman¹¹ did not publish differential cross section for this reaction, he showed how large total angular momentum (associated with forward scattering) become more important as energy increases. However, these results strongly contrast with the QCT results obtained with our full-dimensional PES-2012, and we suppose that the difference is due to the simplified diatom-diatom surface used by Nyman.¹¹

Finally, we shall compare the Cl(²P) + NH₃ and the OH + NH₃ (PES-2012) reactions at a collision energy of 10.0 kcal mol⁻¹. As we have noted throughout the text, both reactions present well along the respective reaction paths, although while the OH + NH₃ (PES-2012) reaction shows a backward distribution associated with low impact parameters, at this same collision energy the Cl(²P) + NH₃ reaction shows a sideways-forward distribution associated with higher impact parameters.⁵

To analyze more clearly the influence of the impact parameters on the angular distributions, and therefore, on the mechanisms, Figure 11 shows the opacity function (reaction probability versus impact parameter) for both reactions, at the same collision energy, 10.0 kcal mol⁻¹. It is known that the contribution of smaller impact parameters leads to backward-scattered products. Clearly, the OH + NH₃ reaction presents a larger contribution of small impact parameters, favouring backward scattering. While for the OH + NH₃ reaction no reactive collisions occur beyond 3.0 Å, for the Cl(²P) + NH₃ reaction the reactive region extends to 4.0 Å.

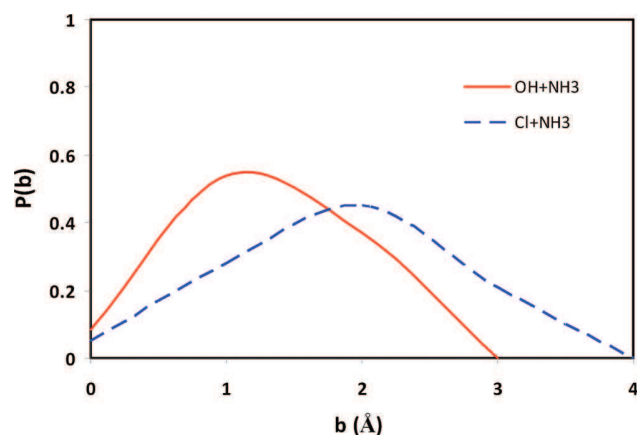


FIG. 11. Opacity function (reaction probability versus impact parameter) at 10.0 kcal mol⁻¹ for the OH + NH₃ (PES-2012) and Cl(²P) + NH₃ (PES-2010) reactions.

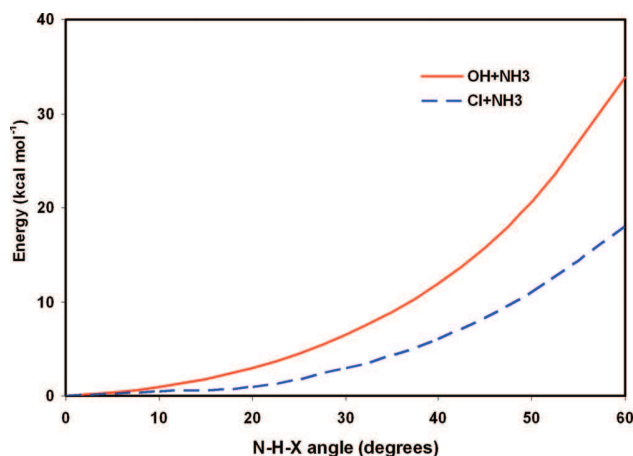


FIG. 12. Variation of the energy of the saddle point in function of the N-H'-X (X = O, Cl) angle, from the respective equilibrium geometry to 60° (keeping the remaining parameters at the saddle point geometry at the reference level). The curves are PES-2012 for the OH + NH₃ reaction (red line), and PES-2010 for the Cl(²P) + NH₃ reaction (blue line). Note that the zero reference level means the respective saddle point equilibrium geometry.

We suggest that the observed opacity functions are related to the cone of acceptance around the N-H bond, which is measured as the range of angles N-H-X (X = Cl, O) in the transition state. Figure 12 shows the variation of the energy as a function of the N-H-X bending angle for both reactions, the remaining parameters being kept in the transition state geometry at their reference levels. The OH + NH₃ reaction increases more rapidly with bending angle than does the Cl(²P) + NH₃ reaction, indicating a more rigid transition state structure and consequently a narrower cone of acceptance, allowing the N-H-O angle to deviate few from the collinear minimum energy path. In sum, the narrower cone of acceptance for the OH + NH₃ reaction favours smaller impact parameters, and consequently backward scattering distributions.

In conclusion, the product scattering distribution is strongly dependent on the product well, and confirms the different mechanisms in the reaction depending on the collision energy.

IV. CONCLUSIONS

We have presented a detailed dynamics study of the OH + NH₃ hydrogen abstraction reaction using quasi-classical trajectory (QCT) calculations on the new analytical potential energy surface, PES-2012, developed by our group. This full-dimensional PES is based exclusively on high-level *ab initio* calculations.

For a direct comparison with experiment and previous theoretical calculations, in the present paper we performed two independent dynamics studies, at constant temperature and constant collision energy.

- (1) At constant temperature, 298 K, the product energy partition obtained showed that the energy released into H₂O product vibrational energy was 54%, in excellent agreement with the only experimental data available, while in the NH₂ co-product this amount was only

- 21%. Both products appeared with low rotational energy, in agreement with a linear transition state for this reaction, which generates little torque during an impulsive release. The product angular distribution presented a forward-backward behaviour, indicating a complex mechanism due to the presence of the product well.
- (2) At constant collision energy in the range 1.0–14.0 kcal mol⁻¹, the reaction cross section increases smoothly with the collision energy, which is the typical behaviour for reactions with barrier. This variation contrasts with the only theoretical study, a reduced-dimensionality quantum scattering calculation based on a simplified PES, which presented a peak at low collision energies, related to quantized transition states gating the flux. However, QCT calculations on the same surface also predict a peak, which cannot be caused by quantum-mechanical behaviour since the QCT method is a classical-mechanics method, thereby suggesting that it is caused by the properties of the PES-1996.
 - (3) An interesting finding in this work was the change of reaction mechanism with collision energy. At low collision energies (≤ 6.0 kcal mol⁻¹) between 3% and 25% (depending on the collision energy) of the reactive trajectories were indirect, i.e., trapping-complex mediated trajectories, where repeated encounters between the products and/or short/long-lived complexes in the exit well are possible. In this case, the product angular distribution shows a forward-backward symmetry, typical of reactions occurring via a well, the product well in the title reaction. At high collision energies (≥ 6.0 kcal mol⁻¹) all trajectories were direct. The energy is enough to surpass the reaction threshold with a backward product distribution, related to low impact parameters.
 - (4) In this reaction the ZPE-violation is very important, where 70%–80% of reactive trajectories appear with the vibrational energy in the NH₂ co-product below its ZPE, which is quantum mechanically forbidden. This ZPE-violation has a great influence on some dynamics properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Gobierno de Extremadura, Spain, and Fondo Social Europeo (Project No. IB10001). M.M.P. thanks Gobierno de Extremadura (Spain) for a scholarship. Many calculations were carried out on the LUSITANIA computer at Computaex (Spain). We thank Gunnar Nyman for the PES-1996 surface and several useful discussions.

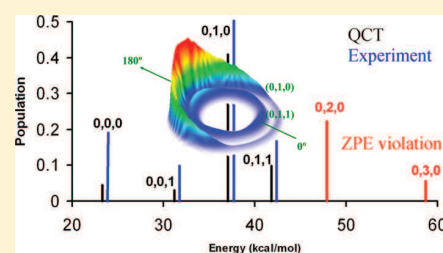
- ¹D. C. Clary, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 12649 (2008).
- ²M. Monge-Palacios, and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4418 (2010).
- ³J. Espinosa-Garcia, M. Monge-Palacios, and J. C. Corchado, *Adv. Phys. Chem.* **2012**, 164752.
- ⁴M. Monge-Palacios, C. Rangel, J. C. Corchado, and J. Espinosa-Garcia, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 1887 (2012).
- ⁵M. Monge-Palacios, M. Yang, and J. Espinosa-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4824 (2012).
- ⁶M. Monge-Palacios, J. C. Corchado, and J. Espinosa-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7497 (2012).
- ⁷M. Monge-Palacios, C. Rangel, and J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.* **138**, 084305 (2013).
- ⁸J. B. Jeffries, and G. P. Smith, *J. Phys. Chem.* **90**, 487 (1986).
- ⁹R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1461 (2004).
- ¹⁰N. I. Butkovskaya and D. W. Setser, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 1 (2003).
- ¹¹G. Nyman, *J. Chem. Phys.* **104**, 6154 (1996).
- ¹²R. N. Porter and L. M. Raff, in *Dynamics of Molecular Collisions. Part B*, edited by W. H. Miller (Plenum Press, New York, 1976).
- ¹³D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-Molecules Collision Theory*, edited by R. B. Bernstein (Plenum Press, New York, 1979).
- ¹⁴L. M. Raff and D. L. Thompson, in *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, edited by M. Baer (CRC Press, Boca Raton, 1985), Vol. 3.
- ¹⁵W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D.-H. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. R. Vande Linde, A. J. C. Varandas, H. Wang, and R. J. Wolf, VENUS96: A General Chemical Dynamics Computer Program, QCPE Bull. (1996), Vol. 16, p. 43.
- ¹⁶See, for example, recent papers and references therein. L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **397**, 106 (2004); J. M. C. Marques, E. Martínez-Núñez, A. Fernández-Ramos, and S. A. Vazquez, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5415 (2005); R. J. Duchovic and M. A. Parker, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5883 (2005).
- ¹⁷A. Varandas, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 18 (1994).
- ¹⁸Y. Guo, D. L. Thomson, and T. D. Sewell, *J. Chem. Phys.* **104**, 576 (1996).
- ¹⁹L. Bonnet, *J. Chem. Phys.* **128**, 044109 (2008).
- ²⁰G. Nyman and J. Davidsson, *J. Chem. Phys.* **92**, 2115 (1990).
- ²¹A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **99**, 1076 (1993).
- ²²K. Kudla and G. C. Schatz, *Chem. Phys.* **175**, 71 (1993).
- ²³G. A. Bethardy, A. F. Wagner, G. C. Schatz, and M. A. ter Horst, *J. Chem. Phys.* **106**, 6001 (1997).
- ²⁴G. Czako, and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **131**, 244302 (2009).
- ²⁵L. Bonnet and J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.* **133**, 164108 (2010).
- ²⁶D. P. Gerrity and J. J. Valentini, *J. Chem. Phys.* **81**, 1298 (1984).
- ²⁷D. A. V. Kliner, K. D. Rinnen, and R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 107 (1990).
- ²⁸B. D. Dean, J. D. Ayers, F. Fernandez-Alonso, and R. N. Zare, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2228 (2001).
- ²⁹B. D. Dean, J. D. Ayers, F. Fernandez-Alonso, and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **116**, 6634 (2002).
- ³⁰A. E. Pomerantz, F. Ausfelder, R. N. Zare, S. C. Althorpe, F. J. Aoiz, L. Bañares, and J. F. Castillo, *J. Chem. Phys.* **120**, 3244 (2004).
- ³¹T. Xie, J. Bowman, J. W. Duff, M. Braunstein, and B. Ramachandran, *J. Chem. Phys.* **122**, 014301 (2005).
- ³²D. G. Truhlar and N. C. Blais, *J. Chem. Phys.* **67**, 1532 (1977).
- ³³J. Li, B. Jiang and H. Guo, *Chem. Sci.* **4**, 629 (2013).
- ³⁴J. Espinosa-Garcia, J. L. Bravo, and C. Rangel, *J. Phys. Chem. A* **111**, 2761 (2007).
- ³⁵G. Nyman and J. Espinosa-Garcia, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11943 (2007).
- ³⁶T. Chu, K. Han and J. Espinosa-Garcia, *J. Chem. Phys.* **131**, 244303 (2009).

Role of Vibrational and Translational Energy in the OH + NH₃ Reaction: A Quasi-Classical Trajectory Study

M. Monge-Palacios and J. Espinosa-García*

Departamento de Química Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

ABSTRACT: Issues such as mode selectivity and Polanyi rules are connected to the effects of vibrational and translational energy in dynamics studies. Using the heavy–light–heavy OH(ν) + NH₃(ν) gas-phase reaction, these effects were analyzed by performing quasi-classical trajectory calculations, at low and high collision energies (3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹), based on an analytical potential energy surface developed by our group. While the independent vibrational excitation of the NH₃(ν) modes increases the reactivity by a factor of ~ 1.1 – 2.8 with respect to the vibrational ground-state at both collision energies, OH(ν) stretching acts as a spectator mode. With respect to mode selectivity, we find a different behavior for both reactants. Thus, while the OH(ν) vibrational excitation is maintained in the products, indicating a certain degree of mode selectivity, the vibrational excitation of the NH₃(ν) modes is not retained in the products; furthermore, the independent excitation of the N–H asymmetric and symmetric stretch modes leads to similar reaction probabilities, indicating negligible mode selectivity. For this early transition state reaction, translational energy is more effective in driving the reaction than an equivalent amount of energy in vibration, thus extending the validity of Polanyi rules to this polyatomic system. Finally, these results were interpreted on the basis of the existence of little or negligible intramolecular vibrational redistribution in the reactants before collision, while the nonconservation of the zero-point energy has a strong influence.



1. INTRODUCTION

The dynamics of vibrationally excited polyatomic reactions has focused the attention of a growing number of researchers in recent years due to the development of new experimental techniques and theoretical methods. In a series of pioneering studies, Zare and co-workers^{1–3} and Crim and co-workers^{4–6} analyzed the effects of both reactants' stretching and bending excitations on the dynamics of polyatomic systems. These dynamics studies on polyatomic reactions present a challenge both theoretically and experimentally.

Related to this issue is the problem of which motion (vibration or translation) is more effective in driving the reaction. In the simplest case, atom + diatom, this effect is straightforward to predict because only one vibrational mode is present, and the Polanyi rules⁷ predict that, for a barrier located late over the course of the reaction coordinate, reactant vibrational energy can be more effective than an equivalent amount of translational energy, while the reverse is true for reactions with early transition state barriers. In the case of polyatomic systems, these concepts are more complex due to the larger number of vibrational modes involved and the possibility of energy flow between them, an effect known as intramolecular vibrational redistribution (IVR).⁸

In the case of polyatomic systems, this problem has been studied in gas–surface reactions,^{9–13} atom + triatom reactions,¹⁴ and atom + polyatom reactions,^{15–17} with contradictory results. For example, Zhang and Light¹⁴ using quantum calculations for the H + HOD reaction (which presents a late barrier on the reaction path) found that vibrational excitation is more effective in promoting the reaction than an equivalent

amount of translational energy, thus apparently extending the validity of the Polanyi rules to this atom + triatom system. However, Liu and co-workers¹⁵ in an experimental study of the reaction of Cl atoms with CHD₃ (which also presents a late barrier) found contradictory results. Recently our group also found contradictory results when analyzing the analogue F + CH₄ and F + CH₂D₂ reactions.^{16,17} Using quasi-classical trajectory (QCT) calculations on a potential energy surface (PES) developed by our group,¹⁸ we found that for these early transition state reactions, although the F + CH₄ reaction was consistent with an extension of Polanyi rules, the F + CH₂D₂ reaction showed the opposite behavior, which was interpreted on the basis of strong coupling between vibrational modes, related to IVR. On the basis of these studies, we conclude that the simple dynamics picture deduced from the diatomic molecule cases, the spectator model, and Polanyi rules does not directly carry over to the polyatomic systems, where the situation is more complex due to the greater number of degrees of freedom involved.

To shed more light on these dynamics problems, we focused our attention on the OH(ν) + NH₃(ν) \rightarrow H₂O(ν) + NH₂(ν) gas-phase reaction. This exothermic reaction, with an early transition state, evolves with maxima and minima on the reaction path. We recently developed an analytical full-dimensional potential energy surface, named PES-2012,¹⁹ which is basically a valence bond-molecular mechanics (VB-

Received: April 11, 2013

Revised: May 27, 2013

Published: May 30, 2013

MM) surface with adjustable parameters fitted exclusively to high-level ab initio calculations, at the CCSD(T)=FULL/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)=FC/cc-pVTZ single-point level. Kinetically, we found¹⁹ first that the forward thermal rate constants reproduce the experimental measurements in the wide temperature range 200–2000 K,^{20,21} and second, that the scarce experimental reverse rate constants must be re-evaluated. Dynamically, we found²² that, at room temperature, most of the available energy appeared as H₂O product vibrational energy (54%), reproducing the only experimental evidence.²³

The main objectives of the present work were 2-fold: first, to analyze the effects of the reactants OH(ν) and NH₃(ν) vibrational excitations on OH(ν) + NH₃(ν) → H₂O + NH₂ reaction dynamics; and second, to test the difficulties involved in the direct application of Polanyi rules to polyatomic reactions.

The article is structured as follows. Section II briefly outlines the potential energy surface and the energetic and computational details of the quasi-classical trajectory (QCT) method for the dynamics study. Section III presents the QCT dynamics results, and finally, the conclusions are presented in section IV.

2. THEORY AND COMPUTATIONAL DETAILS

2.1. Potential Energy Surface. Exclusively on the basis of high-level ab initio calculations, we recently developed the first analytical potential energy surface, named PES-2012, for this polyatomic system.¹⁹ We found that the ab initio information used in the fit was reasonably reproduced by the new PES-2012 surface, especially the barrier height and the depth of the wells in the entry and exit channels. All calculations in the present article were performed on this surface, which is symmetric with respect to the permutation of the ammonia hydrogen atoms, a feature of special interest for dynamics calculations. Functional form was developed in the mentioned study and so will not be repeated here. Basically, it consists of three LEP-type (London–Eyring–Polanyi) stretch terms (str) describing the N–H bonds, augmented by valence (val) bending terms, and two functions describing the H₂O: a Morse function to describe the O–H_i bond and a harmonic bending term to describe the H_i–O–H_j bending mode in water, together with a series of switching functions to permit the smooth change from pyramidal NH₃ to planar NH₂ product in the hydrogen abstraction reaction. This surface has been tested previously,^{19,22} and good agreement was found with the available (though scarce) kinetics and dynamics experimental data. The surface presents an adiabatic barrier (i.e., zero-point energy included) of 2.0 kcal mol⁻¹, and a reaction enthalpy at 0 K of -11.5 kcal mol⁻¹, reproducing the ab initio values used in the fitting. In addition, it presents two deep wells, one in the entry valley, stabilized at 1.5 kcal mol⁻¹ with respect to the reactants, and another in the exit channel, stabilized at 3.6 kcal mol⁻¹ with respect to the products.

Formally, the total energy available to reaction is

$$E_{\text{avail}} = \Delta E_{\text{int}} + E_{\text{coll}} + \Delta E_{\text{R}} \quad (1)$$

where ΔE_{int} , E_{coll} , and ΔE_{R} are, respectively, the variation of internal energy of the reaction, the collision energy, and the reaction energy. So, only encounters with E_{avail} above the adiabatic threshold, 2.0 kcal mol⁻¹, will result in products.

The harmonic vibrational frequencies of reactants and products obtained using the PES-2012 surface are listed in Table 1. Ammonia belongs to the C_{3v} point group and has six vibrational degrees of freedom, which have only four unique

Table 1. Harmonic Vibrational Frequencies (in cm⁻¹) with the PES-2012^a

| NH ₃ | OH | NH ₂ | H ₂ O |
|----------------------|------|------------------|------------------|
| 3687 (e) (ν_1) | 3805 | 3559 (ν_1) | 3806 (ν_1) |
| 3286 (ν_2) | | 3306 (ν_2) | 3762 (ν_2) |
| 1556 (e) (ν_3) | | 1433 (ν_3) | 1651 (ν_3) |
| 1008 (ν_4) | | | |

^a ν_1 , ν_2 , ν_3 , and ν_4 correspond, respectively, to the asymmetric stretch, symmetric stretch, bending, and umbrella mode. Note that spectroscopically the vibrational state of NH₃ is labeled as ν_1 , ν_4 , ν_2 , and ν_3 . For NH₂: ν_1 , ν_2 , and ν_3 .

frequencies. Of these six vibrational modes, there are two doubly degenerate modes with frequencies ν_1 and ν_3 , and two nondegenerate modes with frequencies ν_2 and ν_4 . The four modes with unique frequencies ν_1 , ν_2 , ν_3 , and ν_4 are listed in Table 1. So, when these modes are individually excited by one quantum, extra energy is added to the reactants, from 2.9 kcal mol⁻¹ for the umbrella mode (ν_4), to 10.5 kcal mol⁻¹ for the asymmetric NH stretch mode (ν_1). In the OH(ν) case, the extra energy is 11.0 kcal mol⁻¹.

2.2. Quasi-Classical Trajectory Calculations. QCT calculations^{24–28} were carried out using the VENUS96 code,²⁹ customized to incorporate analytical potential energy surfaces. The accuracy of the trajectory was checked by the conservation of total energy and total angular momentum. The integration step was 0.03 fs, with an initial separation between the OH and the NH₃ molecules centers of mass of 10.0 Å. The trajectories were finished when the O–N distance was greater than 11.0 Å.

For each reaction considered in this work, namely, with OH(ν) and NH₃(ν) in their vibrational ground-state and with stretching and bending modes vibrationally excited, at the two collision energies considered, batches of 30 000 trajectories were calculated in which the impact parameter, b , was sampled by $b = b_{\text{max}}R^{1/2}$, with R being a random number in the interval [0, 1]. At each energy, the maximum value of the impact parameter, b_{max} was obtained by calculating batches of 10 000 trajectories at fixed values of the impact parameter b , and systematically increasing the value of b until no reactive trajectories were obtained. The maximum value ranged between 2.6 and 3.3 Å (2.8–2.9 Å for the OH + NH₃ vibrational ground-state) at collision energy of 10.0 and 3.0 kcal mol⁻¹, respectively.

For direct comparison with our previous OH($\nu = 0$) + NH₃($\nu = 0$) vibrational ground-state study,²² we also calculated the NH₃ rotational energy as a Boltzmann distribution at 298 K, while for the OH reactant the rotational quantum number was fixed at a value of 0. Finally, in the present article two collision energies were analyzed: 3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹, as an example of low and high energy regime. In total, about 5.0×10^5 trajectories were run.

The reaction probability, $P_{\text{r}} = N_{\text{r}}/N_{\text{T}}$, is the ratio of the number of reactive trajectories to the total number of trajectories, while the reaction cross-section is defined as

$$\sigma_{\text{r}} = \pi b_{\text{max}}^2 (N_{\text{r}}/N_{\text{T}}) \quad (2)$$

Because of the large number of trajectories run, the sampling in terms of impact parameter and rovibrational states is good enough to allow one that the results do not depend on the averaging method. Therefore, eq 2 can be applied despite its simplicity.

A serious drawback³⁰ of the QCT methods is that vibrational energy for a particular mode can fall below its zero-point energy (ZPE). It is well-known that there is no single correct way of incorporating this ZPE issue in trajectory calculations, several methods having been reported in the literature.³⁰ In order to partially correct the ZPE problem, we employ here a passive method,³¹ which consists of running the trajectories with no quantum constraint and later analyzing the trajectories and discarding those that are not permitted in a quantum mechanical world. However, when applying passive methods, we must be very cautious since they perturb the statistics and therefore can lead to uncertainties in the dynamics study.^{32,33}

The correct determination of the number of reactive trajectories, N_p , and the total number of trajectories, N_T , in eq 2 must be made taking into account the ZPE problem. For a direct comparison with our previous study on the vibrational ground-state,²² here we use two ways for dealing with the ZPE issue in the trajectory calculations, out of an infinite number of possibilities: (a) All trajectories are included in the analysis of the results. This is the conventional way of performing QCT calculations. This method is known as standard binning (or histogram procedure) with all trajectories, SB-All. (b) Trajectories, for which the products' or reformed reactants' vibrational energy is less than the ZPE, are not included in the analysis of the results. This method is called standard binning (or histogram procedure) with double ZPE constraint, SB-DZPE. Note that this approach is similar to Nyman and Davidsson's³⁴ ZP3 method and to Varandas's³⁵ IEQMT approach.

2.3. Determination of Intramolecular Vibrational Redistributions and Vibrational State Distributions. To obtain information on the intramolecular vibrational redistribution (IVR) in the reactant channel before the collision between reactants and on the $\text{H}_2\text{O}(\nu)$ and $\text{NH}_2(\nu)$ products vibrational distributions, two original modifications³⁶ were made to VENUS96. Since VENUS uses a space fixed frame, a change to a body fixed frame is necessary for these analyses. So these calculations are preceded by a rotation and translation of the molecules (reactants in the first case and products in the second) in order to maintain the orientation of the respective reference equilibrium geometry (X^{eq}).

We begin by analyzing the common part in both cases. Assuming the validity of a harmonic independent normal mode treatment, the vibrational energy deposited on the i th normal mode, E_{har}^i , is computed as the sum of a kinetic, $E_{\text{kin,har}}^i$ and a potential energy, $E_{\text{pot,har}}^i$.

$$E_{\text{har}}^i = E_{\text{kin,har}}^i + E_{\text{pot,har}}^i \quad (3)$$

Kinetic energy is computed using the vector of linear momenta in unscaled Cartesian coordinates projected onto the normal mode space. Thus, if $P_{l\gamma}$ is the γ component ($\gamma = x, y, z$) of the momentum of the l atom, and $c_{l\gamma}^i$ is the $l\gamma$ component of the i th normal mode eigenvector, one has

$$E_{\text{kin,har}}^i = \frac{1}{2} [P_i(s)]^2 = \frac{1}{2} \left(\sum_{l=1}^N \sum_{\gamma=1}^3 c_{l\gamma}^i P_{l\gamma} \right)^2 \quad (4)$$

Note that the mass factor in the kinetic energy cancels out since we are using unscaled Cartesian momenta and mass-weighted normal mode eigenvectors. So, the total kinetic energy is exact and is the same as the kinetic energy in Cartesian coordinates.

In the harmonic approximation, potential energy is computed as

$$E_{\text{pot,har}}^i = \frac{1}{2} (\omega^i \Delta^i)^2 \quad (5)$$

with ω^i being the frequency of the i th mode and Δ^i the displacement along the i th normal mode. This displacement is obtained from the differences between the equilibrium unscaled Cartesian coordinates vector, X^{eq} , and the unscaled Cartesian coordinates of the fragment at the final step of the trajectory, X , projected onto the normal mode space, so that

$$\Delta^i = \sum_l \sum_{\gamma} (X_{l\gamma} - X_{l\gamma}^{\text{eq}}) c_{l\gamma}^i M_l \quad (6)$$

with M_l being the mass of the l th atom. This mass accounts for the transformation from mass-weighted to unscaled Cartesian coordinates and introduces the correct reduced mass of vibration in eq 5.

This calculation is performed for each trajectory, and in these modifications, the rotational motion of the polyatomic system is not considered, and so the vibrational and rotational motions are treated independently. Finally, note that in the IVR calculation the X^{eq} term in eq 6 refers to the OH and NH_3 reactants, while in the vibrational distribution it refers to the H_2O and NH_2 products.

First, for the study of IVR in the $\text{NH}_3(\nu)$ reactant, batches of 1000 trajectories were run, and in this case, the reference equilibrium geometry (X^{eq} in eq 6) corresponds to the NH_3 reactant. The initial conditions were set in such a way as to ensure that no interaction between the reactants took place in the course of the period of time examined in these trajectories. Thus, the separation between the reactant centers of mass is now larger, 15.0 Å, and the impact parameter is fixed at 10.0 Å (compare with the $b_{\text{max}} = 2.8\text{--}2.9$ Å for the OH + NH_3 vibrational ground-state calculated previously). In this case, the trajectories are asymptotic trajectories, i.e., without interaction with the reactant partner.

Each set of trajectories was independently run for the OH(ν) + $\text{NH}_3(\nu)$ vibrational ground-state and for different stretching and bending excitations by one quantum, and the energy for each normal mode was averaged for all trajectories in each case. The variation in each normal mode's average energy was taken as an indication of the internal flow of energy between normal modes in $\text{NH}_3(\nu)$. Note that this energy flow occurs before the collision between both reactants, so that it is not related to the mode–mode coupling along the reaction path (Coriolis-like terms),³⁷ which is a qualitative indication of the energy flow when a reactive collision occurs.

Second, to assign a discrete quantum-like vibrational state to the outcome of a QCT calculation, we adopted the NMA (normal-mode analysis) algorithm recently developed by our group for polyatomic systems.³⁶ This method has a lower computational cost than the fast Fourier transform method,^{38,39} while yielding similar results. In this case, the reference equilibrium geometry (X^{eq} in eq 6) corresponds to the $\text{H}_2\text{O}(\nu)$ and $\text{NH}_2(\nu)$ products. Therefore, the energy in each normal mode was computed from eq 3, and assuming harmonic approximation, the action variable, n_i , is calculated from the vibrational energy and harmonic vibrational frequency using the well-known expression

$$E_{\text{har}}^i = E_{\text{vib}}^i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (7)$$

rounded to the closest integer to obtain the vibrational quantum number of mode i .³⁶

Since harmonic approximation was used for this calculation, a breakdown of the procedure for highly excited states could have been expected. However, since we are interested in the lowest product vibrational states, it can be assumed that this method is sufficiently accurate for the present purpose.

2.4. Hamiltonian Reaction-Path and Coupling Terms.

The mode–mode coupling along the reaction path (Coriolis-like terms) was analyzed using the reaction-path Hamiltonian.³⁷ Kinetic energy is given by

$$T(s, p_s, \{Q_i(s)\}, \{P_i(s)\}) = \frac{1}{2\mu} \sum_i^{3N-7} P_i^2(s) + \frac{1}{2\mu} \frac{[p_s - \sum_{i=1}^{3N-7} \sum_{i'=1}^{3N-7} Q_i(s)P_{i'}(s)B_{ii'}(s)]^2}{[1 + \sum_{i=1}^{3N-7} Q_i(s)B_{iF}(s)]^2} \quad (8)$$

where p_s and $P_i(s)$ are the momenta conjugate to the reaction coordinate s and the $3N - 7$ orthogonal normal-mode coordinates $Q_i(s)$, respectively. In this expression, $B_{iF}(s)$ and $B_{ii'}(s)$ are the so-called coupling terms over the course of the reaction coordinate. The first, $B_{iF}(s)$, is the term measuring the coupling between the normal mode i and the motion over the course of the reaction coordinate, F ,

$$B_{iF}(s) = - \sum_{l_F=1}^N \frac{d\nu_{l_F}(s)}{ds} c_{l_F}^i(s) \quad (9)$$

where $\nu_{l_F}(s)$ is the l_F component of the normalized gradient vector, and $c_{l_F}^i(s)$ is the l_F component of the eigenvector for mode i . These terms are the components of the reaction path curvature, $\kappa(s)$, defined as

$$\kappa(s) = \left(\sum [B_{iF}(s)]^2 \right)^{1/2} \quad (10)$$

and they control the nonadiabatic flow of energy between these modes and the reaction coordinate.⁴⁰ Interest in the calculation of these coupling terms lies in the qualitative explanation of the possible vibrational excitation of reactants and products. So, the larger the term is, the larger the flow of energy between the mode i and the reaction coordinate, indicating the excitation of this mode would greatly enhance the reaction rate.

The $B_{ii'}(s)$ terms are the Coriolis-like coupling terms between modes, given by

$$B_{ii'}(s) = \sum_{l_F=1}^N \frac{dc_{l_F}^i(s)}{ds} c_{l_F}^{i'}(s) \quad (11)$$

and they provide information about the energy flow between the vibrational modes in the reaction process. So, a large $B_{ii'}(s)$ term indicates that the energy initially deposited in mode i can flow to mode i' .

Note that a shortcoming of the reaction path Hamiltonian analysis is that it does not include coupling between vibration and rotation, which can lead to coupling between symmetric and asymmetric vibrational modes of a molecule.⁴¹ The Hamiltonian reaction path and the $B_{iF}(s)$ terms were calculated with the POLYRATE code,⁴² and the $B_{ii'}(s)$ terms were calculated with a purpose-designed code, which uses information from the output file of POLYRATE.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Effect of the Vibrational Excitation on the Reactivity. The QCT reaction cross-sections with respect to the $\text{OH}(\nu) + \text{NH}_3(\nu)$ vibrational ground-state for all vibrational excitations considered independently in this work, namely, ν_1 , ν_2 , ν_3 , and ν_4 of $\text{NH}_3(\nu)$ and $\text{OH}(\nu = 1)$, are listed in Table 2 at two collision energies, 3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹.

Table 2. QCT Reaction Cross-Sections with Respect to OH + NH₃ Vibrational Ground-State (gs) on the PES-2012 Surface at Two Collision Energies, for Different NH₃(ν) and OH(ν) Vibrational Excitations; Values Correspond to the SB-All Approach, and Values in Parentheses Correspond to the SB-DZPE Approach; Maximum Error Bar ± 0.1

| | $\sigma_\nu/\sigma_{\text{gs}}$ | |
|--|---------------------------------|-----------------------------|
| NH ₃ vibrational mode excited | 3.0 kcal mol ⁻¹ | 10.0 kcal mol ⁻¹ |
| ν_1 (asymm. stretch) | 2.8(2.0) | 1.4(1.4) |
| ν_2 (symm. stretch) | 2.8(1.7) | 1.4(1.1) |
| ν_3 (bending) | 1.7(1.4) | 1.1(0.8) |
| ν_4 (umbrella) | 1.4(0.4) | 1.1(0.7) |
| OH vibrational mode excited | 1.0(0.2) | 1.0(0.4) |

We began by analyzing the behavior of the OH vibrational excitation, which supposedly acts as a spectator mode (see below). While the SB-All approach supports this supposition, where the reaction cross-section is indifferent to the vibrational excitation, $\sigma_\nu/\sigma_{\text{gs}} = 1.0$, at the two collision energies; the SB-DZPE approach indicates that the excitation of this mode strongly inhibits the reactivity with respect to the vibrational ground-state, $\sigma_\nu/\sigma_{\text{gs}} = 0.2-0.4$.

Given these differences using different approaches to solve the ZPE problem, we performed a detailed analysis of the trajectories to explore this issue more deeply. Thus, while in the SB-All approach, all trajectories (reactive and nonreactive) in the reaction probability, $P_r = N_r/N_T$, were considered, in the SB-DZPE approach the DZPE criterion was applied in the numerator and denominator of the reaction probability, and this has a strong influence on the denominator, N_T . Remember that N_T is the total number of trajectories minus the number of reactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the two products, H₂O and NH₂, and minus the number of nonreactive trajectories whose final vibrational energy is below the ZPE of the two reactants, OH and NH₃. Thus, for the title reaction, while in the OH($\nu = 1$) case, 69% of nonreactive trajectories appeared with the vibrational energy of the two reactants below their ZPE (i.e., did not fulfill the DZPE criterion), in the ground-state, this percentage increased to 94%. As this amount subtracts from the denominator, it makes the fraction artificially larger for the ground-state case. Thus, for this vibrational/ground-state comparison, the SB-DZPE criterion is too restrictive and will not be used in the remainder of the article.

With regard to the other reactant, by using the SB-All approach at low and high energies (3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹), we found that the NH₃(ν) vibrational excitation of all modes increased the reactivity with respect to the ground-state by factors 2.8–1.1 and was more important for the NH stretching modes (ν_1 and ν_2) and for low collision energy. To gain further insight into this behavior, we analyzed the reaction path curvature, $\kappa(s)$ (eq 10), which measures the coupling between the normal modes and the reaction coordinate (Figure 1). We found a coupling between the reaction coordinate and the N–

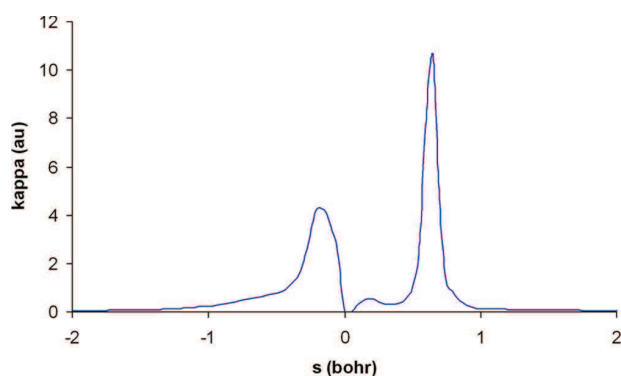


Figure 1. Reaction path curvature, κ , as a function of reaction coordinate, s .

H symmetric stretch mode (broken bond) in the entry channel ($s = -0.15$ bohr), and a stronger coupling of the reaction coordinate to the O–H stretching mode of water (new formed bond) in the exit channel ($s = +0.65$ bohr). Therefore, with this simple mode-selective picture, we would expect a priori that excitation of the OH(ν) mode does not influence reactivity, whereas excitation of this NH₃(ν) stretch mode would enhance reactivity with respect to the vibrational ground-state; this is in fact the behavior observed at 3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹. Analysis of the reaction path curvature also supports the previous supposition that the reactant OH(ν) stretching mode acts as a spectator mode.

Unfortunately, no experimental information is available for comparison, and only one theoretical study⁴³ has been previously reported. Nyman reported reduced-dimensionality quantum scattering calculations based on a simplified PES, where the NH₂ fragment is treated as a pseudoatom, and found that the vibrational excitation of the N–H stretch mode increases the reactivity by factors 2.0 and 1.9 at 3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹, respectively. In spite of the great differences between both studies (method and PES), both results reproduce the same behavior, where an increase in reactivity is observed with the N–H vibrational excitation, and is most important at low energies.

3.2. N–H Symmetric and Asymmetric Comparison: an Example of Coupling Modes. On the PES-2012 surface, analysis of the reaction path curvature³⁷ (eq 10, Figure 1) shows that, while the N–H symmetric stretch mode (ν_2) is strongly coupled to the reaction coordinate, the N–H asymmetric stretch mode (ν_1) is not. Given that the reaction path curvature indicates that excitation of a given mode would greatly enhance the reactivity, with this simple mode-selective picture, one could a priori expect a great difference in reactivity between the two stretch mode excitations, and possibly even a change in their dynamics. However, the QCT results show that both modes (ν_1 and ν_2) present similar reactivity at low and high collision energies (Table 2).

To understand the effects of the asymmetric and symmetric excited N–H stretch modes of NH₃(ν), which differ by 401 cm⁻¹, we shall analyze the IVR before the collision between OH and NH₃ took place. Figure 2 plots the temporal evolution of the energy available in different modes of the ground-state NH₃ reactant (panel a), and after the NH asymmetric (ν_1 , panel b) and NH symmetric (ν_2 , panel c) stretch modes were independently excited by one quantum, averaged over all asymptotic trajectories. We shall begin by discussing the

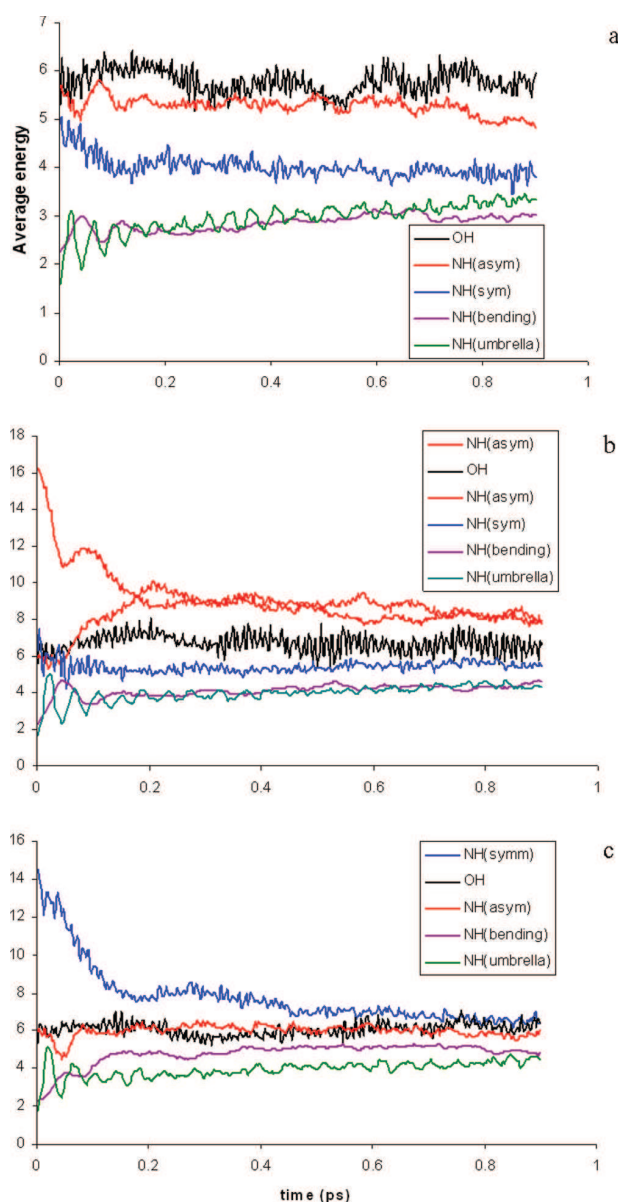


Figure 2. Average energy (kcal mol⁻¹) of each normal mode from QCT calculations as a function of time. Panel a shows the results for the vibrational ground state; panel b for excitation of the N–H asymmetric stretching mode by one quantum, $\nu_1 = 1$; and panel c for excitation of the N–H symmetric stretching mode by one quantum, $\nu_2 = 1$.

vibrational ground-state (panel a). According to our classical trajectory calculations, the different modes practically maintain their adiabaticity until interaction with the OH, with a small energy flow from the NH symmetric (ν_2) mode to the bending (ν_3) and umbrella (ν_4) modes. Note that there is a broad region in energy where vibrational energy remains localized to modes of the molecule prior to reaction, as observed here, even for polyatomics much larger than NH₃.^{44,45}

When the NH asymmetric (panel b) and NH symmetric (panel c) are independently excited by one quantum, they are fast deactivated ($t \approx 0.2$ ps), the energy is transferred to the lowest modes, and therefore, the energy of the two modes tends to be similar. Therefore, a part of the energy originally

deposited into one mode flows to other modes and thus loses its reaction effectiveness. Therefore, the reaction does not preserve vibrational adiabaticity along the reaction, indicating that this reaction does not exhibit clear mode selectivity. Moreover, these results show that in the case of polyatomic systems, with various degrees of vibrational freedom, the situation is more complex than that obtained exclusively from a naive picture of coupling terms.

In this analysis, three points of caution need to be taken into account. First, this time scale can not be directly compared with the time scale for the reactive trajectories because in the IVR case the initial separation between reactants is larger, and the initial conditions are set to ensure that no reaction takes place. Second, a known error in classical trajectories is that IVR is much faster than it should be, and so energy channelled to a given vibrational mode easily flows to different modes. Third, it should be borne in mind that this correlation between the classical trajectory results and quantum states is somewhat artificial since, contrary to our classical calculations, in a quantum mechanical world the transfer of infinitesimal amounts of energy is forbidden. However, quantum mechanically the wave function can be a superposition of several eigenstates and, thus with a certain degree of probability, represent an excited state even though the energy is less than that of the excited state. Nonetheless, these caveats can help to understand the QCT results.

Unfortunately, no experimental/theoretical information is available for comparison in the title reaction, but this behavior agrees with the results for the Cl + CH₄ reaction, both experimentally¹ and theoretically,⁴⁶ where the reactivity resulting from the two vibrationally excited modes (symmetric and asymmetric C–H stretch mode) are found to be practically indistinguishable.

3.3. Mode Selectivity. Taking as an illustrative textbook example the H + H₂O → H₂ + OH reaction, the vibrational excitation initially prepared in the nonreactive OH bond of the reactant could survive the reaction and appear in the OH product. Thus, the vibrational excitation of one OH bond produces only OH(ν = 0), while the vibrational excitation of the two OH bonds produces OH(ν = 1).

We begin the study of this property by considering the product energy partitioning. The QCT product energy partitioning at two collision energies on the PES-2012 surface is listed in Table 3, where f_v , f_r , and f_t are the fractions of the available energy appearing in vibration, rotation, and translation, respectively. First, we began by analyzing the behavior of the OH(ν = 1) vibrational excitation. At low and high collision energy (3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹), the vibrational excitation of this mode increased the H₂O vibrational fraction with respect to the vibrational ground-state (~20%), i.e., it survives the reaction, indicating a certain degree of selectivity. Second, in the NH₃(ν) case, the vibrational excitation by one quantum in the lowest modes, ν_3 and ν_4 , did not survive the reaction at low and high collision energies. However, when the ν_1 and ν_2 modes were independently excited by one quantum at low and high collision energies, a certain degree of selectivity was found.

To explore this issue in a more quantitative way, we analyzed in Figures 3 and 4 the vibrational populations in the products when different OH(ν) and NH₃(ν) reactant modes were individually excited by one quantum. Given the similar behavior found with the collision energy, in this section, we consider the lowest energy, 3.0 kcal mol⁻¹. First, we studied the vibrational population in the NH₂(l,m,n) product (Figure 3), where l and

Table 3. QCT Product Energy Partitioning (in Percentages), at Two Collision Energies, When Different NH₃(ν) and OH(ν) Vibrational Modes Are Independently Excited by One Quantum

| | $f_v(\text{NH}_2)$ | $f_r(\text{NH}_2)$ | f_t | $f_v(\text{H}_2\text{O})$ | $f_r(\text{H}_2\text{O})$ |
|--|--------------------|--------------------|-------|---------------------------|---------------------------|
| $E_{\text{coll}} = 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| ground state | 17 | 6 | 15 | 56 | 5 |
| NH ₃ ($\nu_1 = 1$) | 23 | 5 | 13 | 53 | 6 |
| $\nu_2 = 1$ | 21 | 5 | 13 | 55 | 6 |
| $\nu_3 = 1$ | 19 | 5 | 13 | 57 | 6 |
| $\nu_4 = 1$ | 15 | 6 | 16 | 57 | 6 |
| OH($\nu = 1$) | 11 | 3 | 9 | 74 | 3 |
| $E_{\text{coll}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | | | |
| ground state | 13 | 6 | 35 | 39 | 6 |
| NH ₃ ($\nu_1 = 1$) | 22 | 5 | 26 | 39 | 7 |
| $\nu_2 = 1$ | 20 | 5 | 27 | 40 | 7 |
| $\nu_3 = 1$ | 16 | 6 | 31 | 40 | 7 |
| $\nu_4 = 1$ | 14 | 7 | 34 | 39 | 7 |
| OH($\nu = 1$) | 9 | 4 | 25 | 57 | 5 |

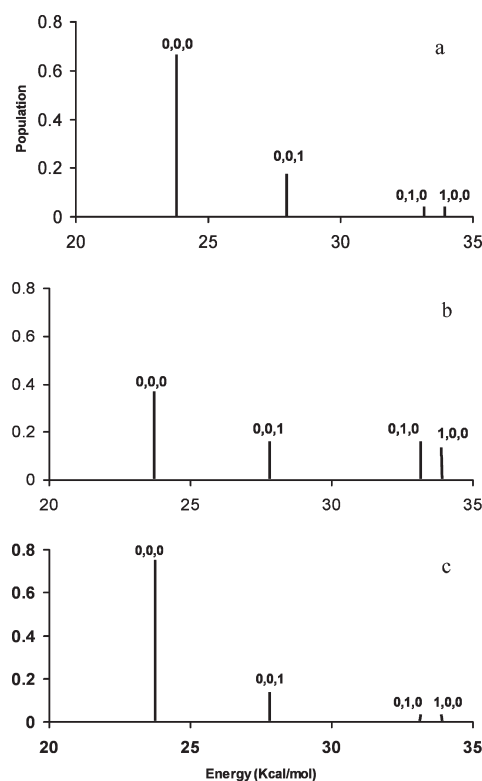


Figure 3. Vibrational state distribution of the NH₂(l,m,n) product at collision energy of 3.0 kcal mol⁻¹. Panel a: starting from the OH(ν = 0) + NH₃(ν = 0) ground-state. Panel b: starting from the OH(ν = 0) + NH₃($\nu_2 = 1$) state. Panel c: starting from the OH(ν = 1) + NH₃(ν = 0) state. Note that only the most populated states are shown and that the y-axis scale is the same for a direct comparison.

m are the quantum numbers for the N–H asymmetric and symmetric stretch modes (ν_1 and ν_2), and n is that for the bending mode (ν_3). Starting from the OH(ν = 0) + NH₃(ν = 0) reactants ground-state, the NH₂(ν) appeared practically in its vibrational ground-state (0,0,0), ~70%, with ~18% in the bending mode (0,0,1) (panel a). This result agrees with the low product vibrational fraction obtained (Table 3). When the N–

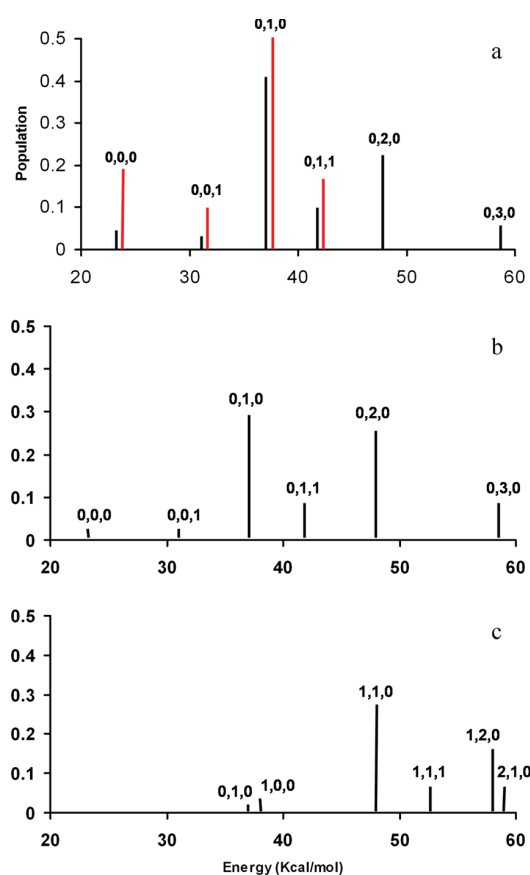


Figure 4. Same as that in Figure 3, but for the vibrational state distribution of the $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ product. In red are the values from the experiment.²³

H symmetric stretch mode is excited in the NH_3 reactant (panel b), the NH_2 product appears largely excited, where the ground-state population $(0,0,0)$ decreases from $\sim 70\%$ to $\sim 40\%$. The main changes appeared in the N–H stretching modes (ν_1 and ν_2), which increased from 1–4% to 12–14%. Thus, the energy originally deposited in the N–H symmetric stretch mode of the NH_3 reactant is distributed between different modes in the NH_2 product, due to $B_{ij}(s)$ (eq 11) couplings in the exit channel. Consequently, the vibrational excitation initially prepared in the reactive N–H symmetric mode practically does not survive the reaction, indicating that this reaction only partially exhibits mode selectivity. However, the excitation of the reactant $\text{OH}(\nu = 1)$ by one quantum does not modify practically the original distribution (panel c), revealing once again the behavior of this mode as a spectator mode.

Second, we analyzed the vibrational population in the $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ coproduct (Figure 4) and compared it with the only experimental data available.²³ Note that this comparison is only approximate because, while the experimental data were recorded from a fast-flow reactor at 298 K, the QCT results were obtained at low collision energy, $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$. However, this comparison is justified because the Boltzmann distribution of the collision energy at this temperature shows a broad peak at low energies, with the maximum at $\sim 1 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Starting from the $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ reactants ground-state (panel a), the H_2O product appears vibrationally excited, mainly in the OH stretching mode, $(0,m,0)$ $m = 1-3$,

$\sim 70\%$, and only 4% in its ground-state $(0,0,0)$. As compared to the experiment, the QCT results yield a hotter vibrational distribution, and we note two drawbacks associated with the QCT results. First, the low contribution of the $(0,0,0)$ and $(0,0,1)$ states, 7%, compared with the experiment, 29%, and second, the high contribution (27%) of the $m = 2,3$ states compared with the experiment (0%), are not energetically accessible. Thus, with the available energy, $15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, only states with up to one quantum in the OH stretching mode ($11.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) or states with one quantum in the OH stretching mode and one quantum in the H_2O bending mode ($4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) can be populated from the reaction. This difference is again due to the violation of the ZPE problem. Thus, in the $(0,2,0)$ and $(0,3,0)$ states of H_2O , the NH_2 coproduct appears always with a vibrational energy below its ZPE (100% of reactive trajectories). There is therefore an artificial flow of vibrational energy from the NH_2 to H_2O , yielding an artificial population in the high vibrational states.

When the NH symmetric stretch mode of the NH_3 reactant is excited by one quantum (panel b), an extra energy of $9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ is added, and now the available energy is $24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. With this energy, states with up to two quanta in the OH stretching mode can be populated from the reaction. Now the $(0,2,0)$ state is real, while the $(0,3,0)$ state is an overestimation of the QCT method due again to the violation of the ZPE problem. Thus, this mode, which is the broken-formed bond in this hydrogen abstraction reaction, only partially survives the reaction. As it was previously analyzed (Figure 2c), this can be explained because, when the NH symmetric stretch mode is excited by one quantum, it is fast deactivated ($t \approx 0.2 \text{ ps}$), and the energy is transferred to the lowest modes, thus losing part of its effectiveness.

Finally, the excitation of the reactant $\text{OH}(\nu = 1)$ by one quantum shows two effects (panel c). First, it increases the number of excited states in the H_2O product, where the ground-state population $(0,0,0)$ decreases from 5% to $\sim 0\%$, and second, the energy originally deposited in the reactant O–H stretch mode partially survives in the product, indicating its character of spectator mode.

To shed more light on the dynamics of this reaction, we finish this section analyzing the triple angle-velocity differential cross-sections in different vibrational states $(0,1,0) + (0,1,1)$ of the H_2O product from the $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ reactants vibrational ground-state, which, as previously seen, is the only state experimentally analyzed (Figure 5). This surface plot is obtained from the product translational energy distributions and center-of-mass angular distributions of QCT calculations.

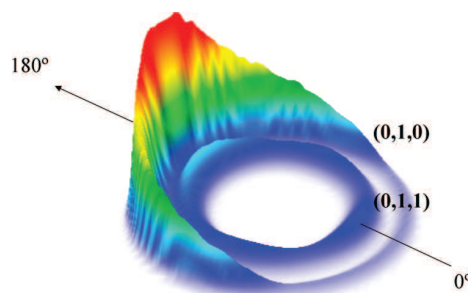


Figure 5. QCT polar scattering 3D surface plot of the CM scattering angle-velocity distribution, $P(\omega, \theta)$, for the $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ product of the $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ reaction at $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$.

While the (0,1,0) state (outer circle) presents a clear backward scattering distribution, associated with a rebound mechanism and low impact parameters, the (0,1,1) state (inner circle) shows an isotropic behavior, with a very light forward–backward tendency. Unfortunately, there are no experimental data for comparison. Therefore, these results can be used as a test in future experimental or theoretical studies on the title reaction.

3.4. ZPE Problem: Influence of the Counting Method.

To analyze the theory/experiment differences found in the $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ product vibrational distributions starting from the $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ vibrational ground-state reaction, we tested several alternatives to deal with vibrational quantization in the products. (a) Once we obtained the real vibrational actions, they were rounded to the nearest integer, i.e., actions between 0.5 and 1.5 were assigned to a vibrational quantum number of 1. This is the approach used in this article and described in section 2.3. (b) We took as vibrational quantum number the truncated integer of the real vibrational actions, i.e., actions between 0.0 and 1.0 were assigned to 0. Note that these two approaches use the standard binning (SB) counting method. (c) We also tested the Gaussian weighted binning (GB) procedure³³ where the actions close to integer values are considered by Gaussian-weighting the trajectories so that the closer the final actions are to integer values, the larger the weights. (d) These three alternatives consider the whole number of reactive trajectories. Finally, to avoid the artificial flow of energy from NH_2 to H_2O , a drastic alternative to consider is the SB-DZPE approach (section 2.2), where the NH_2 and H_2O products appear always above their ZPEs. Note, however, that we have shown (section 3.1) that this alternative is too restrictive for this reaction.

Figure 6 plots the $\text{H}_2\text{O}(l,m,n)$ vibrational populations using these four alternatives, together with the experimental values²³

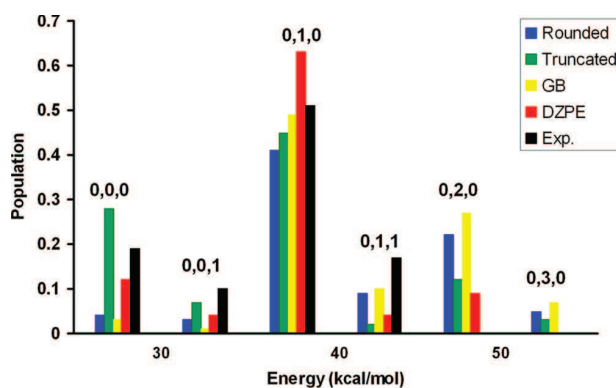


Figure 6. Vibrational state populations obtained by means of SB-rounded (blue), SB-truncated (green), GB (yellow), and SB-DZPE (red), as compared to the experimental data²³ (black). Numbers above the populations specify the states.

for comparison. Although the truncated method improves the agreement with experiment, it represents a very restrictive alternative. Moreover, this method and the GB method do not correct the overestimation of the (0,2,0) and (0,3,0) states, 15% and 34%, respectively. Obviously, the SB-DZPE method corrects this overestimation, although it does not remove it completely (9%) and in consequence overestimates the (0,1,0) population. Thus, the SB-rounded method used in this article represents a compromise between several alternatives. In sum,

the binning procedure drastically affects the QCT results and only a state-to-state quantum mechanical study would be able to solve this difference with experiment.

3.5. Vibrational versus Translational Energy. As was noted in the introduction, while the application of Polanyi rules is well established in atom–diatom reactions because only one vibrational mode is present, in the case of polyatomic systems the situation is more complex, and their application is not so straightforward.

For the title reaction, with a barrier located early in the reaction path, we studied the effects of equivalent amounts of energy as vibration or translation in overcoming the reaction barrier, with different combinations of translational and vibrational energy being used for comparison. Note that, in this comparison, we are considering independently the OH mode (3805 cm^{-1}), the NH asymmetric and symmetric stretch modes ($\nu_1 = 3687\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_2 = 3286\text{ cm}^{-1}$), and the NH_3 bending modes ($\nu_3 = 1556\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_4 = 1008\text{ cm}^{-1}$) at two collision energies, 3.0 and 10.0 kcal mol⁻¹. Thus, for 3.0 kcal mol⁻¹, the possible combinations are given in Table 4.

Table 4. Collision Energies and Total Energies

| | E_{coll} (kcal mol ⁻¹) | E_{total} (kcal mol ⁻¹) |
|---|---|--|
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu_1 = 1)$ | 3.0 | 13.5 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 13.5 | 13.5 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu_2 = 1)$ | 3.0 | 12.4 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 12.4 | 12.4 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu_3 = 1)$ | 3.0 | 7.4 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 7.4 | 7.4 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu_4 = 1)$ | 3.0 | 5.9 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 5.9 | 5.9 |
| $\text{OH}(\nu = 1) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 3.0 | 14.0 |
| $\text{OH}(\nu = 0) + \text{NH}_3(\nu = 0)$ | 14.0 | 14.0 |

Note first, that, for the collision energy of 10.0 kcal mol⁻¹, the combinations are the same, but now we must add 7.0 kcal mol⁻¹ to all the values of total energy, and second, that, for clearness, the OH and NH_3 rotational energies are not included in these combinations, although they are obviously considered in the calculations.

The QCT ratios of reaction cross-sections on the PES-2012 surface are listed in Table 5 at the two collision energies. First, over the wide range of energies analyzed, 5.9 to 21.0 kcal mol⁻¹, the translational energy is most effective in driving the reaction than an equivalent amount of energy in vibration. These results are consistent with an extension of Polanyi rules to this polyatomic system with an early transition state. Second, this behavior is dependent on the collision energy, the mode excited, and the ZPE approach. Thus, for the $\text{NH}_3(\nu)$ reactant, this effect is more pronounced at low collision energies, while at high energy (10.0 kcal mol⁻¹) the translational and vibrational energies present similar effectiveness, within the error bar. With respect to the mode excited, the effect of the $\text{OH}(\nu = 1)$ becomes more important than the effect of the $\text{NH}_3(\nu)$ at both collision energies. This behavior is consistent with the supposition of the $\text{OH}(\nu = 1)$ mode as a spectator mode. Finally, the effect of the ZPE violation in QCT calculations is also important, with the SB-DZPE approach overestimating this effect practically in all vibrational modes, especially in the $\text{OH}(\nu)$ case.

Table 5. Ratio of Reaction Cross-Sections,^a on the PES-2012 Surface, for Different Translational and Vibrational Energy^b Combinations

| vibration | translation | total | σ_t/σ_v^c |
|--|-------------|-------|-----------------------|
| $E_{\text{coll}} = 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $\text{NH}_3(\nu_1 = 1)$ | 3.0 | 13.5 | 1.4(1.1) |
| $\nu = 0$ | 13.5 | 13.5 | |
| $\nu_2 = 1$ | 3.0 | 12.4 | 1.2(1.3) |
| $\nu = 0$ | 12.4 | 12.4 | |
| $\nu_3 = 1$ | 3.0 | 7.4 | 1.5(1.1) |
| $\nu = 0$ | 7.4 | 7.4 | |
| $\nu_4 = 1$ | 3.0 | 5.9 | 1.4(2.8) |
| $\nu = 0$ | 5.9 | 5.9 | |
| $\text{OH}(\nu = 1)$ | 3.0 | 14.0 | 3.8(9.2) |
| $\nu = 0$ | 14.0 | 14.0 | |
| $E_{\text{coll}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ | | | |
| $\text{NH}_3(\nu_1 = 1)$ | 10.0 | 20.5 | 0.9(0.9) |
| $\nu = 0$ | 20.5 | 20.5 | |
| $\nu_2 = 1$ | 10.0 | 19.4 | 0.9(1.0) |
| $\nu = 0$ | 19.4 | 19.4 | |
| $\nu_3 = 1$ | 10.0 | 14.4 | 1.0(1.3) |
| $\nu = 0$ | 14.4 | 14.4 | |
| $\nu_4 = 1$ | 10.0 | 12.9 | 1.0(1.5) |
| $\nu = 0$ | 12.9 | 12.9 | |
| $\text{OH}(\nu = 1)$ | 10.0 | 21.0 | 1.3(2.7) |
| $\nu = 0$ | 21.0 | 21.0 | |

^aAll vibrational states of the products have been considered. Values correspond to the SB-All approach, and values in parentheses correspond to the SB-DZPE approach. ^bEnergies in kcal mol^{-1} . ^cMaximum error bar ± 0.1 .

4. CONCLUSIONS

In the present article, we have performed QCT calculations on an analytical surface, PES-2012, recently developed by our group to describe the hydrogen abstraction $\text{OH}(\nu) + \text{NH}_3(\nu)$ gas-phase reaction, with the aim of analyzing the effects of $\text{OH}(\nu)$ and $\text{NH}_3(\nu)$ vibrational excitations and translational energy on the dynamics of this reaction. These effects are connected with issues such as mode selectivity and Polanyi rules.

(1) The independent one-quantum vibrational excitation of all $\text{NH}_3(\nu)$ modes increased reactivity with respect to the vibrational ground-state by factors ~ 1.1 – 2.8 , while the $\text{OH}(\nu)$ reactant acted as a spectator mode. These behaviors are independent of the collision energy (3.0 and $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). (2) The $\text{OH}(\nu)$ vibrational excitation by one-quantum was maintained in the H_2O product, suggesting that the prepared vibrational mode in the reactant survives in the product, indicating a certain degree of mode selectivity. (3) However, the independent vibrational excitation by one quantum of all $\text{NH}_3(\nu)$ modes did not remain localized in a well-defined motion on the course of the reaction and were not retained in the products. Moreover, the independent one-quantum vibrational excitations of the N–H asymmetric and symmetric stretch modes showed similar reaction probabilities. These results indicate negligible mode selectivity, this behavior being associated with fast IVR during the reaction. (4) On comparing the effects of equivalent amounts of vibrational and translational energy in driving the reaction, the QCT results showed that, for the wide energy range 5.9 – $21.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, the translational energy was more effective than an equivalent amount of vibrational energy. This was the expected behavior

for an early transition state and extends the validity of the Polanyi rules to this polyatomic system. In this case, the translational motion, parallel to the entrance valley, favors the reaction, while the vibrational excitation, with its motion orthogonal to the reaction coordinate, produces a bottleneck in the reactant region. (5) The QCT results are strongly dependent on the standard binning counting approach used to incorporate the ZPE-violation issue.

As noted by Simons,⁴⁷ bond selectivity and mode selectivity are rare events in chemistry. They depend on the target molecule and the localization in it of the vibrational modes, i.e., they are the exception and not the rule.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*(J.E.-G.) E-mail: joaquin@unex.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Gobierno de Extremadura, Spain, and Fondo Social Europeo (Project No. IB10001). M.M.-P. thanks Gobierno de Extremadura (Spain) for a scholarship. Many calculations were carried out on the LUSITANIA computer at Computaex (Spain).

REFERENCES

- Bechtel, H. A.; Camden, J. P.; Brown, D. J. A.; Zare, R. N. Comparing the Dynamical Effects of Symmetric and Antisymmetric Stretch Excitation of Methane in the $\text{Cl} + \text{CH}_4$ Reaction. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5096–5103.
- Kim, Z. H.; Bechtel, H. A.; Camden, J. P.; Zare, R. N. Effect of Bending and Torsional Mode Excitation on the Reaction $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 084303–084307.
- Camden, J. P.; Bechtel, H. A.; Brown, D. J. A.; Zare, R. N. Effects of C–H Stretch Excitation on the $\text{H} + \text{CH}_4$ Reaction. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134301–134309.
- Yoon, S.; Henton, S.; Zirkovic, A. N.; Crim, F. F. The Relative Reactivity of the Stretch-Bend Combination Vibrations of CH_4 in the $\text{Cl} (^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4$ Reaction. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10744–10752.
- Yoon, S.; Holiday, R. J.; Crim, F. F. Control of Bimolecular Reactions: Bond-Selected Reaction of Vibrationally Excited CH_3D with $\text{Cl} (^2\text{P}_{3/2})$. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4755–4761.
- Yoon, S.; Holiday, R. J.; Silbert, E. L., III; Crim, F. F. The Relative Reactivity of CH_3D Molecules with Excited Symmetric and Antisymmetric Stretching Vibrations. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9568–9575.
- Polanyi, J. C. Concepts in Reaction Dynamics. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 161–168.
- Nesbitt, D. J.; Field, R. W. Vibrational Energy Flow in Highly Excited Molecules: Role of Intramolecular Vibrational Redistribution. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12735–12756.
- Smith, R. R.; Kilelea, D. R.; DelSesto, D. F.; Utz, A. L. Preference for Vibrational over Translational Energy in a Gas-Surface Reaction. *Science* **2004**, *304*, 992–995.
- Juurink, L. B. F.; McCabe, P. R.; Smith, R. R.; DiCologero, C. L.; Utz, A. L. Eigenstate-Resolved Studies of Gas-Surface Reactivity: $\text{CH}_4 (\nu_3)$ Dissociation on $\text{Ni}(100)$. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 868–871.
- Higgins, J.; Conjusteau, A.; Scoles, G.; Bernasek, S. L. State Selective Vibrational ($2\nu_3$) Activation of the Chemisorption of Methane on $\text{Pt}(111)$. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5277–5283.
- Juurink, L. B. F.; Smith, R. R.; Kilelea, D. R.; Utz, A. L. Comparative Study of C–H Stretch and Bend Vibrations in Methane Activation on $\text{Ni}(100)$ and $\text{Ni}(111)$. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 208303–208306.

- (13) Maroni, P.; Papageorgopoulos, D. C.; Sacchi, M.; Dang, T. T.; Beck, R. D.; Rizzo, T. R. State-Resolved Gas-Surface Reactivity of Methane in the Symmetric C–H Stretch Vibration on Ni(100). *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 246104–246107.
- (14) Zhang, D. H.; Light, J. C. Mode Specificity in the H + HOD Reaction. Full-Dimensional Quantum Study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 691–697.
- (15) Yan, S.; Wu, Y.-T.; Zhang, B.; Yue, X.-F.; Liu, K. Do Vibrational Excitations of CHD₃ Preferentially Promote Reactivity Toward the Chlorine Atom? *Science* **2007**, *316*, 1723–1726.
- (16) Espinosa-Garcia, J. Quasi-Classical Trajectory Calculations Analyzing the Role of Vibrational and Translational Energy in the F + CH₂D₂ Reaction. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054305–054315.
- (17) Espinosa-Garcia, J. Vibrational Versus Translational Energies in the F + CH₄ Reaction: A Comparison with the F + CH₂D₂ Reaction Using Quasi-Classical Trajectory Methods. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *488*, 153–157.
- (18) Espinosa-Garcia, J.; Bravo, J. L.; Rangel, C. New Analytical Potential Energy Surface for the F(²P) + CH₄ Hydrogen Abstraction Reaction: Kinetics and Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2761–2771.
- (19) Monge-Palacios, M.; Rangel, C.; Espinosa-Garcia, J. Ab Initio Based Potential Energy Surface and Kinetics Study of the OH + NH₃ Hydrogen Abstraction Reaction. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 084305–084318.
- (20) Jeffries, J. B.; Smith, G. P. Kinetics of the Reaction Hydroxyl–Ammonia. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 487–491.
- (21) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated Kinetics and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume I. Gas Phase Reactions of Ox, HOx, NOx and SOx Species. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1461–1738.
- (22) Monge-Palacios, M.; Corchado, J. C.; Espinosa-Garcia, J. Bond and Mode Selectivity in the OH + NH₃ Reaction. A Quasi-Classical Trajectory Calculation. *J. Chem. Phys.* **2013**, submitted.
- (23) Butkovskaya, N. I.; Setser, D. W. Infrared Chemiluminescence from Water-Forming Reactions: Characterization of Dynamics and Mechanisms. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 1–72.
- (24) Porter, R. N.; Raff, L. M. Classical Trajectory Methods in Molecular Collisions. In *Dynamics of Molecular Collisions*; Miller, W. H., Ed.; Plenum Press: New York, 1976; pp 1–52.
- (25) Truhlar, D. G.; Muckerman, J. T. Reactive Scattering Cross Sections III: Quasiclassical and Semiclassical Methods. In *Atom–Molecules Collision Theory*; Bernstein, R. B., Ed.; Plenum Press: New York, 1979; pp 505–566.
- (26) Raff, L. M.; Thompson, D. L. The Classical Trajectory Approach to Reactive Scattering. In *Theory of Chemical Reaction Dynamics*; Baer, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1985; Vol. 3, pp 1–121.
- (27) Hu, X.; Hase, W. L.; Pirraglia, T. Vectorization of the General Monte Carlo Classical Trajectory Program VENUS. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1014–1024.
- (28) Peslherbe, G. H.; Wang, H.; Hase, W. L. Monte Carlo Sampling for Classical Trajectory Simulations. *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *105*, 171–201.
- (29) Hase, W. L.; Duchovic, R. J.; Hu, X.; Komornicki, A.; Lim, K. F.; Lu, D.-H.; Peslherbe, G. H.; Swamy, K. N.; Van de Linde, S. R.; Varandas, A. J. C.; Wang, H.; Wolf, R. J. VENUS96: A General Chemical Dynamics Computer Program. *QCPE Bull.* **1996**, *16*, 43.
- (30) See, for example, recent papers and references therein. Bonnet, L.; Rayez, J. C. Gaussian Weighting in the Quasiclassical Trajectory Method. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 106–109. Marques, J. M. C.; Martinez-Núñez, E.; Fernandez-Ramos, A.; Vazquez, S. A. Trajectory Dynamics Study of the Ar + CH₄ Dissociation Reaction at High Temperatures: The Importance of the Zero-Point Energy Effects. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5415–5423. Duchovic, R. J.; Parker, M. A. A Quasi-Classical Trajectory Study of the Reaction H + O₂ = OH + O with the O₂ Reagent Vibrationally Excited. *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 5883–5896.
- (31) Varandas, A. J. C. A Novel Non-Active Model to Account for the Leak of Zero-Point Energy in Trajectory Calculations. Application to H + O₂ Reaction Near Threshold. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 18–27.
- (32) Guo, Y.; Thomson, D. L.; Sewell, T. D. Analysis of the Zero-Point Energy Problem in Classical Trajectory Simulations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 576–582.
- (33) Bonnet, L. The Method of Gaussian Weighted Trajectories. III. An Adiabaticity Correction Proposal. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044109–044115.
- (34) Nyman, G.; Davidsson, J. A. Low-Energy Quasiclassical Trajectory Study of O(³P) + OH = O₂ + H. II. Rate Constants and Recrossing, Zero-Point Energy Effects. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 2415–2422.
- (35) Varandas, A. J. C. Excitation Function for H + O₂ Reaction: A Study of Zero-Point Energy Effects and Rotational Distributions in Trajectory Calculations. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1076–1085.
- (36) Corchado, J. C.; Espinosa-Garcia, J. Product Vibrational Distributions in Polyatomic Species Based on Quasiclassical Trajectory Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10157–10164.
- (37) Miller, W. H.; Handy, N. C.; Adams, J. E. Reaction Path Hamiltonian for Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 99–112.
- (38) Duchovic, R.; Schatz, G. C. The FFT Method for Determining Semiclassical Eigenvalues: Application to Asymmetric Top Rigid Rotors. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2239–2246.
- (39) Schatz, G. C. A Program for Determining Primitive Semiclassical Eigenvalues for Vibrating/Rotating Triatomic Molecules. *Comput. Phys. Commun.* **1988**, *51*, 135147.
- (40) Kraka, E.; Dunning, T. H. Characterization of Molecular Potential Energy Surfaces: Critical Points, Reaction Paths and Reaction Valleys. In *Advances in Molecular Electronic Structure Theory*; JAI: New York, 1990; Vol. 1, pp 129–173.
- (41) Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra*; D. Van Nostrand: New York, 1945.
- (42) Corchado, J. C.; Chuang, Y.-Y.; Fast, P. L.; Hu, W.-P.; Liu, Y.-P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Fernandez-Ramos, A.; Ellingson, B. A.; Lynch, B. J.; Melissas, V. S.; Villà, J.; Rossi, I.; Coitiño, E. L.; Pu, J.; Albu, T. V.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G. *Polyrate 9.5*; University of Minnesota: Minneapolis, MN, 2007.
- (43) Nyman, G. Quantum Scattering Calculations on the NH₃ + OH = NH₂ + H₂O Reaction. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6154–6168.
- (44) Leitner, D. M. Influence of Quantum Energy Flow and Localization on Molecular Isomerisation in Gas and Condensed Phases. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 523–529.
- (45) Leitner, D. M.; Gruebele, M. A Quantum Model of Restricted Vibrational Energy Flow on the Way to the Transition State in Unimolecular Reactions. *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 433–442.
- (46) Sanson, J.; Corchado, J. C.; Rangel, C.; Espinosa-Garcia, J. Quasiclassical Trajectory Calculations Comparing the Reactivity and Dynamics of Symmetric and Asymmetric Stretch and the Role of the Bending Mode Excitations of Methane in the Cl + CH₄ Reaction. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074312–074318.
- (47) Simons, J. P. Spiers Memorial Lecture Stereochemistry and Control in Molecular Reaction Dynamics. *Faraday Discuss.* **1999**, *113*, 1–25.