

Tesi doctoral presentada per En/Na

**Margarida ALBERTÍ I WIRSING**

amb el títol

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

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

QUÍMICA

Barcelona, 30 de març del 1990.

Facultat de Química  
Departament de Química Física



UNIVERSITAT DE BARCELONA



**V.- CÀLCULS CORRESPONENTS AL SISTEMA H<sub>2</sub>O.**

### V.1.- Introducció.

Per tal de poder trobar una expressió analítica que descrigui la SEP segon el model proposat en el Capítol IV, cal conèixer la geometria, energia de dissociació,  $D_0$ , i les constants de força harmòniques de tots els possibles fragments di i triatòmics involucrats en el sistema  $H_2BO$ , i a més les corresponents a algun intermedi tetraatòmic. Aquest darrer, tal i com hem dit abans, serà el que, en cas necessari, afinarà el potencial mitjançant la introducció d'un terme d'interacció a quatre cossos.

El primer pas ha estat comprovar si la informació experimental del sistema, que hi ha a l'abast, és prou àmplia per a intentar abordar l'ajust de la SEP, trobant-se que si bé hi ha força treball experimental sobre els fragments diatòmics<sup>[1]</sup>, a excepció del primer estat electrònic excitat de la diatòmica BH, el  $^3\Pi$ , no passa pas el mateix amb les espècies triatòmiques implicades, exceptuant el cas de l' $H_2O$ <sup>[2]</sup>.

Resulta evident que si, en l'ajust de la SEP, es vol aprofitar la informació experimental existent, caldrà utilitzar-la conjuntament amb resultats de càlculs teòrics<sup>[3-13]</sup> i amb l'inconvenient que aquests últims no han estat duts a terme amb el mateix nivell de qualitat. El fet d'utilitzar conjuntament resultats provinents de diferents tipus de càlculs sembla poc coherent, i encara més si es té en compte l'obstacle insalvable que es presenta a l'hora de fixar el zero d'energia.

A manca de prou informació, tant de tipus teòric com experimental, s'ha dut a terme un estudi extens del sistema  $H_2BO$  i la decisió sobre els tipus de càlculs realitzats ha estat presa tenint en compte, per una banda, el més gran avantatge dels mètodes semiempírics, el factor cost, i per altra banda, el major rigor dels mètodes ab initio, principalment amb la utilització d'una base prou extesa.

En aquesta part del treball es pretèn fer un estudi ampli de la SEP a nivell MNDO<sup>[14]</sup>, per a passar després a recalcular els punts estacionaris trobats i alguns punts dels camins de mínima energia a nivell ab initio utilitzant la base 6-31G\*\*.

**V.2.- Test MNDO.**

L'elecció del mètode semiempíric MNDO, ha estat motivada pel fet d'haver-se aplicat, amb bons resultats, a l'estudi de sistemes de tamany similar a l'H<sub>2</sub>BO<sup>[15]</sup>. Això no obstant, abans d'iniciar el càlcul de la SEP, i per tal de verificar el grau de validesa de l'aproximació emprada, hem realitzat un test amb molècules del tipus HMOH (M=Be, Si, C, Al, B) sobre les que es disposa de resultats de càlculs ab initio acurats<sup>[16]</sup>. A fi de poder comparar els resultats MNDO amb els del càlcul ab initio, hem calculat les geometries de les espècies HMOH, les entalpies, ΔH, del procés M + H<sub>2</sub>O → HMOH i les freqüències vibracionals.

A nivell semiempíric hem obtingut estructures de tipus cis i trans per a cadascuna de les molècules HMOH estudiades, a excepció del cas en què M=Be per a la qual només hem localitzat una estructura lineal, fet que també es dona en el càlcul ab initio<sup>[16]</sup> quan s'utilitza la base 3-21G.

Pel que fa referència a la geometria, en cada cas, la concordància entre els dos tipus de càlculs és força bona, encara que en la majoria dels casos els valors semiempírics de les distàncies d'enllaç són lleugerament més curts que els obtinguts a nivell ab initio.

En quant a les entalpies del procés M + H<sub>2</sub>O → HMOH, l'acord entre els resultats dels dos tipus de càlcul millora substancialment, en qualsevol dels casos, en augmentar la qualitat del càlcul ab initio. La diferència més petita en els valors de les entalpies de reacció, ΔH, es dona per a l'espècie HBOH.

Els resultats dels càlculs de les entalpies de reacció i de les geometries es poden veure a la Taula V.1. Cal assenyalar que, en realitat, estem considerant entalpies de reacció (MNDO) i energies de reacció (ab initio), això no obstant, la diferència entre els dos tipus de magnituds és petita (~ 0.5 kcal mol<sup>-1</sup>) i per tant la comparació dels resultats obtinguts es pot considerar vàlida. Les freqüències vibracionals poden comparar-se amb l'ajut de les Taules V.2, V.3 i V.4, a la primera d'elles es donen els resultats del càlcul semiempíric i a les dues últimes els valors obtinguts en el càlcul ab initio amb la utilització de les bases 6-31G i 3-21G, respectivament. Encara que en el càlcul ab initio<sup>[16]</sup> recomanen una reducció de les freqüències vibracionals per a obtenir un resultat més semblant als valors experimentals de que es disposa, aquí els resultats es donen sense fer cap reducció per tal de poder comparar-los amb els corresponents al càlcul semiempíric.

TAULA V.1

Geometria i entalpia de reacció,  $\Delta H$ , de les espècies  $HMOH^{a,b}$ .

	<b>trans-HSiOH</b>			<b>cis-HSiOH</b>			
$r_{HSi}/\text{Å}$	1.3896, 1.5251, 1.5085				1.3996, 1.5545, 1.5270		
$r_{OSi}/\text{Å}$	1.6208, 1.6752, 1.6506				1.6185, 1.6672, 1.6477		
$r_{OH}/\text{Å}$	0.9308, 0.9622, 0.9478				0.9345, 0.9616, 0.9473		
H-Si-O/graus	99.87, 96.56, 96.10				100.63, 98.34, 98.10		
Si-O-H/graus	122.12, 122.87, 115.32				124.54, 129.45, 120.03		
$\Delta H/\text{kcal mol}^{-1}$	-99.70, -42.32, -49.97, -65.5*				-91.01, -42.06, -49.67, -65.13*		
	<b>trans-HCOH</b>			<b>cis-HCOH</b>			
$r_{HO}/\text{Å}$	1.1002, 1.1020, 1.0990				1.1078, 1.1142, 1.1066		
$r_{OC}/\text{Å}$	1.3016, 1.3349, 1.1997				1.2807, 1.3296, 1.2984		
$r_{OH}/\text{Å}$	0.9519, 0.9667, 0.9508				0.9603, 0.9709, 0.9535		
H-C-O/graus	114.27, 103.14, 103.04				118.94, 107.63, 107.10		
C-O-H/graus	112.51, 112.59, 109.48				118.31, 119.63, 116.15		
$\Delta H/\text{kcal mol}^{-1}$	-97.15, -49.74, -57.05, -87.38*				-96.68, -43.44, -52.01, -82.03*		
	<b>trans-HAlOH</b>			<b>cis-HAlOH</b>			
$r_{AlH}/\text{Å}$	1.4165, 1.6158, 1.5953				1.4205, 1.6275, 1.6057		
$r_{AlO}/\text{Å}$	1.6318, 1.6804, 1.7022				1.6281, 1.6717, 1.7024		
$r_{OH}/\text{Å}$	0.9287, 0.9523, 0.9445				0.9293, 0.9509, 0.9455		
H-Al-O/graus	118.65, 116.66, 115.96				121.78, 119.32, 117.36		
H-O-Al/graus	130.11, 144.21, 123.65				132.96, 152.52, 124.65		
$\Delta H/\text{kcal mol}^{-1}$	-62.03, -42.20, -40.70, -44.37*				-61.29, -41.88, -39.58, -42.73*		
	<b>trans-HBOH</b>			<b>cis-HBOH</b>			
$r_{BH}/\text{Å}$	1.1748, 1.1870, 1.1921				1.1794, 1.1945, 1.1978		
$r_{BO}/\text{Å}$	1.3087, 1.3617, 1.3349				1.2975, 1.3596, 1.3333		
$r_{OH}/\text{Å}$	0.9441, 0.9634, 0.9474				0.9469, 0.9669, 0.9496		
H-B-O/graus	124.97, 121.21, 120.73				132.57, 125.94, 123.89		
H-O-B/graus	119.68, 120.60, 114.42				127.01, 122.12, 115.11		
$\Delta H/\text{kcal mol}^{-1}$	-110.17, -93.66, -92.54, -101.53*				-107.40, -92.48, -91.14, -99.92*		
<b>HBeOH (lineal)</b>							
$r_{BeH}$ :	1.2711, 1.3365	$r_{BO}$ :	1.4599, 1.3913	$r_{OH}$ :	0.9175, 0.9450	$\Delta H$ :	-89.70, -90.96

a) El primer resultat de cada columna correspon al càlcul MNDO, el segon i tercer corresponen al càlcul ab initio emprant, respectivament, les bases 3-21G i 6-31G\*.

b) L'asterisc fa referència a un càlcul MP2/6-31G//HF/3-21G.

TAULA V.2

Frequències vibracionals /cm<sup>-1</sup> (MNDO).

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
cis-HSiOH	369	864	958	1006	2246	4090
trans-HSiOH	564	839	975	1002	2288	4144
cis-HCOH	971	1043	1365	1677	3167	3797
trans-HCOH	884	1018	1452	1696	3240	3942
cis-HAlOH	480	552	693	964	2007	4137
trans-HAlOH	500	610	705	945	2026	4155
cis-HBOH	674	782	1079	1631	2701	3923
trans-HBOH	735	881	1183	1610	2763	4008

TAULA V.3

Frequències vibracionals /cm<sup>-1</sup>. Càlcul ab initio<sup>[16]</sup>. Base utilitzada: 6-31G.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
cis-HSiOH	678	842	923	1072	2104	4130
trans-HSiOH	725	886	920	1056	2203	4123
cis-HCOH	1056	1375	1448	1612	3001	3983
trans-HCOH	1132	1330	1445	1647	3104	4096
cis-HAlOH	505	577	762	884	1914	4157
trans-HAlOH	488	614	763	876	1946	4083
cis-HBOH	836	956	1218	1420	2678	4070
trans-HBOH	854	982	1218	1405	2740	4118

TAULA V.4

Frequències vibracionals /  $cm^{-1}$ . Càlcul ab initio<sup>[16]</sup>. Base utilitzada: 3-21G.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
cis-HSiOH	678	743	923	1058	1945	3951
trans-HSiOH	705	835	945	1008	2084	3951
cis-HCOH	1016	1308	1342	1570	2865	3763
trans-HCOH	1098	1286	1335	1601	3015	5856
cis-HAlOH	240	430	680	960	1820	4100
trans-HAlOH	356	448	677	949	1866	4085
cis-HBOH	787	922	1149	1423	2699	3850
trans-HBOH	775	960	1167	1403	2754	3921

Els valors obtinguts de les freqüències a nivell semiempíric, són lleugerament diferents que les obtingudes en el càlcul ab initio<sup>[16]</sup>, encara que l'ordre de magnitud és el mateix. Això no obstant, no hem d'oblidar que, tal i com hem dit, en els càlculs teòrics de les freqüències vibracionals es sol fer un escalat per tal d'ajustar els valors als resultats experimentals. A la Taula V.5 es poden veure els valors de les freqüències vibracionals experimentals dels que es disposa<sup>[17]</sup> per a alguna de les espècies calculades.

TAULA V.5

Frequències vibracionals /  $cm^{-1}$ . Resultats experimentals<sup>[17]</sup>.

HSiOH	595	772	850	937	1882	3650
HAlOH	-----	-----	615	818	1743	3743

Comparant aquests valors amb els obtinguts amb l'MNDO es pot veure que portant a terme una reducció d'aproximadament el 10% els valors teòrics de les freqüències vibracionals coincidirian prou bé amb els experimentals.

Finalment, hem dut a terme un estudi de les barreres d'isomerització trans-cis, per a les que també es concixen resultats de càlculs ab initio<sup>[16,18]</sup>. Els valors corresponents es poden veure a la Taula V.6 on s'observa que amb l'MNDO, s'obtenen barreres d'isomerització més baixes que les ab initio. Els treballs experimentals realitzats sobre les espècies estudiades, també semblen donar suport a l'existència de barreres de menor alçada que les obtingudes a partir de càlculs ab initio. Concretament Ismail et al.<sup>[17]</sup>, a partir d'observacions experimentals ("matrix isolation"), prediuen una barrera força baixa per a la isomerització trans-cis de l'HSiOH, en contrast amb la predicció dels càlculs MP2/6-31G\*/HF/3-21G. Això no obstant, és possible que amb càlculs ab initio més acurats s'aconseguiés disminuir l'alçada d'aquestes barreres.

TAULA V.6

Barreres d'isomerització trans-cis / kcal mol<sup>-1</sup>.

Espècies	MNDO	MP2/6-31G*/HF/3-21G	Base DZ
HSiOH	5.42	11.5	.....
HCOH	12.87	.....	24.5
HAiOH	2.69	3.2	....
HBOH	8.15	14.3	....

Estudis experimentals del mateix tipus per a l'HAiOH no mostren cap evidència relacionada amb la co-existència dels dos isomers<sup>[16]</sup>. És possible que, en aquest cas, hi hagi una barrera d'isomerització massa baixa per tal de permetre "atrapar" separatament les dues espècies.

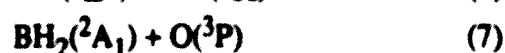
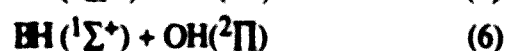
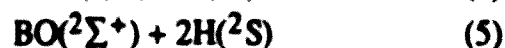
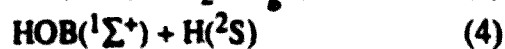
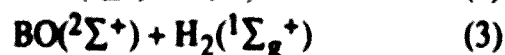
Amb tot el que hem vist fins ara, i una vegada verificat el bon comportament de l'MNDO a l'hora de descriure sistemes del tipus HMOH, sembla que aquest mètode



semiempíric és una bona eina de cara a dur a terme un estudi exhaustiu del sistema  $B + H_2O$ .

### V.3.- Estudi del sistema $B(^2P) + H_2O(X^1A_1)$ .

D'acord amb les regles de correlació, la interacció  $B-H_2O$  pot donar lloc, entre altres, als següents productes de reacció:



on hem considerat els casos en què els productes es troben en el seu estat electrònic fonamental.

De totes les espècies implicades i que presenten un enllaç  $BO$ , es disposa d'informació experimental, a excepció de l' $HOB$ , encara que diferents càlculs teòrics<sup>[3-5]</sup> prediuen la seva existència, i també es pressuposa la seva formació en un estudi<sup>[21]</sup>, en fase gas, de la reacció que volem estudiar. L'espectre electrònic del monòxid de bor es coneix des de fa molt temps<sup>[1]</sup>, l' $HBO$  ha estat detectat mitjançant espectroscòpia d'infra-roig<sup>[22-24]</sup> i l' $H_2BO$  mitjançant espectroscòpia ESR<sup>[25]</sup>. També es disposa d'informació experimental d'altres fragments di i triatòmics<sup>[1,26-29]</sup>.

Des del punt de vista experimental només hem trobat dos treballs que parlin de la reacció del bor atòmic amb la molècula d'aigua en fase gas<sup>[19,20]</sup>. Aquesta reacció ha estat estudiada des del punt de vista teòric per Sakai i Jordan<sup>[21]</sup>, però en el seu treball només donen una descripció qualitativa dels canals reactius més exotèrmics i dels punts estacionaris localitzats però sense donar-ne ni l'estructura ni les entalpies de formació.

**V.3.1.- Punts estacionaris de la SEP i camins de mínima energia. Càlculs MNDO.**

Quan l'àtom de bor s'apropa a la molècula d'H<sub>2</sub>O sense imposar cap restricció de simetria, utilitzant el mètode de la coordenada de reacció, es localitza un estat de transició, TS1(<sup>2</sup>A<sub>1</sub>), de simetria C<sub>2v</sub>, 17.7 kcal mol<sup>-1</sup> per damunt de reactius, i que condueix a un intermedi d'estructura cis, I1. Aquest intermedi connecta amb un altre, d'estructura trans, I2, a través d'un punt de cadira no pla, TS2(<sup>2</sup>A), remuntant una barrera de 5.4 kcal mol<sup>-1</sup> que, a la seva vegada, després de sobrepassar una alta barrera de 58.2 kcal mol<sup>-1</sup>, TS3(<sup>2</sup>A'), va a parar a un tercer intermedi de simetria C<sub>2v</sub>, I3, que connecta amb el canal (2) de productes, HBO + H, a través d'un estat de transició, TS4(<sup>2</sup>A'), situat 19.4 kcal mol<sup>-1</sup> per damunt de l'intermedi I3. Això no obstant, hi ha una altra via més directa, des d'I1, que porta a HBO + H, superant una barrera de 32.7 kcal mol<sup>-1</sup>, TS5(<sup>2</sup>A').

Tant des d'I1 com des d'I2 es pot arribar a HOB + H salvant només l'endoergicitat de la reacció.

Els productes BO + H<sub>2</sub> es poden formar per una única via, des d'I1, a través d'un estat de transició TS6(<sup>2</sup>A') al que s'hi arriba superant una barrera molt alta: 87.2 kcal mol<sup>-1</sup>.

Pel que fa als canals endotèrmics (5) i (6), cal dir que pot arribar-s'hi tant des de l'intermedi cis com des del trans només salvant l'endoergicitat de la reacció i pel que fa al canal (7) hi ha una connexió directa des de l'intermedi I3 sense remuntar cap barrera.

Aquest estudi està encaminat, principalment, a l'estudi dels canals exotèrmics (1-4), l'exotermicitat dels quals a nivell MNDO és igual a 106.4, 90.2, 75.1 i 72.9 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament.

A la Figura V.1 es pot observar la geometria dels punts estacionaris tetraèdrics localitzats en la SEP i a la Figura V.2 es mostra el diagrama de correlació d'energia, on es pot veure que dels tres intermedis el més estable és l'I2, seguit de l'I1 i finalment d'I3.

Els resultats obtinguts, concorden força bé amb els resultats preliminars de Sakai i Jordan<sup>[21]</sup>, tant pel que fa als intermedis existents com pel que fa als camins de mínima energia que els connecten.

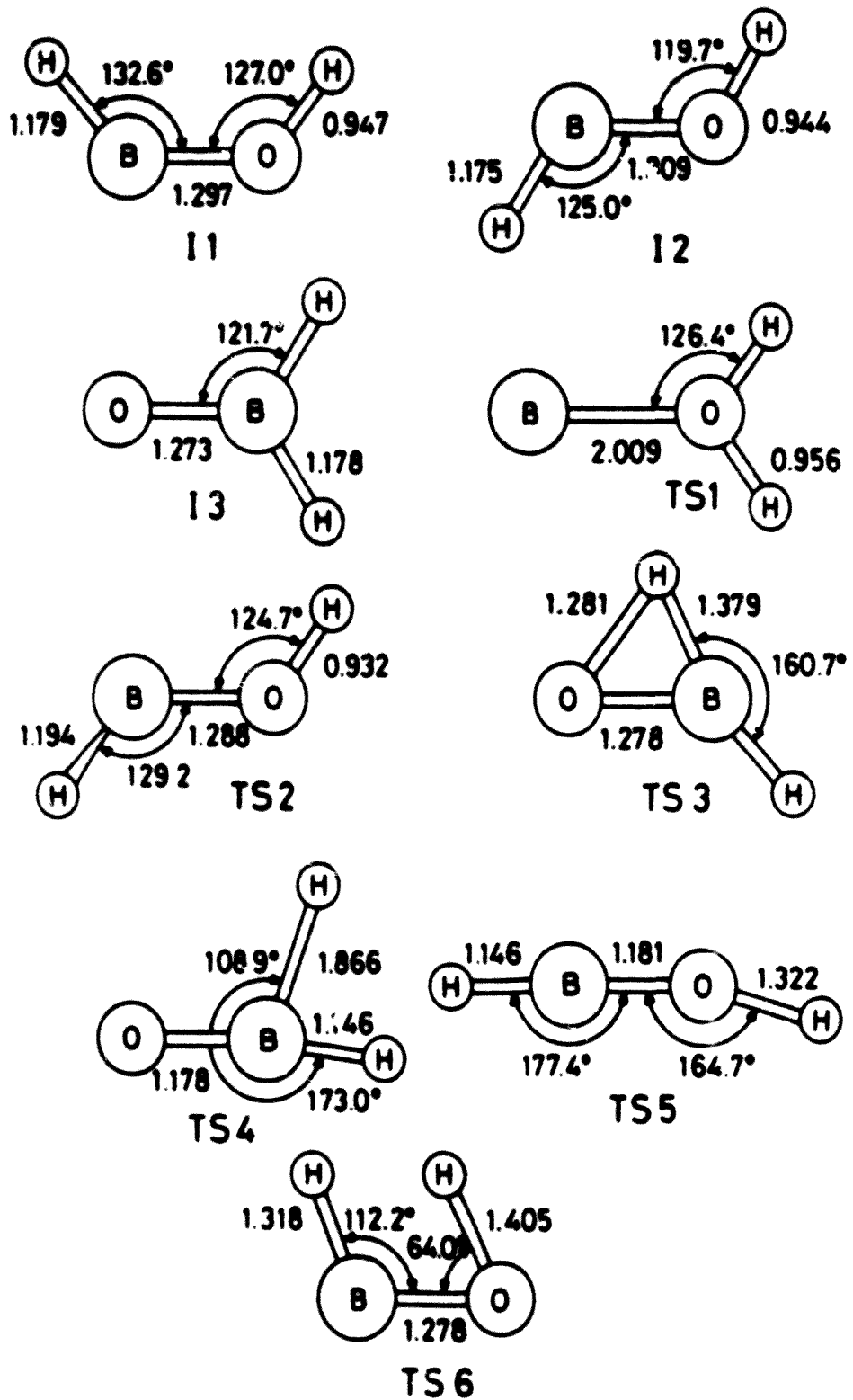


Figura V.1.- Punts estacionaris tetradòmics localitzats amb el mètode semiempíric MNDO.

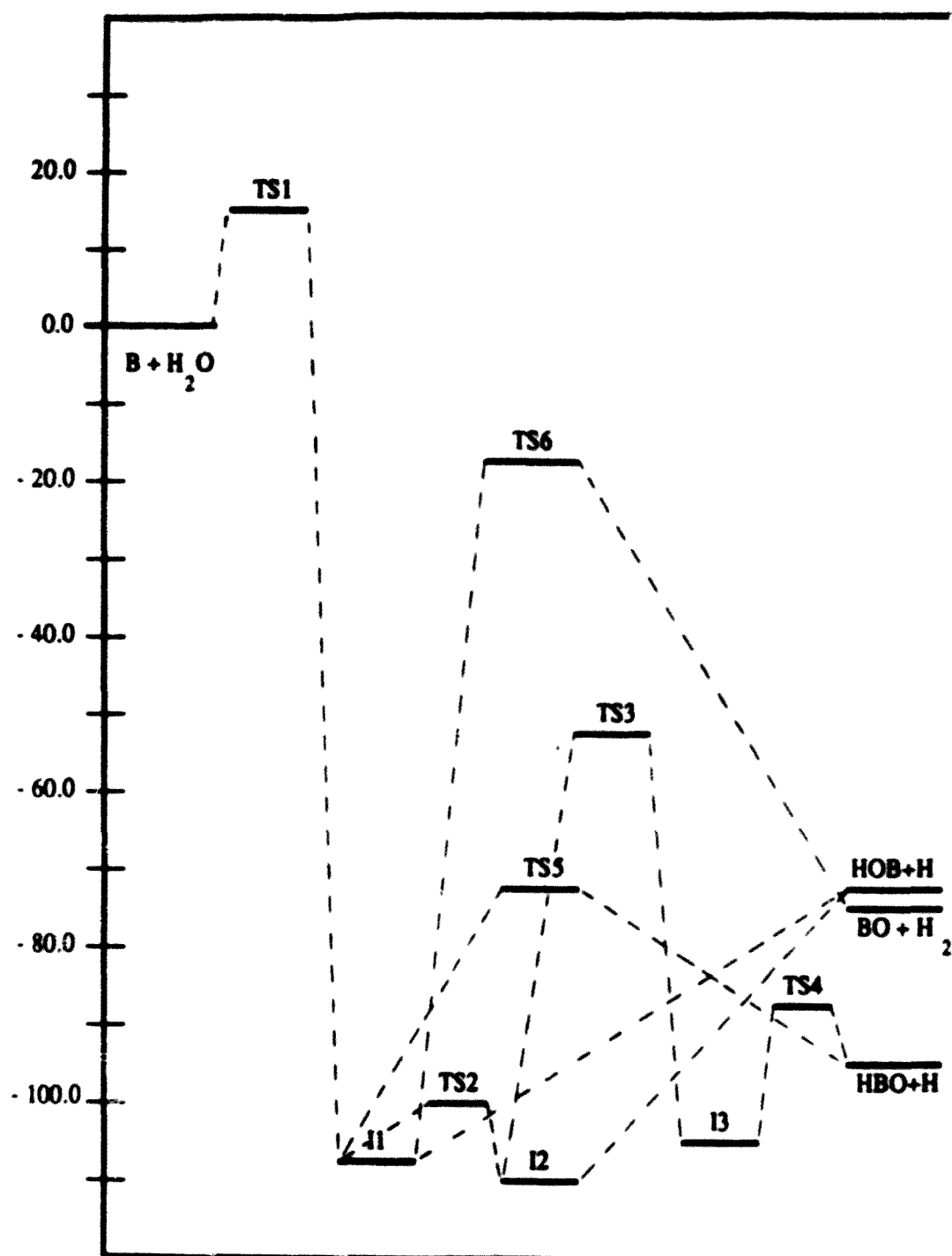


Figura V.2.- Diagrama de correlació de l'energia. Càlcul MNDO. Les unitats en ordenades vénen donades en kcal mol<sup>-1</sup>.

Les freqüències vibracionals corresponents als isomers cis (I1) i trans (I2) ja s'han donat a la Taula V.2 i ara a la Taula V.7 es poden veure les corresponents a l'intermedi I3.

**TAULA V.7**

Freqüències vibracionals /  $cm^{-1}$  de l'intermedi I3.

$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
778	1057	1167	1569	2806	2836

Les freqüències vibracionals corresponents als punts de cadira localitzats a la SEP es donen a la Taula V.8

**TAULA V.8**

Freqüències vibracionals /  $cm^{-1}$  dels estats de transició.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
TS1	-498	297	383	1909	3862	3827
TS2	-759	326	950	1658	2555	4069
TS3	1257	430	933	1688	2338	2824
TS4	-509	321	861	876	2081	3039
TS5	-1188	113	853	865	2000	3030
TS6	-2765	404	687	1653	1960	2332

Fins aquí només hem parlat dels punts estacionaris tetratòmics de la SEP. A les Taules V.9 i V.10 es mostren les distàncies d'enllaç de les molècules diatòmiques i les geometries dels fragments triatòmics, respectivament.

TAULA V.9

Distàncies d'enllaç corresponents a les molècules diatòmiques.

$r_{BO}/\text{Å}$	$r_{BH}/\text{Å}$	$r_{OH}/\text{Å}$	$r_{HH}/\text{Å}$
1.1704	1.1781	0.9368	0.6633

TAULA V.10

Distàncies d'enllaç / Å i angles / ° corresponents a les espècies triatòmiques

H <sub>2</sub> O	BH <sub>2</sub>	HBO	HOB
$r_{OH}$ : 0.9431	$r_{BH}$ : 1.1594	$r_{HB}$ : 1.1413	$r_{HO}$ : 0.9285
$r_{HH}$ : 1.5145	$r_{HH}$ : 2.0680	$r_{BO}$ : 1.1736	$r_{BO}$ : 1.2531
H-O-H : 106.82	H-B-H : 126.21	H-B-O : 180.0	H-O-B : 180.0

Finalment, fent un seguiment del camí de mínima energia que connecta els dos isòmers HBO i HOB, hem localitzat el punt de cadira corresponent a la isomerització. Es tracta d'un punt de cadira triangular situat 90.88 kcal mol<sup>-1</sup> per damunt de l'intermedi HBO, la geometria del qual es dona a la Taula V.11.

TAULA V.11

Geometria del punt de cadira corresponent a la isomerització HBO-HOB.

$r_{OH}/\text{Å}$	$r_{BO}/\text{Å}$	$r_{BH}/\text{Å}$	O-B-H/°
1.4749	1.2347	1.2843	55.74

### V.3.2.- Punts estacionaris de la SEP. Càlculs ab initio.

Una vegada determinats, a nivell semiempíric, els camins de mínima energia i els punts estacionaris de la SEP, hem passat a reoptimitzar aquests darrers mitjançant un càlcul ab initio HF emprant, tal i com hem dit, la base 6-31G\*\* i estudiant l'efecte de la correlació electrònica a nivell MP2 i MP3. A aquest nivell de càlcul també s'ha comprovat l'existència dels tres isomers plans que ja havíem localitzat amb l'MNDO, l'un d'estructura cis, l'altre trans i un tercer de simetria  $C_{2v}$  i que continuem anomenant I1, I2 i I3.

Tots els intents encaminats a localitzar l'estat de transició que connecta als reactius amb l'intermedi cis han fallat. Hem seguit camins de mínima energia mitjançant el mètode de la coordenada de reacció tant des de reactius com començant des de l'intermedi cis. Amb qualsevol de les coordenades de reacció emprades arribavem a unes zones de la SEP en què qualsevol variació, per petita que fos, de la coordenada de reacció modificava notablement la geometria en relació a la del punt anterior. En els càlculs HF/6-31G\*\* que duiem a terme aquesta variació sempre estava associada a un valor energètic proper a les 24 kcal mol<sup>-1</sup>. Tots els estudis realitzats semblen indicar que en aquesta zona hi ha un creuament d'estats amb la qual cosa seria necessari dur a terme un càlcul MCSCF, que de moment cau fora de les nostres possibilitats, per a la localització d'aquest estat de transició. Cal assenyalar que encara continuem treballant en aquesta línia i esperem que, en un futur no massa llunyà, puguem caracteritzar aquest estat de transició que, a nivell de càlcul semiempíric, hem anomenat TS1.

A la Taula V.12 es dona la geometria dels tres intermedis localitzats i a la Taula V.13 la dels estats de transició. Totes aquestes estructures es poden veure a les Figures V.3 i V.4.

TAULA V.12

Geometria dels tres intermedis.

	$R_1/\text{Å}$	$R_2/\text{Å}$	$R_3/\text{Å}$	$R_4/\text{Å}$	$R_5/\text{Å}$	$R_6/\text{Å}$
I1	0.9454	1.3319	2.2353	1.1978	2.4160	1.9384
I2	0.9435	1.3338	2.1993	1.1923	3.0030	1.9296
I3	2.1546	1.3246	2.1546	1.1891	2.1017	1.1891

TAULA V.13

Geometria dels estats estacionaris(a).

	$R_1/\text{Å}$	$R_2/\text{Å}$	$R_3/\text{Å}$	$R_4/\text{Å}$	$R_5/\text{Å}$	$R_6/\text{Å}$
TS2	0.9411	1.3458	2.4607	1.2020	2.8221	2.0118
TS3	1.2122	1.2983	2.3153	1.1854	2.4914	1.3212
TS4	2.2413	1.2031	2.3473	1.1701	2.2683	1.7512
TS5	1.3641	1.2356	2.3422	1.1702	3.0482	2.2587
TS6	1.3539	1.2590	2.1058	1.3936	0.9852	1.3378

a) A excepció de TS2 tots els estats de transició són plans.

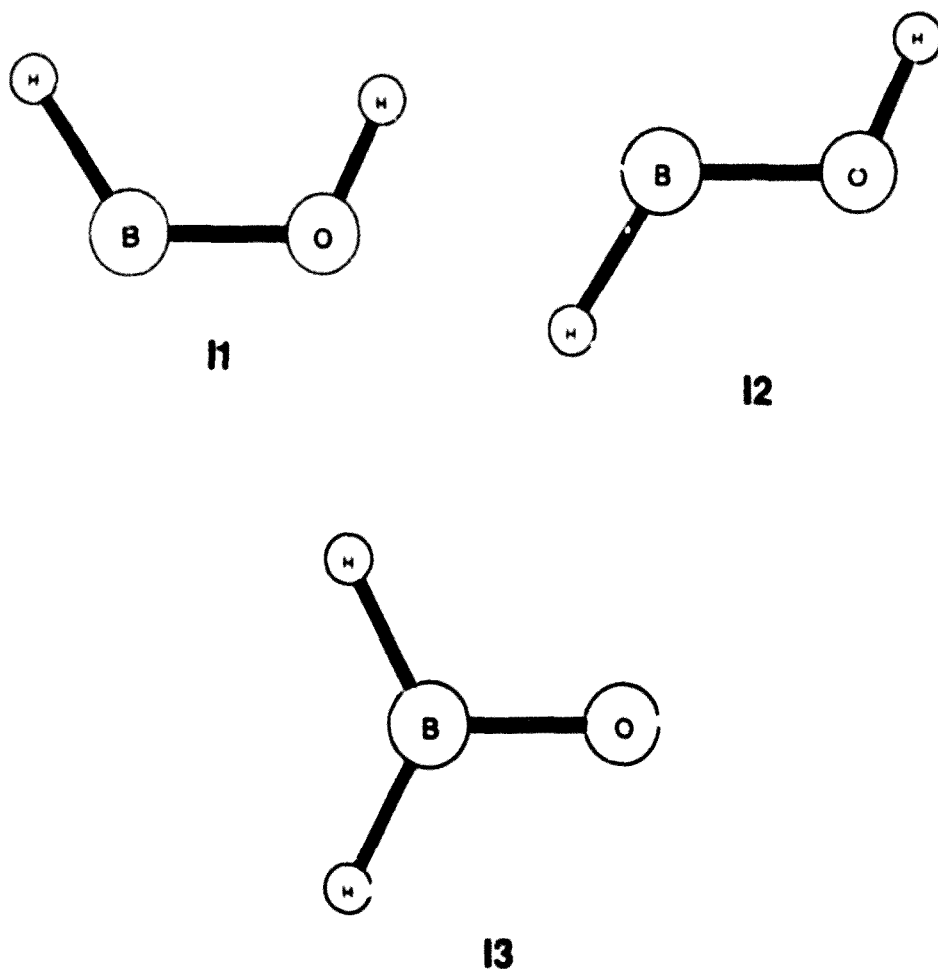


Figura V.3.- Intermediis localitzats a nivell de càlcul HF/6-31G\*\*.



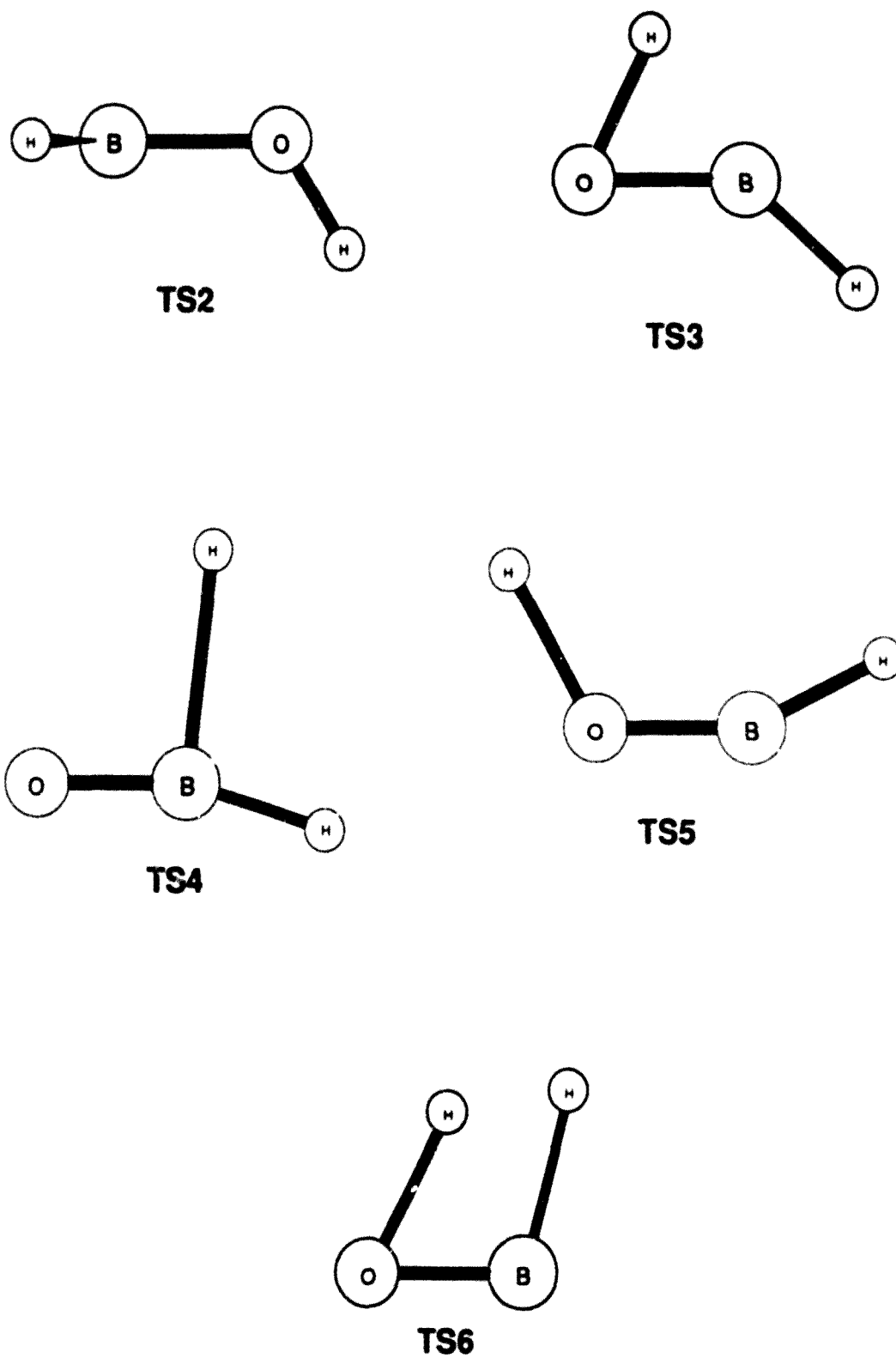


Figura V.4.-Estats de transició localitzats a nivell de càlcul HF/6-31G\*\*.

A la Taula V.14 es donen les energies, referides a àtoms separats, de tots els punts estacionaris tetraàtomics localitzats i a la Taula V.15, es donen les energies, també referides a la dels àtoms separats, de totes les espècies di i triatòmiques implicades en la SEP. En aquestes taules igual com abans, per tal de facilitar la comparació, s'utilitza la mateixa nomenclatura que hem fet servir en el càlcul MNDO.

Tal i com es pot veure, amb la base 6-31G\*\* tant si s'inclou l'energia de correlació electrònica a nivell MP2 com a nivell MP3, també es prediu l'exotermicitat dels canals 1-4 i l'endotermicitat dels altres. Concretament, en el càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*, els canals 1-4 tenen una exotermicitat de 96.64, 81.44, 72.52 i 33.77 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament (96.87, 87.56, 77.45 i 39.31 kcal mol<sup>-1</sup> considerant la correcció de l'energia de punt zero) i l'endotermicitat dels canals 5-7 és igual a 32.08, 35.77 i 44.55 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament (20.52, 30.57 i 39.54 kcal mol<sup>-1</sup> considerant la correcció de l'energia de punt zero).

TAULA V.14

Energies / kcal mol<sup>-1</sup> (en relació als àtoms separats) dels punts estacionaris de la SEP.

	HF/6-31G**	MP2/6-31G**//HF/6-31G**	MP3/6-31G**//HF/6-31G**
I1	-241.58	-313.25	-303.54
I2	-242.67	-314.79	-305.00
I3	-252.85	-311.12	-307.41
TS2	-230.55	-304.72	-291.48
TS3	-199.93	-285.51	-270.70
TS4	-219.43	-304.46	-286.16
TS5	-195.95	-281.41	-264.77
TS6	-169.32	-263.23	-233.32

TAULA V.15

Energies / kcal mol<sup>-1</sup> (en relació als àtoms separats) dels fragments di i triatòmics.

	HF/6-31G**	MP2/6-31G**//HF/6-31G**	MP3/6-31G**//HF/6-31G**
HBO	-227.76	-308.85	-292.21
HOB	-184.61	-253.75	-244.54
H <sub>2</sub> O	-152.61	-214.95	-210.77
BH <sub>2</sub>	-146.40	-165.41	-166.22
BO	-134.27	-197.44	-178.69
H <sub>2</sub>	-84.63	-101.15	-104.60
OH	-66.62	-96.34	-95.63
BH	-62.10	-77.01	-79.37
BH( $a^3\Pi$ )	-55.16	-57.23	-55.20

Pel que fa referència a l'alçada de la barrera del procés d'isomerització HBO-HOB, el resultat es dona a la Taula V.16.

TAULA V.16

Alçada de la barrera d'energia / kcal mol<sup>-1</sup> corresponent al procés HBO-HOB

HF/6-31G**	MP2/6-31G**//HF/6-31G**	MP3/6-31G**//HF/6-31G**
90.79	79.75	79.23

A la Figura V.5 es mostra un diagrama d'energia corresponent al resultat del càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* on s'hi ha inclòs la correcció corresponent a l'energia del punt zero per tal de facilitar la comparació amb el diagrama corresponent al càlcul MNDO (Fig. V.1).

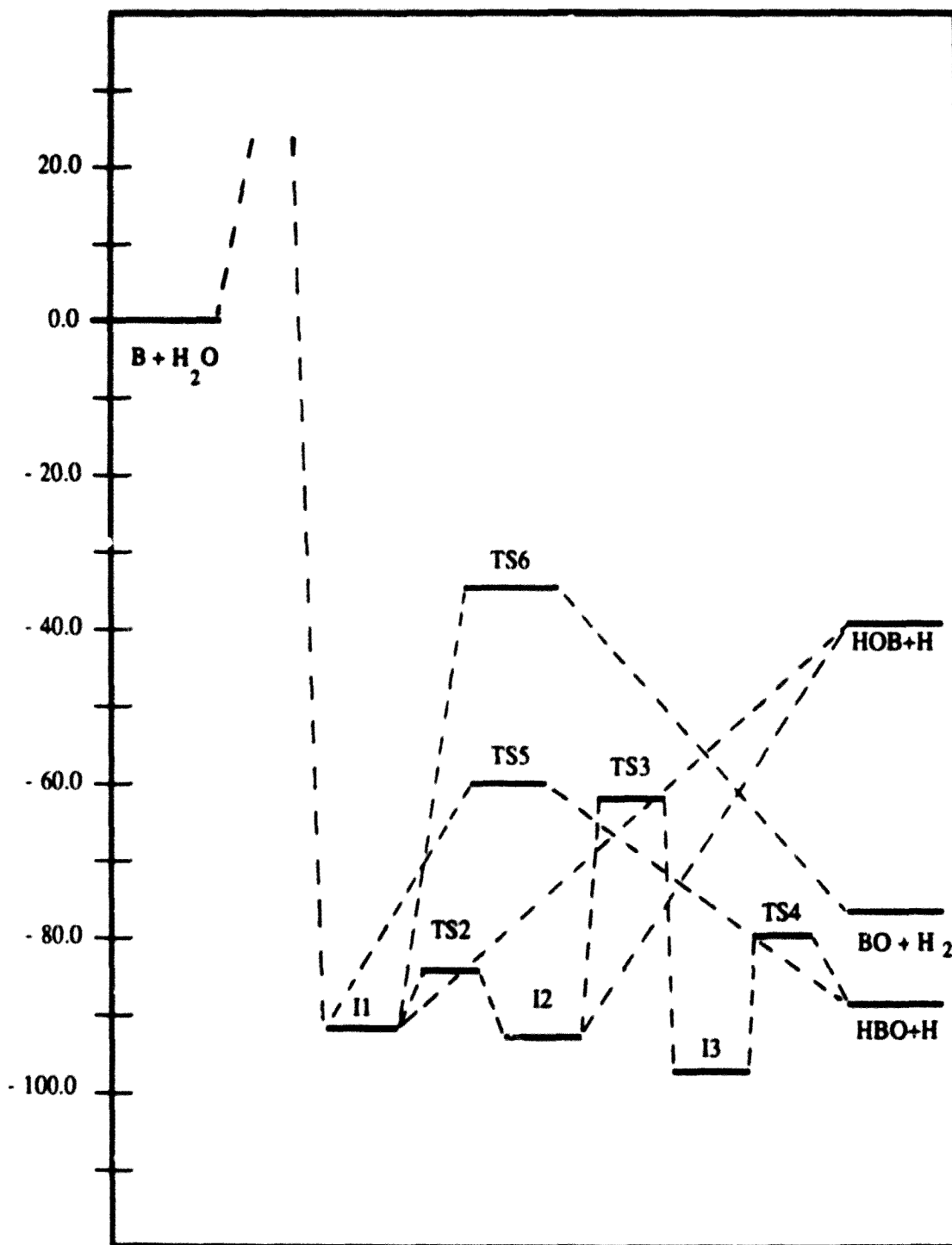


Figura V.5.- Diagrama de correlació de l'energia. Càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*. Les unitats en ordenades vénen donades en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

Les freqüències vibracionals corresponents als estats de transició i intermedis tetraòmic es poden veure a les Taules V.17 i V.18, respectivament.

**TAULA V.17**

Freqüències vibracionals /  $cm^{-1}$  dels punts de cadira de la SEP.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
TS2	-986	720	1085	1361	2612	4239
TS3	-2427	696	956	1495	2323	2779
TS4	-1158	495	839	931	1848	2939
TS5	-2802	677	843	938	1160	2926
TS6	-2118	987	1130	1754	2112	2310

**TAULA V.18**

Freqüències vibracionals /  $cm^{-1}$  dels intermedis I1, I2 i I3

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
I1	790	948	1207	1423	2657	4147
I2	782	965	1202	1413	2706	4191
I3	842	1085	1187	1463	2695	2779

Finalment, ens queda per indicar la geometria dels fragments di i triatòmics i la de l'estat de transició corresponent al procés d'isomerització HBO-HOB que es poden veure a les Taules V.19-V.21, respectivament.

TAULA V.19

Distàncies d'enllaç de les molècules diatòmiques

$r_{BO}/\text{Å}$	$r_{BH}/\text{Å}$	$r_{OH}/\text{Å}$	$r_{HH}/\text{Å}$
1.1870	1.2269	0.9547	0.7326

TAULA V.20

Distàncies d'enllaç / Å i angles / ° dels fragments triatòmics.

H <sub>2</sub> O		BH <sub>2</sub>		HBO		HOB	
$r_{OH}$ :	0.9432	$r_{BH}$ :	1.1851	$r_{HB}$ :	1.1648	$r_{HO}$ :	0.9461
$r_{HH}$ :	1.5058	$r_{HH}$ :	2.1230	$r_{BO}$ :	1.1854	$r_{BO}$ :	1.2977
H-O-H:	105.92	H-B-H:	126.90	H-B-O:	180.00	H-O-B:	122.20

TAULA V.21

Geometria de l'estat de transició corresponent al procés HBO-HOB.

$r_{OH}/\text{Å}$	$r_{BO}/\text{Å}$	$r_{BH}/\text{Å}$	C-B-H/°
1.4109	1.2173	1.2724	69.00

Les constants de força harmòniques de les espècies tri i tetraatòmiques, necessàries, la majoria d'elles, per a dur a terme l'ajust de les funcions d'energia potencial, es donen a les Taules V.22 - V.28.

TAULA V.22

Constants de força harmòniques,  $k_{ij}$ , del  $BH_2$ <sup>(a)</sup>

$k_{11}=k_{22}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{12}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{1\alpha}=k_{2\alpha}/\text{mdyn}$	$k_{\alpha\alpha}/\text{mdyn } \text{Å}$
4.2083	0.0080	0.1001	0.4612

(a) El subíndex 1 fa referència a l'enllaç B-H, el 2 al B-H' i  $\alpha$  a l'angle H-B-H.

TAULA V.23

Constants de força harmòniques,  $k_{ij}$ , de l' $H_2O$ <sup>(a)</sup>

$k_{11}=k_{22}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{12}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{1\alpha}=k_{2\alpha}/\text{mdyn}$	$k_{\alpha\alpha}/\text{mdyn } \text{Å}$
9.8904	- 0.0983	0.2520	0.7787

(a) El subíndex 1 fa referència a l'enllaç O-H, el 2 al O-H' i  $\alpha$  a l'angle H-O-H.

TAULA V.24

Constants de força harmòniques,  $k_{ij}$ , de l' $HBO$ <sup>(a)</sup>

$k_{11}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{22}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{12}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{\alpha\alpha}/\text{mdyn } \text{Å}$
4.7562	17.2503	0.0063	0.4113

(a) El subíndex 1 fa referència a l'enllaç H-B, el 2 al B-O i  $\alpha$  a l'angle H-B-O.

TAULA V.25

Constants de força harmòniques,  $k_{ij}$ , de l'HOB<sup>(a)</sup>

$k_{11}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{12}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{22}/\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$	$k_{1\alpha}/\text{mdyn}$	$k_{2\alpha}/\text{mdyn}$	$k_{\alpha\alpha}/\text{mdyn } \text{Å}$
8.5640	0.0398	9.6478	0.2395	0.2704	0.2131

(a) El subíndex 1 fa referència a l'enllaç B-O, el 2 a l'OH i  $\alpha$  a l'angle B-O-H.

TAULA V.26

Constants de força harmòniques,  $k_{ij}$ , de l'intermedi II (CIS)<sup>(a, b)</sup>

	1	2	3	$\alpha$	$\beta$	$\tau$
1	7.9588					
2	0.0820	9.6210				
3	0.2403	-0.0070	3.8535			
$\alpha$	0.2921	0.1578	-0.0075	0.5437		
$\beta$	0.1533	-0.1012	0.1192	-0.0671	0.7984	
$\tau$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1243

(a) 1 fa referència a l'enllaç B-O, 2 a l'O-H, 3 al B-H',  $\alpha$  a l'angle H-O-B,  $\beta$  a l'angle H'-B-O i  $\tau$  a l'angle diedre format per els plans definits per els àtoms H,O,B i H',B,O.

(b) Les unitats són les mateixes utilitzades en les taules anteriors.



TAULA V.27

Constants de força harmòniques,  $k_{ij}$ , de l'intermedi I2 (TRANS)<sup>(a)</sup>

	1	2	3	$\alpha$	$\beta$	$\tau$
1	7.9311					
2	0.0589	9.8227				
3	0.2316	-0.0266	3.9917			
$\alpha$	0.3044	0.1937	0.0109	0.5614		
$\beta$	0.2178	0.0659	0.0937	0.0772	0.7781	
$\tau$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1453

(a) Són vàlides les mateixes explicacions que les donades en el peu de la taula anterior

TAULA V.28

Constants de força harmòniques,  $k_{ij}$ , de l'intermedi I3 (a, b)

	1	2	3	$\alpha$	$\beta$	$\tau$
1	7.3307					
2	0.2167	4.1072				
3	0.2167	0.0565	4.1072			
$\alpha$	0.2045	0.0426	-0.1116	0.8299		
$\beta$	0.2045	-0.1116	0.0426	0.4032	0.8299	
$\tau$	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2787

(a) 1 fa referència a l'enllaç B-O, 2 i 3 als enllaços B-H,  $\alpha$  i  $\beta$ , als angles H-B-O i  $\tau$  a l'angle diedre format per els plans definits per els àtoms H,B,O i H',B,O.

(b) Les unitats són les mateixes utilitzades en les taules anteriors.

#### V.4.- Discussió dels resultats.

A partir de les dades de les Taules V.14-V.16 es pot observar que l'ordre d'estabilitat dels intermedis I1, I2 i I3 segons el càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* és, de més estable a menys : I3, I2, I1, en canvi amb la inclusió de l'energia de correlació electrònica a nivell MP2, el més estable és l'intermedi I2, seguit de l'I1 i de l'I3, igual a les prediccions a nivell semiempíric. Havent-se detectat experimentalment<sup>[25]</sup> una estructura tetraòmica de simetria  $C_{2v}$ , sembla que les prediccions més encertades pel que fa a l'estabilitat dels intermedis corresponen al càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*.

Considerant l'exotermicitat dels canals pròpiament reactius 2-4, podem veure que la descripció que dona l'MNDO dels canals 2 i 3 és comparable a la del càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*, no passant pas el mateix amb el resultat corresponent al canal 4. Això no obstant, cal assenyalar que en la bibliografia existent no hi ha gaire acord pel que fa a la diferència d'estabilitat dels dos isòmers triatòmics HBO i HOB. Des del punt de vista experimental hem trobat dos treballs<sup>[20,30]</sup> que donen resultats completament diferents ja que el primer d'ells<sup>[20]</sup>, prediu que l'HOB és 23.29 kcal mol<sup>-1</sup> més estable que l'HBO mentre que el segon<sup>[30]</sup> prediu que l'HBO és 113.46 kcal mol<sup>-1</sup> més estable que l'HOB. Pel que fa referència als càlculs teòrics<sup>[3,5]</sup>, tots estan d'acord en que l'HBO és més estable que l'HOB, amb uns valors que oscil·len des 29.5 fins a 42.92 kcal mol<sup>-1</sup>.

Els resultats que hem obtingut mostren en tots els casos una major estabilitat per a l'isòmer HBO. Malgrat aquest fet els valors numèrics trobats en els dos tipus de càlculs són força diferents, ja que a nivell MNDO la diferència d'estabilitat entre els dos isòmers és d'aproximadament 20 kcal mol<sup>-1</sup> i en els càlculs MP2/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* i MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* aquesta diferència està al voltant de 55 i 48 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament.

Apart de tot això, hi ha una diferència important pel que fa a la geometria de l'isòmer HOB, ja que a nivell semiempíric l'espècie HOB és lineal i en canvi a nivell de càlcul HF/6-31G\*\* és marcadament angular, fet que sembla estar en contradicció amb la resta de treballs teòrics. Això no obstant, val a dir que l'intent de reproducció d'un càlcul ab initio<sup>[3]</sup> en què es prediu una estructura lineal per a aquest isòmer, ens ha portat a comprovar que hi ha una estructura angular HOB lleugerament més estable que la lineal. Deixant de banda aquest fet, les descripcions de la geometria a nivell MNDO són molt semblants a les del càlcul ab initio.

En el cas dels intermedis, les freqüències vibracionals són prou semblants en els dos tipus de càlcul però, en canvi, en el cas dels estats de transició hi ha força casos en què el desacord és evident.

La barrera que es troba a nivell semiempíric, quan l'àtom de bor s'apropa a la molècula d' $H_2O$  permet entendre la baixa reactivitat observada en aquest sistema<sup>[19,20]</sup>. Resulta interessant comparar-la amb la del sistema  $Al + H_2O$  on l'alumini reacciona espontàniament amb l' $H_2O$  a 15 K per a formar  $AlOH$ <sup>[31]</sup>, en canvi el bor necessita temperatures més elevades per a reaccionar amb la mateixa molècula. Quan l'alumini s'apropa perpendicularment a un enllaç O-H de l' $H_2O$  s'hi inserta sense necessitat de remuntar cap barrera, en canvi el bor presenta un comportament semblant a l'observat en certs estudis sobre la interacció metall- $H_2O$  en què, en la majoria dels casos es troba evidència de la formació de complexos del tipus M- $H_2O$  que per posterior reagrupament es transformen en intermedis del tipus HMOH.

De moment, degut a l'absència d'estudis dinàmics, les característiques de la SEP es poden emprar per a obtenir una idea qualitativa de la importància dels canals de reacció<sup>[32,33]</sup>. A baixes i moderades energies de col·lisió ( $\leq 20$  kcal mol<sup>-1</sup>), els canals 5, 6, i 7 es poden excloure ja que són marcadament endotèrmics. Sota condicions de col·lisions senzilles, i d'acord amb el caràcter repulsiu de la SEP al voltant d'I1 i seguint el camí que porta a  $BO + H_2$ , sembla que els canals 2 i 4 estaran fortament afavorits enfront del canal 3. A més, sembla que l'HOB es formarà més fàcilment que l'HBO ja que al primer s'hi pot arribar tant des de l'intermedi I1 com des de l'I2 sense que s'hagi de remuntar cap barrera d'energia, cosa que no es dona en el cas de la formació de l'HBO.

Pel que fa a les alçades de les barreres d'energia de la SEP, les més semblants segons els dos tipus de càlcul són la corresponent al pas des d'I3 fins a  $HBO + H$ , igual a 21.25 kcal mol<sup>-1</sup> (ab initio) i 19.4 kcal mol<sup>-1</sup> (MNDO) i la que connecta I1 amb  $HBO + H$ , 38.77 i 32.7 kcal mol<sup>-1</sup> per al càlcul ab initio i semiempíric, respectivament. En quant a la formació de  $BO + H_2$ , la barrera que s'ha de superar des de l'intermedi I1 és de 70.22 kcal mol<sup>-1</sup> segons el càlcul ab initio i de 87.2 kcal mol<sup>-1</sup> segons l'MNDO. La diferència més acusada es troba entre les alçades de barrera corresponents a la isomerització cis-trans (12.06 i 5.4 kcal mol<sup>-1</sup> segons els càlculs ab initio i semiempíric, respectivament) i per a la isomerització I2-I3 per a la que els valors que preduen el càlcul HF/6-31G\*\* i l'MNDO són de 34.3 i 58.2 kcal mol<sup>-1</sup> respectivament.

En termes qualitius, els resultats obtinguts estan en bon acord amb l'estudi teòric

preliminar que Sakai i Jordan<sup>[21]</sup> han realitzat sobre aquest sistema, a la vegada que permeten interpretar la limitada informació experimental existent.

### V.5.- Bibliografia.

- [1] .- G. Herzberg. *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand. Princeton. 1950.
- [2] .- A.R. Roy, I. Mills, G. Strey. *Mol. Phys.*, 24, 1972, 1265.
- [3] .- N. Summers, J. Tyrrell. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1977, 3960.
- [4] .- J. Tyrrell. *J. Phys. Chem.*, 83, 1979, 2906.
- [5] .- P. Botschwina. *Chem. Phys.*, 28, 1978, 231.
- [6] .- J.A. Pople, B.T. Luke, M.J. Frish, J.S. Binkley. *J. Phys. Chem.*, 89, 1985, 2198.
- [7] .- C. Thomson, B.J. Wishart. *Theoret. Chim. Acta.*, 35, 1974, 267.
- [8] .- S.P. So. *Chem. Phys. Lett.*, 82, 1981, 370.
- [9] .- A. Hinchliffe. *J. Mol. Struct.*, 67, 1980, 101.
- [10] .- D.T. Clark, A. Sgamellotti, F. Tarantelli. *Chem. Phys.*, 52, 1980, 1.
- [11] .- V. Staemmler, M. Jungen. *Chem. Phys. Lett.*, 16, 1972, 187.
- [12] .- R.D. Brown, G.R. Williams. *Mol. Phys.*, 25, 1973, 673.
- [13] .- D.J. DeFrees, B.A. Levi, S.K. Pollack, W.J. Hehre, J.S. Binkley, J.A. Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1979, 4086.
- [14] .- M.J.S. Dewar, W. Thiel. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1977, 4899.
- [15] .- J.C. Rayez, M.T. Rayez, B. Duguay. *J. Chem. Phys.*, 78, 1983, 827.
- [16] .- S. Sakai, K.D. Jordan. *Chem. Phys. Lett.*, 130, 1986, 103.
- [17] .- Z.K. Ismail, J.W. Kauffman, L. Fredin, R.H. Hauge, J.L. Margrave. *J. Chem. Phys.*, 77, 1982, 1617.
- [18] .- J.D. Goddard, H.F. Shafer III. *J. Chem. Phys.*, 70, 1979, 5117.
- [19] .- J.L. Gole, S.A. Pace. *J. Phys. Chem.*, 85, 1981, 2651.
- [20] .- T.G. DiGiuseppe, R. Estes, P. Davidovits. *J. Phys. Chem.*, 86, 1982, 260.
- [21] .- S. Sakai, K.D. Jordan. *J. Phys. Chem.*, 87, 1983, 2293.
- [22] .- E.R. Lory, R.F. Porter. *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1971, 6301.

- [23] .- Y. Kawashima, K. Kawaguchi, E. Hiroto. Chem. Phys. Lett., 131, 1986, 205.
- [24] .- Y. Kawashima, K. Kawaguchi, E. Hiroto. Chem. Phys. Lett., 135, 1987, 441.
- [25] .- W.R.M. Graham, W. Weltner Jr., J. Chem. Phys., 65, 1976, 1516.
- [26] .- A.R. Hoy, I.M. Mills, G. Strey. Mol. Phys., 24, 1972, 1265.
- [27] .- S.H. Baer, G. Herzberg, J.W.C. Johns. J. Mol. Spectr., 13, 1964, 256.
- [28] .- G. Herzberg. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules. Van Nostrand. New York. 1966.
- [29] .- M. Kh. Karapet'yants and M. L. Karapet'yants. Thermodynamic constants of inorganic and organic compounds, Ann. Arbor-Humphrey. London. 1970.
- [30] .- J. DeHaven, M.T. O'Connor, P. Davidovits. J. Chem. Phys., 75, 1981, 1746.
- [31] .- R.H. Hauge, J.W. Kauffman, J.L. Mrgrave. J. Am. Chem. Soc., 102, 1980, 6005.
- [32] .- R. Sayós, M. González, J. Bofill, A. Aguilar. Theoretical study of the O + CS<sub>2</sub> gas phase reaction. Potential energy hypersurface. Poster presentat al 9<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics. Bordeaux, France. 1986.
- [33] .- M. Albertí, R. Sayós, M. González, J. Bofill, A. Aguilar. J. Mol. Struc.(Theochem), 166, 1988, 301.

**VI.- AJUST DE LA FUNCIO D'ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DE  
LES DADES OBTINGUDES A NIVELL MP3/6-31G\*\*//HF/631G\*\*.**

## VI.1.- Potencials diatòmics.

Tal i com hem dit en el Capítol IV, la funció que hem triat per tal de representar al potencial de les molècules diatòmiques és l'anomenada funció de Rydberg<sup>[1]</sup>:

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

on el coeficient "a" està relacionat amb la derivada segona de la funció d'energia potencial avaluada quan  $\rho=0$  i amb l'energia de dissociació,  $D_e$ , de la diatòmica AB (veure equació (IV.9)).

Amb els resultats del càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*, hem determinat els coeficients "a" per a cadascuna de les diatòmiques implicades en la funció de potencial del sistema  $\text{H}_2\text{BO}$ , els resultats dels quals es donen a la Taula VI.1.

TAULA VI.1

Coefficients "a" de les funcions de Rydberg.

	$\text{BO}(^2\Sigma^+)$	$\text{BH}(^1\Sigma^+)$	$\text{BH}(^3\Pi)$	$\text{OH}(^2\Pi)$	$\text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$
$a / \text{\AA}^{-1}$	3.6800	2.4685	3.3508	3.7197	2.9624

Amb els coeficients de la taula anterior i amb els valors de l'energia de dissociació que es poden observar a la Taula VI.2, els termes d'interacció a dos cossos queden perfectament determinats.

TAULA VI.2

Energia de dissociació,  $D_e$ .

	$\text{BO}(^2\Sigma^+)$	$\text{BH}(^1\Sigma^+)$	$\text{BH}(^3\Pi)$	$\text{OH}(^2\Pi)$	$\text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$
$D_e / \text{eV}$	7.7486	3.4417	2.3939	4.1470	4.5357

**VI.2.- Potencials triatòmics.**

El pas següent a l'avaluació dels potencials diatòmics és, segons la metodologia indicada en el Capítol IV, l'obtenció dels termes que donen compte de la interacció a tres cossos  $V_{ABC}^{(3)}$  i que, en definitiva, són els que permeten una bona descripció de la funció d'energia potencial en aquelles zones allunyades de les regions asimptòtiques.

**VI.2.1.- Determinació de la funció d'energia potencial corresponent al BH<sub>2</sub>.**

D'acord amb l'esquema de dissociació del BH<sub>2</sub>, equació (IV.21), i considerant el zero d'energia igual a la dels tres àtoms separats en el seu estat electrònic fonamental, el terme d'interacció ve expressat per:

$$V_{BH_2}^{(3)} = V_{BH_2}(R_4, R_5, R_6) - V_{BH}(\Sigma^+, R_4) - V_{BH}(\Sigma_g^+, R_5) - V_{BH}(\Sigma^+, R_6) \quad (VI.2)$$

Per altra banda, segons la metodologia iniciada per Sorbie i Murrell<sup>[2]</sup>, el terme d'interacció també s'expressa mitjançant un producte d'un polinomi en els desplaçaments,  $\rho$ , que serà de segon grau en el cas que es vulgui ajustar la geometria, energia de dissociació i constants de força harmòniques, i d'unes funcions del tipus tangent hiperbòlica, amb la qual cosa:

$$V_{BH_2}^{(3)} = V_0(1 + C_4 \rho_4 + C_5 \rho_5 + C_6 \rho_6 + C_{44} \rho_4^2 + C_{45} \rho_4 \rho_5 + C_{46} \rho_4 \rho_6 + C_{55} \rho_5^2 + C_{56} \rho_5 \rho_6 + C_{66} \rho_6^2) T_4 T_5 T_6 \quad (VI.3)$$

amb:

$$T_i = i - \tanh \gamma_i \rho_i \quad (VI.4)$$

i:

$$\gamma_i = \gamma_i' / 2 \quad (VI.5)$$

Reescriuint l'equació (VI.2) de la manera següent:



$$V_{\text{BH}_2}^{(3)} T_4^{-1} T_5^{-1} T_6^{-1} = V_0 (1 + C_4 \rho_4 + C_5 \rho_5 + C_6 \rho_6 + C_{44} \rho_4^2 + C_{45} \rho_4 \rho_5 + C_{46} \rho_4 \rho_6 + C_{55} \rho_5^2 + C_{56} \rho_5 \rho_6 + C_{66} \rho_6^2) \quad (\text{VI.6})$$

i derivant respecte de  $\rho_4$ , s'obté la següent equació:

$$T_5^{-1} T_6^{-1} \left( T_4^{-1} \frac{\partial V_{\text{BH}_2}^{(3)}}{\partial \rho_4} + V_{\text{BH}_2}^{(3)} \frac{\partial T_4^{-1}}{\partial \rho_4} \right) = V_0 (C_4 + 2C_{44} \rho_4 + C_{45} \rho_5 + C_{46} \rho_6) \quad (\text{VI.7})$$

que avaluada a la geometria d'equilibri de la triatòmica  $\text{BH}_2$ , permet determinar un dels coeficients del polinomi:

$$\left( \frac{\partial V_{\text{BH}_2}^{(3)}}{\partial \rho_4} \right)_{\text{eq.}} + \left( V_{\text{BH}_2}^{(3)} \right)_{\text{eq.}} \gamma_4 = V_0 C_4 \quad (\text{VI.8})$$

Si per tal de simplificar les equacions, utilitzem la notació:

$$V_0^{-1} \left( \frac{\partial V_{\text{BH}_2}^{(3)}}{\partial \rho_i} \right)_{\text{eq.}} = G_i \quad (\text{VI.9})$$

i a més, tenim en compte que:

$$\left( V_{\text{BH}_2}^{(3)} \right)_{\text{eq.}} = V_0 \quad (\text{VI.10})$$

l'equació (VI.8) es pot expressar mitjançant:

$$\gamma_4 + G_4 = C_4 \quad (\text{VI.11})$$

i com que derivant l'equació (VI.3) respecte de  $\rho_5$  i respecte de  $\rho_6$ , s'obtenen equacions anàlogues a l'anterior, podem escriure de manera general que:

$$\gamma_i + G_i = C_i \quad (i = 4, 5, 6) \quad (\text{VI.12})$$

Tornant a l'equació (VI.7) i derivant-la respecte de  $\rho_4$ , s'arriba a:

$$T_5^{-1} T_6^{-1} \left( T_4^{-1} \frac{\partial^2 V_{\text{BH}_2}^{(3)}}{\partial \rho_4^2} + 2 \frac{\partial T_4^{-1}}{\partial \rho_4} \frac{\partial V_{\text{BH}_2}^{(3)}}{\partial \rho_4} + V_{\text{BH}_2}^{(3)} \frac{\partial^2 T_4^{-1}}{\partial \rho_4^2} \right) = V_0 2C_{44} \quad (\text{VI.13})$$

i si, igual a com hem fet abans, avaluem l'anterior equació a la geometria d'equilibri del  $BH_2$ , tindrem:

$$\left(\frac{\partial^2 V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_4^2}\right)_{eq.} + 2 \gamma_4 \left(\frac{\partial V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_4}\right)_{eq.} + 2 \gamma_4^2 V_0 = 2 V_0 C_{44} \quad (VI.14)$$

que amb l'ajut de l'expressió:

$$G_{ii} = V_0^{-1} \left(\frac{\partial^2 V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_i^2}\right)_{eq.} \quad i = 4, 5, 6 \quad (VI.15)$$

i, a més, tenint en compte que calculant les derivades segones respecte de  $\rho_5$  i  $\rho_6$  de l'equació (VI.6), s'obtenen equacions anàlogues a l'anterior, arribem a la representació general dels coeficients  $C_{ij}$ :

$$C_{ii} = \frac{G_{ii}}{2} + \gamma_i G_i + \gamma_i^2 \quad i = 4, 5, 6 \quad (VI.16)$$

Per tal d'obtenir els coeficients  $C_{ij}$ , passem ara a derivar l'equació (VI.7) respecte de  $\rho_5$ , amb la qual cosa s'obté:

$$\tau_6^{-1} \left[ \tau_5^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho_5} \left( \tau_4^{-1} \frac{\partial V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_4} + V_{BH_2}^{(3)} \frac{\partial \tau_4^{-1}}{\partial \rho_4} \right) + \left( \tau_4^{-1} \frac{\partial V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_4} + V_{BH_2}^{(3)} \frac{\partial \tau_4^{-1}}{\partial \rho_4} \right) \frac{\partial \tau_5^{-1}}{\partial \rho_5} \right] = V_0 C_{45} \quad (VI.17)$$

que avaluada a la configuració d'equilibri de la tristòmica  $BH_2$  porta a:

$$\left(\frac{\partial^2 V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_4 \partial \rho_5}\right)_{eq.} + \gamma_5 \left(\frac{\partial V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_4}\right)_{eq.} + \gamma_4 \left(\frac{\partial V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_5}\right)_{eq.} + V_0 \gamma_4 \gamma_5 = V_0 C_{45} \quad (VI.18)$$

Seguint amb la mateixa notació utilitzada anteriorment:

$$G_{ij} = V_0^{-1} \left(\frac{\partial^2 V_{BH_2}^{(3)}}{\partial \rho_i \partial \rho_j}\right)_{eq.} \quad i, j = 4, 5, 6; i \neq j \quad (VI.19)$$

i tenint en compte que en el càlcul de les altres derivades segones creuades de l'equació (VI.6), s'obtenen expressions anàlogues a la (VI.18), arribem a la representació general dels coeficients  $C_{ij}$  ( $i \neq j$ ):

$$C_{ij} = G_{ij} + \gamma_i G_j + \gamma_j G_i + \gamma_i \gamma_j \quad (\text{VI.20})$$

Els valors de  $G_i$ ,  $G_{ij}$  i  $G_{ij}$  es poden calcular fàcilment a partir dels resultats del càlcul ab initio ja que no hem pas d'oblidar que:

$$V_{BH_2}^{(3)} = V_{BH_2}(R_4 R_5 R_6) - V_{BH_2}(\Sigma^+, R_4) - V_{BH_2}(\Sigma^+, R_6) - V_{HH}(\Sigma_g^+, R_5) \quad (\text{VI.21})$$

i per tant:

$$G_i = V_0^{-1} \left( \frac{\partial V_{BH_2}}{\partial R_i} - \frac{d V_{XY}}{d R_i} \right)_{\text{eq.}} \quad XY = BH, HH \quad (\text{VI.22.1})$$

$$G_i = -V_0^{-1} \left( \frac{d V_{XY}}{d R_i} \right)_{\text{eq.}} = -V_0^{-1} V_i^{XY} \quad (\text{VI.22.2})$$

amb:

$$\left( \frac{d V_{XY}}{d R_i} \right)_{\text{eq.}} = V_i^{XY} \quad (\text{VI.23})$$

i:

$$G_{ii} = V_0^{-1} \left( \frac{\partial^2 V_{BH_2}}{\partial R_i^2} - \frac{d^2 V_{XY}}{d R_i^2} \right)_{\text{eq.}} \quad (\text{VI.24.1})$$

$$G_{ii} = V_0^{-1} (V_{ii}^{BH_2} - V_{ii}^{XY}) \quad (\text{VI.24.2})$$

amb:

$$\left( \frac{\partial^2 V_{BH_2}}{\partial R_i^2} \right)_{\text{eq.}} = V_{ii}^{BH_2} \quad (\text{VI.25})$$

i:

$$G_{ij} = V_0^{-1} \left( \frac{\partial^2 V_{BH_2}}{\partial R_i \partial R_j} \right)_{\text{eq.}} = V_0^{-1} V_{ij}^{BH_2} \quad (\text{VI.26})$$

amb:

$$\left( \frac{\partial^2 V_{BH_2}}{\partial R_i \partial R_j} \right)_{\text{eq.}} = V_{ij}^{BH_2} \quad (\text{VI.27})$$

Una vegada coneguts els valors de  $G_i$ ,  $G_{ij}$  i  $G_{ij}$ , utilitzant les dades de les Taules V.13, V.18 i V.20, ja estem en condicions de calcular els coeficients del polinomi de l'equació (VI.3) en funció dels paràmetres ajustables  $\gamma_i$ .

Els criteris seguits per tal de seleccionar el millor conjunt dels  $\gamma_i$  són els següents:

a) La no existència d'un mínim del tipus H-H-B més estable que el mínim que volem ajustar. En la construcció d'aquests tipus de SEP és força freqüent que diferents conjunts dels paràmetres  $\gamma_i$  donin lloc a l'aparició de mínims no desitjats.

b) La no existència de barrera d'energia en la dissociació en BH + H, fet que hem observat en els càlculs que hem dut a terme.

c) Intentar reproduir el més acuradament possible l'energia necessària per a passar la triatòmica a la seva configuració lineal.

En l'estudi que estem portant a terme, i degut a la simetria existent, els paràmetres  $\gamma_4$  i  $\gamma_6$  hauran de ser iguals. Amb cada un dels conjunts de  $\gamma_i$  provats, hem realitzat el següent estudi sistemàtic:

a) Hem comprovat que seguint un camí de mínima energia, aquesta no presenti oscil·lacions. Evidentment, de passada, amb aquesta anàlisi sabrem si hi ha o no barrera en la dissociació de la triatòmica en BH + H.

b) Hem calculat l'energia necessària per a que el BH<sub>2</sub> passi a la seva configuració lineal.

c) Hem comprovat, mitjançant una bona escombrada de la SEP que no hi ha cap mínim HHB més estable o amb energia semblant al que estem ajustant.

En fer un estudi del camí de mínima energia per al procés BH<sub>2</sub> → BH + H, hem trobat que per a valors de  $\gamma_4 = \gamma_6$  menors que 1.0, l'energia oscil·la.

El valor de l'energia necessària per a passar a la triatòmica a una configuració lineal, disminueix en créixer  $\gamma_5$  però per molt que s'augmenti el valor d'aquest paràmetre mai no s'arriba a reproduir el valor calculat, fet que no es d'estranyar ja que hem vist que el model

de superfície emprat no és pas vàlid per a les configuracions lineals del  $\text{BH}_2$ . A més, augmentant  $\gamma_5$  també creix la tendència a l'aparició de mínims HHB massa estables.

Després d'observar aquests fets en l'estudi inicial de l'efecte dels paràmetres sobre la SEP, hem fixat el valor de  $\gamma_5 = 1.5$  i hem anat variant els valors de  $\gamma_4 = \gamma_6$ . Augmentant els valors d'aquests dos paràmetres, igual a' que passa en augmentar  $\gamma_5$ , hi ha una tendència més acusada cap a l'aparició de mínims HHB massa estables i a més, l'energia necessària per a alinear a la molècula  $\text{BH}_2$  varia molt poc. Pel que fa a aquest darrer aspecte, té molta més influència la variació del paràmetre  $\gamma_5$ . Lògicament hem hagut d'arribar a una solució de compromís a l'hora de triar el millor conjunt de  $\gamma_i$ , i hem cregut que els valors de  $\gamma_4 = \gamma_6 = 1.3$  i  $\gamma_5 = 1.5$  condueixen a una reproducció prou bona de la superfície ja que l'única característica indesitjable és la no reproduïbilitat de l'energia necessària per a l'alineació de la triatòmica per a la que es troba un error d'aproximadament un 5%. No obstant això, creiem que la superfície obtinguda és prou bona i més si tenim en compte que es troba englobada dins de l'àmbit de la SEP del sistema  $\text{H}_2\text{BO}$ .

Els termes diatòmics i els coeficients necessaris per a descriure el potencial triatòmic es poden veure a la Taula VI.2.

## TAULA VI.2

Potencials diatòmics implicats a la SEP del  $\text{BH}_2$  i terme d'interacció.

$$V_{\text{BH}} / \text{eV} = -3.4417 (1.0 + 2.4686\rho_i) \exp(-2.4686\rho_i) \quad (i = 4, 6)$$

$$V_{\text{HH}} / \text{eV} = -4.5357 (1.0 + 2.9624\rho_j) \exp(-2.9624\rho_j)$$

$V_{\text{BH}_2}^{(3)}$ :

$$V_0 = 0.01615 \text{ eV}$$

$$C_4 = C_6 = 60.9738 \text{ \AA}^{-1}$$

$$C_5 = -55.4353 \text{ \AA}^{-1}$$

$$C_{44} = C_{66} = 253.5050 \text{ \AA}^{-2}$$

$$\rho_4 = \rho_6 / \text{\AA} = R_{\text{BH}} - 1.1851$$

$$C_{45} = C_{56} = -497.6452 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{46} = 471.6369 \text{ \AA}^{-2}$$

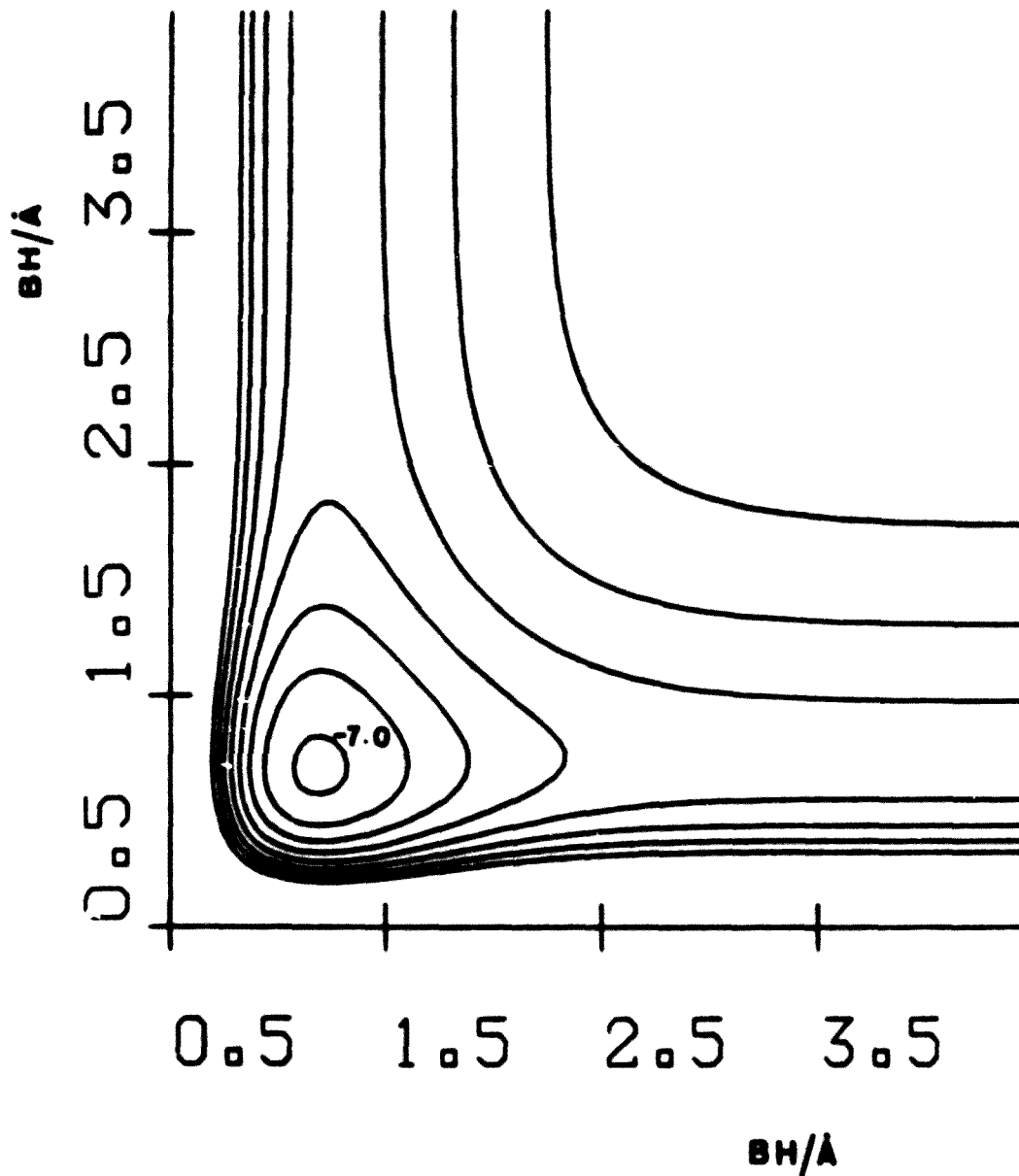
$$C_{55} = 344.4610 \text{ \AA}^{-2}$$

$$\gamma_4 = \gamma_6 = 1.5 \text{ \AA}^{-1}; \gamma_5 = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\rho_5 / \text{\AA} = R_{\text{HH}} - 2.1203$$

A la Figura VI.1 es pot veure el mapa de corbes equipotencials de la SEP del  $\text{BH}_2$ . Es

tracta d'una representació de la distància  $R_4$  enfront d' $R_5$  mantenint l'angle H-B-H constant i amb un valor igual al corresponent a la geometria d'equilibri de la triatòmica.



**Figura VI.1.-** Mapa de corbes equipotencials corresponent al sistema  $BH_2$ . La separació entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV.  $\alpha$  fixat en un valor igual al de l'angle H-B-H a la geometria d'equilibri de la triatòmica.

### VI.2.2.- Determinació de la funció d'energia potencial corresponent a l'H<sub>2</sub>O. Representació mono-avaluada.

Segons el que hem explicat en el Capítol IV, en l'expressió de la funció d'energia potencial de l'H<sub>2</sub>O, equació (IV.28), apareix la contribució energètica del terme monoatòmic corresponent a l'O (<sup>1</sup>D), però tal i com hem dit, aquesta contribució no és constant i, en qualsevol cas, ha de ser nul·la en el límit dels tres àtoms separats, per tant, aquest efecte l'hem de tenir en compte.

Seguint la mateixa representació mono-avaluada de Murrell i Carter<sup>[3,4]</sup>, el potencial complet ve donat per:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}(R_1, R_3, R_5) = V_{\text{Ox}}(^1\text{D}) \frac{1}{2} [1 - \tanh(\eta\rho_5 - \rho_1 - \rho_3) \frac{\alpha}{2}] + V_{\text{OH}}(^2\Pi, R_1) + V_{\text{OH}}(^2\Pi, R_3) + \\ + V_{\text{HH}}(^1\Sigma_g^+, R_5) + V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}(R_1, R_3, R_5) \quad (\text{VI.28})$$

equació en què, igualment que en el cas del BH<sub>2</sub>, el terme d'interacció està representat per un producte d'un polinomi de segon grau en els desplaçaments per unes funcions del tipus tangent hiperbòlica. Amb tot això, la funció que derivada ens donarà una relació 1:1 amb els resultats dels càlculs que hem dut a terme és:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}(R_1, R_3, R_5) T_1^{-1} T_3^{-1} T_5^{-1} = V_0 (1.0 + C_1 \rho_1 + C_3 \rho_3 + C_5 \rho_5 + C_{11} \rho_1^2 + C_{13} \rho_1 \rho_3 + \\ + C_{15} \rho_1 \rho_5 + C_{33} \rho_3^2 + C_{35} \rho_3 \rho_5 + C_{55} \rho_5^2) \quad (\text{VI.29})$$

Derivant l'equació anterior respecte de cadascun dels desplaçaments  $\rho_i$  i avaluant les equacions resultants a la geometria d'equilibri de l'H<sub>2</sub>O, obtenim:

$$\gamma_i + V_0^{-1} \left( \frac{\partial V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}}{\partial \rho_i} \right)_{\text{eq.}} = C_i \quad i = 1, 3, 5 \quad (\text{VI.30})$$

Per altra banda:

$$\frac{\partial V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}}{\partial \rho_i} = \frac{\partial V_{\text{H}_2\text{O}}(R_1, R_3, R_5)}{\partial R_i} \cdot \frac{dV_{\text{OH}}^{(2)}(R_i)}{dR_i} - V_{\text{Ox}}(^1\text{D}) \frac{1}{2} [-\text{sech}^2(\eta\rho_5 - \rho_1 - \rho_3) \frac{\alpha}{2}] \left( \frac{-\alpha}{2} \right) \quad (\text{VI.31})$$

amb  $i = 1, 3$ . I si ara, utilitzem la notació:

$$G_i = V_o^{-1} \left( \frac{\partial V_{H_2O}^{(3)}}{\partial \rho_i} \right)_{eq.} \quad i = 1, 3 \quad (VI.32)$$

arribem a:

$$G_i = V_o^{-1} \left( -V_i^{OH} - \frac{V_{Ox}^{(1D)} \alpha}{4} \right) \quad i = 1, 3 \quad (VI.33)$$

Per tal de trobar  $G_5$ , cal derivar l'equació (VI.28) respecte de  $\rho_5$ , amb la qual cosa:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{H_2O}^{(3)}}{\partial \rho_5} &= \frac{\partial V_{H_2O}(R_1, R_3, R_5)}{\partial R_5} \frac{dV_{HH}^{(2)}(R_5)}{dR_5} \\ &- V_{Ox}^{(1D)} \frac{1}{2} \left[ -\operatorname{sech}^2(n\rho_5 - \rho_1 - \rho_3) \frac{\alpha}{2} \right] \left( \frac{n\alpha}{2} \right) \end{aligned} \quad (VI.34)$$

equació que avaluada a la geometria d'equilibri de la molècula d' $H_2O$  porta a:

$$\left( \frac{\partial V_{H_2O}^{(3)}}{\partial \rho_5} \right)_{eq.} = -V_5^{HH} + \frac{V_{Ox}^{(1D)} \alpha n}{4} \quad (VI.35)$$

i amb la notació:

$$G_5 = V_o^{-1} \left( -V_5^{HH} + \frac{V_{Ox} \alpha n}{4} \right) \quad (VI.36)$$

els coeficients  $C_i$  es poden expressar, amb tota generalitat, de la manera següent:

$$C_i = \gamma_i + G_i \quad (VI.37)$$

Per altra banda, si tenim en compte que:

$$\left. \frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} \left[ V_{Ox}^{(1D)} \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh(n\rho_5 - \rho_1 - \rho_3) \frac{\alpha}{2} \right] \right] \right|_{eq.} = 0 \quad (VI.38)$$

és fàcil veure que:

$$G_{ii} = \left( V_{ii}^{H_2O} - V_{ii}^{XZ} \right) V_o^{-1} \quad (VI.39)$$



$$G_{ij} = v_{ij}^{\text{H}_2\text{O}} v_0^{-1} \quad (\text{VI.40})$$

equacions en què hem utilitzat la mateixa notació que en el cas del sistema  $\text{BH}_2$ .

Evidentment, ara ja tenim el camí obert per a poder obtenir els coeficients del polinomi  $P(\rho_i)$  que es pot veure a l'equació (VI.29), en funció dels paràmetres  $\gamma_i$  implicats. Les dades utilitzades en aquest ajust han estat donades en les Taules V.13, V.18 i V.21.

A l'hora de triar el millor conjunt de paràmetres  $\gamma_i$ , hem seguit un estudi del tot similar al utilitzat en el cas anterior (sistema  $\text{BH}_2$ ), i també en l'elecció del conjunt esmentat hem hagut d'arribar a una solució de compromís ja que amb qualsevol grup de  $\gamma_i$  triats, no es reproduïa prou bé l'energia necessària per a passar a l' $\text{H}_2\text{O}$  en la seva configuració lineal, encara que l'error observat no és pas massa gran ( $\approx 4\%$ ). Deixant apart aquest fet no s'ha observat cap més característica no desitjada. Els resultats obtinguts es poden veure a la Taula VI.3.

TAULA VI.3

Potencials diaatòmics implicats a la SÈP del  $\text{H}_2\text{O}$  i terme d'interacció<sup>(a)</sup>.

$$V_{\text{Ox}}(^1\text{D}) = 1.958 \text{ eV}$$

$$V_{\text{A}} = 1.958 \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh(3\rho_5 - \rho_1 - \rho_3) \frac{0.908}{2} \right]$$

$$V_{\text{OH}} / \text{eV} = -4.1470 (1.0 + 3.7197\rho_i) \exp(-3.7197\rho_i) \quad (i = 1, 3)$$

$$V_{\text{HH}} / \text{eV} = -4.5357 (1.0 + 2.9624\rho_5) \exp(-2.9624\rho_5)$$

$V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}$ :

$$V_0 = -0.32183 \text{ eV}$$

$$C_1 = C_3 = 2.0428 \text{ \AA}^{-1}$$

$$C_5 = 1.5022 \text{ \AA}^{-1}$$

$$C_{11} = C_{33} = -4.2338 \text{ \AA}^{-2}$$

$$\rho_1 = \rho_3 / \text{\AA} = R_{\text{OH}} - 0.9432$$

$$C_{15} = C_{35} = 31.0679 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{13} = -10.5101 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{55} = -30.7200 \text{ \AA}^{-2}$$

$$\gamma_1 = \gamma_3 = 2.6 \text{ \AA}^{-1}; \gamma_5 = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\rho_5 / \text{\AA} = R_{\text{HH}} - 1.5058$$

$$\text{a) } V_{\text{A}} = V_{\text{Ox}}(^1\text{D}) \frac{1}{2} \left[ 1 - \tanh(n\rho_5 - \rho_1 - \rho_3) \frac{0.9}{2} \right]$$

A la Figura VI.2 es pot veure el mapa de corbes equipotencials de la SEP del  $H_2O$ . Es tracta d'una representació de la distància  $R_1$  enfront d' $R_2$  mantenint l'angle H-O-H constant i amb un valor igual al corresponent a la geometria d'equilibri de la triatòmica.

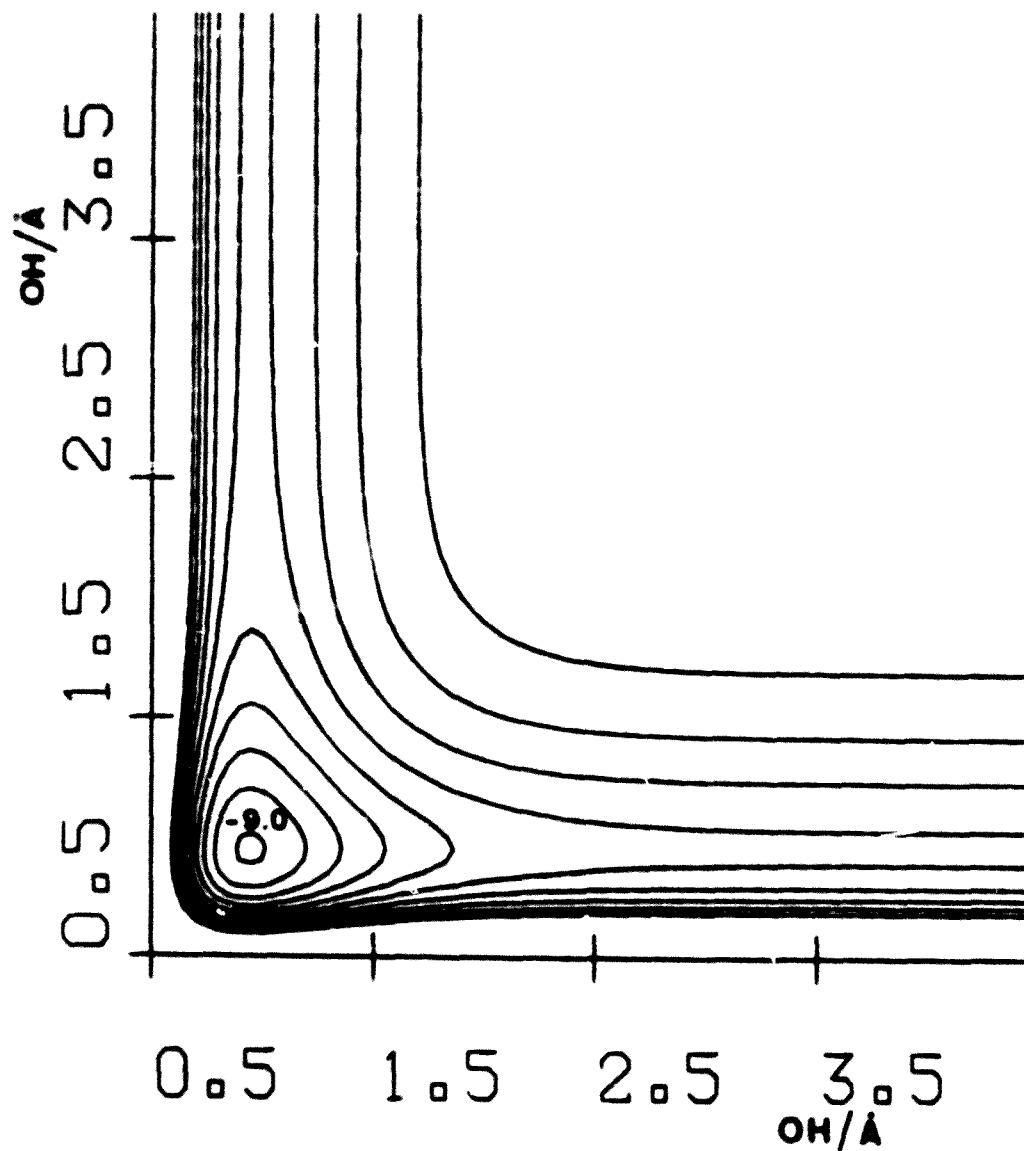


Figura VI.2.- Mapa de corbes equipotencials per al sistema  $H_2O$ . La separació entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV. Valor de  $\alpha$  fixat al valor corresponent a la geometria d'equilibri de la molècula.

VI.2.3.- Determinació de la funció d'energia potencial corresponent a l'HBO.

El tractament de la SEP corresponent a la triatòmica HBO pot diferir dels seguits fins ara en el cas del BH<sub>2</sub> i de l'H<sub>2</sub>O degut a l'existència de dos mínims: el lineal HBO i l'angular HOB. En principi, havíem de triar entre ajustar les característiques dels dos isòmers o bé escollir-ne un d'ells amb l'esperança de que algun conjunt de  $\gamma_i$  aconseguís reproduir prou bé les restants característiques de la SEP. En aquest estudi, hem dut a terme l'ajust del mínim més estable HBO de manera que els coeficients obtinguts, apart de no donar lloc a l'aparició de característiques no esperades, posin de manifest l'existència d'un segon mínim HOB menys estable que el primer així com una barrera d'isomerització amb una alçada adequada.

D'acord amb l'esquema de dissociació de l'HBO, equació (IV.20), i prenent com a zero d'energia la corresponent als tres àtoms separats en el seu estat fonamental, el terme d'interacció per a cadascun dels dos possibles intermedis HBO ve donat per:

$$V_{\text{HBO}}^{(3)} = V_{\text{HBO}}(R_1, R_2, R_4) - V_{\text{OH}}^{(2)}({}^2\Pi, R_1) - V_{\text{BO}}^{(2)}({}^2\Sigma^+, R_2) - V_{\text{BH}}^{(2)}({}^3\Pi, R_4) \quad (\text{VI.41.1})$$

$$V_{\text{HBO}}^{(3)} = V_{\text{HBO}}(R_2, R_3, R_6) - V_{\text{BO}}^{(2)}({}^2\Sigma^+, R_2) - V_{\text{OH}}^{(2)}({}^2\Pi, R_3) - V_{\text{BH}}^{(2)}({}^3\Pi, R_6) \quad (\text{VI.41.2})$$

Per altra banda, aquests dos termes d'interacció també estan representats per un producte del tipus  $P(\rho_i) T(\rho_i)$ :

$$\begin{aligned} V_{\text{HBO}}^{(3)} = V_0(1 + C_1\rho_1 + C_2\rho_2 + C_4\rho_4 + C_{11}\rho_1^2 + C_{12}\rho_1\rho_2 + C_{14}\rho_1\rho_4 + C_{22}\rho_2^2 + \\ + C_{24}\rho_2\rho_4 + C_{44}\rho_4^2) T_1 T_2 T_4 \end{aligned} \quad (\text{VI.42.1})$$

$$\begin{aligned} V_{\text{HBO}}^{(3)} = V_0(1 + C_2\rho_2 + C_3\rho_3 + C_6\rho_6 + C_{22}\rho_2^2 + C_{23}\rho_2\rho_3 + C_{26}\rho_2\rho_6 + C_{33}\rho_3^2 + \\ + C_{36}\rho_3\rho_6 + C_{66}\rho_6^2) T_2 T_3 T_6 \end{aligned} \quad (\text{VI.42.2})$$

i si els reescrivim de la manera següent:

$$\begin{aligned} V_{\text{HBO}}^{(3)} T_1^{-1} T_2^{-1} T_4^{-1} = V_0(1 + C_1\rho_1 + C_2\rho_2 + C_4\rho_4 + C_{11}\rho_1^2 + C_{12}\rho_1\rho_2 + C_{14}\rho_1\rho_4 + C_{22}\rho_2^2 + \\ + C_{24}\rho_2\rho_4 + C_{44}\rho_4^2) \end{aligned} \quad (\text{VI.43.1})$$

$$V_{\text{HBO}}^{(3)} T_7^{-1} T_3^{-1} T_6^{-1} = V_0 (1 + C_2 \rho_2 + C_3 \rho_3 + C_6 \rho_6 + C_{22} \rho_2^2 + C_{23} \rho_2 \rho_3 + C_{26} \rho_2 \rho_6 + C_{33} \rho_3^2 + \\ + C_{36} \rho_3 \rho_6 + C_{66} \rho_6^2) \quad (\text{VI.43.2})$$

i portem a terme les derivades que calguin, avaluant-les a la configuració d'equilibri de la triatòmica HBO, arribem, igualment que en el cas del  $\text{BH}_2$  i de l' $\text{H}_2\text{O}$ , a trobar les expressions que donen els valors dels coeficients en funció dels paràmetres ajustables  $\gamma_i$ :

$$C_i = \gamma_i + G_i \quad i = 1, 2, 4; \quad i = 1, 3, 6 \quad (\text{VI.44})$$

amb:

$$G_i = V_0^{-1} \left( \frac{\partial V_{\text{HBO}}^{(3)}}{\partial \rho_i} \right)_{\text{eq.}} \quad (\text{VI.45})$$

i:

$$C_{ii} = \frac{G_{ii}}{2} + \gamma_i G_i + \gamma_i^2 \quad (\text{VI.46})$$

amb:

$$G_{ii} = V_0^{-1} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{HBO}}^{(3)}}{\partial \rho_i^2} \right)_{\text{eq.}} \quad (\text{VI.47})$$

i:

$$C_{ij} = G_{ij} + \gamma_i G_j + \gamma_j G_i + \gamma_i \gamma_j \quad (\text{VI.48})$$

amb:

$$G_{ij} = V_0^{-1} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{HBO}}^{(3)}}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_{\text{eq.}} \quad (\text{VI.49})$$

Recordant les equacions (VI.41.1) i (VI.41.2), és fàcil observar que:

$$G_i = V_0^{-1} V_i^{XY} \quad XY = \text{HO, BO, BH} \quad (\text{VI.50})$$

$$G_{ii} = V_0^{-1} (V_{ii}^{\text{HBO}} - V_{ii}^{\text{XY}}) \quad (\text{VI.51})$$

$$G_{ij} = V_0^{-1} V_{ij}^{\text{HBO}} \quad (\text{VI.52})$$

equacions en què s'hem utilitzat la mateixa notació que en els casos anteriors.

Una vegada calculats els diferents conjunts de coeficients, a partir de les dades de les Taules V.13, V.18 i V.22, corresponents a amplis intervals dels paràmetres ajustables  $\gamma_i$ , hem procedit a fer un estudi sistemàtic de les diferents SEP i hem pogut observar que amb cap dels grups de coeficients investigats aconseguim la reproducció del segon mínim HOB, amb la qual cosa hem decidit ampliar el nombre de coeficients esperant que aquesta modificació permetés observar l'existència del mínim menys estable de la SEP sense afectar la descripció de l'intermedi HBO que havíem ajustat. Així doncs, s'han inclòs termes d'ordre superior en el polinomi  $P(\rho_i)$ , obtenint les expressions analítiques  $C_{ijk}$  adequades. Hem realitzat diferents proves amb els coeficients, intentant a la vegada que la descripció de la barrera d'isomerització fos correcta. El millor resultat de l'ajust de la SEP corresponent al sistema HBO es mostra a la Taula VI.4.

#### TAULA VI.4

Potencials diatòmics implicats a la SEP de l'HBO i terme d'interacció<sup>a)</sup>.

$$V_{\text{OH}} / \text{eV} = -4.1470 (1.0 + 3.7197\rho_1) \exp(-3.7197\rho_1) \quad (i = 1, 3)$$

$$V_{\text{BH}} / \text{eV} = -2.3939 (1.0 + 3.3508\rho_j) \exp(-3.3508\rho_j) \quad (j = 4, 6)$$

$$V_{\text{BO}} / \text{eV} = -7.7486 (1.0 + 3.6800\rho_2) \exp(-3.6800\rho_2)$$

$V_{\text{HBO}}^{(3)}$ :

$$V_0 = -2.3888 \text{ eV}$$

$$C_1 = 3.2157 \text{ \AA}^{-1}$$

$$C_2 = -0.0640 \text{ \AA}^{-1}$$

$$C_4 = -1.7893 \text{ \AA}^{-1}$$

$$C_{11} = 3.4489 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{12} = 3.5274 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{14} = -2.2514 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{22} = 0.4440 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{24} = -2.6342 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{44} = 0.2661 \text{ \AA}^{-2}$$

$$C_{111} = 2.0899 \text{ \AA}^{-3}$$

$$C_{124} = -16.1359 \text{ \AA}^{-3}$$

$$C_{444} = -4.3204 \text{ \AA}^{-3}$$

$$\gamma_1 = 2.40, \gamma_2 = 3.925, \gamma_4 = 0.425$$

$$\rho_1 / \text{\AA} = R_{\text{OH}} - 2.35027, \rho_2 / \text{\AA} = R_{\text{BO}} - 1.18542, \rho_4 / \text{\AA} = R_{\text{BH}} - 1.16485.$$

a) Per  $V_{\text{HBO}}(R_2, R_3, R_6)$  val la mateixa expressió, canviant  $\rho_1$  per  $\rho_3$  i  $\rho_4$  per  $\rho_6$ .

Aquesta funció de potencial, apart de reproduir les constants de força i la geometria del mínim HBO, posa de manifest l'existència d'un intermedi angular, HOB, menys estable que el primer ( $D_e = -10.6163$  eV). A nivell MP2/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* i MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*, el valor de  $D_e$  per a aquest intermedi angular és igual a  $-11.0034$  i  $-10.6042$  eV, respectivament. La superfície mostra una barrera energètica corresponent a la isomerització HBO  $\rightarrow$  HOB<sup>[5]</sup> que està lleugerament sobrevalorada ( $\sim 4$  kcal mol<sup>-1</sup>). La geometria de l'intermedi angular HOB i de l'estat de transició per a la isomerització, localitzats a la SEP, es dona a les Taules VI.5 i VI.6, respectivament.

TAULA VI.5

Geometria de l'intermedi HOB localitzat a la SEP.

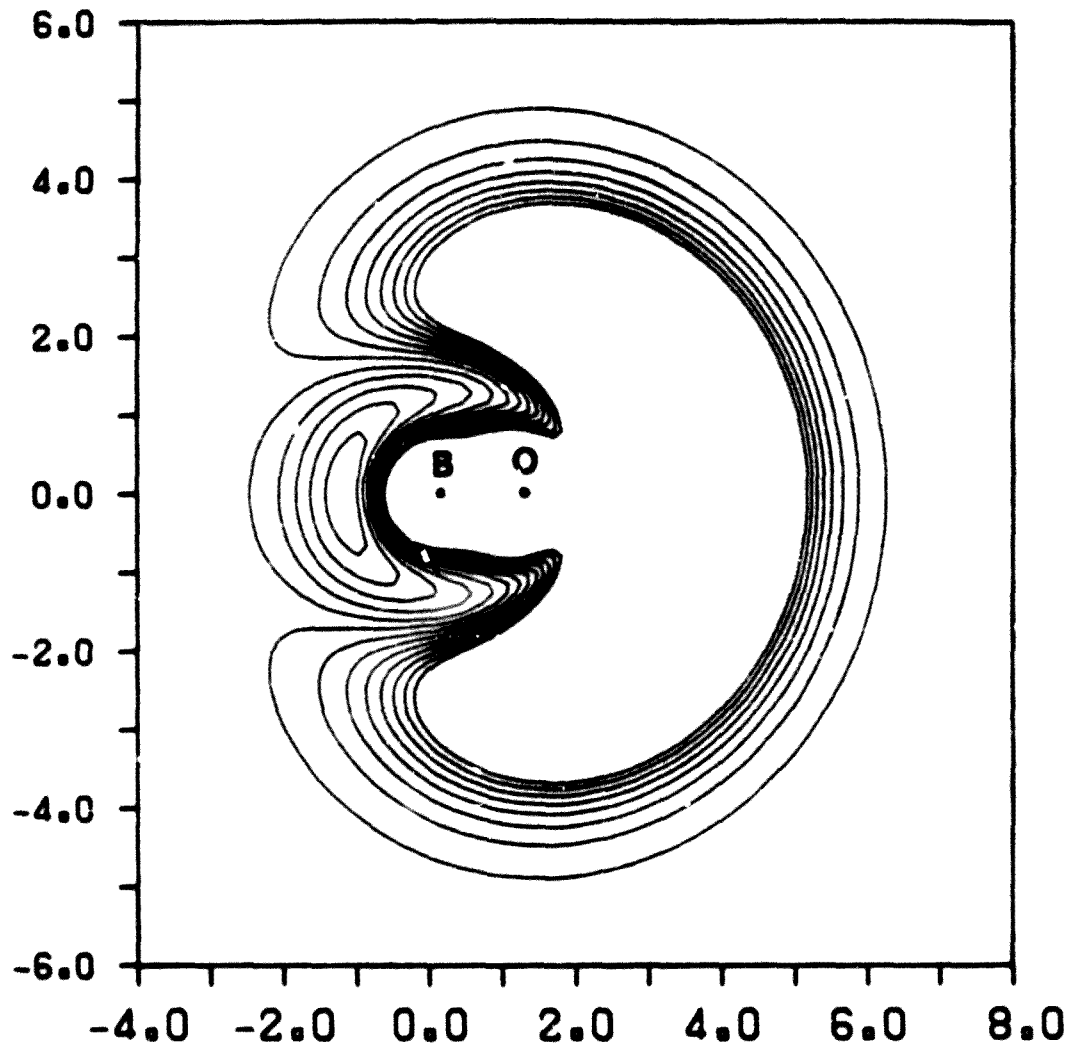
$R_{OH} / \text{Å}$	$R_{BH} / \text{Å}$	$R_{BO} / \text{Å}$
0.9530	1.9768	1.5995

TAULA VI.6

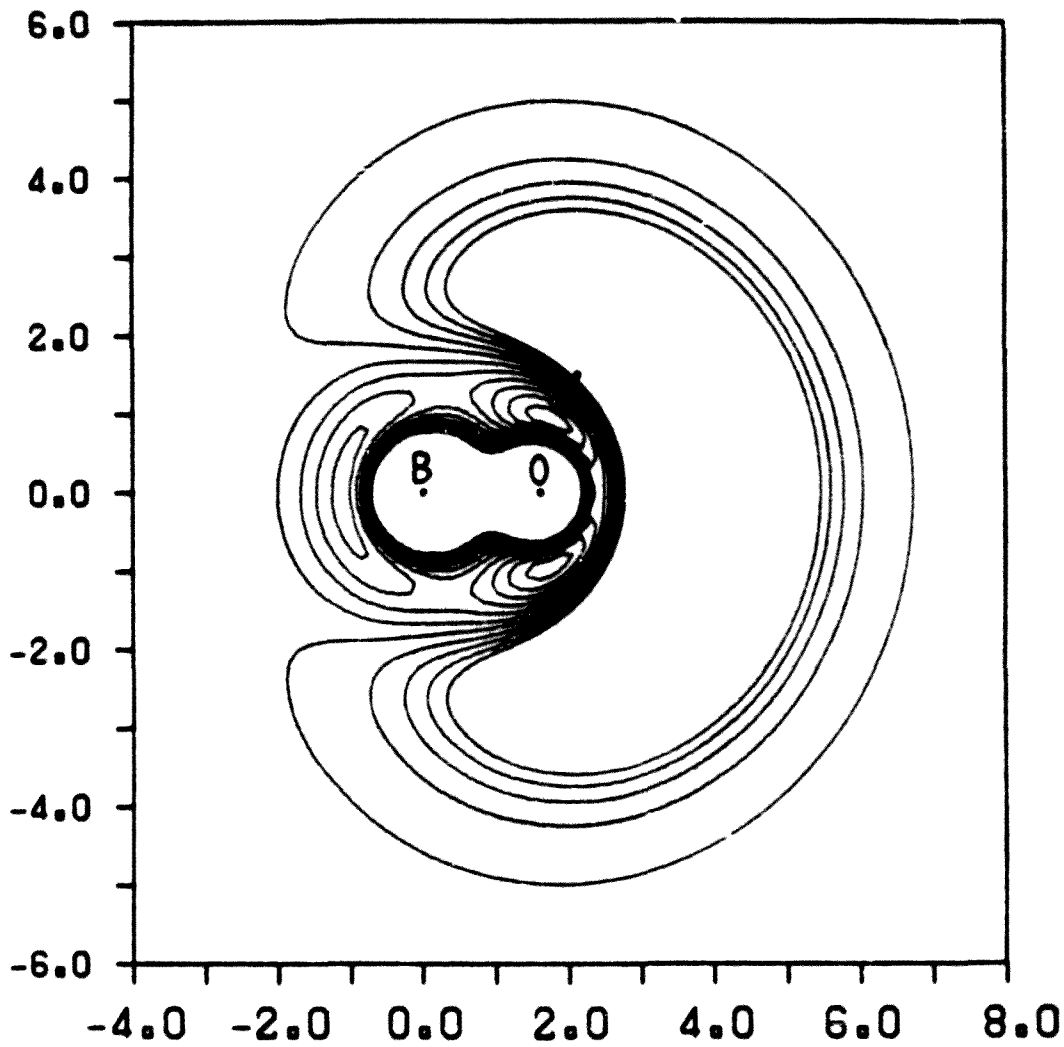
Geometria de l'estat de transició localitzat a la SEP.

$R_{OH} / \text{Å}$	$R_{BH} / \text{Å}$	$R_{BO} / \text{Å}$
1.3717	1.4973	1.3122

A les Figures VI.3 - VI.5 es poden veure els mapes de corbes equipotencials. A la primera d'elles s'ha fixat la distància  $r_{BO}$  al valor corresponent a l'estructura d'equilibri de l'HBO, a la segona al valor que té aquesta distància en l'intermedi HOB i a la tercera al valor corresponent a l'estat de transició.

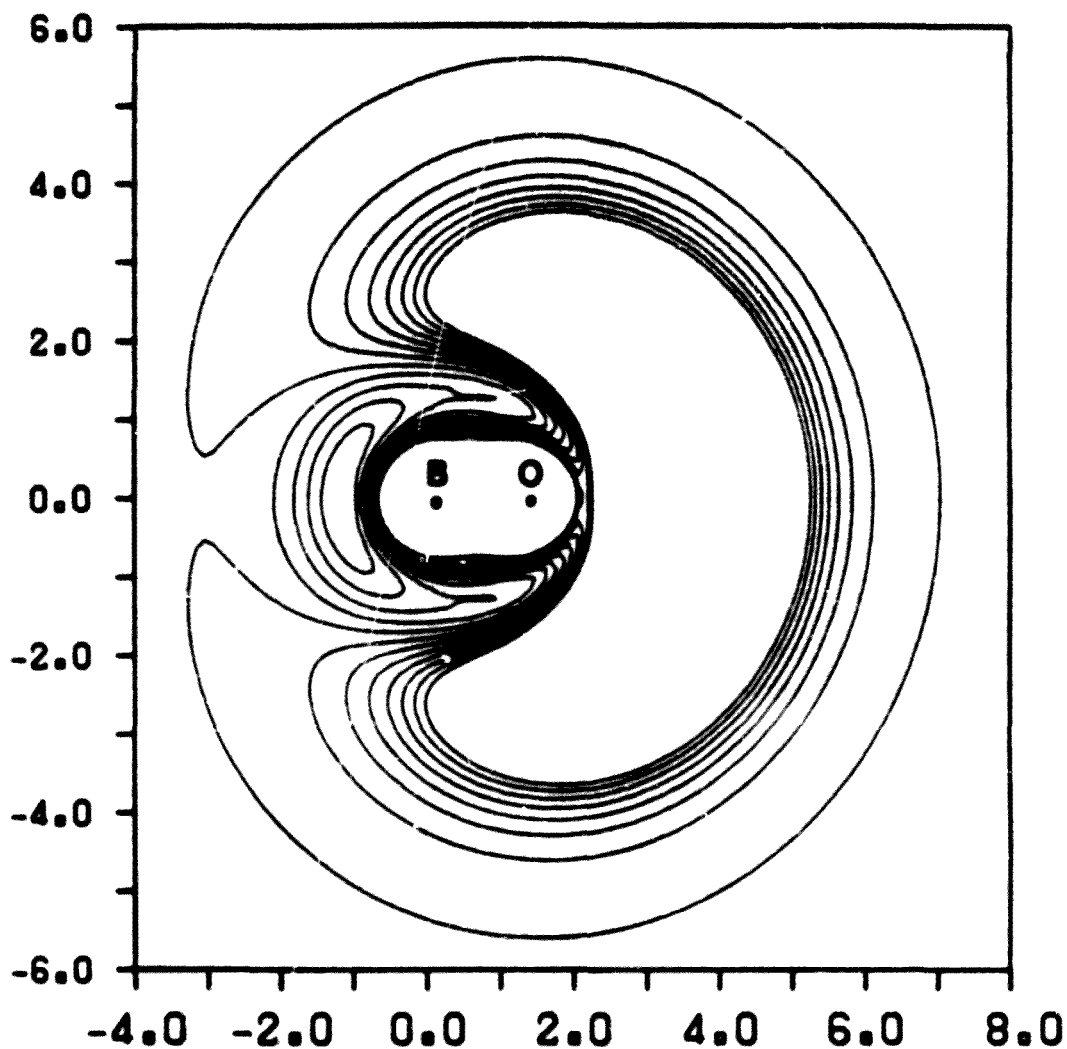


**Figura VI.3.-** Diagrama polar de les corbes equipotencials de la superfície del sistema HBO. La separació entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV. (Per a més especificacions, veure el text).



**Figura VI.4.-** Diagrama polar de les corbes equipotencials de la superfície del sistema HBO. La separació entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV. (Per a més especificacions, veure el text).





**Figura VI.5.-** Diagrama polar de les corbes equipotencials de la superfície del sistema HBO. La separació entre corbes consecutives és igual a 1.0 eV. (Per a més especificacions, veure el text).

### VI.3.- Estructura de referència del sistema tetratòmic $H_2BO$ .

Degut a la importància que té l'elecció de l'estructura de referència, pel fet que tant el potencial tetratòmic com els corresponents a tots els possibles fragments di i triatòmics estan definits per mitjà de polinomis que depenen dels desplaçaments de les distàncies inter-atòmiques respecte d'aquesta estructura, hem iniciat l'estudi del potencial tetratòmic expressant-el, de moment, com a suma dels potencials dels fragments, és a dir, sense incloure el terme d'interacció a quatre cossos, d'aquesta manera es pot veure millor l'efecte de l'esmentada estructura en les característiques de la SEP, ja que el comportament no es veurà afectat per l'elecció dels paràmetres ajustables del terme d'interacció a quatre cossos. Hem utilitzat diferents estructures de referència, decidits a continuar l'ajust a partir d'aquella que doni una millor descripció del conjunt de característiques conegudes del sistema. Lògicament, aquestes estructures han de ser simètriques respecte del bescanvi dels dos àtoms d'hidrogen.

Recordant la descripció del sistema que hem donat en el Capítol IV, amb cada una de les estructures de referència de prova, s'han de calcular els coeficients de les funcions que hem anomenat  $g(\rho_i)$  i  $h(\rho_i)$ , equacions (IV.30) i (IV.31) respectivament. Una vegada conegudes les dues funcions es pot començar la recerca dels possibles mínims de la SEP i l'estudi dels camins de mínima energia.

Encara que l'elecció de l'estructura de referència és totalment arbitrària, deixant de banda els requisits de simetria que ha d'acomplir, hem iniciat aquesta part de l'estudi utilitzant la geometria de l'intermedi I3 per a definir la de l'esmentada estructura. Aquesta elecció dona lloc a l'aparició de molts mínims espuris, gairebé tots amb simetria  $C_{2v}$ , amb unes distàncies d'enllaç  $r_{BH}$ , molt curtes i amb una gran estabilitat ( $\approx 53$  eV respecte als àtoms separats). També hem pogut observar que lleugeres modificacions en la geometria d'aquesta estructura no solucionen pas el problema.

Degut al fet que l'intermedi cis (II), des del punt de vista dinàmic, sembla que pot jugar un paper molt important en el context de la SEP, hem escollit com a referència una nova estructura en què hem considerat com a distàncies d'enllaç,  $r_{BH}$  i  $r_{OH}$ , els resultats de promitjar, respectivament, les dues distàncies interatòmiques  $r_{BH}$  i  $r_{OH}$  de l'esmentat intermedi. Amb aquesta nova estructura apareixen gairebé els mateixos problemes que abans, encara que es pot observar una lleugera tendència cap a la desestabilització dels mínims de simetria  $C_{2v}$  ( $\approx 45$  eV). Modificant una mica la geometria d'aquesta estructura s'aconsegueixen millors resultats quan les distàncies d'enllaç  $r_{OH}$  emprades són un xic més

curtes que el valor corresponent a la de la geometria d'equilibri de la diatòmica OH i quan les distàncies d'enllaç  $r_{BH}$  utilitzades són una mica més llargues que el valor corresponent a la geometria d'equilibri de la diatòmica BH.

Finalment, hem trobat una estructura de referència, la geometria de la qual es dona a la Taula VI.7, amb la que desapareixen la majoria dels mínims espuris a excepció d'un, també de simetria  $C_{2v}$ , i encara de gran estabilitat ( $\approx 23$  eV).

TAULA VI.7

Geometria de la millor estructura de referència trobada.

$R_1 = R_3 = R_{OH} / \text{Å}$	$R_2 = R_{BO} / \text{Å}$	$R_4 = R_6 = R_{BH} / \text{Å}$	$R_5 = R_{HH} / \text{Å}$
0.8877	1.3329	1.3000	1.6503

Malgrat que aquesta estructura de referència és la millor que hem pogut trobar, encara deixa molt que desitjar, i per tant hem decidit fer un estudi per tal de veure quins dels termes del potencial eren els que més contribuïen, des del punt de vista energètic, a l'aparició d'aquests mínims tan estables, trobant-nos que el responsable és el terme que descriu el potencial de la triatòmica HBO, i més concretament els coeficients introduïts per tal d'aconseguir la descripció del mínim angular HOB.

Arribats a aquest punt, no ens ha quedat cap més remei que tornar enrera i modificar el potencial triatòmic. Tots els intents encaminats a mantenir la descripció d'un mínim HBO lineal i d'un HOB angular, han fracassat. Amb això hem decidit construir el potencial triatòmic de manera que donés compte de l'existència dels dos mínims però ara, sense exigir que el menys estable d'ells fos angular. Es d'esperar que aquest fet, dins del context del potencial tetratòmic utilitzat per a estudiar la reactivitat del sistema, no tingui massa importància. El resultat d'aquest nou ajust es pot veure a l'Apèndix I.

Amb el nou potencial triatòmic hem repetit les proves, podent observar una millora substancial pel que fa referència a l'aparició de mínims massa estables, sobretot quan hem

utilitzat l'estructura de referència descrita en la Taula VI.7.

#### VI.4.- Funcions $g(\rho_i)$ i $h(\rho_i)$ .

Tal i com s'ha vist en el Capítol IV, la funció  $g(\rho_i)$  ve representada mitjançant:

$$g(\rho_i) = \frac{1}{2} [1 - \tanh \beta Y(\rho_i) / 2] \quad (\text{VI.55})$$

on, tal i com hem dit,  $Y(\rho_i)$  és una funció que haurà de tendir cap a  $-\infty$  en els límits de dissociació HBO + H i HOB + H i cap a  $\infty$  en els altres límits i que s'expressa per mitjà del sumatori següent:

$$Y(\rho_i) = \sum_{i=1}^6 C_i \rho_i \quad (\text{VI.56})$$

on, degut a les condicions de simetria que presenta el sistema  $C_1 = C_3$  i  $C_4 = C_6$ .

Els valors dels coeficients així com el del paràmetre ajustable  $\beta$  que hem considerat i que compleixen amb les condicions límit necessàries, es poden veure a la Taula VI.8.

TAULA VI.8

Coeficients i paràmetre  $\beta$  que defineixen la funció  $g(\rho_i)$

$C_1 = C_3 / \text{Å}^{-1}$	$C_2 / \text{Å}^{-1}$	$C_4 = C_6 / \text{Å}^{-1}$	$C_5 / \text{Å}^{-1}$	$\beta$
-0.38	1.39	-1.35	1.14	5.5

La funció  $h(\rho_i)$  és del mateix tipus que la funció anterior i l'hem representada mitjançant:

$$h(\rho_i) = \frac{1}{2} [1 - \tanh \lambda X(\rho_i) / 2] \quad (\text{VI.57})$$

on  $h(\rho_i)$  haurà de tendir cap a 1 en el límit de dissociació corresponent a  $B + H_2O$  i cap a 0 en els altres límits.

La funció  $X(\rho_i)$  també es representa per mitjà d'un sumatori del tipus:

$$X(\rho_i) = \sum_{i=1}^6 D_i \rho_i \quad (VI.58)$$

i de la mateixa manera que abans, per raons de simetria, ha d'existir entre els coeficients la relació:  $D_1 = D_3$  i  $D_4 = D_6$ .

Els valors dels coeficients així com el del paràmetre ajustable  $\lambda$  que hem considerat i que compleixen amb les condicions límit necessàries es poden veure a la Taula VI.9.

TAULA VI.9

Coeficients i paràmetre  $\lambda$  que defineixen la funció  $h(\rho_i)$

$D_1 = D_3 / \text{Å}^{-1}$	$D_2 / \text{Å}^{-1}$	$D_4 = D_6 / \text{Å}^{-1}$	$D_5 / \text{Å}^{-1}$	$\lambda$
0.40	-1.00	0.06	0.40	4.0

**VI.5.- SEP del sistema  $H_2BO$  sense terme d'interacció.**

Tal i com hem vist en el Capítol IV, la funció de potencial sense la inclusió del terme d'interacció ve donada per l'equació (IV.30) que repetim aquí per a tenir-la present:

$$V_{H_2BO}(R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6) = V_O^{(1)}(1D) f(R_1, R_3, R_5) h(\rho_i) + V_{OH}^{(2)}(2\Pi, R_1) + V_{OH}^{(2)}(2\Pi, R_3) +$$

$$+ [V_{BH}^{(2)}(1\Sigma^+, R_4) + V_{BH}^{(2)}(1\Sigma^+, R_6)] (1-g(\rho_i)) + V_{BO}^{(2)}(2\Sigma^+, R_2) +$$

$$+ [V_{BH}^{(2)}(3\Pi, R_4) + V_{BH}^{(2)}(3\Pi, R_6)] g(\rho_i) + V_{H_2}^{(2)}(1\Sigma_g^+, R_5) +$$

$$\begin{aligned}
 &+V_{\text{H}_2}^{(3)}({}^2A_1, R_4, R_5, R_6) + V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}({}^1\Sigma^+, R_1, R_2, R_4) + \\
 &+V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}({}^1\Sigma^+, R_2, R_3, R_6) + V_{\text{H}_2\text{O}}^{(3)}({}^1A_1, R_1, R_3, R_5) \quad (\text{VI.59})
 \end{aligned}$$

Amb l'equació anterior, i utilitzant com a funció de potencial del fragment HBO la donada a l'Apèndix I, hem localitzat tres mínims a la SEP, dos d'ells lineals encara que un d'ells molt proper a la zona asimptòtica HOB + H i un altre de simetria  $C_{2v}$ , les característiques dels quals es poden observar a la Taula VI.10.

TAULA VI.10

Característiques dels mínims localitzats a la SEP sense incloure el terme d'interacció a quatre cossos<sup>(a)</sup>.

	$R_1/\text{Å}$	$R_2/\text{Å}$	$R_3/\text{Å}$	$R_4/\text{Å}$	$R_5/\text{Å}$	$R_6/\text{Å}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\tau/^\circ$	V/eV
1)	2.0505	1.2146	2.0505	1.1559	2.0072	1.1559	119.7	29.7	180.0	-15.11
2)	2.4060	1.2304	1.1944	1.1756	3.6005	2.4248	180.0	0.0	0.0	-15.96
3)	1.2257	1.2161	5.1695	2.4418	3.9438	6.3856	0.0	180.0	0.0	-10.38

a)  $\alpha$  és l'angle entre  $R_2$  i  $R_4$  i  $\beta$  l'angle entre  $R_4$  i  $R_5$ ,  $\tau$  és l'angle diedre que formen els plans definits pels àtoms 1, 2, 3 i 2, 3, 6.

Fent un estudi dels camins de mínima energia, hem trobat que des l'intermedi lineal 2 s'arriba tant a HBO + H com a HOB + H només salvant l'endoergicitat de la reacció. Des d'aquest mínim també es connecta amb l'intermedi de simetria  $C_{2v}$  superant una barrera de 40.05 kcal mol<sup>-1</sup>, en canvi no hem aconseguit localitzar el camí que porta d'aquest mínim fins a BO + H<sub>2</sub>, ja que possiblement per a lograr-ho hauriem de definir una coordenada de reacció mixta. En certa manera, i deixant de banda aquest fet, és com si l'intermedi 2 fes el paper dels intermedis cis i trans localitzats tant a nivell semiempíric com ab initio.

Degut a la modificació de la SEP de l'HBO, totes aquestes proves les hem dut a terme amb totes les estructures de referència que ja havíem utilitzat abans, encara que, com ja havíem indicat, la que dona millors resultats es la que es troba descrita a la Taula VI.7.

Malgrat que els resultats obtinguts d'aquestes proves preliminars no són tan bons com desitjavem, principalment pel que fa referència a l'estabilitat dels mínims que es localitzen a la SEP, ja estem en condicions d'estudiar si el terme d'interacció a quatre cossos podrà corregir prou bé els resultats obtinguts per a poder dur a terme un càlcul de trajectòries.

La geometria dels mínims localitzats es pot visualitzar millor amb l'ajut de la Figura VI.6.

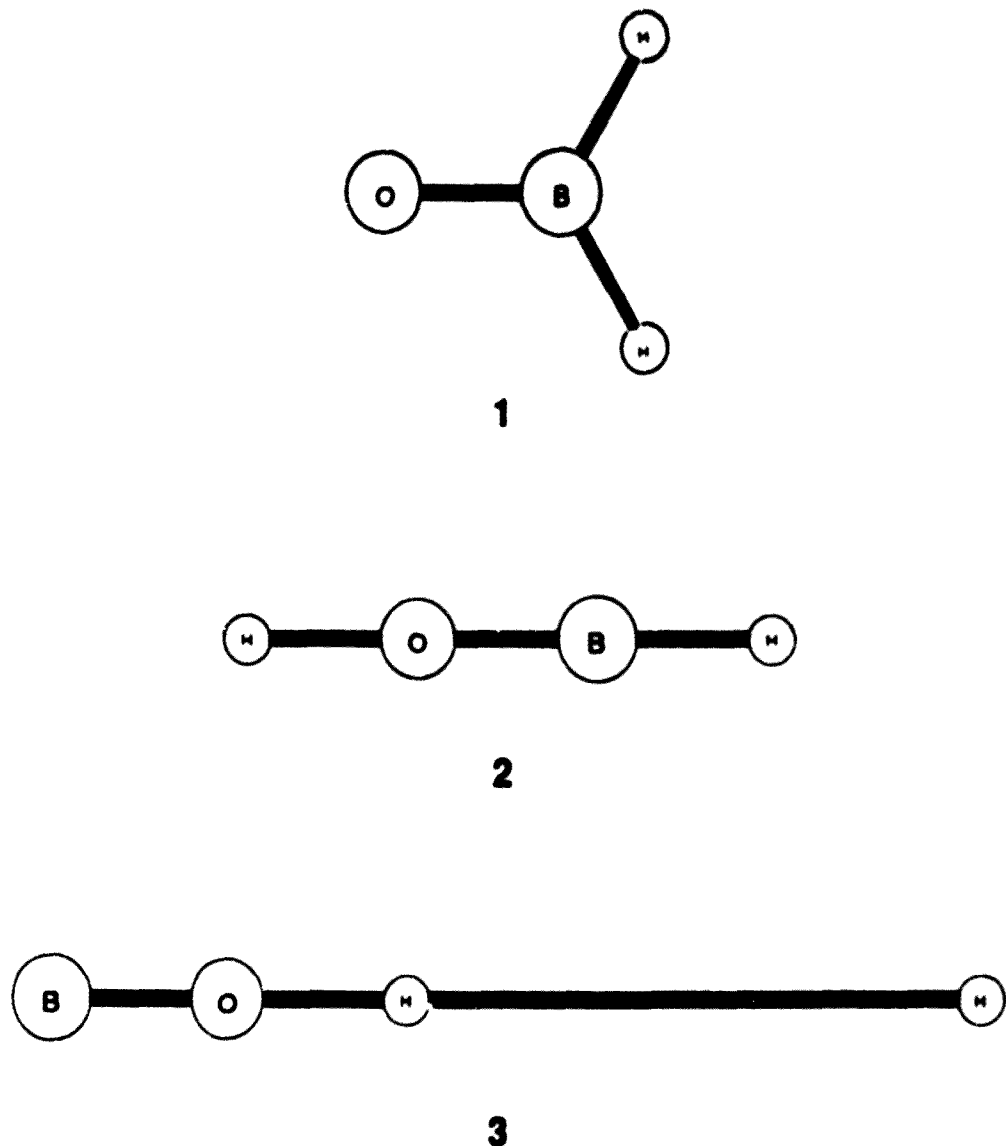


Figura VI.6.- Mínims localitzats a la SEP (sense incloure el terme d'interacció).

VI.6.- SEP del sistema  $H_2BO$ .

Igual que en el cas de la funció de potencial de les espècies triatòmiques, el terme d'interacció a quatre cossos ve donat per l'equació següent:

$$V_{H_2BO}^{(4)} = P(\rho_1) T(\rho_1) \quad (VI.60)$$

on ara els desplaçaments es defineixen respecte de l'estructura de referència tetraèdrica escollida.

Si seguissim exactament el mateix tractament que en el cas dels potencials triatòmics, la funció T seria un producte de funcions del tipus tangent hiperbòlica que és la que hem emprat fins ara, això no obstant, proves preliminars ens han desaconsellat aquesta elecció ja que s'observa una forta tendència cap a la colapsació dels dos àtoms d'hidrogen, i en el seu lloc hem assajat una funció del tipus següent:

$$T = e^{-\sum_{i=1}^n \gamma_i \rho_i^2 / 2} \quad (VI.61)$$

que en les proves realitzades ha donat millor resultat.

Igualment que en el cas dels potencials triatòmics, la funció de potencial ha estat construïda ajustant el valor de la geometria, constants de força harmòniques i energia d'un dels intermedis localitzats. Ja que l'intermedi més rellevant, des del punt de vista de la dinàmica és l'intermedi cis (II) ha estat aquest el que hem triat per a dur a terme l'ajust de la SEP. A la Taula VI.11 es dona la seva energia de dissociació així com la seva geometria. Les constants de força harmòniques corresponents a aquest intermedi s'ha donat a la Taula V.26 del Capítol V.

TAULA VI.11

Geometria de l'intermedi II i energia de dissociació<sup>(a)</sup>.

$R_1 / \text{Å}^{-1}$	$R_2 / \text{Å}^{-1}$	$R_6 / \text{Å}^{-1}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\tau / ^\circ$	$D_e / \text{eV}$
0.9454	1.3319	1.1978	115.63	124.07	0.0	-13.1624

a)  $\alpha$  és l'angle que formen  $R_1$  i  $R_2$ ,  $\beta$  el que formen  $R_2$  i  $R_6$  i  $\tau$  el diedre entre els plans formats pels àtoms 2, 1 i 3 i 1, 3 i 4.



Per tal de facilitar el càlcul dels coeficients del polinomi  $P(\rho_i)$ , mitjançant el programa FOR<sup>[6]</sup>, hem dut a terme un canvi en el sistema de coordenades expressant les constants de força en el sistema  $(R_1, R_2, \dots, R_6)$ . Aquest canvi permet emprar les equacions que les relacionen amb els esmentats coeficients del polinomi, que han estat calculats en funció del paràmetre ajustable  $\gamma_i$  mitjançant el programa FIT2<sup>[7]</sup>.

Amb els diferents conjunts de coeficients hem fet una recerca exhaustiva dels possibles mínims de la SEP, trobant-nos que sempre que empràvem valors de  $\gamma_5 = -\gamma_{HH}$  més grans que zero obteníem resultats incorrectes, principalment pel que fa a l'aparició de mínims massa estables i a la tendència cap a la col·lapsació dels dos àtoms d'hidrogen. Hem comprovat que el fet d'utilitzar un valor de  $\gamma < 0$  no afectava el comportament asimptòtic, principalment degut a que  $\gamma_4 = \gamma_6 \gg |\gamma_5|$ . En altres treballs amb aquests tipus de SEP's, en el cas d'un sistema semblant al que estem estudiant ( $H_2CO$ )<sup>[8,9]</sup> i en el cas de l'acetilè, també s'han emprat valors dels paràmetres ajustables  $\gamma$  menors que zero.

Amb valors de  $\gamma_5$  molt negatius, tampoc s'obtenen bons resultats i per tal de trobar el millor conjunt de coeficients hem iniciat l'estudi amb un valor de  $\gamma_5 = -0.3$  i hem anat variant els altres paràmetres  $\gamma_i \neq \gamma_5$  per a passar, finalment, a afinar el valor de  $\gamma_5$ . El resultat de l'ajust es pot veure a la Taula VI.12.

Fent una recerca dels mínims en aquesta SEP, hem pogut veure que l'intermedi trans (I2) està força ben descrit, principalment pel que fa a l'energia de dissociació, amb un error relatiu d'aproximadament un 0.19 % respecte del resultat MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*. En quant a la seva geometria, la distància més mal descrita és la corresponent a l'enllaç B-O (aproximadament un 11 % d'error respecte al resultat del càlcul ab initio). La geometria de l'estructura trans, localitzat a la SEP analítica, així com el valor de l'energia de dissociació es poden veure a la Taula VI.13.

Pel que fa a l'intermedi de simetria  $C_{2v}$ , I3, caracteritzat tant en el càlcul semiempíric com en el ab initio, no hem aconseguit reproduir-lo amb la variació dels paràmetres  $\gamma_i$  de la SEP, però en canvi apareix un mínim de simetria  $C_s$ , amb l'àtom de bor enllaçat als dos àtoms d'hidrogen i a l'àtom d'oxigen (característica igual a la de l'intermedi I3) però amb l'oxigen fora del pla dels altres tres àtoms. Això no obstant, l'energia de dissociació i les distàncies d'enllaç són de l'ordre de les corresponents a l'intermedi I3, a excepció de les distàncies  $R_{OH}$ , cosa força lògica si pensem que l'àtom d'oxigen es troba fora del pla. Les dades corresponents a aquest intermedi es mostren a la Taula VI.14.

TAULA VI.12

Terme d'interacció per a la funció de potencial del sistema  $H_2BO$ .

$C_1/\text{\AA}^{-1}$	-2.1362	$C_{12}/\text{\AA}^{-2}$	4.4220	$C_{49}/\text{\AA}^{-2}$	-0.2121	$C_{339}/\text{\AA}^{-3}$	-1.1737
$C_2$	-6.8703	$C_{13}$	-4.3877	$C_{46}$	1.5591	$C_{344}$	-1.5296
$C_3$	-2.1362	$C_{14}$	2.2532	$C_{56}$	-0.2101	$C_{366}$	-0.1590
$C_4$	-3.1480	$C_{15}$	0.9061	$C_{111}/\text{\AA}^{-3}$	-2.3277	$C_{444}$	3.0003
$C_5$	0.3692	$C_{16}$	0.7390	$C_{112}$	-0.4908	$C_{445}$	-2.3710
$C_6$	-3.1480	$C_{23}$	4.4220	$C_{115}$	-1.1737	$C_{566}$	-2.3710
$C_{11}/\text{\AA}^{-2}$	5.5436	$C_{24}$	0.5076	$C_{144}$	-0.1590	$C_{666}$	3.0003
$C_{22}$	-3.7956	$C_{25}$	-1.5822	$C_{166}$	-1.5296	$C_{1111}/\text{\AA}^{-4}$	0.3783
$C_{33}$	5.5436	$C_{26}$	0.5076	$C_{233}$	-0.4908	$C_{3333}$	0.3783
$C_{44}$	3.0113	$C_{34}$	0.7390	$C_{244}$	6.4619	$C_{4444}$	-1.0507
$C_{55}$	-0.5179	$C_{35}$	0.9061	$C_{266}$	6.4619	$C_{6666}$	-1.0507
$C_{66}$	3.0113	$C_{36}$	2.2532	$C_{333}$	-2.3277		

$$\gamma_1 = \gamma_3 / \text{\AA}^{-2} = 0.32 \quad \gamma_2 / \text{\AA}^{-2} = 0.30 \quad \gamma_4 = \gamma_6 / \text{\AA}^{-2} = 1.90 \quad \gamma_5 / \text{\AA}^{-2} = -0.20$$

$$V_0 / \text{eV} = -14.1758$$

TAULA VI.13

Geometria i energia de dissociació de l'intermedi I2 a la SEP analítica.

$R_1 / \text{\AA}$	$R_2 / \text{\AA}$	$R_6 / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\tau / ^\circ$	$D_e / \text{eV}$
0.9248	1.1835	1.2321	105.68	120.50	180.0	-13.2011

TAULA VI.14

Geometria i energia de dissociació de l'intermedi de simetria  $C_3$  a la SEP analítica.

$R_1/\text{Å}$	$R_2/\text{Å}$	$R_3/\text{Å}$	HBO/ $^\circ$	HBH/ $^\circ$	$\tau/^\circ$	$D_e/\text{eV}$
1.7959	1.2969	0.9756	103.52	152.97	149.72	-13.3439

Apart de la caracterització d'aquests mínims, n'hem localitzat dos més, un d'ells molt proper a la zona asimptòtica HBO + H (I4) que no hem pogut eliminar. La geometria d'aquest mínim i l'energia de dissociació corresponent es dona a la Taula VI.15. Pel que fa referència a l'altre mínim, I5, de simetria  $C_{2v}$  amb l'àtom de bor enllaçat a l'oxigen, està situat entre la barrera d'entrada i l'intermedi cis i connecta amb aquest darrer a través d'un estat de transició TS7, remuntant una barrera molt petita de 0.24 kcal mol<sup>-1</sup>. La geometria d'aquest intermedi es dona a la Taula VI.16.

TAULA VI.15

Geometria i energia de dissociació de l'intermedi lineal localitzat a la SEP analítica.

$R_1/\text{Å}$	$R_2/\text{Å}$	$R_3/\text{Å}$	$R_4/\text{Å}$	$R_5/\text{Å}$	$R_6/\text{Å}$	$D_e/\text{eV}$
2.3545	1.1895	2.3516	3.5350	4.6970	1.1620	-12.8140

TAULA VI.16

Geometria i energia de dissociació de l'intermedi I5 localitzat a la SEP analítica.

$R_1/\text{Å}$	$R_2/\text{Å}$	$R_3/\text{Å}$	$R_4/\text{Å}$	$R_5/\text{Å}$	$R_6/\text{Å}$	$D_e/\text{eV}$
1.3301	1.2492	1.3301	2.3447	2.0161	2.3447	-11.1470

La geometria d'aquests intermedis es pot visualitzar millor amb l'ajut de la Figura VI.7

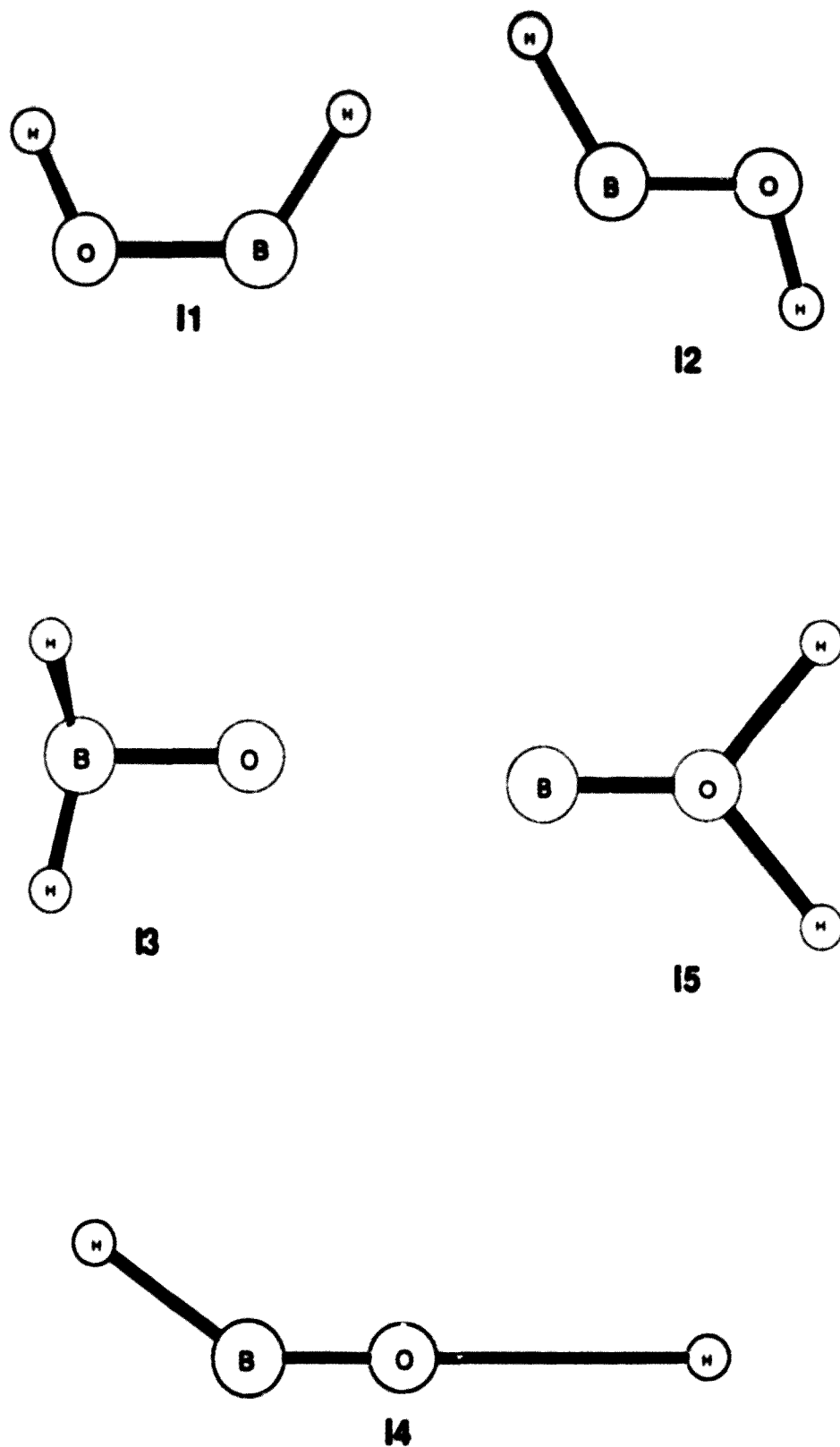


Figura VI.7.- Intermedis localitzats a la SEP analítica.

Una vegada caracteritzats aquests quatre mínims hem procedit a realitzar l'estudi dels camins de mínima energia que els connecten.

Quan l'àtom de bor s'apropa a la molècula d' $H_2O$  es localitza un estat de transició que connecta als reactius amb el mínim de simetria  $C_{2v}$ , I5,. Aquest estat de transició, igual al que passa en el càlcul MNDO també és de simetria  $C_{2v}$ , amb l'àtom de bor enllaçat a la molècula d'aigua amb una geometria lleugerament distorsionada. L'alçada de la barrera corresponent és de  $19.99 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Des de l'intermedi I5 s'arriba al mínim cis, I1, a través d'una barrera molt petita de  $0.24 \text{ kcal mol}^{-1}$ (TS7), i des d'aquest intermedi, després de superar una barrera de  $9.22 \text{ kcal mol}^{-1}$ , s'arriba al trans, I2, que connecta amb l'intermedi de simetria  $C_s$ , I3, remuntant una barrera de  $28.34 \text{ kcal mol}^{-1}$ , que a la seva vegada connecta amb  $HBO + H$  a través d'una barrera, l'alçada de la qual és igual a  $19.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Des del mínim ajustat també es connecta amb  $HBO + H$ , a través de l'intermedi lineal i superant una barrera de  $34.31 \text{ kcal mol}^{-1}$ . El camí que porta de l'intermedi I1 fins a  $BO + H_2$ , implica superar una elevada barrera de  $76.86 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Superant només la pròpia endoergicitat de la reacció, hi ha un camí que condueix des de l'intermedi ajustat fins a  $HOB+H$ .

No hem aconseguit connectar l'intermedi trans amb el canal  $HOB+H$  ja que utilitzant com a coordenada de reacció la distància  $R_{BH}$ , el resultat final és arribar a  $HBO+H$ .

Apart dels camins que era previsible localitzar, n'hem investigat d'altres. Tant des de l'intermedi cis com del trans es pot arribar a  $BH + OH$  salvant només l'endoergicitat de la reacció, passant el mateix en la connexió entre l'intermedi de simetria  $C_s$  i el canal  $BO+2H$ .

A la Taula VI.17 es dona la geometria dels estats de transició localitzats a la SEP analítica i les freqüències tant dels intermedis com dels estats de transició localitzats es mostren a la Taula VI.18.

El diagrama de correlació de l'energia corresponent a aquesta funció de potencial, tenint en compte la correcció de l'energia del punt zero per tal de facilitar la comparació amb els diagrames de correlació de l'energia donats anteriorment, es pot veure a la Figura VI.8, mentre que a la Figura VI.9 es mostren les estructures dels estats de transició que s'han localitzat a partir de la SEP analítica.

**TAULA VI.17**

Geometria dels estats de transició localitzats a la SEP.

	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6	TS7
$R_1/\text{Å}$	1.0318	0.9003	1.3248	1.7696	1.3454	1.3873	1.2447
$R_2/\text{Å}$	2.0492	1.2548	1.1432	1.1450	1.3013	1.3723	1.2458
$R_3/\text{Å}$	1.0318	2.2010	1.8429	1.4280	2.0035	2.4889	1.4745
$R_4/\text{Å}$	2.8111	1.8047	1.4171	1.2092	2.3068	1.4344	2.3798
$R_5/\text{Å}$	1.6128	2.7085	2.6199	2.5649	2.4373	1.9854	2.0936
$R_6/\text{Å}$	2.8111	1.1847	1.2321	1.3755	1.0925	1.1609	2.2838
$\alpha/^\circ$	34.73	112.70	69.64	42.65	121.28	62.63	124.28
$\beta/^\circ$	16.67	128.88	101.70	68.32	113.35	158.47	29.15
$\tau/^\circ$	180.00	101.00	180.00	180.00	0.0	0.0	180.0

**TAULA VI.18**Frequències dels punts estacionaris localitzats a la SEP ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
I1	790	948	1207	1423	2657	4147
I2	938	1761	2135	2487	5609	8880
I3	844	1830	2190	2190	6195	6776
I4	231	330	863	863	2000	3050
I5	236	620	1155	1531	2800	2814
TS1	- 569	763	865	1765	3187	3391
TS2	- 720	1491	1749	2265	4445	7125
TS3	- 1286	1588	2313	3204	5875	7932
TS4	- 690	1143	1891	2501	2999	3218
TS5	- 1013	938	1133	1886	2063	3599
TS6	-1011	1590	2405	3381	3900	5965
TS7	- 263	597	1117	1551	2554	3015

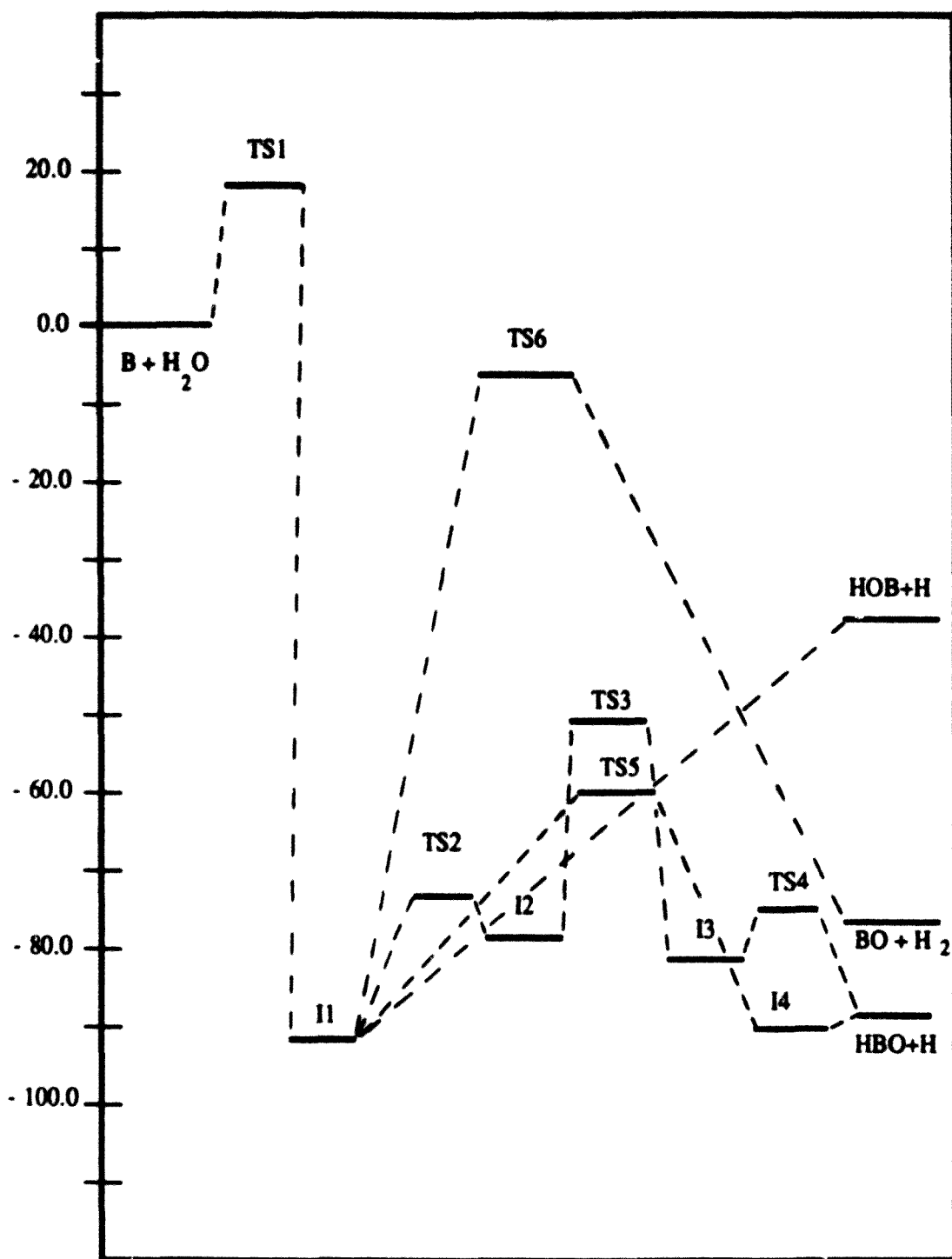


Figura VI.8.- Diagrama de correlació del sistema B(2P) + H<sub>2</sub>O. (SEP analítica).

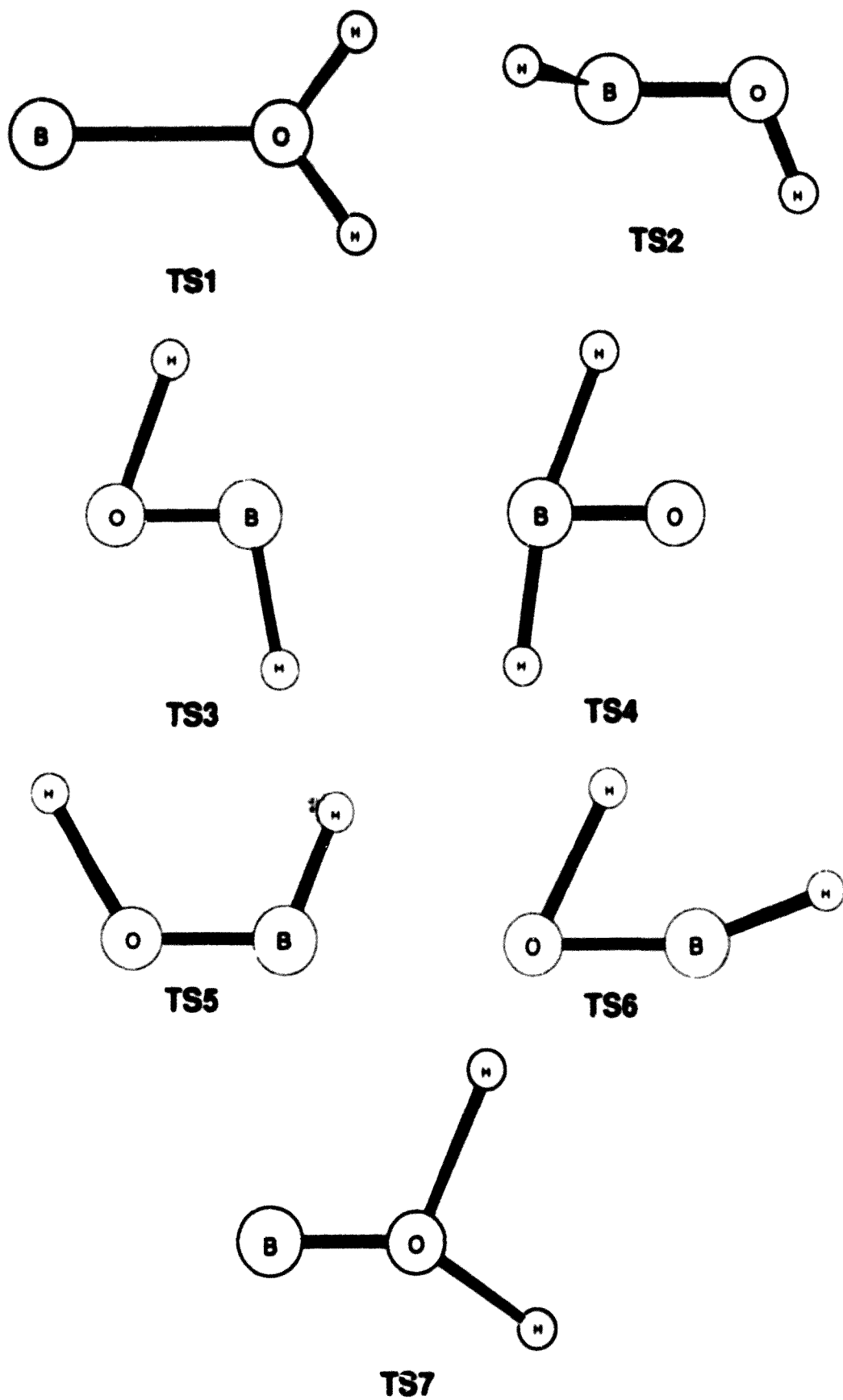


Figura VL9.- Estructures dels estats de transició localitzats a la SEP analítica.



### VI.7.- Discussió dels resultats.

Tal i com s'ha pogut veure, malgrat haver ajustat un sol mínim, la funció d'energia potencial obtinguda, el terme d'interacció de la qual està representat a la Taula VI.11, descriu força bé, des del punt de vista qualitatiu, les característiques de la SEP fins i tot en les zones en què tots quatre àtoms romanen un a la vora de l'altre. Aquest fet ja s'ha pogut observar en altres SEP's per a sistemes tetraatòmics<sup>[2,8,10,11,12]</sup> en què s'ha seguit la metodologia iniciada per Sorbie i Murrell.

Com a característiques no desitjades ens hem trobat amb una mala descripció de la simetria de l'intermedi I3, C<sub>s</sub> segons la SEP analítica i C<sub>2v</sub> segons els dos tipus de càlcul realitzats, i amb l'aparició de dos intermedis no previstos en els càlculs duts a terme. Des del punt de vista energètic, ja hem vist que el valor de l'energia de dissociació per a l'intermedi anomenat I3, que dona la SEP analítica, concorda prou bé amb els valors obtinguts amb el càlcul MP3/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\*. Respecte del mínim de simetria C<sub>2v</sub>, localitzat després de superar la barrera d'entrada, sembla que serà irrellevant des del punt de vista de la dinàmica ja que es troba en una zona de fort pendent i a més, la petita barrera que s'ha de superar per a connectar-lo amb l'intermedi cis desapareix en considerar les energies del punt zero. Pel que fa referència a l'altre intermedi no previst, cal esperar que, pel fet d'estar situat molt a la vora d'una zona asimptòtica, no tindrà gaire importància de cara al càlcul de trajectòries.

Pel que fa referència als camins de mínima energia, apart del fet de no aconseguir connectar a l'intermedi trans (I2) amb el canal de productes HOB+H, val a dir que la descripció és qualitativament correcta. Malgrat semblar que hi ha una interacció H-B massa forta, potser amb la utilització d'una coordenada de reacció mixta (opció no posada a punt en el programa utilitzat) s'aconseguiria l'esmentada connexió.

Malgrat la diferència que hi ha entre els valors de les alçades de barrera obtingudes amb els càlculs realitzats i els valors que descriu la SEP analítica, pensem que aquesta permet dur a terme un estudi dinàmic del sistema B+H<sub>2</sub>O, intentant conèixer la reactivitat relativa dels canals exotèrmics així com la influència que els diferents tipus d'energia tenen sobre la reactivitat del sistema.

**VI.8.- Bibliografia.**

- [1] .- R. Rydberg. *Z. Phys.*, 73, 1931, 376.
- [2] .- K.S. Sorbie, J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, 29, 1975, 1387.
- [3] .- J.N. Murrell, S. Carter. *J. Phys. Chem.*, 88, 1984, 4887.
- [4] .- *Molecular Potential Energy Functions*. J.N. Murrell, S. Carter, S.C. Farantos, F. Huxley, A.J.C. Varandas. John Wiley & Sons. Ltd., 1984.
- [5] .- A. Solé, R. Sayós, J. M<sup>a</sup> Lucas, M. González, X. Giménez, M. Albertí, A. Aguilar. *Studies in Physical and Theoretical Chemistry.*, 62, 1983, 535.
- [6] .- M. Albertí, R. Sayós. Departament de Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona (versió no publicada).
- [7] .- R. Sayós. Departament de Química Física. Facultat de Química. Universitat de Barcelona (versió no publicada).
- [8] .- S. Carter, I. M. Mills, J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, 39, 1980, 455.
- [9] .- N.C. Handy, S. Carter. *Chem. Phys. Lett.*, 79, 1981, 118.
- [10] .- S. Carter, I.M. Mills, J.N. Murrell. *Mol. Phys.*, 41, 1980, 191.
- [11] .- S.C. Farantos, J.N. Murrell. *Int. Journ. Quant. Chem.*, 14, 1978, 659.
- [12] .- A.J.C. Varandas, J.N. Murrell. *Farad. Discuss.*, 62, 1976, 939.