

Desenvolupament de Mètodes Estàtics i Dinàmics  
per a la Caracterització de la Funció d'Ona Nuclear.  
Aplicació a l'Estudi de l'Estructura, Constants  
d'Equilibri i la Dinàmica de Sistemes Químics.

Laia Torres i Casas

Bellaterra, novembre de 2002



JOSEP MARIA LLUCH I LÓPEZ I MIQUEL MORENO I FERRER, PROFESSORS CATEDRÀTIC I TITULAR, RESPECTIVAMENT, DEL DEPARTAMENT DE QUÍMICA DE LA UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA, CERTIFIQUEM QUE:

Na Laia Torres i Casas, llicenciada en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha realitzat sota la nostra direcció, en el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, el treball d'investigació titulat:

**"Desenvolupament de Mètodes Estàtics i Dinàmics  
per a la Caracterització de la Funció d'Ona Nuclear.  
Aplicació a l'Estudi de l'Estructura, Constants d'Equilibri  
i la Dinàmica de Sistemes Químics"**

que es presenta en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Química.

I perquè consti als efectes escaients, signem aquest certificat a Bellaterra, 28 d'octubre de 2002:

Josep Maria Lluch i López

Miquel Moreno i Ferrer



*a l'avi Ton*



# Sumari

<b>1</b>	<b>Introducció</b>	<b>3</b>
1.1	El marc teòric . . . . .	4
1.1.1	Una mica de Formulisme Mecanoquàntic . . . . .	4
1.1.2	L'Equació de Schrödinger-Born-Oppenheimer (SBO) . . . . .	8
1.2	Els mètodes de càlcul . . . . .	12
1.2.1	DVR ( <i>Discrete Variable Representation</i> ) . . . . .	12
1.2.1.1	Fonaments del mètode . . . . .	12
1.2.1.2	Les etapes d'un càlcul <i>sinc</i> -DVR . . . . .	13
1.2.2	SC-IVR ( <i>Semiclassical Initial Value Representation</i> ) . . . . .	14
1.2.2.1	Fonaments del mètode . . . . .	14
1.2.2.2	Les etapes d'un càlcul SC-HK-IVR . . . . .	15
1.3	La realitat química . . . . .	16
1.3.1	Desviació de la Llei d'Arrhenius . . . . .	17
1.3.1.1	L'efecte túnel nuclear . . . . .	17
1.3.2	Alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri . . . . .	18
1.3.2.1	L'aproximació harmònica . . . . .	18
1.3.3	Anomalies estructurals . . . . .	20
1.3.3.1	L'aproximació topològica . . . . .	20
1.4	Objectius . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Resultats i Discussió</b>	<b>27</b>
2.1	El Desenvolupament . . . . .	27
2.1.1	DVR . . . . .	28
2.1.1.1	La transformació afí . . . . .	29
2.1.2	SC-IVR . . . . .	31
2.1.2.1	L'augment dimensional . . . . .	31
2.1.2.2	El mètode espectral . . . . .	33
2.1.2.3	Elecció dels paràmetres semiclàssics . . . . .	35
2.1.3	Genèrics . . . . .	37
2.1.3.1	Potencial analític bidimensional . . . . .	37
2.1.3.2	Termodinàmica anharmònica . . . . .	38
2.2	L'Aplicació . . . . .	43
2.2.1	La desviació de la Llei d'Arrhenius . . . . .	43
2.2.1.1	El problema de les oxalamidines bicíclicues . . . . .	43

2.2.1.2	L'explicació Mecanoquàntica . . . . .	45
2.2.2	Alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri . . . . .	51
2.2.2.1	EIE de l'addició d'hidrogen . . . . .	52
2.2.2.2	EIE del tautomerisme dihidrur-dihidrogen . . . . .	60
2.2.3	Anomalies estructurals . . . . .	67
2.2.3.1	Els resultats SC-IVR <i>vs.</i> els resultats DVR . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Conclusions</b>	<b>73</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>76</b>
<b>A</b>	<b>Fonts dels codis emprats</b>	<b>81</b>
A.1	Codi <i>sinc</i> -DVR . . . . .	81
A.1.1	Programa principal . . . . .	81
A.1.2	Subrutines i funcions . . . . .	83
A.1.2.1	Subrutina <i>distribute</i> . . . . .	83
A.1.2.2	Subrutina <i>calcmat</i> . . . . .	84
A.1.2.3	Funció <i>pot(x,y)</i> . . . . .	85
A.2	Codi SC-HK-IVR . . . . .	85
A.2.1	Fitxer de dades <i>userinput2D</i> . . . . .	86
A.2.2	Programa principal . . . . .	88
A.2.3	Subrutines i Programes annexes . . . . .	92
A.2.3.1	Subrutina <i>initialize2D</i> . . . . .	92
A.2.3.2	Subrutina <i>inituf2D</i> . . . . .	94
A.2.3.3	Subrutina <i>propagation2D</i> . . . . .	95
A.2.3.4	Subrutina <i>espectre</i> . . . . .	97
A.2.3.5	Programa <i>espectref</i> . . . . .	99
A.3	Codi <i>termoanh</i> . . . . .	101
<b>B</b>	<b>Publicacions</b>	<b>105</b>



# Capítol 1

## Introducció

Vida i miracles de les molècules, tot això és el que estudia la química. Per fer la nostra feina els químics ens servim d'un ampli ventall d'eines, totes elles complementàries. Segons quin sigui el problema que tenim entre mans escollim una estratègia o una altra per resoldre'l. Quines propietats té certa molècula? Com interacciona amb altres compostos? Quants i quins àtoms la constitueixen? Com estan distribuïts en l'espai?... En aquesta llista, però, hi manca la pregunta més important, la més vella i bella de totes: *perquè?* *Perquè* aquests àtoms i no uns altres? *Perquè* adopten precisament aquesta geometria? *Perquè* té aquestes propietats i no unes de diferents? *Perquè* interacciona amb aquest compost però no amb aquell? *Perquè* reacciona tan de pressa i no més lentament?... La disciplina que s'ocupa d'aquest darrer bloc de preguntes és la **química teòrica** i aquesta tesi intenta respondre'n algunes. Però l'objectiu principal de la recerca que aquí es presenta no és només resoldre qüestions concretes sinó, sobretot, contribuir al desenvolupament de les eines que calen per trobar les respostes. És a dir, que l'energia que ha costat realitzar tota aquesta feina s'ha consumit principalment en entendre, implementar i millorar alguns dels mètodes que es coneixen avui en dia per donar explicació als *perquè?* de la química.

Respondre un *perquè?* és el mateix que explicar els resultats experimentals que obtenim en observar el comportament de les molècules. De fet, el mèrit d'una teoria física és poder reproduir i, sobretot, predir resultats experimentals. Un marc teòric que ens permeti reproduir un sistema químic serà una eina molt potent ja que, una vegada haguem esbrinat perquè el sistema funciona d'una determinada manera, podrem anar més enllà i predir el comportament del sistema en altres condicions de manera ràpida, neta i econòmica.

Els electrons i els nuclis atòmics (especialment el d'hidrogen) són tan lleugers que la mecànica clàssica fracassa com a model per explicar amb èxit els fenòmens químics i per això el marc teòric més apropiat per a l'estudi de les molècules és la **Mecànica Quàntica**. Treballar en un marc quàntic ens assegura rigor però també maldecaps. Malhauradament, la nostra intuïció és del tot Newtoniana i això fa que barallar-se amb les lleis quàntiques sigui una tasca feixuga; i si als conceptes antiintuitius els afegim un formulisme àrid i abstracte el camí encara es fa més costerut. Però quan, al final, apareixen bons resultats tots aquests entrebancs es transformen en alicients i l'esforç

queda sobradament justificat.

## 1.1 El marc teòric

### 1.1.1 Una mica de Formulisme Mecanoquàntic

#### ELS OBSERVABLES

Comencem, doncs, presentant la descripció que fa la mecànica quàntica del resultat d'una mesura experimental. Una mesura experimental té com a objectiu determinar el valor que pren una determinada magnitud física. Parlar de magnituds físiques és parlar de les variables dinàmiques que caracteritzen un sistema: energia, posició, velocitat... En el formulisme quàntic les variables que es poden mesurar s'anomenen *observables*. La mecànica clàssica és tan determinista que prediu el resultat d'una mesura (coneixent la posició, velocitat i acceleració d'un cos en un instant determinat, podem calcular el resultat que obtindrem en mesurar la posició i la velocitat del cos al cap d'un cert temps). La mecànica quàntica, en canvi, és més modesta i només prediu la probabilitat que en fer la mesura obtinguem un resultat o bé un altre. Però com pot ser que el resultat sigui *un o bé un altre*? Què s'amaga darrera d'aquesta indeterminació? Doncs el **Principi de Superposició d'Estats** [1]:

*Entre els diferents estats que pot adoptar un sistema quàntic existeixen unes relacions peculiars que fan que el sistema sempre es pugui considerar com si es trobés parcialment en cadascun d'aquests estats possibles.*

Aquest fenomen és típicament quàntic i és inútil buscar-ne analogies en el món clàssic. De fet, el formulisme mecanoquàntic fou concebut per poder descriure aquesta extranya manifestació. Les entitats matemàtiques i les lleis que les relacionen havien de poder expressar el fet que un sistema es trobés simultàniament en varis estats alhora i que les seves propietats fossin, en certa manera, intermèdies entre les dels estats constituents. Si l'estat d'un sistema s'havia de poder considerar com a suma de varis estats, les quantitats que descriuen un estat havien de poder-se sumar convenientment i donar una nova quantitat del mateix tipus. Les quantitats ideals per aquest tipus de necessitat són els vectors, així que tota la formulació ortodoxa de la mecànica quàntica es basa en uns vectors peculiars anomenats *kets* i les seves propietats.

Tornem a la descripció de la mesura experimental i analitzem les diferències entre les prediccions clàssiques i les prediccions quàntiques. Fixades les característiques del sistema i l'instant de la mesura, la mecànica clàssica prediu *un únic valor* per a la variable dinàmica observada. Per tant, el valor que obtindrem com a resultat de la mesura serà el mateix tant si fem la mesura un sol cop com si la repetim cinquanta o fins i tot mil vegades. En el món quàntic, en canvi, les coses no són tan senzilles. Fixades les característiques del sistema i l'instant de la mesura, la mecànica quàntica prediu *varis valors possibles* per a la variable dinàmica observada. Per tant, el valor que obtindrem com a resultat de la mesura molt possiblement ja no serà el mateix si la repetim algunes vegades. Llavors, quin valor assignem al nostre observable? Quin, d'entre tots els possibles, és el més adequat per contrastar amb el resultat experimental? La resposta és: tots. Haurem de trobar la manera de recollir en un sol

número tots i cadascun d'aquests resultats possibles, és a dir, caldrà calcular un valor promig de la següent manera:

$$\langle \bar{\xi} \rangle = \langle A | \hat{\xi} | A \rangle \quad (1.1)$$

on  $\hat{\xi}$  és l'operador corresponent a l'observable  $\xi$ ,  $A$  és l'estat del sistema,  $|A\rangle$  és el *ket* que representa l'estat  $A$  del sistema i  $\langle A|$  és el *bra* que representa l'estat  $A$  del sistema. En aquesta expressió apareixen nous conceptes dels quals encara no hem parlat: els *bras*, els *kets*, els operadors i el producte entre *bras* i *kets*.

### **Bras, kets i OPERADORS**

Donat un conjunt de vectors, matemàticament sempre podem definir un segon conjunt de vectors anomenats *duals*. Els vectors duals associats als *kets* són els *bras*. Els *bras* es defineixen i operen sempre a partir del seu producte escalar amb un *ket*, que dona com a resultat un nombre real. La direcció del *ket*  $|A\rangle$  és la mateixa que la del seu *bra* associat  $\langle A|$ ; per tant, com que allò que caracteritza l'estat d'un sistema és la direcció del vector que el representa, l'estat  $A$  el podem descriure tant amb el *ket*  $|A\rangle$  com amb el *bra*  $\langle A|$ . La longitud del *ket*  $|A\rangle$  també és la mateixa que la del seu *bra* associat  $\langle A|$  i es defineix com l'arrel quadrada del número positiu  $\langle A|A\rangle$ . I si la semblança entre aquestes parelles de vectors és la direcció i la longitud, la diferència entre un *ket* i el seu *bra* corresponent és que l'un és el conjugat imaginari de l'altre.

A l'expressió 1.1 hi apareix també un **operador**. Com el seu nom indica, un operador serveix per operar sobre un vector, essent el resultat d'aquesta operació una funció del vector original. En la mecànica quàntica són d'especial interès els operadors lineals, és a dir, els que actuen sobre els vectors per obtenir funcions lineals d'aquests.

Ara que ja hem aclarit què són i com es relacionen *bras*, *kets* i operadors, podem entendre millor el significat de l'expressió 1.1, que és el següent: el valor promig resultat de mesurar moltes vegades la variable  $\xi$  sobre l'estat  $A$  del sistema, és el número real que obtenim en fer el producte escalar del *bra*  $\langle A|$  sobre el *ket* resultant de l'acció de l'operador  $\hat{\xi}$  sobre el *ket*  $|A\rangle$ , o bé el número real que obtenim en fer el producte escalar del *bra* resultant de l'acció de l'operador  $\hat{\xi}$  sobre el *bra*  $\langle A|$ , sobre el *ket*  $|A\rangle$ , ja que aquest producte compleix la propietat associativa<sup>1</sup>.

### **ELS VECTORS PROPIS I ELS VALORS PROPIS**

Per avançar una mica més en el formulisme mecanoquàntic convé estudiar l'equació

$$\hat{\xi}|A\rangle = a|A\rangle \quad (1.2)$$

on  $\hat{\xi}$  és un operador lineal i  $a$  és un nombre. Aquesta equació significa que quan l'operador lineal  $\hat{\xi}$  s'aplica al *ket*  $|A\rangle$  només el multiplica per un factor  $a$  però no li canvia la direcció. En general, aquesta condició no es compleix perquè quan  $\hat{\xi}$  actua sobre un vector en modifica la longitud i la direcció. Però existeix un determinat conjunt de *kets* pels quals aquesta equació sí que es compleix i llavors  $a$  i  $|A\rangle$  s'anomenen **valor propi** i **vector propi** de l'operador lineal  $\hat{\xi}$ , respectivament. És important veure que valor

<sup>1</sup>Cal puntualitzar que la igualtat de l'equació 1.1 és certa sempre i quan  $\langle A|$  sigui un vector normalitzat, és a dir, de longitud unitat  $\langle A|A\rangle = 1$ .

propi i vector propi són conceptes que tenen significat només en relació a un operador lineal o bé una variable dinàmica i que els dos conjunts estan vinculats entre sí ja que quan  $|A\rangle$  i  $a$  compleixen l'equació direm que el vector propi  $|A\rangle$  *pertany* al valor propi  $a$ . També cal tenir present que els valors propis d'un observable real sempre són reals i que els vectors propis de diferents valors propis són ortogonals.

Quin és el significat físic dels valors i vectors propis? Què tenen a veure amb la mesura experimental? Doncs resulta que si el sistema dinàmic es troba en un estat  $|A\rangle$  que és vector propi de l'observable  $\xi$  i pertany al valor propi  $a$ , llavors el resultat de la mesura de la variable dinàmica  $\xi$  serà, *certament*, el nombre real  $a$ . Aquesta afirmació ens permet interpretar millor la física que s'amaga darrera del principi que inaugurava aquesta tesi: el Principi de Superposició d'Estats. Aquest principi ens deia que el sistema dinàmic no es troba en un sol estat pur sinó en un estat  $|A\rangle$  que és superposició de varis estats propis. L'acte de mesurar farà que el sistema opti per un sol d'aquests vectors propis de la variable mesurada i per això el resultat de la mesura d'una variable dinàmica real serà sempre un dels seus valors propis. Com ja hem dit anteriorment, el que no podrem saber amb certesa és quin dels valors propis obtindrem com a resultat de la mesura. Haurem d'accontentar-nos amb el promig de valors propis de l'expressió 1.1 o bé amb el càlcul de la probabilitat que en fer la mesura obtinguem un valor propi determinat  $a$ . Aquesta probabilitat dependrà de la contribució que tingui  $|A\rangle$  (vector propi pertanyent al valor propi  $a$ ) a la superposició d'estats propis que defineix l'estat del sistema.

#### LES REPRESENTACIONS I ELS REPRESENTATIUS

Fins ara només hem treballat amb quantitats abstractes: *bras*, *kets*, operadors, observables, valors propis, vectors propis... conceptes tots ells carregats de significat però mancats de concreció numèrica. Ha arribat l'hora de substituir totes aquestes abstraccions per conjunts de nombres que conservin les propietats matemàtiques per tal de poder-hi operar i treballar. Aquest procés de concreció és del tot anàleg al de treballar amb coordenades en geometria. Podem parlar d'un vector inconcret tanta estona com vulguem, però a l'hora de resoldre un problema específic serà molt més efectiu treballar amb les seves coordenades.

La manera de substituir la quantitat abstracta per la quantitat concreta s'anomena **representació** i el conjunt de nombres que acaben substituint la quantitat abstracta s'anomena **representatiu** (o coordenades del vector, en geometria). De la mateixa manera que podem expressar un vector geomètric en diferents sistemes de coordenades, existeixen diferents representacions per a les nostres quantitats mecanoquàntiques. Quina escollim? N'hi ha una millor que les altres? Això dependrà del problema específic que volguem resoldre. En general, escollirem la representació en la qual els representatius de les quantitats abstractes més importants del nostre problema siguin més simples.

Per definir una representació només cal un conjunt de *bras* (o *kets*) que anomenem *bras* (o *kets*) *bàsics*:

$$\{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_u\} \quad (1.3)$$

Quan aquests *bras* siguin tots ortogonals direm que la representació és *ortogonal*.

Vegem com es calculen els representatius d'un *bra*, d'un *ket* i d'un operador. El representatiu d'un *ket*  $|a\rangle$  està format pel conjunt de nombres reals que obtenim en fer el producte escalar d' $|a\rangle$  amb cadascun dels *bra* bàsics:

$$\langle \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_u | a \rangle \quad (1.4)$$

El representatiu d'un *bra*  $\langle a|$  serà el conjugat complex del representatiu del *ket*  $|a\rangle$  conjugat imaginari d' $|a\rangle$ :

$$\langle a | \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_u \rangle = \overline{\langle \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_u | a \rangle} \quad (1.5)$$

El representatiu d'un operador lineal està format pel conjunt de nombres reals que obtenim en fer les operacions:

$$\left\langle \lambda'_1 \lambda'_2 \dots \lambda'_u | \hat{\xi} | \lambda''_1 \lambda''_2 \dots \lambda''_u \right\rangle \quad (1.6)$$

on  $\langle \lambda'_1 \dots \lambda'_u |$  i  $| \lambda''_1 \dots \lambda''_u \rangle$  són *bras* i *kets* bàsics generals. Aquest representatiu és una mica més complexa que els anteriors perquè cada element depèn de 2 vectors bàsics en comptes d'un. Per això la manera més còmoda d'expressar el representatiu d'un operador lineal és una matriu quadrada on, per conveni, els elements de la mateixa fila corresponen al mateix *bra* bàsic i els elements de la mateixa columna corresponen al mateix *ket* bàsic. Quan  $\hat{\xi}$  correspon a un observable real els elements de la diagonal són reals, els altres són iguals al complex conjugat del seu element simètric i la matriu s'anomena *hermítica*. Quan els *bras* i els *kets* bàsics són vectors propis de  $\hat{\xi}$  la matriu es fa *diagonal* i els elements de la diagonal són els valors propis de  $\hat{\xi}$ ,  $\xi'$ :

$$\left\langle \xi'_1 \xi'_2 \dots \xi'_u | \hat{\xi} | \xi''_1 \xi''_2 \dots \xi''_u \right\rangle = \xi' \delta_{\xi' \xi''} \quad (1.7)$$

Ara que ja coneixem els representatius, és el moment de respondre la pregunta que ens fèiem fa una estona: quina és la representació que més ens convé? Ja hem dit que la millor representació és la que ens permet expressar els observables que ens interessin de la manera més simple possible. I quins són aquests observables? En funció de quines variables volem definir les nostres molècules?

#### LA REPRESENTACIÓ DE POSICIONS

Si considerem una molècula com un sistema dinàmic d' $n$  graus de llibertat, les variables que necessitem per descriure-la són les coordenades canòniques i els seus moments conjugats:  $q_r$  i  $p_r$  ( $r = 1, \dots, n$ ). Però com que les relacions de commutació ens indiquen que  $p$  i  $q$  no es poden determinar simultàniament, haurem d'escollir entre treballar en funció de les posicions o treballar en funció dels moments. Per a resoldre aquest dilema ens deixarem portar per la intuïció. Sospesem  $p$  i  $q$  i pensem quines variables ens resulten més familiars... Si, com la majoria de persones, encara arrosseguem l'herència Newtoniana, la balança es decantarà de seguida cap a les posicions  $q$ . Així que optarem per una representació on els representatius dels operadors corresponents a les variables  $q_r$  siguin diagonals<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Els moments no són bons aliats per descriure intuitivament el sistema químic, però sí que ho poden ser per simplificar l'estratègia de càlcul. A l'apartat 1.2.2 veurem com el mètode SC-HK-IVR treu profit d'una representació mixta posicions i moments.

El sistema que compleix aquesta condició és la **representació de posicions** o **representació de Schrödinger**<sup>3</sup> i n'esmentarem només dues característiques importants. La primera és que per cada grau de llibertat es compleix una equació que relaciona moment i posició:

$$p_r = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_r} \quad (1.8)$$

i la segona és que els *kets* bàsics s'han d'anul·lar al extrems del domini de cada variable  $q_r$ .

Les representacions ens han permès baixar el grau d'abstracció de la teoria quàntica però, tot i així, el formulisme de *bras* i *kets* encara és força incòmode i extrany. Per això la gran majoria dels que ens dediquem als càlculs mecanoquàntics empram una notació alternativa basada en les anomenades funcions d'ona, les autèntiques protagonistes d'aquesta història.

#### LES FUNCIONS D'ONA

Imaginem que tenim el *ket*  $|P\rangle$  i que el volem expressar d'alguna manera més intuïtiva i menys arbitrària. L'ús d'una funció definida seria una bona opció, però... és formalment viable aquest canvi de notació? Podem passar de vectors abstractes a funcions definides com si res? La resposta és que no. Estrictament, aquesta transformació no és immediata sinó que, per tal que les funcions d'ona es facin mestresses de la notació i arribin a substituir el sistema de *brackets*, calen uns certs passos carregats d'abstracció. De totes maneres, ara no hi entrarem en detall i acceptarem, sense més preàmbuls, l'esperat canvi de notació que substitueix un *ket* per una **funció d'ona**<sup>4</sup>:

$$|P\rangle = \Psi(\xi) \quad (1.9)$$

És important adonar-se que  $\Psi$  és funció de l'observable  $\xi$  i que, per tant, la funció d'ona és un concepte que només pren sentit una vegada s'ha decidit quina serà la representació del sistema i la seva forma varia segons quina sigui la magnitud observada.

I fins aquí aquesta petita introducció al formulisme mecanoquàntic. A partir d'ara els *brackets* quedaran enrera i parlarem de funcions d'ona directament, donant per entès que  $\Psi(\xi)$  defineix un *ket* i que la seva forma depèn sempre de l'observable que estudiem  $\xi$ .

### 1.1.2 L'Equació de Schrödinger-Born-Oppenheimer (SBO)

Després d'aquesta breu introducció al formulisme mecanoquàntic reprenem el fil de la tesi. Tal i com exposàvem als primers paràgrafs, l'objectiu final de la química teòrica

<sup>3</sup>La representació de posicions també s'anomena representació de Schrödinger perquè és la representació que va emprar Schrödinger en la seva formulació original de la Mecànica Quàntica al 1926.

<sup>4</sup>El nom d'aquesta funció prové dels primers dies de la Mecànica Quàntica, quan tots els exemples d'aquestes funcions tenien forma d'ona.

és reproduir les propietats d'un sistema químic a partir de models basats en principis físics fonamentals. Les propietats, les característiques, tot allò que defineix el sistema es condensa en el concepte d'estat i pren forma de funció d'ona:  $\Psi(\xi)$ . La funció d'ona conté tota la informació necessària per descriure l'estat, es comporta com un oracle capaç de respondre qualsevol pregunta: quina energia té? com es mou? on està?... Conèixer  $\Psi(\xi)$ , doncs, és sinònim de conèixer totes les propietats del sistema i per això l'objectiu final dels nostres càlculs és sempre obtenir la poderosa funció d'ona.

### L'EQUACIÓ DE SCHRÖDINGER

En la representació de posicions, que és la que hem escollit en ser la més convenient per als nostres interessos, la funció d'ona d'un sistema dinàmic depèn del temps i de les coordenades que defineixen la molècula (o conjunt de molècules) en estudi:  $\Psi(q, t)$ . Aquesta funció té certa semblança amb una funció característica de la mecànica Newtoniana: la trajectòria  $q(t)$ . Com que les dues ens descriuen l'evolució temporal de les coordenades de posició, hi ha certa tendència a pensar que  $\Psi(q, t)$  és la "versió quàntica" de  $q(t)$ . Aquesta similitud ens pot ser molt útil a l'hora d'interpretar resultats però, alerta, cal ser prudents perquè no és estrictament certa. Hem de tenir sempre present que el concepte de funció d'ona no té cap mena de precedent en la mecànica clàssica. Per tant, el seu vincle amb la idea de trajectòria és només d'analogia però mai d'igualtat ni equivalència.

Per a resoldre un problema dinàmic totes aquestes normes d'ortografia i regles de joc mecanoquàntiques són ben necessàries, però no pas suficients. Ens manca la carta de navegació, les lleis que guien l'evolució temporal del sistema. En la mecànica clàssica aquestes instruccions venen donades per les equacions de Newton. En la mecànica quàntica les directrius les marca l'**equació de Schrödinger**, que és la següent:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) = \hat{H} \Psi(q, t) = [\hat{T}(q) + \hat{V}(q, t)] \Psi(q, t) \quad (1.10)$$

$\hat{H}$  és l'**operador Hamiltonià** i està associat a l'observable **energia total** del sistema, és a dir, a la suma de l'energia cinètica i l'energia potencial.  $\hat{T}(q)$  representa l'operador associat a l'observable energia cinètica, que només opera sobre les coordenades de les partícules del sistema i  $\hat{V}(q, t)$  correspon a l'operador associat a l'energia potencial, que pot ser funció del temps i de les coordenades de les partícules del sistema. Si coneixem la funció d'ona en un instant donat  $t_0$  i l'expressió de  $\hat{V}(q, t)$ , podem determinar la forma de la funció d'ona en qualsevol altre moment. Així doncs, la trajectòria  $q(t)$  apareix com a solució de les lleis de Newton i la funció d'ona  $\Psi(q, t)$  com a solució de l'equació de Schrödinger.

Sovint, les propietats del sistema que ens interessa descriure no depenen del temps i llavors l'equació anterior es pot simplificar. Quan el camp d'energia potencial  $V(q)$  és constant amb el temps, es pot demostrar que l'equació anterior es transforma en l'anomenada **equació de Schrödinger independent del temps**:

$$[\hat{T}(q) + \hat{V}(q)]\psi(q) = E\psi(q) \quad (1.11)$$

on  $\Psi(q, t) = \psi(q) \exp\{iE_t/\hbar\}$ . Si parem atenció veurem que  $\hat{V}(q)$  no és l'únic terme que ha perdut la dependència temporal:  $\psi(q)$  i  $|\Psi(q, t)|^2$  tampoc depenen del temps.

$\psi(q)$  és una solució d'aquesta nova equació i, per tant, funció pròpia de  $\hat{H}$ , i  $|\Psi(q, t)|^2$  és el quadrat del mòdul de la funció d'ona global del sistema. Té sentit que la funció  $\Psi(q, t)$  variï amb el temps però el quadrat del seu mòdul no? Doncs sí. El significat físic d'aquesta aparent contradicció és que, encara que la forma de la funció d'ona global sigui variable, la probabilitat d'obtenir un determinat valor com a resultat de la mesura és constant. De fet, quan això passa diem que  $\Psi(q, t)$  és un **estat estacionari**.

Centrem-nos ara en un problema químic, és a dir, en un sistema molecular. Les partícules elementals que constitueixen les molècules són moltes però, als nostres ulls, n'hi ha prou en considerar només nuclis atòmics i electrons<sup>5</sup>. Si a més ignorem els efectes relativistes (entre els que s'inclou la interacció spin-òrbita) l'equació de Schrödinger independent del temps i l'operador hamiltonià prenen la següent forma:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.12)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_{el}(\vec{r}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{V}_{N-el}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{el-el}(\vec{r}) \quad (1.13)$$

on  $\hat{T}_N$  descriu l'operador energia cinètica deguda als nuclis,  $\hat{T}_{el}$  descriu l'operador energia cinètica deguda als electrons,  $\hat{V}_{NN}$  correspon al potencial d'interacció nucli-nucli,  $\hat{V}_{N-el}$  al d'interacció nucli-electró,  $\hat{V}_{el-el}$  al d'interacció electró-electró,  $\vec{r}$  són les coordenades dels electrons i  $\vec{R}$  són les coordenades dels nuclis.

#### L'APROXIMACIÓ BORN-OPPENHEIMER

Ara que ja sabem la forma de l'operador  $\hat{H}$  tot sembla a punt per iniciar la resolució de l'equació de Schrödinger (independent del temps). Però les aparences enganyen... sota aquesta equació d'aspecte senzill s'amaga una complexitat que la fa pràcticament irresoluble. Necessitem ajuda. Quina llàstima! acabem de començar i ja ens veiem obligats a simplificar el model. Afortunadament, disposem d'una eina molt eficaç i lícita: l'**aproximació Born-Oppenheimer** (BO) [2][3]. És eficaç perquè aconseguim que el problema matemàtic sigui més assequible i és lícita perquè, en general, no implica cap "mentida". És ben sabut que els electrons són partícules molt menys massives i, per tant, molt més ràpides que els nuclis atòmics. Llavors tothom estarà d'acord en que no és cap disbarat pensar que els lleugers s'adaptin amb rapidesa al moviment dels pesants. És a dir, l'aproximació Born-Oppenheimer ens diu que cada vegada que els nuclis canvien de geometria, els electrons són tan rabents acomodant-se adiabàticament a la nova estructura molecular que podem suposar que sempre es troben en la distribució més "còmoda".

#### L'EQUACIÓ DE SCHRÖDINGER-BORN-OPPENHEIMER (SBO)

Aquesta nova premisa ens permet desacoblar el moviment dels electrons del moviment dels nuclis i transformar l'equació 1.12 en la que anomenarem **equació de Schrödinger-Born-Oppenheimer**<sup>6</sup> (SBO), on tots els termes apareixen només en

<sup>5</sup>Als nuclis atòmics hi ha neutrons i protons però com que aquestes partícules no intervien en els fenòmens químics, el nostre model no necessita considerar l'estructura fina dels nuclis.

<sup>6</sup>Aquesta equació es denomina habitualment *equació de Schrödinger nuclear* però, en aquesta tesi, ens hem pres la llibertat de canviar-li el nom. El motiu és ben clar: evitar confusions. El terme



funció de la distribució nuclear  $\vec{R}$  i referenciats a l'estat electrònic  $n$ :

$$[\hat{T}_N + \hat{U}_n(\vec{R})]\Gamma_n(\vec{R}) = E_n\Gamma_n(\vec{R}) \quad (1.14)$$

$\hat{T}_N$  continua essent l'operador d'energia cinètica deguda als nuclis;  $\hat{U}_n(\vec{R})$  és un operador que inclou l'energia potencial d'interacció electró-electró, la d'interacció electró-nucli, la d'interacció nucli-nucli i l'energia cinètica deguda als electrons;  $E_n$  és l'energia total del sistema i  $\Gamma_n(\vec{R})$  és la **funció d'ona nuclear**.

I ja està? Ja podem començar? Encara no. Abans de resoldre l'equació SBO és imprescindible calcular  $U_n(\vec{R})$  mitjançant l'**equació de Schrödinger electrònica**, que encara mostra més explícitament el llegat de l'aproximació B.O :

$$[\hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN}(\vec{R})]\Psi_{el,n}(\vec{r}; \vec{R}) = U_n(\vec{R})\Psi_{el,n}(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.15)$$

on  $\hat{H}_{el}$  és el hamiltonià electrònic, que inclou l'energia cinètica i potencial dels electrons,  $\hat{V}_{NN}$  és l'operador d'energia potencial d'interacció nucli-nucli i  $\Psi_{el,n}(\vec{r}; \vec{R})$  és la **funció d'ona electrònica**. Aquesta equació depèn de  $\vec{R}$  de forma paramètrica, és a dir que l'haurem de resoldre per a cadascuna de les configuracions de la molècula fins a obtenir l'anomenada **hipersuperfície d'energia potencial**:  $U_n(\vec{R})$ .

Recordem que  $\Gamma_n(\vec{R})$  i  $E_n$  són precisament els vectors propis i els valors propis de l'operador hamiltonià  $\hat{H}$ , és a dir, els estats energètics que pot adoptar el sistema i les energies corresponents a aquests estats. El principi de superposició ens diu que la molècula (o conjunt de molècules) es troba en un estat  $\Psi$  que és combinació de tots aquests estats propis  $\Gamma_n(\vec{R})$ ; que de la mesura de l'energia del sistema sempre en resultarà un dels valors possibles d' $E_n$  i que la probabilitat que el valor propi obtingut sigui un o bé un altre depèn del coeficient que el seu vector propi associat tingui en la combinació lineal d'estats propis que defineix  $\Psi$ . Fixem-nos que cada funció d'ona nuclear defineix una manera de moure els nuclis atòmics o, el que és el mateix, una manera de vibrar<sup>7</sup>. Per tant,  $\Gamma_n(\vec{R})$  i  $E$  és ni més ni menys que la descripció teòrica de l'**espectre d'estats i energies vibracionals** de la molècula.

En resum, el nostre pla de treball sempre inclourà dues etapes: en la primera calcularem la hipersuperfície d'energia potencial  $U_n(\vec{R})$  mitjançant l'equació de Schrödinger electrònica i en la segona obtindrem l'espectre vibracional  $\Gamma_n(\vec{R})$  i  $E$  a partir de l'equació SBO. Però no tots els estudis de química teòrica segueixen aquest esquema. En moltes ocasions els càlculs s'aturen abans del segon pas. És suficient? És lícit basar tot l'anàlisi teòric només en la informació provinent de l'equació electrònica? Prescindir del segon pas equival a suposar que en un sistema químic el moviment dels nuclis atòmics no és rellevant. Però això és tan disbarat com suposar que un ser viu no respira. Les molècules, tant si reaccionen com si no, estan sempre en moviment així que un estudi teòric rigurós necessita anar més enllà del càlcul electrònic i arribar fins al final, fins a la resolució de l'equació SBO.

---

*nuclear* incita a pensar que l'equació només descriu el moviment dels nuclis i això no és cert ja que els electrons també s'hi descriuen mitjançant el terme  $U_n(\vec{R})$ .

<sup>7</sup>A més de la vibració, el moviment molecular també inclou la rotació i la translació però en ser la vibració el tipus de moviment més interessant des del punt de vista químic, la molècula es descriu habitualment mitjançant coordenades internes i, per tant, sensibles només a la vibració.

Si l'estudi del moviment nuclear és tan important, perquè hi ha tants treballs que no contemplen la dinàmica de les molècules? Una possible justificació és l'augment del cost computacional, però el factor més determinant és el fet que els mètodes dinàmics encara estan en fase de desenvolupament i, com a conseqüència, hi ha molt poc *software* comercial a l'abast dels consumidors. Com que aquests mètodes encara no estan estandaritzats ni implementats, els químics teòrics que ens volem dedicar a l'estudi de la dinàmica molecular no tenim altre remei que fabricar-nos els nostres propis programes i adaptar-los al problema que volem estudiar. Per això aquesta tesi s'ha centrat en la determinació de la funció d'ona nuclear, perquè és una de les assignatures pendents de la química teòrica.

A continuació s'inclou una descripció dels mètodes emprats en l'estudi de la funció d'ona nuclear. Per una banda, donat que la tesi es presenta com a compendi d'articles, no té sentit que l'explicació dels mètodes de càlcul sigui completa i exhaustiva. Però d'altra banda, en tractar-se d'una investigació que es concentra més en la metodologia que en les aplicacions, tampoc podem obviar els mètodes de càlcul tan directament. Així doncs, buscant un compromís entre les exigències del format i les necessitats del contingut, la descripció de cadascun dels mètodes de càlcul que es presenta en la secció 1.2 inclou una breu explicació dels fonaments de la metodologia general i una síntesi del procediment del càlcul a través de les seves etapes bàsiques. L'apartat 1.2.1 s'ocupa del DVR (*Discrete Variable Representation*), un mètode emprat en la determinació de la funció d'ona de sistemes estàtics o independents del temps i l'apartat 1.2.2 s'ocupa del SC-IVR (*Semiclassical Initial Value Representation*) un mètode emprat en la determinació de la funció d'ona de sistemes dinàmics o dependents del temps. Al final, la tesi també inclou un apèndix on s'hi pot trobar informació complementària sobre els codis dels programes principals i les subrutines més importants corresponents als mètodes de càlcul desenvolupats.

## 1.2 Els mètodes de càlcul

### 1.2.1 DVR (*Discrete Variable Representation*)

#### 1.2.1.1 Fonaments del mètode

El DVR s'enmarca dins de la filosofia de treball coneguda com **VBR** (*Variational Basis Representation*). La metodologia VBR és una de les més emprades en la resolució de l'equació de Schrödinger independent del temps i, tal i com indica el seu nom, és variacional. Es caracteritza fonamentalment per (1) l'ús d'una base ortonormal de  $N$  funcions en l'expansió de la funció d'ona:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \Phi_i \quad (1.16)$$

i (2) la determinació dels valors propis i funcions pròpies mitjançant una diagonalització

del problema matricial  $N \times N$ :

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{c} \quad (1.17)$$

El terme **DVR** fou introduït per Lill, Parker i Light [4] com una aproximació de la metodologia VBR i es basa en una representació on les funcions de base s'associen a punts i l'operador d'energia potencial es representa per una matriu diagonal, els elements diagonals de la qual són essencialment el valor del potencial en aquests punts. El fet d'intentar descriure un problema mecano quàntic des de l'espai de punts i no des de l'espai de les funcions comporta algun inconvenient però també certs avantatges. El principal problema és que el DVR perd el caràcter variacional propi d'un mètode VBR [5] i la principal millora (clau de la seva eficàcia) és que l'avaluació i manipulació de l'operador Hamiltonià resulta molt més simple i, per tant, les despeses computacionals s'economitzen sensiblement.

La formulació del DVR emprada en aquesta tesi és la que D.T. Colbert i W.H. Miller [6] van presentar al 1992. El seu atractiu principal és que la matriu d'energia cinètica és extremadament simple i alhora universal en el sentit que no presenta cap referència explícita a la base de funcions que hi ha al darrere del desenvolupament. Un altre avantatge d'aquest DVR respecte a les versions anteriors és que la graella de punts és equiespaiada i aplicable a qualsevol superfície de potencial de manera que no ens hem de preocupar de les particularitats de cada problema químic. Les funcions de base associades a aquesta graella uniforme són funcions de Fourier (del mateix tipus que les funcions pròpies solució de la partícula en una caixa) i com que, portades a un cert límit, són formalment anàlogues a la funció  $\text{sinc}x = (\sin x)/x$ , aquesta formulació del DVR es coneix amb el nom de **sinc-DVR**.

### 1.2.1.2 Les etapes d'un càlcul *sinc-DVR*

Per veure amb més claredat com s'executa un càlcul *sinc-DVR*, vejem quines són les seves etapes bàsiques per a un problema bidimensional i en coordenades cartesianes:

1. Definició de la graella de punts equiespaiats en cadascuna de les direccions ortogonals  $x$  i  $y$ .
2. Construcció de la matriu Hamiltoniana a partir dels termes cinètic i potencial:

$$T_{ii'} = \frac{\hbar^2(-1)^{i-i'}}{2m\Delta x^2} \left\{ \begin{array}{ll} \pi^2/3, & i = i' \\ \frac{2}{(i-i')^2}, & i \neq i' \end{array} \right\} \quad (1.18)$$

$$V_{ii'} = \delta_{ii'} V(x_i) \quad (1.19)$$

$$H_{ij,i'j'} = T_{ii'}\delta_{jj'} + T_{jj'}\delta_{ii'} + \delta_{ii'}\delta_{jj'}V(x_i, y_j) \quad (1.20)$$

3. Obtenció dels valors propis  $\{E_n\}$  i els coeficients d'expansió de la funció d'ona  $\{c_{n,i}\}$ , mitjançant la diagonalització de la matriu Hamiltoniana.
4. Obtenció dels vectors propis  $\{\Psi_n\}$  (funcions d'ona) a partir de la combinació lineal definida pels coeficients d'expansió obtinguts en l'etapa anterior i les funcions

de la base ortonormal corresponent:

$$\Psi_n = \sum_{i=1}^N c_{n,i} \Phi_i \quad n = 0, \dots, N-1 \quad (1.21)$$

$$\Phi_i(x, y) = \left( \frac{2}{b_x - a_x} \right)^{1/2} \sin \left[ \frac{i\pi(x - a_x)}{b_x - a_x} \right] \left( \frac{2}{b_y - a_y} \right)^{1/2} \sin \left[ \frac{i\pi(y - a_y)}{b_y - a_y} \right] \quad (1.22)$$

on  $a_x$  i  $b_x$  caracteritzen l'interval de definició de la coordenada  $x$ ,  $a_y$  i  $b_y$  caracteritzen l'interval de definició de la coordenada  $y$ ,  $N$  és el nombre de punts i  $n$  indica el vector propi.

## 1.2.2 SC-IVR (*Semiclassical Initial Value Representation*)

### 1.2.2.1 Fonaments del mètode

L'SC-IVR s'enmarca dins del formulisme derivat de la interpretació, basada en la idea de les integrals de camí (*Path Integral*), que R.P. Feynman [7] va fer de la mecànica quàntica. Així doncs, aquesta metodologia no utilitza l'equació de Schrödinger de manera explícita sinó que parteix del concepte d'amplitud de transició entre dos punts. En la formulació de **Path Integrals**, l'amplitud de transició entre el punt  $a$  i el punt  $b$ ,  $K(b, a)$ , s'entén com la contribució de tots els camins possibles  $D_x(t)$  que porten de les condicions inicials  $a$  a les condicions finals  $b$ , cadascun d'ells pesat per una fase complexa que conté l'acció clàssica associada al camí  $S[b, a] = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt$ ; o dit d'una altra manera:

$$K(b, a) = \int_a^b e^{(i/\hbar)S[b, a]} D_x(t) \quad (1.23)$$

En el llenguatge d'estats i operadors, l'amplitud  $K(b, a)$  equival al solapament entre l'estat inicial i l'estat final del sistema, i l'estat final es defineix a partir de l'acció de l'operador d'evolució temporal sobre l'estat inicial:  $\langle \Psi_0 | \exp\{-i\hbar\hat{H}\} | \Psi_0 \rangle$ . A partir d'aquestes expressions purament quàntiques i l'ús de l'aproximació de **fase estacionària**, Van Vleck [8] va desenvolupar una expressió semiclàssica (SC) en la qual la suma de camins quedava restringida als camins clàssics.

Però l'expressió de Van Vleck era problemàtica ja que la cerca de solucions zero<sup>8</sup> implicada en la determinació dels múltiples camins clàssics possibles entre dos punts específics donat un temps fixe és molt complicada, especialment en sistemes caòtics. De la necessitat de resoldre aquest problema derivat de les condicions de contorn, en va néixer el desenvolupament que W. H. Miller [9] va fer de l'**IVR** (*Initial Value Representation*). Aquesta estratègia simplifica la determinació de tots els camins possibles mitjançant la següent transformació de coordenades:  $q_0, q_t \rightarrow q_0, p_0$ . D'aquesta manera, tal i com el seu nom indica, l'SC-IVR pot definir tots els camins clàssics que

<sup>8</sup>Els camins (o trajectòries) clàssics que parteixen de  $x_1$  i arriben a  $x_2$  donat un temps  $t$  venen determinats per les solucions de l'equació  $x_2(x_1, p_1) = x_2$ , que, en general, té múltiples arrels. Per això parlem d'aquest problema de doble condició de contorn com un problema de *cerca de solucions zero*.

contribueixen a l'expressió 1.23 a partir de les seves condicions inicials i, per tant, la cerca de solucions zero ja no és necessària.

L'SC-IVR primitiu es va formular en la representació de posicions, però la formulació de l'SC-IVR emprada en aquesta tesi es basa en una representació mixta de moments i posicions coneguda amb el nom de **Herman-Kluk** (HK) [10] [11] o SC-IVR en la representació d'estats coherents. En aquesta versió **SC-HK-IVR**, l'operador d'evolució temporal s'expressa de la següent manera:

$$e^{-i\hat{H}t/\hbar} = (2\pi\hbar)^{-F} \int \int dp_0 dq_0 C_t(p_0, q_0) e^{(i/\hbar)S_t(p_0, q_0)} |p_t q_t\rangle \langle p_0 q_0| \quad (1.24)$$

on  $F$  és la dimensionalitat de l'espai de coordenades,  $(p_0, q_0)$  són les condicions inicials pel moment i la posició que defineixen les trajectòries clàssiques,  $(p_t, q_t)$  són les corresponents variables evolucionades en el temps,  $S_t(p_0, q_0)$  és l'acció clàssica i  $C_t(p_0, q_0)$  és el **prefactor** de Herman-Kluk:

$$C_t(p_0, q_0) = \left| \frac{1}{2} \left( \frac{\partial q_t}{\partial q_0} + \frac{\partial p_t}{\partial p_0} + \frac{\gamma}{i} \frac{\partial q_t}{\partial p_0} + \frac{i}{\gamma} \frac{\partial p_t}{\partial q_0} \right) \right|^{1/2} \quad (1.25)$$

Els *bras* i els *kets* de l'expressió 1.24 són **estats coherents** (paquets d'ona de mínima incertesa) i les seves funcions d'ona en l'espai de posicions prenen la forma:

$$\langle q' | p q \rangle = \left( \frac{\gamma}{\pi} \right)^{F/4} \exp \left\{ -\frac{\gamma}{2} |q' - q|^2 + i p (q' - q_0) \right\} \quad (1.26)$$

on  $\gamma$  (que apareix en les expressions 1.25 i 1.26) és una constant relacionada amb l'amplada del paquet d'ona coherent. Els estats coherents són interessants perquè tenen la propietat de ser anàlegs als punts de l'espai de les fases clàssic centrats en  $(p, q)$  i alhora presenten una distribució al voltant d'aquest centre apropiada per a la descripció de fenòmens mecanoquàntics.

### 1.2.2.2 Les etapes d'un càlcul SC-HK-IVR

Per veure amb més claredat com s'executa un càlcul SC-HK-IVR, vejem quines són les seves etapes bàsiques:

1. Definició de les condicions inicials del centre del paquet d'ona  $(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ , el temps total de propagació i el nombre de trajectòries que volem emprar per descriure el sistema<sup>9</sup>.
2. Obtenció de l'evolució temporal del paquet d'ona a partir de la contribució de cadascuna de les trajectòries en termes del prefactor, de l'acció clàssica i del solapament amb l'estat coherent inicial:

---

<sup>9</sup>Cal dir que els valors d'aquests i altres paràmetres semiclassicals no es poden fixar a priori tan fàcilment sinó que en la majoria dels casos cal realitzar un seguit de tests preliminars. Per una explicació més detallada dels criteris que s'han de seguir en l'elecció dels paràmetres semiclassicals vegeu el subapartat 2.1.2.3.

$$\langle r|\Psi_t\rangle = \int \frac{dr_i^N dp_i^N}{2\pi\hbar^N} \langle r|r_t p_t\rangle C_t(r_i, p_i; t) \exp\left\{\frac{i}{\hbar} S_t(r_i, p_i; t)\right\} \langle r_i, p_i|\Psi_0\rangle \quad (1.27)$$

Abans d'acabar la introducció, és el moment de recapitular i de començar a dirigir la mirada cap als articles que han fet possible aquesta tesi doctoral. En els darrers apartats hem deixat clar que el nostre interès es concentra en l'estudi de la funció d'ona nuclear i també hem descrit, molt breument, els mètodes emprats per a la seva determinació. És a dir, sabem *què* volem calcular i també sabem *com* fer-ho. Però si anem més enrera, si retrocedim fins la primera frase de totes, recordarem que l'objectiu d'aquest gran edifici formal que s'anomena *química teòrica* és comprendre el comportament de les molècules. El concepte de funció d'ona és certament important, complexe i fins i tot bonic però no podem oblidar que també és teòric i, per tant, buit de significat físic mentre no l'apliquem a un sistema real. Així doncs, ha arribat l'hora de tocar de peus a terra i presentar quins són els fenòmens químics que han permès desenvolupar i aplicar els mètodes de càlcul de la funció d'ona nuclear estudiats en aquesta tesi.

### 1.3 La realitat química

Els fenòmens químics objecte d'estudi en el camp de la dinàmica quàntica molecular tenen una característica comú: en tots ells es manifesta, d'una manera o altra, la **deslocalització** de la funció d'ona nuclear. Aquesta deslocalització és un clar reflex de la naturalesa ondulatoria del matèria i es fa més evident com menys massics són els nuclis. Per aquest motiu el gran protagonista dels càlculs dinàmics és l'àtom d'hidrogen, el més lleuger de la taula periòdica.

Els diferents tipus d'alteracions<sup>10</sup> causades per la deslocalització de la funció d'ona nuclear són ben nombrosos: aparició de transicions espectroscòpiques de baixa energia degudes a la ressonància quàntica (coneguda també amb el nom d'intercanvi quàntic), valors anòmals del desplaçament químic en l'espectre de ressonància magnètica de l'àtom d'hidrogen  $^1H$  en els ponts d'hidrogen de barrera baixa (*Low Barrier Hydrogen Bonds*, LBHB), efectes isotòpics anòmals en els espectres moleculars i efecte cinètic isotòpic (*Kinetic Isotope Effect*, KIE) degut a l'efecte túnel nuclear, entre d'altres. I en aquesta llarga llista d'alteracions encara hi manquen els tres efectes quàntics que han estat objecte d'estudi durant la tesi: desviació de la Llei d'Arrhenius, alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri (EIE) i anomalies estructurals. En els propers apartats trobareu les descripcions d'aquests tres efectes acompanyades d'una breu explicació de les mancances dels models mecanoclàssics.

---

<sup>10</sup>Alteracions enteses com a anomalies en els resultats predits pels models mecanoclàssics.

### 1.3.1 Desviació de la Llei d'Arrhenius

Segons la teoria d'Arrhenius, la constant de velocitat d'una reacció química depèn de la temperatura segons l'expressió:

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.28)$$

on  $A$  s'anomena factor preexponencial i  $E_a$  energia d'activació, essent ambdues magnituds independents de la temperatura. Segons aquesta llei, si es representa el logaritme de la constant *vs.* l'invers de la temperatura s'obté una recta de pendent  $-E_a/RT$  i ordenada en l'origen  $A$  però, en certes ocasions (quan la reacció està protagonitzada per l'àtom d'hidrogen o bé es produeix a temperatures molt baixes) la realitat és que la recta només apareix a temperatures moderades o elevades. A temperatures baixes el comportament lineal desapareix per deixar pas a un comportament asimptòtic amb una recta horitzontal. D'aquesta desviació de la llei d'Arrhenius podem deduir que tant  $A$  com  $E_a$  depenen de la temperatura i que existeix una certa velocitat residual deguda a la capacitat del sistema per creuar la barrera energètica que separa reactius de productes sense superar-la, és a dir, deguda a l'efecte túnel nuclear.

#### 1.3.1.1 L'efecte túnel nuclear

L'efecte túnel nuclear és un efecte quàntic molt conegut que va ser predit des dels inicis de la mecànica quàntica i que no té cap correspondència en el marc de la mecànica clàssica. Bàsicament, correspon a la capacitat que tenen els sistemes mecanoquàntics de propagar-se a través d'una regió de la hipersuperfície d'energia potencial  $U(\vec{R})$  en la que el valor de l'energia total del sistema és inferior al valor de l'energia potencial en aquella zona.

En el context d'una reacció química en la que una barrera energètica genèrica separa les regions de  $U(\vec{R})$  de reactius i productes, l'efecte túnel es pot entendre com la capacitat que té el sistema que reacciona per propagar-se "a través" de l'esmentada barrera encara que la seva energia sigui inferior a la de la barrera. D'entre els factors que poden afectar la magnitud d'aquest efecte en destaquen dos: la massa del sistema que es transfereix a través de la barrera i la diferència energètica entre el cim de la barrera i l'energia del sistema [12]. Ambdós factors juguen en contra d'aquesta manifestació quàntica de manera que quant més gran sigui la massa i/o la diferència energètica, menor serà l'efecte túnel nuclear.

Segons la frase anterior, si hi ha algun àtom especialment susceptible d'experimentar efecte túnel nuclear aquest és, sense dubte, l'àtom d'hidrogen. Com a conseqüència, si volem comprendre la dinàmica d'un procés químic protagonitzat per l'H ens veiem obligats a recórrer a models mecanoquàntics. En aquests casos, la representació de  $\log k(T)$  *vs.*  $T$  es desvia clarament de la suposada recta d'Arrhenius i, per tant, una interpretació mecanoclàssica de la reacció és del tot insuficient.

L'article A inclòs en l'apèndix B se centra en la dinàmica d'una doble transferència protònica intramolecular. Els resultats d'aquest estudi es troben en l'apartat 2.2.1 i mostren una visible desviació de la llei d'Arrhenius, derivada de la presència de l'àtom d'hidrogen i el conseqüent efecte túnel nuclear. A més, en aquest treball es parla d'un

tercer factor que afecta la magnitud d'aquest efecte mecanoquàntic: la distància (en termes de moviment nuclear) que separa reactius i productes.

### 1.3.2 Alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri

L'Efecte Isotòpic d'Equilibri (EIE) es defineix com el quocient entre dues constants d'equilibri corresponents a dos processos químics que només es diferencien per una substitució isotòpica. En la formulació de la termodinàmica estadística [13] la constant d'equilibri associada al procés  $A + B \rightleftharpoons C + D$  depèn de les funcions de partició segons l'expressió:

$$K = \frac{Q_C Q_D}{Q_A A_B} \quad (1.29)$$

Si acceptem que les energies associades als diferents graus de llibertat d'una molècula són separables i additives, aleshores la funció de partició molecular es pot factoritzar de la següent manera:

$$Q = Q_{tr} Q_{vib} Q_{rot} Q_{el} \quad (1.30)$$

on  $Q_{tr}$  correspon a la funció de partició translacional,  $Q_{vib}$  correspon a la funció de partició vibracional,  $Q_{rot}$  correspon a la funció de partició rotacional i  $Q_{el}$  correspon a la funció de partició electrònica.

Si assumim que no hi ha acoblament entre els diferents modes normals de vibració, la funció de partició vibracional es pot separar en el producte de les contribucions individuals dels  $3N - 6$  modes normals:

$$Q_{vib} = \prod_{m=1}^{3N-6} q_m \quad (1.31)$$

cadascuna de les quals es descriu mitjançant un sumatori sobre les energies permeses:

$$q_m = \sum_{i=1}^n e^{-E_i^m / k_B T} \quad (1.32)$$

on  $k_B$  és la constant de Boltzman. Estrictament, de la mateixa manera que la funció de partició electrònica es determina a partir de les energies que s'obtenen com a solució de l'equació de Schrödinger electrònica, la funció de partició vibracional s'hauria de determinar a partir de les energies que s'obtenen com a solució de l'equació d'Schrödinger-Born-Oppenheimer (SBO) sobre la hipersuperfície de potencial  $U(\vec{R})$ . Però la majoria de paquets de programes de càlcul en química teòrica prescindeixen de  $U(\vec{R})$  i treballen directament amb l'aproximació harmònica.

#### 1.3.2.1 L'aproximació harmònica

L'aproximació harmònica es basa en tractar els modes normals que defineixen la vibració d'una molècula com si fossin simples oscil·ladors harmònics governats per la



clàssica llei de Hooke  $F = -kx$  on  $k$  s'anomena constant de força i es relaciona amb la freqüència  $\nu$  característica del mode mitjançant l'expressió:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (1.33)$$

Com que el potencial corresponent a un oscil·lador harmònic  $V = \frac{1}{2}kx^2$  només conté un terme quadràtic, la seva constant de força es desprèn directament del valor de la derivada segona del potencial i, per tant, el conjunt de freqüències que defineixen els modes normals característics d'una molècula s'obtenen (segons l'aproximació harmònica) a partir de la diagonalització de la matriu Hessiana en el punt de la hipersuperfície d'energia potencial corresponent a l'estructura en estudi.

Una vegada es coneixen els valors de  $\nu$ , la funció de partició vibracional de cada mode normal  $q_m$  es calcula sobre els valors propis que s'obtidrien en resoldre SBO si el terme corresponent a l'energia potencial tingués la forma pròpia d'un oscil·lador harmònic. Els valors propis corresponents a aquest oscil·lador harmònic quàntic hipotètic corresponen a les energies:

$$E_i^m = \left( i + \frac{1}{2} \right) h\nu_m \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (1.34)$$

Així doncs, en el marc de l'aproximació harmònica el càlcul de les magnituds termodinàmiques d'un sistema és molt més àgil del que seria el seu càlcul rigorós ja que s'assumeix que la hipersuperfície de potencial  $U(\vec{R})$  es comporta, al voltant del punt estacionari, de la mateixa manera que ho faria un potencial harmònic de freqüència igual al valor de la segona derivada del potencial en aquest punt i, per tant, tot s'acaba amb el càlcul de la matriu de derivades segones.

Però totes les aproximacions s'allunyen de la realitat i aquesta no és pas una excepció. Les interaccions que defineixen  $U(\vec{R})$  no només no són harmòniques sinó que, en algunes ocasions, l'anharmonicitat es fa tan evident que l'aproximació harmònica ja no és vàlida com a model. Per aquests casos, els paquets de programes comercials de càlculs teòrics no ofereixen cap *keyword* opcional. Una vegada més, quan és l'hora d'estudiar el moviment dels nuclis la oferta de *software* dedicat al seu tractament rigorós disminueix dràsticament. Així doncs, per tal de poder calcular EIE i altres magnituds termodinàmiques per a sistemes anharmònics, ha estat necessari programar una nova estratègia de càlcul, el codi de la qual es troba a l'apèndix A.

Els articles B i C inclosos en l'apèndix B se centren en la termodinàmica de varis complexes organometàl·lics que es caracteritzen per tenir 2 àtoms d'hidrogen entre els seus lligands. Alguns d'aquests sistemes presenten una  $U(\vec{R})$  clarament anharmònica al voltant del mínim i, per tant, l'aproximació harmònica no és gens indicada per a la descripció de la seva termodinàmica. Els resultats d'aquests estudis es troben a l'apartat 2.2.2 i mostren com, en alguns casos, les conclusions i prediccions derivades de l'aproximació harmònica s'allunyen, i no pas poc, de les que resulten del tractament rigorós.

### 1.3.3 Anomalies estructurals

#### 1.3.3.1 L'aproximació topològica

La determinació estructural a nivell teòric es basa en un anàlisi topològic de la hiper-superfície de potencial  $U(\vec{R})$ . Es parteix de la idea que la geometria de tota molècula estable correspon unívocament a un mínim local de  $U(\vec{R})$  i, per tant, la cerca d'estructures es tradueix en una cerca de mínims que han de complir dues condicions necessàries i suficients:

1. El gradient de  $U(\vec{R})$  en aquest punt ha de ser nul.
2. La diagonalització de la matriu de derivades segones de  $U(\vec{R})$  en aquest punt evaluada en coordenades cartesianes ponderades ha de resultar en un conjunt de valors propis tots ells positius excepte els corresponents a les translacions i rotacions globals, que han de ser nuls.

Fins aquí tot sembla perfectament coherent i correcte... però, en realitat, no ho és. Reduir la determinació estructural a una anàlisi topològica és, ens agradi o no als químics teòrics, una aproximació més. Prové de l'herència mecanoclàssica que tendeix a mirar-se les molècules (microscòpiques) com si fóssin cossos governats per les lleis de Newton (macroscòpiques) i no fa més que allunyar-nos de la visió mecanoquàntica de la matèria que tots hauríem d'anar incorporant a la nostra intuïció.

Però si l'anàlisi topològica és una aproximació clàssica a l'estructura, quina és llavors la descripció quàntica corresponent? La resposta es troba precisament a l'equació 1.1, la primera de totes. Determinar una estructura significa conèixer els valors de les distàncies i els angles que defineixen la geometria de la molècula. En el marc de la mecànica quàntica, aquestes magnituds físiques (distàncies i angles) s'anomenen observables i, tal i com ja hem vist en l'apartat 1.1.1 dedicat al formulisme, el seu valor (promig) es calcula a partir de l'acció de l'operador corresponent sobre la funció d'ona que descriu el sistema<sup>11</sup>:

$$\langle \bar{R} \rangle = \langle \Psi | \hat{R} | \Psi \rangle \quad (1.35)$$

I quina és aquesta funció d'ona? Doncs ja us ho podeu imaginar... la funció d'ona nuclear combinació lineal del conjunt de vectors propis que s'obtenen en resoldre l'equació SBO del sistema.

Acabem de veure que, estrictament, l'estructura teòrica d'una molècula no ve definida per  $\vec{R}_{min}$ , mínim local de  $U(\vec{R})$ , sinó per  $\langle \bar{R} \rangle$ , valor promig de l'observable  $R$ . Però en canvi, gairebé tots els estudis teòrics estructurals es basen en  $\vec{R}_{min}$  i no en  $\langle \bar{R} \rangle$ . Aquest fet fa pensar que l'aproximació clàssica ( $\vec{R}_{min}$ ) deu ser vàlida en la majoria dels casos. Comprobem-ho. Quines condicions s'han de complir perquè  $\vec{R}_{min}$  sigui una bona aproximació de  $\langle \bar{R} \rangle$ ? En primer lloc, hem de saber que en el cas de l'oscil·lador harmònic  $\langle \bar{R} \rangle$  coincideix exactament amb  $\vec{R}_{min}$ ; per tant, si el pou que confina  $\vec{R}_{min}$

<sup>11</sup>A la pràctica, per obtenir el promig d'un observable primer calculem el seu valor per a cadascun dels vectors propis que configuren  $\Psi$  i després suposem una distribució de Maxwell-Boltzman per tal d'obtenir  $\langle \bar{R} \rangle$  a una certa temperatura.

és perfectament harmònic, l'aproximació topològica és totalment vàlida. En segon lloc, cal tenir en compte que quan la massa del sistema és molt elevada, els nivells d'energia són tan baixos que queden compresos en la zona de comportament quadràtic de  $\vec{R}_{min}$  i, per tant, els vectors propis que configuren  $\Psi$  s'assemblen als de l'oscil·lador harmònic i  $\langle \vec{R} \rangle$  s'apropa a  $\vec{R}_{min}$ . És a dir que, perquè  $\vec{R}_{min}$  sigui una bona aproximació de  $\langle \vec{R} \rangle$  s'ha de complir, com a mínim, alguna d'aquestes dues condicions:

1. El pou que confina  $\vec{R}_{min}$  ha de ser perfectament harmònic.
2. La massa del sistema ha de ser gran.

Tal i com hem vist a l'apartat anterior dedicat a l'aproximació harmònica, les interaccions que defineixen  $U(\vec{R})$  solen ser poc harmòniques i, en alguns casos, fins i tot arriben a ser molt anarmòniques. Per tant, la primera condició poques vegades es compleix. La segona condició, en canvi, es compleix en la majoria dels casos per la senzilla raó que la varietat d'àtoms pesants és superior a la d'àtoms lleugers. Però la *majoria* no vol pas dir *tots*. Existeix una *minoria* nombrosíssima de processos protagonitzats per l'àtom d'hidrogen que no son prou massics com per descriure la seva estructura mitjançant l'aproximació topològica.

L'article D inclòs en l'apèndix B se centra en la descripció de l'estructura d'un complex organometàl·lic de dihidrogen. Els paràmetres geomètrics relatius als dos àtoms d'hidrogen presenten una  $U(\vec{R})$  força anarmònica i afecten, evidentment, a un sistema poc massic. Per tant... ja ens podem oblidar de l'estructura  $\vec{R}_{min}$ . Cap de les dues condicions de validesa de l'aproximació topològica es compleix i no ens queda altre remei que calcular  $\langle \vec{R} \rangle$  a partir de  $\Psi$ . Els resultats d'aquest estudi es troben a l'apartat 2.2.3 i mostren el fracàs de l'aproximació topològica i com els paràmetres geomètrics obtinguts a partir de  $\langle \vec{R} \rangle$  s'apropen molt més als valors experimentals que no pas els obtinguts a partir de  $\vec{R}_{min}$ .

## 1.4 Objectius

Arribat el moment de presentar els objectius de la tesi, no és fàcil concretar en poques línies la finalitat de més de quatre anys de feina. En el món de la recerca es trepitjen terrenys inexplorats i aquesta constant incertesa fa que, sovint, els treballs canviïn de rumb a mitja travessa. Una pregunta inicial pot topar amb una resposta inesperada; a partir d'aquesta es genera una nova pregunta que permet trobar encara una altra resposta... i així, en aquesta relació sinèrgica entre preguntes i respostes, el coneixement científic creix de mica en mica.

En el nostre cas, les preguntes i les respostes han girat sempre al voltant de la funció d'ona nuclear. De moment, hem aprofitat la introducció per repassar una mica el formulisme mecanoquàntic que enmarca el concepte de funció d'ona nuclear (secció 1.1), també hem descrit breument alguns dels mètodes que ens permeten determinar-

la (secció 1.2) i per últim hem exposat diverses manifestacions químiques de la seva deslocalització (secció 1.3).

Aquest plantejament tan centrat en la funció d'ona nuclear  $\Psi$  pot sobtar a algun lector perquè no és l'enfocament més habitual. Sovint, els treballs en química teòrica prescindeixen de la dinàmica dels nuclis i es limiten a l'estudi de la hipersuperfície de potencial  $U(\vec{R})$  o, encara menys, pretenen interpretar el procés químic real únicament a partir de la localització de certs punts aïllats en  $U(\vec{R})$ . És a dir que, el més freqüent és dedicar l'atenció a  $U(\vec{R})$  i no pas a  $\Psi$ . Això significa que al llarg de la història de la química teòrica s'ha fet molt per al desenvolupament dels mètodes que permeten calcular  $U(\vec{R})$  amb rigor i efectivitat computacional, però ben poc per als mètodes que permeten calcular  $\Psi$ . Per tant, en el camp de la dinàmica quàntica molecular encara hi ha molt camí per recórrer i aquesta tesi pretén convertir-se en un petit pas endavant, per minúscul que sigui, en aquest llarg viatge.

És probable que algú pensi que aquest interès en els mètodes per a la caracterització de la funció d'ona nuclear està motivat únicament per la satisfacció que experimenta un químic teòric purista quan avança en el desenvolupament formal, però el cert és que la motivació d'aquesta tesi també s'alimenta de la necessitat d'avançar en l'estandarització dels mètodes de dinàmica quàntica molecular (ja siguin estàtics o bé dinàmics). Com ja hem dit en algun altre moment, en els programes comercials de química teòrica les subrutines o *keywords* referents al tractament quàntic dels nuclis encara brillen per la seva absència. I no és pas perquè no siguin necessàries! En la secció 1.3 veïem com els fenòmens químics caracteritzats per la deslocalització de la funció d'ona nuclear són ben importants i nombrosos; i la necessitat es fa encara més evident i urgent quan el protagonista del fenomen és l'àtom d'hidrogen. La seva lleugeresa transforma les aproximacions mecanoclassiques en inservibles i exigeix, sense cap mena de dubte, que els tractaments mecanoquàntics s'incorporin al paquet d'eines que el químic teòric usa de manera quotidiana.

Tal i com anuncia el mateix títol, aquesta tesi inclou alhora **desenvolupament i aplicació** de mètodes teòrics. La relació entre el desenvolupament i l'aplicació d'un mètode és, d'alguna manera, "simbiòtica". Cadascuna de les parts obté benefici de l'altra o, més ben dit, ambdues parts es necessiten mútuament. L'aplicació necessita que el mètode es desenvolupi per tal de millorar la comprensió dels processos químics i el desenvolupament del mètode necessita que les aplicacions li donin sentit — perquè de què serveix un mètode de càlcul si no podem treure'n profit tot interpretant i predint fenòmens reals? Guiats per aquesta reflexió, hem estructurat els objectius de la tesi en dos grans blocs: el bloc del desenvolupament, orientat a la implementació i millora de mètodes de càlcul de la funció d'ona nuclear, i el bloc de l'aplicació, més proper a l'estudi de fenòmens químics concrets, realitzat mitjançant els mètodes desenvolupats en el bloc anterior.

## EL DESENVOLUPAMENT

Tal i com acabem de dir, un dels objectius principals d'aquesta tesi és contribuir al desenvolupament dels mètodes per a la caracterització de la funció d'ona nuclear. La frase que acabeu de llegir és tan solemne com inconcreta; així que si volem fer-la més entenedora, el millor serà traduir-la en termes més pràctics i recomençar... Un dels

objectius principals d'aquesta tesi és aconseguir, per a cadascun dels sistemes químics estudiats, un programa que calculi les magnituds físiques necessàries per descriure la funció d'ona nuclear i els fenòmens que es deriven de la seva deslocalització. L'objectiu final, doncs, és sempre "aconseguir un programa", però la quantitat i la qualitat de la feina a fer varia segons quin sigui el sistema químic a descriure, les magnituds a calcular, les prestacions del mètode i la disponibilitat de codis preliminars. Tenint en compte aquests factors, el desenvolupament d'un mètode pot incloure les següents tasques:

- En el cas que ja existeixin el mètode de càlcul i el codi corresponent, només caldrà **adaptar** el codi ja existent a les necessitats del sistema químic. Aquesta adaptació pot ser tan senzilla com afegir una sola variable o tan complexa com afegir una subrutina sencera però, sigui com sigui, el cert és que la intervenció del codi original serà sempre a nivell de les seves fonts. De fet, ja hem comentat en altres ocasions que el món de la dinàmica quàntica molecular es caracteritza (avui en dia) per una manca de sistemàtica i absència de programes comercials. Per aquest motiu, l'adaptació d'un codi a un nou sistema químic no serà mai un contratemps que se solucioni simplement canviant les *keywords* del fitxer d'entrada.

Aquest és el cas dels mètodes DVR i SC-HK-IVR, per a cadascun dels quals ja existeix un codi implementat per un altre membre del grup. Quan els haguem de fer servir, però, haurem d'adaptar-los a les particularitats del sistema químic en estudi ja que aquests codis originals no estan preparats per estudiar qualsevol tipus de potencial ni qualsevol sistema de coordenades.

- En el cas que ja existeixi el mètode de càlcul però no el codi corresponent, caldrà **implementar** el mètode ja existent i, a més, adaptar el nou codi a les necessitats de cada sistema químic. I encara que el mètode ja estigui dissenyat, la seva implementació no sol ser massa trivial. Al parer de molts, la frase que millor descriu un procés d'implementació és la dita *del dit al fet hi ha un gran tret!* Una cosa és tenir les "instruccions", però una altra de ben diferent és transformar-les en algorismes que calculin exactament el que volem. Perquè de la mateixa manera que una reacció química no es comporta mai tan bé al laboratori com sobre el paper, un mètode de càlcul tampoc funciona tan fàcilment a la pràctica com en la teoria.

Aquest és el cas del *mètode espectral*<sup>12</sup> pel qual no disposem de cap codi. Per tant, quan el necessitem no tindrem altre remei que implementar-lo partint de zero, amb totes les dificultats que això representa.

- En el cas que no existeixin ni el mètode de càlcul ni el codi corresponent, caldrà primer **idear** una nova metodologia i després **implementar**-la en forma de programa operatiu.

Aquest és el cas de les magnituds termodinàmiques anharmòniques<sup>13</sup>, per les quals no disposem de cap mètode de càlcul ni, òbviament, de cap codi. Per tant,

<sup>12</sup>Del *mètode espectral* no en parlem fins al subapartat 2.1.2.2.

<sup>13</sup>Les magnituds termodinàmiques anharmòniques són les que incorporen anharmonicitat i, per tant, prescindeixen de l'aproximació harmònica en menor o major grau. Trobareu la descripció del seu càlcul al subapartat 2.1.3.2.

quan les necessitem, no podem fer altra cosa que idear algun mètode de càlcul i posteriorment "materialitzar-lo" en forma de programa.

Així doncs, quan expliquem els objectius orientats cap al desenvolupament dels mètodes de càlcul de la funció d'ona nuclear, en el fons, el que estem dient és que la nostra intenció és avançar pel camí del rigor dels càlculs nuclears, encara que el "peatge" pugui sortir una mica car ja que, en la majoria dels casos, no només haurem de treballar sinó que, a més, ens haurem de fabricar nosaltres mateixos les eines de treball.

### L'APLICACIÓ

L'altre gran objectiu d'aquest treball d'investigació és estudiar fenòmens químics en els quals es manifesta la deslocalització de la funció d'ona nuclear, mitjançant l'aplicació dels mètodes de càlcul desenvolupats en aquesta mateixa tesi doctoral. Alhora, ens agradaria mostrar que la descripció d'aquests fenòmens no pot basar-se en models mecanoclàssics com els que condueixen a l'aproximació harmònica o bé a l'aproximació topològica, sinó que ha de recórrer necessàriament a models mecanoquàntics (o, com a mínim, semiclassicals) que tractin els nuclis atòmics amb el rigor que es mereixen. De tots els efectes químics que deriven de la naturalesa ondulatoria de la matèria, n'estudiarem fonamentalment tres: la desviació de la Llei d'Arrhenius, l'alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri i les anomalies estructurals. Els propòsits en cada cas són els següents:

- En el cas de la **desviació de la Llei d'Arrhenius**, la nostra intenció és comprendre les particularitats cinètiques d'una doble transferència protònica intramolecular a partir de la variació de la seva constant de velocitat (teòrica) amb la temperatura. Aprofitarem per mostrar que el model teòric d'una reacció química no es pot basar únicament en les energies i les geometries d'uns pocs punts de  $U(\vec{R})$  sinó que ha de ser molt més complexe i incloure factors com les distàncies (en termes de moviment nuclear) que separen aquests punts o, encara millor, descriure el procés globalment mitjançant una SEP bidimensional que inclogui simultàniament tots els mecanismes rellevants.
- En el cas de l'**alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri (EIE)**, el nostre objectiu és estudiar els EIE de processos que afecten una família de compostos tan interessant com és la dels complexos organometàl·lics de dihidrogen. Concretament, volem estudiar l'equilibri d'addició de  $H_2$  en dihidrogens allargats i el del tautomerisme dihidrur/dihidrogen en un complex de Kubas. Degut a la seva elevada anharmonicitat, la termodinàmica d'aquests complexos no es pot descriure a partir de l'aproximació harmònica i per tant serà molt convenient idear un mètode que inclogui l'anharmonicitat del sistema. Finalment, la comparació dels resultats harmònics amb els resultats anharmònics ens permetrà estudiar l'aplicabilitat de l'aproximació harmònica en aquest tipus de sistemes químics.
- En el cas de les **anomalies estructurals**, el nostre propòsit és descriure alguns paràmetres estructurals de sistemes en els quals l'aproximació topològica fracassa, com és el cas dels complexos de dihidrogen allargats. Intentarem obtenir els valors mitjos d'aquests observables estructurals a partir d'un model semiclassical bidimensional i la comparació d'aquests resultats amb els anàlegs DVR servirà

per validar l'ús de l'estratègia semiclàssica en aquest tipus de problemes químics. D'aquesta manera, si l'SC-IVR resulta ser efectiu, l'estudi servirà de punt de partida per a posteriors descripcions multidimensionals d'aquests complexos.

Per tant, parlar dels objectius orientats cap a l'aplicació dels mètodes de càlcul de la funció d'ona nuclear és parlar del nostre interès en contribuir a la comprensió dels fenòmens químics governats per les lleis mecanoquàntiques (tan pel que fa a electrons com a nuclis atòmics) i també en aprofitar aquestes aplicacions per tal de desenvolupar i millorar cada vegada més els mètodes de càlcul nuclear.





## Capítol 2

# Resultats i Discussió

En aquest capítol explicarem quins han estat els resultats obtinguts en els treballs que han anat teixint aquesta tesi doctoral. Tots ells, excepte el primer<sup>1</sup>, apareixen en l'apèndix B en forma d'article. L'estructura de l'exposició intenta ser coherent amb la dels objectius i per això hem agrupat els resultats relatius al **desenvolupament** de mètodes per a la determinació de la funció d'ona nuclear en la secció 2.1 i els resultats relatius a l'**aplicació** dels mètodes de càlcul anteriors en l'estudi de manifestacions químiques de la deslocalització de la funció d'ona nuclear en la secció 2.2.

### 2.1 El Desenvolupament

Els mètodes emprats en la determinació de la funció d'ona nuclear han estat bàsicament dos: el DVR (*Discrete Variable Representation*) i l'SC-IVR (*Semiclassical Initial Value Representation*). Com que no existeixen programes comercials generalitzats per a cap d'aquests dos mètodes, abans de poder-los aplicar a l'estudi de fenòmens químics reals ha calgut confeccionar els codis corresponents. Afortunadament, el grup de recerca disposava de primeres versions dels programes implementades anteriorment per Ricard Gelabert, també membre del grup. Això implica que la programació no ha hagut de començar de zero però no significa que no hagi calgut programar. Hem partit d'un codi inicial i, segons la naturalesa del problema químic i les magnituds a calcular, aquest codi ha estat modificat i/o ampliat en funció de les necessitats. El grau i el nivell de programació han estat diferents en cada cas (des d'un simple canvi de subrutines comercials de diagonalització de matrius en el cas del DVR, fins a l'elaboració completa de la subrutina que calcula valors i vectors propis en el cas de l'SC-IVR), però una certa intervenció sempre ha estat necessària. En els propers apartats tractarem les accions més importants realitzades a nivell de desenvolupament començant pel DVR, seguint amb l'SC-IVR i acabant amb alguns resultats que no són

---

<sup>1</sup>El treball realitzat al voltant de la *transformació afí* i que es presenta en l'apartat 2.1.1 forma part d'un estudi que encara no ha acabat (pel que fa a la part aplicada a un problema concret) i, per tant, encara no ha estat publicat. No obstant, hem decidit incloure a la tesi els resultats del desenvolupament realitzat en aquest treball degut al seu interès metodològic.

propis de cap mètode en concret i que per això hem etiquetat amb el nom de *genèrics*.

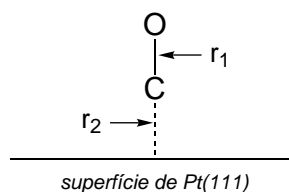
### 2.1.1 DVR

En aquest apartat parlarem de les principals aportacions que, durant el transcurs de la tesi, s'han anat implementant al codi DVR. No parlarem, en canvi, de cap de les múltiples petites modificacions que han calgut per tal d'adaptar el mètode a cada problema químic particular. Aquestes petites modificacions afecten, sobretot, a la graella de punts (filtres topològics, filtres energètics, distribucions simètriques...) però, tot i ser necessàries per a l'aplicació del mètode, no són prou rellevants com per detallar-les en aquest context. Tampoc parlarem de la implementació de la *dspevx*, una subrutina del paquet informàtic LAPACK (*Linear Algebra PACKage*) [14] que permet realitzar diagonalitzacions parcials i, per tant, agilitza molt el càlcul DVR en el cas que només ens interessin uns valors i vectors propis concrets. L'ús de la *dspevx* ha millorat molt l'eficàcia del programa però tampoc té sentit detallar la seva implementació ja que es tracta, simplement, de l'aplicació d'una subrutina comercial. De què parlarem, llavors? Doncs de la implementació d'un tipus de transformació que amplia el camp d'aplicació del mètode DVR a sistemes descrits per coordenades no ortogonals: la *transformació afí*.

#### EL REQUERIMENT D'ORTOGONALITAT

En l'apartat 1.2.1 vèiem que l'atractiu principal del mètode *sync*-DVR és una matriu d'energia cinètica simple i universal. Aquesta simplicitat, però, es produeix només en el cas que les coordenades emprades siguin **ortogonals** ja que, en aquestes condicions, l'operador d'energia cinètica  $\hat{T}$  no conté termes creuats i els elements de la matriu corresponent  $T_{ii'}$  es calculen fàcilment mitjançant l'expressió 1.18.

Un dels sistemes químics que hem estudiat durant la tesi ha estat la molècula de CO adsorbida *on top* sobre una superfície de Pt(111). En col·laboració amb un grup de recerca que treballa habitualment en càlculs electrònics de gasos adsorbits sobre superfícies metàl·liques<sup>2</sup>, hem evaluat el grau d'anharmonicitat dels modes de vibració corresponents a l'*stretching* de l'enllaç Pt-C i de l'enllaç C-O:



L'anàlisi s'havia de realitzar a partir de la determinació de la funció d'ona nuclear del sistema descrit per una SEP (superfície d'energia potencial) de coordenades  $r_1$  (distància C-O) i  $r_2$  (distància Pt-C). Aparentment no hi havia cap dificultat especial en el

<sup>2</sup>Grup de Química Quàntica de Superfícies de la Facultat de Química de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, dirigit per Josep M. Ricart.

càlcul però de seguida ens vam adonar que  $r_1$  i  $r_2$  no són coordenades ortogonals i que, per tant, el mètode *sinc*-DVR, tal i com el teníem implementat, no es podia utilitzar per a l'estudi d'aquest sistema. Per tal de superar aquest entrebanc inicial disposàvem de dues alternatives ben diferents: una, deduir quina seria l'expressió de la matriu  $T_{ii'}$  corresponent a un operador  $\hat{T}$  amb termes creuats, i l'altra, introduir un canvi de variables que ens permetés descriure els dos *stretchings* mitjançant coordenades ortogonals. Ja us podeu imaginar quina de les dues va ser l'opció escollida, evidentment: la segona. A continuació, encara que no aparegui en cap de les publicacions que inclou la tesi, explicarem en què consisteix i com s'implementa en el DVR aquest canvi de coordenades ja que ens ha semblat interessant a nivell metodològic i molt útil per als qui, en un futur, es trobin amb un problema semblant a les mans.

### 2.1.1.1 La transformació afí

La transformació afí és una eina molt emprada en l'estudi de la dinàmica de sistemes de tres cossos del tipus  $A-B-C$ . A l'hora de descriure el sistema, les coordenades internes  $r_1$  (distància  $A-B$ ) i  $r_2$  (distància  $B-C$ ) són les més atractives perquè faciliten la interpretació química dels resultats però, en canvi, la seva manca d'ortogonalitat dificulta la resolució de l'equació SBO ja que l'operador  $\hat{T}$  corresponent conté un terme creuat:

$$\hat{T}(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \frac{m_A(m_B + m_C)}{(m_A + m_B + m_C)} \dot{r}_1^2 + \frac{1}{2} \frac{m_C(m_A + m_B)}{(m_A + m_B + m_C)} \dot{r}_2^2 + \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B + m_C)} \dot{r}_1 \dot{r}_2 \quad (2.1)$$

Així doncs,  $r_1$  i  $r_2$  són les més atractives però no pas les més eficients. Les coordenades que més ens convenen en aquests casos són precisament les que obtenim en aplicar una *transformació afí* [15]:  $(r_1, r_2) \rightarrow (x, y)$ , on

$$r_1 = x - y \tan \Theta \quad \text{i} \quad r_2 = \alpha y \sec \Theta. \quad (2.2)$$

essent

$$\alpha = \left[ \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_C(m_A + m_B)} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

i

$$\sin \Theta = \frac{\alpha m_C}{m_B + m_C} = \left[ \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

En aquest nou sistema de coordenades  $x$  i  $y$ , l'operador d'energia cinètica perd el terme creuat que tanta nosa ens feia i recupera la simplicitat característica del DVR:

$$\hat{T}(x, y) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \dot{y}^2 \quad (2.5)$$

on

$$m = \frac{m_A(m_B + m_C)}{(m_A + m_B + m_C)} \quad (2.6)$$

Ara que ja sabem en què consisteix la transformació afí, vegem com s'implementa en la metodologia DVR. A primera vista, sembla que només es tracti d'afegir una nova

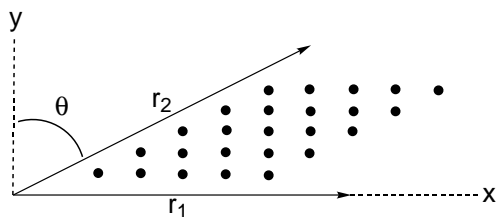


Figura 2.1: Representació dels punts d'una graella DVR en les coordenades no ortogonals  $(r_1, r_2)$  i en les coordenades ortogonals  $(x, y)$ .

etapa que serveixi per aplicar el canvi de variables  $(r_1, r_2) \rightarrow (x, y)$ , després de definir la graella de punts i abans de construir la matriu Hamiltoniana (per recordar les etapes d'un càlcul DVR rellegiu el subapartat 1.2.1.2). Però a la pràctica, com és habitual, la implementació no és tan evident. Resulta que el *sinc*-DVR necessita que els punts de la graella emprada en la construcció de la matriu Hamiltoniana siguin equiespaiats. Però qui ens garanteix que els punts de la graella  $(r_1, r_2)$  es mantindran equiespaiats una vegada s'hagin transformat en punts de la graella  $(x, y)$ ? Si expressem aquesta condició en forma d'equacions algebraiques, arribem a la conclusió que la característica que haurà de complir la graella  $(r_1, r_2)$  és que els seus punts estiguin alineats sobre rectes de pendent  $m_C/(m_B + m_C)$  o, en termes més pràctics, que

$$\frac{\Delta r_1}{\Delta r_2} = \frac{m_C}{m_B + m_C} \quad (2.7)$$

essent  $\Delta r_1$  l'espaiat de punts en la direcció  $r_1$  i  $\Delta r_2$  l'espaiat de punts en la direcció  $r_2$ .

Així doncs, per enumerar les etapes bàsiques pròpies de l'execució d'un càlcul *sinc*-DVR amb transformació afí, només caldrà copiar l'esquema exposat en l'apartat 1.2.1.2 i desglossar la primera etapa en els següents dos apartats:

- 1a. Definició de la graella de punts equiespaiats en cadascuna de les direccions no ortogonals  $r_1$  i  $r_2$ , tenint en compte la condició expressada en l'equació 2.7.
- 1b. Definició de la graella de punts equiespaiats en cadascuna de les direccions ortogonals  $x$  i  $y$ , mitjançant la transformació afí de la graella definida en l'etapa 1a.

La figura 2.1 ens ajuda a entendre gràficament quin és l'efecte de la transformació afí sobre la SEP.  $U(\vec{R})$  adopta una forma esbiaixada, típica dels estudis dinàmics de processos triatòmics tan clàssics com F+H-H. De fet, a les coordenades  $x$  i  $y$  també se les coneix amb el nom de coordenades esbiaixades (*skewed coordinates*).

Aquest protocol ha estat implementat al codi *sinc*-DVR i serà de gran utilitat per a qualsevol químic que s'enfronti amb un problema dinàmic del tipus  $A-B-C$ . Només

caldrà seguir les instruccions que acabem d'enumerar i tenir present que les expressions relatives a la transformació afí poden simplificar-se segons quina sigui la relació de masses en el sistema<sup>3</sup>.

### 2.1.2 SC-IVR

En aquest apartat parlarem de les principals aportacions que s'han implementat al codi SC-HK-IVR. L'SC-IVR és el mètode de càlcul que més treball de desenvolupament ha generat en aquesta tesi. Per una banda, la metodologia en sí encara no està del tot consolidada; la seva formulació segueix incorporant millores i de mica en mica les seves aplicacions es van fent un lloc en el camp dels estudis moleculars. Per altra banda, el nostre grup de recerca pràcticament no tenia experiència en aquest tipus d'estratègia de càlcul. Com a conseqüència de la manca d'estàndards i de bagatge, el desenvolupament de l'SC-IVR ha comportat un gran esforç de comprensió i també moltes hores de programació i recompilació del codi. El primer subapartat (2.1.2.1) gira al voltant de quin és el perquè del nostre interès en desenvolupar aquest mètode: l'augment dimensional, una de les grans necessitats actuals de la dinàmica quàntica molecular. En el segon subapartat (2.1.2.2) hi trobareu una descripció detallada de les modificacions que han calgut per posar a punt el codi (protagonitzades per la implementació del *mètode espectral*). I per últim, el tercer subapartat (2.1.2.3) conté bàsicament les instruccions d'ús del programa, dedicat especialment a futurs usuaris.

#### 2.1.2.1 L'augment dimensional

Tot i que els espectaculars avenços en la potència dels ordinadors i en el desenvolupament d'algorismes de càlcul eficients han permès eliminar moltes de les aproximacions necessàries per resoldre l'equació de Schrödinger electrònica i, per tant, obtenir  $U(\vec{R})$ , les prestacions del maquinari i programari actuals encara són deficientes a l'hora de resoldre l'equació SBO (Schrödinger-Born-Oppenheimer) amb tota la seva dimensionalitat. Com a conseqüència, els estudis de dinàmica quàntica molecular es veuen obligats a reduir la realitat hiperdimensional a models d'unes poques dimensions i d'aquesta manera, encara que s'intentin escollir les coordenades més representatives del total, es produeix una pèrdua insalvable d'informació que empobreix el model físic. Així doncs, tot esforç destinat a poder evitar aquesta reducció tan forçosa com indesitjada val la pena.

Per tal que ens fem una idea de les despeses computacionals d'un càlcul de dinàmica molecular, fixem-nos en els requeriments dels càlculs DVR. En el mètode DVR el temps de CPU associat a la diagonalització completa<sup>4</sup> és proporcional a l' $N$ èssima potència de la grandària de la base (essent  $N$  la dimensionalitat del problema) i la memòria RAM és proporcional al quadrat de la potència anterior.

<sup>3</sup>En el cas concret de l'adsorció de CO sobre Pt(111), com que  $m_{Pt} \gg m_C, m_O$ , si  $O=A$ ,  $C=B$  i  $Pt=C$  les expressions 2.3, 2.4 i 2.6 se simplifiquen en  $\alpha = [m_A/(m_A + m_B)]^{1/2}$ ,  $\sin \Theta = \alpha$  i  $m = m_A$  respectivament.

<sup>4</sup>Afortunadament, no sempre és necessari que la diagonalització de la matriu sigui completa. Sovint, només necessitem uns pocs valors i vectors propis de manera que la diagonalització pot ser

	DVR	SC-IVR
<i>CPU</i>	$\propto M^N$	$\propto N^3$
<i>RAM</i>	$\propto (M^N \times M^N)$	$\propto N^2$

Taula 2.1: Comparació dels requeriments computacionals dels mètodes DVR i SC-IVR.  $M$  és el nombre de punts DVR en una sola dimensió i  $N$  la dimensionalitat del problema.

Afortunadament, existeixen altres metodologies amb menors requeriments computacionals. Aquest és el cas de l'SC-IVR, on els requeriments de CPU són de l'ordre del cub de la dimensionalitat i els de memòria de l'ordre del quadrat de la dimensionalitat. Fixem-nos en la taula 2.1, que compara més clarament els requeriments computacionals dels dos mètodes esmentats. De seguida ens adonem que l'SC-IVR és molt més barat que el DVR, especialment a mesura que  $N$  augmenta. De fet, a partir de  $N = 4$  el càlcul DVR esdevé inabordable mentre que s'han arribat a fer càlculs SC-IVR per  $N = 300$  [16]<sup>5</sup>. Així doncs, el mètode SC-IVR es presenta com una possible solució a les necessitats d'augment dimensional en els càlculs de dinàmica molecular. No obstant, no oblidem que l'SC-IVR és una aproximació semiclàssica i que, per tant, hem de sospesar la relació "qualitat/preu". És a dir que, en l'estudi de problemes de poques dimensions escollirem el *rigor* mecanoquàntic del DVR (encara que sigui més *car*) i en l'estudi de problemes de moltes dimensions escollirem l'*estalvi* de l'SC-IVR (encara que sigui *aproximat*).

Aparentment, doncs, els mètodes semiclàssics semblen molt prometedors, però hi ha un inconvenient: l'SC-IVR es troba encara en fase de desenvolupament metodològic i no es pot fer servir de manera rutinària ni generalitzada. Les seves aplicacions tot just comencen a aparèixer en escena i, de fet, encara no se sap del cert quin és l'abast del seu ús ni la seva eficiència. Per tant, abans d'engrescar-nos a resoldre problemes hiperdimensionals, necessitem superar una etapa prèvia de calibració del mètode que ens garanteixi que l'aproximació semiclàssica és vàlida per descriure el tipus de sistemes químics que ens interessin.

#### CALIBRACIÓ I POSADA A PUNT

Tota calibració requereix un mètode de referència. Necessitem un mètode robust i consolidat que ens guiï, que ens serveixi de criteri per avaluar l'efectivitat del mètode que estem probant. Un bon mètode de control en la calibració de l'SC-IVR és precisament el DVR, ja que ens proporciona la solució estrictament quàntica a la qual el resultat semiclàssic hauria de convergir. Així doncs, el treball presentat en aquesta tesi com a article D i explicat en l'apartat 2.2.3 aprofita la descripció d'un problema d'estructura molecular realitzat mitjançant càlculs SC-IVR i DVR bidimensionals com a test de

parcial i el càlcul s'abarateix considerablement.

<sup>5</sup>Cal puntualitzar que gran part de les 300 dimensions tractades en aquest treball s'han inclòs en forma d'oscil·ladors harmònics acoblats, que encareixen poc el càlcul ja que contribueixen a la matriu de derivades segones només amb termes diagonals.

validació de l'estratègia semiclàssica.

Com ja hem comentat anteriorment, les prestacions del programa SC-HK-IVR que teníem a l'abast eren insuficients per a les nostres necessitats. Una vegada més, abans de poder fer servir el programa hem hagut de reprogramar-lo nosaltres mateixos. Com que el codi inicial de l'SC-IVR que ens va arribar a les mans era una versió monodimensional preparada per proporcionar l'evolució temporal del paquet d'ona  $\Psi(r, t)$ , però nosaltres necessitàvem una versió bidimensional que ens proporcionés l'espectre de valors propis i funcions pròpies del sistema  $E_i$  i  $\Psi(r, E_i)$ , i ens calculés també els valors promig de certs observables, la "posada a punt" del codi va incloure bàsicament tres tasques:

1. Introduir les modificacions necessàries per tal d'obtenir una versió 2D del codi.
2. Introduir les modificacions necessàries per tal d'obtenir una versió del programa que, a partir de  $\Psi(r, t)$ , obtingués l'espectre de valors propis i funcions pròpies del sistema.
3. Introduir les modificacions necessàries per tal d'obtenir una versió del programa que, a partir de l'espectre de funcions pròpies del sistema, calculés els valors promig de certs observables.

L'obtenció de  $E_i$  i  $\Psi(r, E_i)$  a partir de  $\Psi(r, t)$  s'aconsegueix mitjançant l'ús d'un mètode basat en les propietats espectrals de les solucions de l'equació de Schrödinger depenent del temps i que, per aquest mateix motiu, hem batejat amb el nom de *mètode espectral*. La seva aplicació no ha estat gens fàcil ni trivial sinó ben complexa i interessant. Donades les seves característiques hem cregut que es mereixia una atenció especial dins d'aquesta tesi i li hem "dedicat" el següent subapartat.

### 2.1.2.2 El mètode espectral

En aquest subapartat parlarem de la implementació d'un mètode que permet obtenir l'espectre de valors i vectors propis del sistema a partir de la solució numèrica de l'equació de Schrödinger depenent del temps  $\Psi(r, t)$  [17]. Les seves etapes bàsiques són les següents:

1. Càlcul de la funció d'autocorrelació:  $A(t) = \langle \Psi_0 | \Psi_t \rangle$ .
2. Obtenció de l'espectre d'energies del sistema a partir de la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació obtinguda en l'etapa anterior i mitjançant l'expressió:

$$I(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \text{Re} \left[ \int_0^\infty e^{iEt/\hbar} A(t) dt \right] \quad (2.8)$$

3. Obtenció de les funcions pròpies associades als valors propis obtinguts en l'apartat anterior mitjançant l'expressió:

$$|\Psi_n\rangle \propto \frac{1}{T} \int_0^T e^{iE_n t/\hbar} |\Psi_t\rangle dt \quad (2.9)$$

on  $T$  és el temps total de propagació i  $E_n$  és el valor propi  $n$  identificat en  $I(E)$ .

Amb la intenció que aquesta tesi sigui el màxim d'útil per altres químics teòrics que necessitin implementar el mètode espectral, a continuació explicarem quins són els factors pràctics a tenir en compte a l'hora d'implementar-lo<sup>6</sup>. A més, a l'apèndix A podeu trobar-hi les fonts de la subrutina *espectre* corresponent a les etapes 1 i 2, i les fonts del programa *espectref* corresponent a l'etapa 3.

**ETAPA 1: L'AUTOCORRELACIÓ.** La primera etapa del mètode espectral no té cap secret. Una vegada coneixem l'evolució temporal del paquet d'ona (que obtenim com a resultat del càlcul SC-IVR), l'únic que cal fer és calcular la funció d'autocorrelació  $A(t) = \langle \Psi_0 | \Psi_t \rangle$ . Com que  $\Psi_t$  és una funció complexa,  $A(t)$  també ho serà.

**ETAPA 2: LA TRANSFORMADA DE FOURIER I ELS VALORS PROPIS.** La segona etapa ja no és tan plàcida com la primera sinó que presenta alguns entrebancs. En primer lloc, és útil considerar la possibilitat d'incorporar el mètode conegut amb el nom de *filter-diagonalisation* [18], molt eficient en l'extracció de freqüències a partir d'un fragment curt d'una senyal dependent del temps. En el nostre cas, l'ús d'aquesta estratègia ens permet eliminar el soroll i reduir el temps de propagació necessari per tal d'obtenir una  $I(E)$  amb una resolució acceptable. El mètode es basa en multiplicar el senyal per una funció filtre, que en el nostre cas ha estat Gaussiana, de manera que l'equació 2.8 es transforma en

$$I(E) = \frac{1}{\pi\hbar} \text{Re} \left[ \int_0^\infty e^{iEt/\hbar} A(t) e^{-\alpha^2 t^2} dt \right] \quad (2.10)$$

on  $\alpha = 0.5^{1/2}(9, 5/T)$  i  $T$  és el temps total de propagació [19]. En segon lloc, resulta que la *NAG (Numerical Algorithms Group)* [20], que és el paquet d'algorismes que hem emprat en la programació d'aquest codi, no disposa de subrutina per a la transformada de Fourier sinó per a l'**antitransformada**. Així doncs, a la pràctica, hem hagut d'obtenir la transformada a partir del complex conjugat de l'antitransformada del complex conjugat d' $A(t)$ , és a dir:

$$I(E) \propto \left[ \int_{-\infty}^\infty e^{-iEt/\hbar} A(t)^* e^{-\alpha^2 t^2} dt \right]^* \quad (2.11)$$

En tercer i darrer lloc, cal saber que l'**ordre** dels components del vector  $I(E)$ , quan aquest surt de la subrutina *c06ecf* que realitza la transformació, no és gens obvi: la primera meitat conté les energies positives en ordre creixent i la segona meitat conté les energies negatives, també en ordre creixent. Aquest aparent "caprici" deriva de l'FFT (*Fast Fourier Transform*) [21], l'algorisme emprat en *c06ecf*. Tenint en compte aquest darrer comentari, una vegada coneixem l'espectre  $I(E)$  només cal representar-lo gràficament i els seus màxims locals ens mostraran quines són les energies corresponents als valors propis del sistema.

---

<sup>6</sup>Aquest tipus d'informació gairebé mai apareix en els articles ni en els llibres perquè, sovint, es considera obvia; però el cert és que, quan arriba el moment de programar les obvietats són ben escasses i qualsevol consell funcional s'agraeix moltíssim!



**ETAPA 3: LES FUNCIONS PRÒPIES.** La tercera etapa, a diferència de la segona, no presenta cap "cop amagat". Per a cadascun dels valors propis identificats en l'etapa 2 resollem l'equació 2.9 i obtenim el seu vector propi associat.

### 2.1.2.3 Elecció dels paràmetres semiclàssics

Si en el subapartat anterior hem donat algunes instruccions útils per a qui vulgui posar a punt l'SC-HK-IVR mitjançant la implementació del *mètode espectral*, en aquest subapartat donarem algunes instruccions útils per a qui el vulgui fer servir. Abans d'executar el programa cal escollir el valor de certs paràmetres semiclàssics i, donat que l'elecció no és gens trivial, ens ha semblat apropiat descriure amb un cert detall quins són els criteris i l'ordre que han de guiar aquest pas previ. De paràmetres a fixar en l'*input* del càlcul semiclàssic n'hi ha una pila, però els més crítics són els quatre que descriurem a continuació: l'amplada de l'estat coherent, el temps de propagació, el nombre de mostres i el nombre de trajectòries.

**L'AMPLADA DE L'ESTAT COHERENT.** L'amplada de l'estat coherent es controla precisament mitjançant la constant  $\gamma$  que apareix a les expressions 1.25 i 1.26. El criteri que ens convé escoltar a l'hora d'escollir el seu valor és bàsicament un **criteri energètic**. L'amplada de l'estat coherent està directament relacionada amb l'energia inicial de les trajectòries<sup>7</sup> i, per tant, escollirem el seu valor segons quina volem que sigui la distribució d'energies inicials de les trajectòries del nostre càlcul. Ara bé, com que ens movem en una representació mixta de posicions i moments, hem de ser conscients que, d'acord amb el principi d'incertesa, un estat coherent molt ample en l'espai de les posicions serà molt estret en l'espai dels moments i viceversa. És a dir que si, per exemple, ens trobem en un pou de potencial i escollim un estat coherent estret en l'espai de les posicions amb l'intenció de minimitzar l'energia potencial tindrem un estat coherent ample en l'espai dels moments i, per tant, estarem maximitzant l'energia cinètica i d'aquesta manera el que guanyem per una banda ho perdrem per l'altra. Tenint en compte aquestes observacions, l'única manera d'escollir un valor de  $\gamma$  òptim és realitzar una calibració prèvia al càlcul definitiu, que ens permeti identificar quina és l'amplada d'estat coherent que es tradueix en una energia inicial del sistema acceptable per als nostres interessos.

**EL TEMPS DE PROPAGACIÓ.** El temps de propagació és un paràmetre especialment crític en els càlculs SC-HK-IVR emprats per a l'obtenció d'informació espectral del sistema. El criteri que ens ajuda a escollir el seu valor és la necessitat d'assolir un compromís entre dos interessos contraposats: una màxima **resolució de l'espectre** i un mínim **comportament caòtic** de la propagació. Tal i com indica el principi d'incertesa, per maximitzar la resolució de l'espectre només cal que el temps de propagació sigui ben llarg (la resolució del domini energètic és l'invers del rang total cobert en el domini temporal). Per minimitzar el comportament caòtic, en canvi, el que cal és que

<sup>7</sup>Les condicions inicials de cada trajectòria provenen d'un mostreig aleatori de l'espai de les fases. Aquest mostreig segueix una distribució gaussiana que té la mateixa forma que el mòdul del solapament de dos estats coherents.

el temps de propagació sigui ben curt, ja que la probabilitat que el prefactor assoleixi valors massa grans, com a símptoma de caos, augmenta amb el pas del temps (això és especialment cert en potencials molt anharmònics com és el cas del sistema estudiat en l'article D). Així doncs, el millor temps de propagació per a un càlcul semiclàssic del qual pretenem extreure informació espectral serà el més llarg possible de tots els que no mostrin una dinàmica caòtica. Malhauradament, com en el cas de l'amplada de l'estat coherent, l'única manera de determinar el valor del temps de propagació òptim és la calibració prèvia: realitzar diferents càlculs tot augmentant el temps de propagació fins que veiem que la dinàmica esdevé caòtica (una bona eina per detectar la presència de comportament caòtic és l'observació del curs de la resolució del sistema d'equacions diferencials corresponents a la definició de les trajectòries ja que quan la dinàmica és caòtica la integració d'aquestes equacions no convergeix i la subrutina *d02cjjf*<sup>8</sup>, que s'encarrega de resoldre-les, ens avisa.).

**EL NOMBRE DE MOSTRES.** El nombre de mostres fa referència al nombre de vegades que mesurem el senyal durant la propagació, és a dir, la quantitat de "fotos" que li fem al paquet d'ona mentre evoluciona en el temps i, per tant, la dimensió del vector  $A(t)$ . La seva elecció és posterior a l'elecció del temps de propagació i el seu valor no és més que l'indicat pel requeriment de la **freqüència crítica de Nyquist** [21], que ens diu que la freqüència crítica (o mínima) de mostreig d'una ona sinusoidal és de dues mesures per cicle o, el que és el mateix, el doble de la freqüència característica del sinus en qüestió. Com que el nostre senyal conté multitud d'ones sinusoidals, només cal que decidim quina és la freqüència màxima que volem descriure, multiplicar el seu valor per dos i ja tindrem la **freqüència de mostreig** pel nostre sistema. Finalment, si coneixem el temps màxim de propagació i la freqüència de mostreig, el nombre de mostres queda automàticament determinat ja que *nombre de mostres = temps total de propagació × freqüència de mostreig*.

**EL NOMBRE DE TRAJECTÒRIES.** El nombre de trajectòries és l'anàleg a la grandària de la base DVR en el món dels mètodes semiclàssics. El criteri per escollir-lo és simplement aconseguir la convergència dels valors propis i els vectors propis del sistema. Així doncs, igual que en el cas dels dos primers paràmetres semiclàssics comentats, l'única manera de determinar el seu valor òptim és fer un calibrat previ en el qual comprovem que en augmentar el nombre de trajectòries els resultats del càlcul ja no varien significativament.

I fins aquí la descripció dels resultats relatius al desenvolupament del mètode SC-HK-IVR, que podeu veure més clarament materialitzats en les fonts dels programes i les subrutines que es mostren a l'apèndix A.

---

<sup>8</sup>Subrutina que pertany al paquet *NAG (Numerical Algorithms Group)* [20].

### 2.1.3 Genèrics

En el darrer apartat d'aquesta secció parlarem dels resultats relatius al desenvolupament que no són específics de cap mètode de càlcul de la funció d'ona nuclear en concret i que per això hem anomenat *genèrics*. Els més importants han estat la deducció d'un potencial analític bidimensional que descriu una doble transferència protònica, que presentarem en el subapartat 2.1.3.1, i l'elaboració d'un programa que calcula l'EIE (Efecte Isotòpic d'Equilibri) i altres magnituds termodinàmiques amb una correcció d'anharmonicitat, que descriurem en el subapartat 2.1.3.2.

#### 2.1.3.1 Potencial analític bidimensional

Un dels sistemes químics protagonistes d'aquesta tesi ha estat una doble transferència protònica intramolecular (vegeu l'apartat 2.2.1). L'estudi de la seva dinàmica requeria resoldre l'equació SBO del sistema i, per tant, necessitàvem conèixer la superfície d'energia potencial  $U(\vec{R})$ . Com és ben sabut per tots els químics teòrics dinàmics, disposar d'una SEP (Superfície d'Energia Potencial) analítica facilita molt la feina. Així que si som capaços de trobar-ne una que conservi les característiques topològiques més rellevants de la SEP real, els càlculs ho agrairan.

En treballs anteriors del nostre grup de recerca s'havia aconseguit modelitzar transferències protòniques simples mitjançant SEP parametritzades en funció de les alçades de les barreres i les distàncies que separaven els punts estacionaris afectats [22]. Inspirats en aquesta estratègia hem intentat deduir una expressió analítica que pogués descriure tots els punts estacionaris implicats en la reacció: reactiu o producte R, intermedi zwitteriònic del mecanisme per passos I, estat de transició del mecanisme per passos TS i punt sella (*saddle point*) de segon ordre del mecanisme per passos SP2).

Tal i com podeu observar en la figura 2.2, una bona manera de distribuir aquests punts estacionaris és fer coincidir els moviments associats a les dues freqüències imaginàries que caracteritzen el punt sella de segon ordre SP2 amb les coordenades de la SEP bidimensional. Així, la transferència concertada asimètrica es converteix en l'eix  $x$ , la transferència concertada simètrica es converteix en l'eix  $y$  i la transferència per passos coincideix amb una de les dues diagonals que parteixen de R i passa per un dels dos intermedis I equivalents, creuant els estats de transició corresponents TS que també es troben a les diagonals. A partir d'aquesta disposició, la funció analítica bidimensional que hem emprat per descriure la doble transferència protònica intramolecular ha estat la següent:

$$U(x, y) = - \left( \frac{2B}{A^2} \right) (x^2 + y^2) + \left( \frac{B}{A^4} \right) (x^2 + y^2)^2 \quad (2.12)$$

on

$$A = \left( \frac{a_1^2 a_2^2}{a_1^2 \sin^2 \theta + a_2^2 \cos^2 \theta} \right)^{(1/2)} \quad (2.13)$$

i

$$B = -c \cos 2\theta \sin^2 \theta + d \quad (2.14)$$

essent  $a_1$  la distància entre I i SP2,  $a_2$  la distància entre R i SP2,  $\theta$  l'angle que mesura la rotació del perfil del doble pou simètric unidimensional al voltant de la coordenada

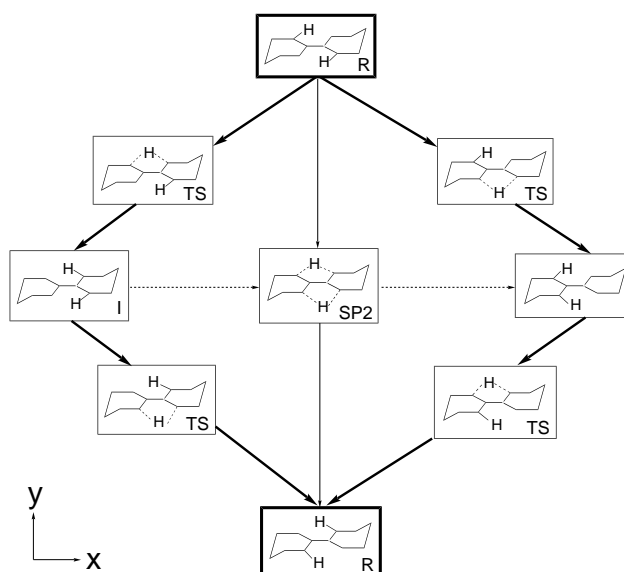


Figura 2.2: Localització esquemàtica dels punts estacionaris que caracteritzen una doble transferència protònica intramolecular representada per un model bidimensional. Els eixos  $x$  i  $y$  divideixen la SEP en quatre zones simètricament equivalents. El moviment associat a la doble transferència concertada simètrica coincideix amb l'eix  $x$  i passa a través del punt sella (*saddle point*) de segon ordre  $SP2$ , mentre que el moviment associat a la doble transferència per passos coincideix amb una de les dues diagonals que parteixen de  $R$  i passa per un dels dos intermedis  $I$  equivalents, creuant els estats de transició corresponents  $TS$  que també es troben a les diagonals.

energètica  $z$ , i  $c$  i  $d$  paràmetres que depenen de les barreres energètiques que separen els punts estacionaris. Per fer-nos una idea més clara de la forma d'aquesta funció només cal que observem la figura 2.3, que és una representació gràfica d'aquest potencial bidimensional per al cas concret d'una de les dobles transferències protòniques intramoleculares estudiades en l'apartat 2.2.1.

Aquesta expressió s'ha emprat en l'estudi que apareix en aquesta tesi en forma d'article A i es podria emprar en la descripció bidimensional de qualsevol altre doble transferència protònica intramolecular semblant.

### 2.1.3.2 Termodinàmica anharmònica

Tal i com vèiem en l'apartat 1.3.2, les interaccions que defineixen  $U(\vec{R})$  poden arribar a ser tan anharmòniques que l'aproximació harmònica, àmpliament extesa en totes les metodologies, sigui del tot invàlida per descriure la termodinàmica del sistema. En els articles B i C s'han estudiat equilibris químics afectats per una certa anharmonicitat, que en alguns casos arriba a ser espectacular. Les propietats termodinàmiques d'aque-

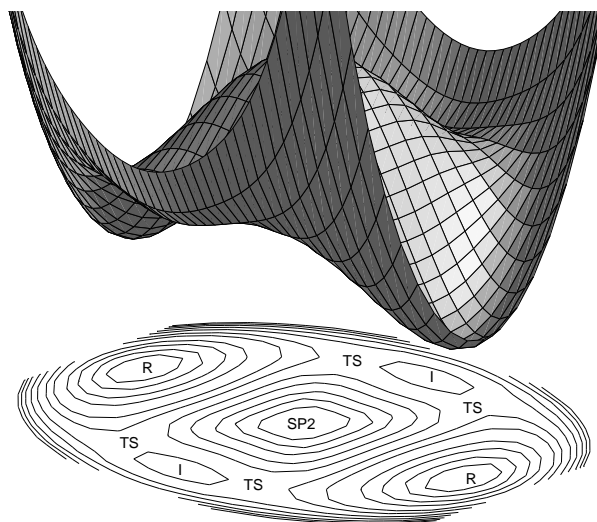


Figura 2.3: SEP analítica corresponent a la doble transferència protònica intramolecular de l'oxalamidina 2,2'-bis(3,4,5,6-tetrahidro-1,3-diazina)(OA6).

sts sistemes no es poden calcular mitjançant els programes comercials convencionals ja que tots ells treballen a partir de l'aproximació harmònica, així que hem hagut de desenvolupar el nostre propi mètode (que explicarem a continuació) i el corresponent programa (el codi del qual es troba a l'apèndix A sota el nom *thermoanh*).

El mètode que hem ideat per introduir l'anharmonicitat en funcions termodinàmiques es fonamenta en el càlcul de funcions de partició a partir dels nivells energètics obtinguts en la resolució de l'equació SBO i no pas a partir dels nivells corresponents a un suposat oscil·lador harmònic quàntic. Abans d'explicar pas a pas l'execució d'aquesta estratègia, aturem-nos uns instants per veure quina és la nomenclatura que hem adoptat a l'hora d'anomenar els elements bàsics que hi intervenen:

**Mode harmònic:** mode normal de vibració corresponent a interaccions prou harmòniques com perquè l'aproximació harmònica sigui vàlida per descriure'l.

**Mode anharmònic:** mode normal de vibració corresponent a interaccions prou anharmòniques com perquè l'aproximació harmònica no sigui vàlida per descriure'l i, per tant, sigui necessari resoldre-hi l'equació SBO.

**Nivells harmònics:** nivells energètics associats a un mode harmònic. S'obtenen a partir de l'equació 1.34.

**Nivells anharmònics:** nivells energètics associats a un mode anharmònic. S'obtenen com a valors propis en la resolució de l'equació SBO.

**Funció de partició vibracional harmònica**  $q_{vib}^{harm}$ : funció de partició associada a

un mode normal de vibració i calculada a partir dels corresponents nivells harmònics.

**Funció de partició vibracional anharmònica**  $q_{vib}^{anharm}$ : funció de partició associada a un mode normal de vibració i calculada a partir dels corresponents nivells anharmònics.

**Funció de partició vibracional total harmònica**  $Q_{vib}^{harm}$ : funció de partició vibracional total calculada a partir dels corresponents modes normals de vibració, tots ells descrits segons l'aproximació harmònica.

**Funció de partició vibracional total anharmònica**  $Q_{vib}^{anharm}$ : funció de partició vibracional total calculada a partir dels corresponents modes normals de vibració, alguns d'ells descrits segons l'aproximació harmònica (els modes harmònics) i altres descrits segons l'equació SBO (els modes anharmònics).

**Magnitud termodinàmica harmònica**: magnitud termodinàmica calculada a partir d'una funció de partició vibracional harmònica  $Q_{vib}^{harm}$ .

**Magnitud termodinàmica anharmònica**: magnitud termodinàmica calculada a partir d'una funció de partició vibracional anharmònica  $Q_{vib}^{anharm}$ .

Després d'aquestes breus definicions, vegem quins són els passos que hem de seguir si volem introduir anharmonicitat en magnituds termodinàmiques. La peça clau en la formulació de la termodinàmica estadística és l'anomenada funció de partició  $Q$ . Totes les magnituds termodinàmiques es poden definir a partir d'aquesta funció i, per tant, conèixer  $Q$  implica conèixer la termodinàmica del sistema.

Afortunadament, la funció de partició sol aparèixer de manera explícita en l'*output* d'un càlcul d'energia puntual  $U(\vec{R})$  si en la ruta hem especificat que volem un anàlisi de les freqüències associades a aquell punt  $\vec{R}$  de la SEP. El problema és que, en general, els programes comercials de química teòrica assumeixen l'aproximació harmònica en tots els seus càlculs nuclears. Per tant, si ens conformem amb la funció de partició vibracional harmònica només cal que executem algun dels molts programes comercials que hi ha a l'abast però si volem ser rigurosos i treballar amb la funció de partició vibracional anharmònica ens les haurem d'empesca per introduir l'anharmonicitat d'alguna manera.

La "recepta" que presentem a continuació ha estat ideada per obtenir la funció de partició vibracional total anharmònica  $Q_{vib}^{anharm}$  i es pot trobar a l'apèndix A en forma de programa anomenat *termoanh*.

► Els "ingredients" necessaris són aquests:

- $Q_{vib}^{harm}$  (que es pot trobar en l'*output* d'un càlcul de  $U(\vec{R})$ )
- les freqüències harmòniques associades a cadascun dels modes normals de vibració (que es poden trobar en l'*output* d'un càlcul de  $U(\vec{R})$ )
- un mètode que, com el DVR, sigui capaç de resoldre l'equació SBO i obtenir els nivells vibracionals sense l'aproximació harmònica (nivells anharmònics)

► I els passos<sup>9</sup> a seguir són els següents:

1. Identificar els  $M$  modes més anharmònics del nostre sistema.
2. Construir un perfil energètic en funció de la coordenada normal, per a cadascun dels modes anharmònics.
3. Obtenir els nivells anharmònics corresponents a cadascun dels modes anharmònics  $E_i^m$ , a partir de la resolució de l'equació SBO mitjançant el mètode DVR.
4. Calcular la funció de partició vibracional anharmònica associada a cadascun dels modes anharmònics  $q_m^{anharm}$  a partir dels nivells energètics obtinguts en el pas anterior i mitjançant l'expressió 1.31.
5. Calcular la funció de partició vibracional harmònica associada a cadascun dels modes anharmònics  $q_m^{harm}$  a partir dels nivells energètics obtinguts en l'equació 1.34, en la qual haurem introduït la freqüència  $\nu$  corresponent al mode que es corregeix, i mitjançant l'equació 1.31.
6. Calcular la funció de partició vibracional total anharmònica  $Q_{vib}^{anharm}$  a partir del producte de les funcions de partició dels diferents modes normals que descriuen la molècula: funcions de partició anharmòniques per als modes anharmònics i funcions de partició harmòniques per als modes harmònics. A la pràctica, aquest pas es realitza substituint la contribució harmònica original dels modes anharmònics  $q_m^{harm}$  en la funció de partició vibracional total harmònica per la seva corresponent funció de partició anharmònica  $q_m^{anharm}$  calculada en el pas número 4:

$$Q_{vib}^{anharm} = Q_{vib}^{harm} \prod_{m=1}^M \frac{q_m^{anharm}}{q_m^{harm}} \quad (2.15)$$

#### QUÈ FEM SI ELS MODES ANHARMÒNICS ESTAN ACOBLATS?

En el cas que els modes anharmònics estiguin acoblats entre ells, l'estratègia anterior s'ha de modificar lleugerament. Si els modes s'acoblen les seves energies ja no són separables ni additives i, per tant, les seves funcions de partició ja no es poden factoritzar i l'equació 1.31 ja no es compleix. En aquestes circumstàncies el tractament dels modes no pot ser independent sinó que cal descriure'ls conjuntament en una SEP i una  $q_{vib}^{anharm}$  multidimensionals. Per fer-ho més entenedor, vegem com quedaria la "recepta" de la  $Q_{vib}^{anharm}$  per un sistema amb dos modes vibracionals anharmònics acoblats entre ells  $a$  i  $b$  (obviant el primer pas, que no variaria):

- 2'. Construir una SEP bidimensional en funció de dues coordenades ortogonals que defineixin els dos modes anharmònics.
- 3'. Obtenir els nivells anharmònics corresponents al sistema de dos modes anharmònics  $E_i^{ab}$ , a partir de la resolució de l'equació SBO mitjançant el mètode DVR bidimensional.

---

<sup>9</sup>El programa *termoanh* en sí inclou els passos 4-6.

- 4'. Calcular la funció de partició vibracional anharmònica associada als dos modes anharmònics  $q_{ab}^{anharm}$  a partir dels nivells energètics obtinguts en el pas anterior i mitjançant l'equació 1.31.
- 5'. Calcular la funció de partició vibracional harmònica associada a cadascun dels modes anharmònics  $q_a^{harm}$  i  $q_b^{harm}$  a partir dels nivells energètics obtinguts en l'equació 1.34 i mitjançant l'expressió 1.31 (aquest pas és idèntic al pas 5 del cas dels modes desacoblats).
- 6'. Calcular la funció de partició vibracional total anharmònica  $Q_{vib}^{anharm}$  substituint les dues contribucions harmòniques originals (monodimensionals) dels modes anharmònics en la funció de partició vibracional harmònica per la seva corresponent funció de partició anharmònica (bidimensional) calculada en el pas número 4':

$$Q_{vib}^{anharm} = Q_{vib}^{harm} \frac{q_{ab}^{anharm}}{q_a^{anharm} q_b^{anharm}} \quad (2.16)$$

De fet, aquest és el procediment que hem hagut de seguir en els articles que es presenten en la tesi ja que els complexos de dihidrogen estudiats presenten modes de vibració fortament acoblats entre ells.

Una vegada coneixem la funció de partició vibracional total anharmònica, l'obtenció de les diferents magnituds termodinàmiques és immediata si substituïm  $Q_{vib}$  per  $Q_{vib}^{anharm}$  en 1.30 i apliquem les següents definicions<sup>10</sup>:

$$G = F + RT \quad (2.17)$$

$$F = -k_B T \ln Q \quad (2.18)$$

$$H = E + RT \quad (2.19)$$

$$E = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.20)$$

$$S = \frac{E - F}{T} \quad (2.21)$$

L'estratègia que acabem de veure en aquest subapartat es presenta com una manera efectiva d'incloure l'anharmonicitat en l'article B i la trobareu aplicada en sistemes químics concrets en els articles B i C.

---

<sup>10</sup>En el formalisme termodinàmic tradicional, els símbols emprats per descriure l'energia de Helmholtz i l'energia interna són  $A$  i  $U$  respectivament. En aquest context, però, ens ha semblat més apropiat utilitzar  $F$  i  $E$  per tal de no confondre  $U$  amb l'energia potencial  $U(\vec{R})$ .



## 2.2 L'Aplicació

Tal i com hem avançat en la introducció, les aplicacions dels mètodes per a la determinació de la funció d'ona nuclear que s'han realitzat en aquesta tesi s'agrupen al voltant de tres fenòmens químics: la desviació de la llei d'Arrhenius, l'alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri i les anomalies estructurals. Tots ells són manifestacions de la deslocalització de la funció d'ona nuclear però cadascun ha estat estudiat en sistemes químics diferents. Els resultats d'aquestes aplicacions apareixen publicats en els quatre articles que integren l'apèndix B i també es troben explicats en els propers apartats, encara que des d'una òptica més integrada en el discurs general de la tesi.

### 2.2.1 La desviació de la Llei d'Arrhenius

En l'apartat 1.3.1 hem vist que els processos dinàmics protagonitzats per l'àtom d'hidrogen són els que més clarament mostren una desviació de la Llei d'Arrhenius com a conseqüència de l'efecte túnel nuclear. En aquest apartat doncs, veurem els resultats d'un estudi (publicat en l'article A) centrat precisament en la dinàmica d'una doble transferència protònica intramolecular que presenta unes particularitats cinètiques ben curioses.

#### 2.2.1.1 El problema de les oxalamidines bicícliques

Les oxalamidines bicícliques es diferencien les unes de les altres pel nombre d'àtoms que configuren l'esquelet dels seus dos anells. De tota aquesta família de molècules ens interessen especialment l'oxalamidina d'anells de sis membres 2,2'-bis(3,4,5,6-tetrahidro-1,3-diazina) que a partir d'ara anomenarem OA6 i l'oxalamidina d'anells de set membres 2,2'-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1,3-diacepina) que a partir d'ara anomenarem OA7. Tal i com s'observa en la figura 2.4, els dos hidrogens units a un àtom de nitrogen ocupen posicions simètriques i són susceptibles de protagonitzar un tautomerisme entre dues estructures totalment equivalents. De fet, aquesta parella de protons deslocalitzats sobre àtoms de nitrogen fan que les oxalamidines bicícliques siguin bons models per a un estudi preliminar de les porfirines i, en general, per a la comprensió de les dobles transferències protòniques intramoleculares presents en molts sistemes d'interès biològic.

Però el que més ens interessa d'aquestes dues molècules és que la deslocalització de la seva funció d'ona nuclear es tradueix en una curiosa diferència entre la cinètica del tautomerisme en l'OA6 i la de l'OA7: en un interval força ampli de temperatures, la doble transferència protònica intramolecular només s'observa en l'OA7. Afortunadament, aquest fenomen ha estat descrit a nivell experimental.

#### LES EVIDÈNCIES EXPERIMENTALS

L'any 1994 el grup de H.H Limbach va publicar un estudi experimental [23] sobre aquest tautomerisme en el qual es comparaven els espectres de  $^1\text{H}$ -RMN de l'OA6 i l'OA7 a diferents temperatures. En el cas de l'OA6, l'espectre enregistrat en metilciclohexà- $d_{14}$  i en un interval de temperatura de 280-910 K no presentava canvis que

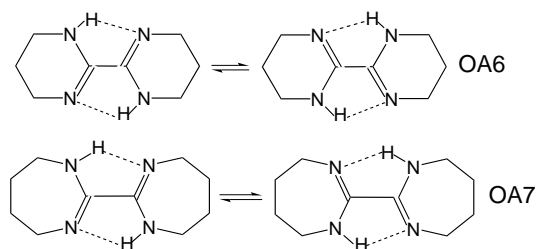


Figura 2.4: Esquema del tautomerisme entre les estructures equivalents de les oxalamidines 2,2'-bis(3,4,5,6-tetrahidro-1,3-diazina) (OA6) i 2,2'-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1,3-diaicipina) (OA7).

es poguessin atribuir a una transferència protònica, ja fos intramolecular o intermolecular. L'espectre anàleg de l'OA7, en canvi, presentava eixamplament i coalescència de bandes que indicaven un canvi dinàmic en la molècula. Per tal de caracteritzar aquest comportament dinàmic en l'OA7, estudiaven l'efecte de la concentració en el desplaçament químic de  $^1\text{H}$ -RMN i en la velocitat de la reacció, així com l'efecte del dissolvent i la magnitud dels possibles KIE (*Kinetic Isotope Effect*). Així, a partir de totes aquestes proves, van concloure que l'oxalamidina bicíclica OA7 experimenta una doble transferència protònica intramolecular amb un mecanisme per passos, mentre que l'OA6, en l'interval de temperatura estudiat, no mostra reacció.

#### LES INTERPRETACIONS TEÒRIQUES

En un primer intent de justificació teòrica dels KIE observats, els autors d'aquest estudi experimental van recórrer a un model de Bell modificat [12] que divideix la doble transferència protònica en dues etapes: la primera correspondria a l'adequada reorganització dels àtoms pesats per tal que el sistema assoleixi una certa energia mínima i es pot considerar preparatòria; la segona correspondria a la transferència quàntica dels protons. Aquesta hipòtesi els va permetre arribar a la conclusió que el fet que la cinètica de l'OA6 sigui més lenta que la de l'OA7 és conseqüència directa de les diferències estructurals entre les dues molècules ja que, quants menys carbonis tinguin els anells que formen les oxalamidines, més rígids seran aquests anells a l'hora de realitzar la reorganització interna corresponent a l'etapa que precedeix la doble transferència protònica.

En un segon intent de justificació teòrica d'aquest fenomen, els mateixos autors del treball experimental van publicar un estudi teòric basat en càlculs electrònics a nivell semiempíric PM3 [24]. Conscients de les limitacions del mètode de càlcul emprat, ja no es van refiar massa de les barreres energètiques obtingudes però sí, en canvi, de les estructures, ja que coincidien satisfactòriament amb les dades cristal·logràfiques disponibles. A partir d'aquestes estructures, el seu anàlisi es limitava a la comparació d'alguns paràmetres geomètrics en reactius, estats de transició i intermedis. Finalment van concloure que la dependència estructural que presenten les barreres energètiques de les diferents oxalamidines estudiades és deguda, bàsicament, a la compressió de l'enllaç

N-H de l'hidrogen que es transfereix. Aquesta compressió va lligada a un moviment dels anells i com que aquests són més flexibles en l'OA7 que en l'OA6 (pel sol fet que l'OA7 té un grup  $-\text{CH}_2-$  més que l'OA6) a l'OA7 li costa menys energia que a l'OA6 transferir els dos protons.

Vistes les limitacions d'aquests dos intents d'interpretació teòrica dels resultats experimentals, és evident que per entendre què s'amaga darrera de la cinètica d'aquest tautomerisme és necessari recórrer al tractament quàntic dels nuclis.

### 2.2.1.2 L'explicació Mecanoquàntica

En aquest subapartat veurem quina estratègia hem seguit per tal de comprendre les diferències cinètiques entre les dues oxalamidines i quins han estat els resultats dels nostres càlculs. En línies generals, el que hem fet ha estat obtenir els nivells energètics vibracionals corresponents al sistema tautomèric i aprofitar la relació que els vincula a la constant de velocitat del tautomerisme per tal d'intentar reproduir qualitativament la cinètica de la doble transferència protònica intramolecular. D'aquesta manera hem pogut quantificar l'efecte túnel nuclear i observar les conseqüències de la desviació de la llei d'Arrhenius en cadascuna de les molècules. Abans<sup>11</sup> de qualsevol treball nuclear, però, és imprescindible determinar la SEP (Superfície d'Energia Potencial) que descriu el sistema. Comencem, doncs, pel començament.

#### LA SEP

Per acotar el domini de la SEP el primer que ha calgut fer és localitzar els **punts estacionaris** corresponents als actors principals de la reacció. Com que aquesta es pot produir mitjançant un mecanisme *per passos* (en el qual es transfereix primer un protó i després l'altre) i/o un mecanisme *concertat* (en el qual es transfereixen els dos protons alhora), els punts de  $U(\vec{R})$  que primer ens ha interessat trobar són (vegeu l'esquema de la figura 2.2):

R: reactiu o producte, ja que són completament equivalents

I: intermedi zwitteriònic del mecanisme per passos

TS: estat de transició del mecanisme per passos

SP2: punt sella (*saddle point*) de segon ordre del mecanisme per passos

La taula 2.2 recull les energies, relatives als reactius, dels punts estacionaris localitzats per a cadascuna de les oxalamidines<sup>12</sup>. Els càlculs de  $U(\vec{R})$  han estat realitzats amb el programa *GAUSSIAN 94* [25], mitjançant la metodologia B3LYP i la base 6-31G\*.

Si ens fixem en els valors d'aquesta taula ens adonarem de seguida que les barreres energètiques i també l'energia de l'intermedi zwitteriònic són inferiors en el cas de l'OA7.

<sup>11</sup>Primer els càlculs electrònics i després els càlculs nuclears, aquest és l'ordre habitual dels estudis teòrics a no ser que els càlculs es realitzin en el marc de mètodes com el CP-PIMD (*Carr Parrinello-Path Integral Molecular Dynamics*) que estudien el moviment dels electrons i els nuclis simultàniament.

<sup>12</sup>Les geometries corresponents a aquests punts estacionaris es troben representades a la Figura 1 de l'article A.

	OA6	OA7
I	19,6	17,2
TS	24,9(1305i)	19,8(1167i)
SP2	45,2(1842i,1434i)	29,9(1718i,1263i)

Taula 2.2: Energies, en kcal/mol relatives als reactius, dels punts estacionaris de la doble transferència protònica de les oxalamidines OA6 i OA7 (les xifres entre parèntesi corresponen a les freqüències imaginàries en  $\text{cm}^{-1}$  que caracteritzen cada punt estacionari).

Algú podria pensar que amb aquestes diferències energètiques ja n'hi havia prou per justificar el diferent comportament cinètic de les dues molècules. Però el cert és que aquestes diferències són massa petites i, per tant, insuficients per explicar el fenomen que aquí ens ocupa. No hi havia excusa, si de debò volíem entendre com funciona aquesta reacció, l'estudi teòric havia d'anar més enllà.

Una vegada hem localitzat els punts estacionaris corresponents a les dues oxalamidines, el segon pas en la construcció de la SEP ha estat el càlcul de les **distàncies** (en termes de moviment nuclear) que separen aquests punts estacionaris. Les distàncies escollides han estat les que determina l'LRP (*Linear Reaction Path* o camí recte) entre dues geometries i les hem calculat mitjançant un programa implementat per un altre membre del grup de recerca. La taula 2.3 mostra els resultats obtinguts per a cadascuna de les dues oxalamidines.

	OA6	OA7
$s(R - TS)$	2,07	2,6
$s(TS - I)$	1,85	1,4
$s(\text{perpassos})^a$	7,84	8,0
$s(R - SP2)$	1,89	3,2
$s(\text{concertat})^b$	3,78	6,4

Taula 2.3: Distàncies  $s$ , en  $\text{\AA} \cdot \text{uma}^{1/2}$ , entre els punts estacionaris que defineixen la doble transferència protònica intramolecular en les dues oxalamidines OA6 i OA7. <sup>a</sup> Distància que separa reactius de productes pel camí per passos, calculada com  $2[s(R - TS) + s(TS - I)]$ . <sup>b</sup> Distància que separa reactius de productes pel camí concertat, calculada com  $2s(R - SP2)$ .

El tercer pas en la determinació de la SEP s'ha centrat l'elecció de les seves **coordenades** que, a més de ser capaces de descriure la doble transferència protònica, havien de complir tres condicions: (1) ser poc nombroses de manera que l'estudi de la SEP fos computacionalment assequible, (2) ser ortogonals per tal de poder-hi aplicar el mètode DVR i (3) incloure els dos mecanismes competitiu: per passos i concer-

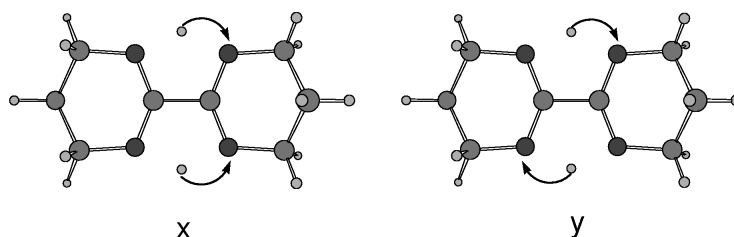


Figura 2.5: Coordenades ortogonals que defineixen la SEP de la doble transferència protònica intramolecular en les oxalamidines. Transferència concertada asimètrica a les abscisises i transferència concertada simètrica a les ordenades.

tat. La Figura 2.5 mostra les coordenades escollides per a la construcció de les SEP, que corresponen precisament a les dues freqüències imaginàries que caracteritzen el punt sella (*saddle point*) del segon ordre SP2. Les abscises descriuen la transferència asimètrica dels dos protons i les ordenades la transferència simètrica.

El quart i últim pas en la definició de la SEP ha estat trobar una **funció analítica** que s'ajustés a les energies i les distàncies que separen els punts estacionaris localitzats. Afortunadament, tal i com hem explicat en el subapartat 2.1.3.1, hem estat capaços de deduir una expressió analítica que descriu les dobles transferències protòniques intramoleculars del tipus del tautomerisme de les oxalamidines. Així doncs, a partir de les energies de la taula 2.2, les distàncies de la taula 2.3 i les expressions 2.12-2.14 on  $c = (E_{min} - E_{tspp})/1.125$  i  $d = E_{TS2} - E_{tspp} + (1/8)c$ , hem aconseguit ajustar les SEP analítiques corresponents a la doble transferència protònica intramolecular per a cadascuna de les oxalamidines (donat que la distància entre punts estacionaris es calcula considerant el moviment de tots els nuclis de la molècula, la SEP obtinguda inclou també aquest moviment i no només el dels protons que es transfereixen).

#### ELS SPLITTINGS

El pas següent ha estat la resolució de l'equació SBO. Amb l'objectiu d'obtenir els valors propis que caracteritzen el sistema hem realitzat un càlcul *sinc*-DVR bidimensional per a cadascuna de les oxalamidines. El nombre mínim de punts necessaris per convergir els resultats ha estat 3212 en el cas de l'OA6 i 3283 en el cas de l'OA7.

A partir del càlcul DVR hem aconseguit els nivells energètics vibracionals associats a la doble transferència protònica en cada molècula però... de què ens serveixen? Què ténen a veure els estats estacionaris amb la velocitat de la reacció? Tot sembla indicar que aquí hi ha algun cosa que no quadra. Com és que hem emprat un mètode estàtic si el que ens interessa precisament són aspectes dinàmics? Com és que hem resolt l'equació de Schrödinger independent del temps si el que volem conèixer és l'evolució temporal del sistema? Doncs la resposta a aquestes preguntes gira al voltant del concepte d'*splitting* i la seva relació amb la constant de velocitat.

L'*splitting* és una magnitud que s'utilitza per quantificar l'efecte túnel nuclear en dobles pous simètrics. Es defineix com la diferència energètica que separa dos

oxalamidina	doblet	$E(Kcal/mol)$	$\Delta(cm^{-1})$
OA6	1	2,46	$3,28 \cdot 10^{-10}$
	11	10,98	$6,73 \cdot 10^{-10}$
	33	18,75	$1,07 \cdot 10^{-9}$
	60	24,3	$2,54 \cdot 10^{-2}$
OA7	1	1,27	$1,70 \cdot 10^{-10}$
	18	7,13	$3,17 \cdot 10^{-10}$
	77	14,93	$1,78 \cdot 10^{-9}$
	139	19,7	$2,05 \cdot 10^{-1}$

Taula 2.4: Energies i *splittings* d'alguns nivells vibracionals corresponents als sistemes OA6 i OA7.

nivells vibracionals aparellats (considerem que dos nivells estan "aparellats" quan les seves funcions d'ona són combinació lineal d'elements iguals, però l'una és simètrica i l'altra antisimètrica) i és detectable experimentalment mitjançant tècniques espectroscòpiques. Es dona per entès que els nivells aparellats amb energies  $E_{i+}$  i  $E_{i-}$  provenen del desdoblament d'un hipotètic nivell original amb energia  $E_i$ . Aquest nivell  $E_i$  correspondria a un dels estats estacionaris característics dels pous, si aquests es trobessin separats per una barrera de potencial infinit i, per tant, no interaccionessin l'un amb l'altre. Així doncs, l'*splitting* és una mesura de l'acoblament que hi ha entre els dos pous d'energia potencial i, de la mateixa manera que l'efecte túnel nuclear, depèn inversament de l'alçada i de l'amplada de la barrera energètica que els separa així com de la massa que es transfereix en passar d'una banda a l'altra.

Per obtenir els *splittings* associats al tautomerisme de les oxalamidines, doncs, l'únic que hem hagut de fer ha estat analitzar els nivells vibracionals resultants del càlcul DVR i agrupar-los per parelles o dobles<sup>13</sup>. Una vegada els hem aparellat, hem calculat l'*splitting* de cada doblat  $\Delta E_i$ , a partir de la seva diferència energètica:

$$\Delta E_i = |E_{i+} - E_{i-}| \quad (2.22)$$

La taula 2.4 mostra les energies  $E_i$  i els *splittings*  $\Delta E_i$  d'alguns dobles vibracionals dels sistemes OA6 i OA7. Si ens fixem en l'*splitting* de punt zero (la diferència energètica corresponent al primer doblat vibracional) ens adonem que és molt petit i del mateix ordre de magnitud en les dues molècules. Aquesta semblança és conseqüència del fet que els principals factors que controlen l'efecte túnel actuen en direccions contraposades. Per una banda, les barreres energètiques del tautomerisme en l'OA7 són clarament inferiors a les del tautomerisme en l'OA6 i, per tant, el **factor energia** juga a favor de l'OA7. Per altra banda, les distàncies que separen els punts estacionaris del sistema OA6 són clarament inferiors a les del sistema OA7 i, per tant, el **factor**

<sup>13</sup>Normalment és fàcil identificar les parelles de nivells perquè la separació energètica entre dues parelles és molt més gran que la separació energètica entre els dos nivells que integren una parella. En cas que aquest criteri no sigui prou clar, haurem de representar la funció d'ona associada a cada nivell i identificar quines funcions d'ona són iguals però de simetria contrària.

**distància** juga a favor de l'OA6. El resultat d'aquest "conflicte d'interessos" és que, a baixes temperatures, no guanya ni l'OA7 ni l'OA6 sinó que queden "empatats" amb un *splitting* de punt zero molt semblant.

Però vegem que passa amb els altres nivells. Si tenim en compte que els tres primers dobles que apareixen en taula tenen una energia inferior a la de l'intermedi de reacció mentre que el darrer doblet té una energia superior, de seguida ens hauria de cridar l'atenció el fet que en el cas de l'OA6 el nombre de dobles que es troben per sota de I (19,6 kcal/mol) és, com a mínim, 33 i que, en el cas de l'OA7, en canvi, el nombre de dobles que es troben per sota de I (17,2 kcal/mol) ascendeix a 77. Aquestes xifres indiquen que l'espectre vibracional de l'oxalamidina OA7 és molt més dens que l'espectre vibracional de l'oxalamidina OA6 i aquesta és, precisament, la clau de l'enigma que estem intentant resoldre: la **densitat de l'espectre vibracional**. I a què podem atribuir tanta diferència de densitat? Doncs als dos factors contraposats que hem esmentat en el paràgraf anterior. El fet que els punts estacionaris del sistema OA7 estiguin més allunyats els uns dels altres (especialment en la direcció de la transferència concertada asimètrica) i que les barreres energètiques que els separen siguin més altes, fa que els pous de l'OA7 siguin més amples que els de l'OA6 i, com a conseqüència, el seu espectre de nivells vibracionals sigui més dens. En aquestes condicions, el nombre de nivells accessibles donada una determinada temperatura serà sempre superior en el cas de l'OA7 i per aquest motiu a mesura que la temperatura augmenta el tautomerisme estarà sempre més afavorit en l'OA7.

En resum, el compromís entre les barreres energètiques i les distàncies que separen els punts estacionaris de la doble transferència protònica és el principal responsable del fet que, a temperatures baixes, les dues molècules es trobin en igualtat de condicions però que, si la temperatura augmenta, l'oxalamidina OA7 tautomeritzi més fàcilment. I per veure més clarament com afecta la temperatura a la cinètica d'aquesta reacció, què millor que una representació d'Arrhenius?

#### LA REPRESENTACIÓ D'ARRHENIUS

En l'apartat 1.3.1 hem vist que la llei d'Arrhenius es pot visualitzar fàcilment representant el logaritme de la constant de velocitat *vs.* l'invers de la temperatura. Fins ara no hem vist cap valor de la velocitat per enlloc sinó que només hem estat parlant de nivells energètics vibracionals i *splittings*. Afortunadament, però, tal i com avançàvem fa una estona, els *splittings* estan relacionats directament amb la velocitat de la reacció. Vegem com.

La constant de velocitat d'una molècula amb energia vibracional  $E_i$  és directament proporcional a l'*splitting* associat a aquell nivell  $\Delta E_i$  (és a dir, a la diferència d'energies entre el nivell  $E_{i+}$  i la seva parella  $E_{i-}$ , que provenen del desdoblament d' $E_i$ ):

$$k(E_i) = \frac{\Delta E_i}{\pi \hbar} \quad (2.23)$$

La constant de velocitat de la reacció a una certa temperatura és la suma (extesa a tots els  $N$  nivells vibracionals significativament poblats) de totes les  $k(E_i)$  tenint en

compte la probabilitat que el nivell  $E_i$  es trobi ocupat:

$$k(T) = \sum_{i=1}^N P(E_i)k(E_i) \quad (2.24)$$

I si suposem una distribució de Maxwell-Boltzman, la probabilitat d'ocupació d'un nivell vibracional  $E_i$  depèn de la seva energia segons l'expressió:

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_{i=1}^N e^{-E_i/k_B T}} \quad (2.25)$$

A partir d'aquestes tres equacions (2.23-2.25) podem calcular la velocitat de la reacció a diferents temperatures i així obtenir la gràfica de la Figura 2.6, on hi ha representat el logaritme de la constant de velocitat *vs.*  $1000/T$  per a cadascuna de les oxalamidines.

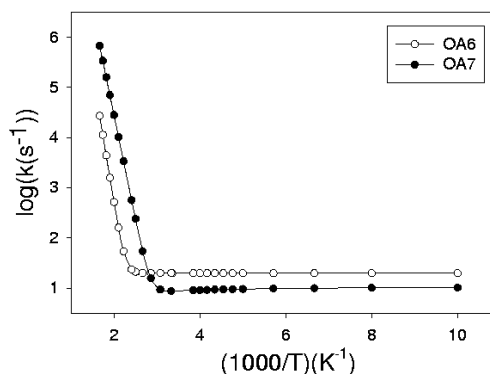


Figura 2.6: Representació d'Arrhenius per la doble transferència protònica intramolecular en els sistemes OA6 i OA7.

En aquesta representació d'Arrhenius observem que a temperatures inferiors a 300 K ( $1000/T=3,3 \text{ K}^{-1}$ ) ambdues molècules tenen una constant de velocitat que no depèn de la temperatura. Aquest comportament és característic dels fenòmens governats per l'efecte túnel nuclear i es deu al fet que, a baixes temperatures, els únics nivells vibracionals significativament poblats són els primers i, per tant, la constant de velocitat depèn només de l'*splitting* de punt zero.

Al voltant dels 350 K ( $1000/T=2,9 \text{ K}^{-1}$ ), en canvi, la constant de velocitat de l'OA7 comença a augmentar força bruscament de manera que a 450 K ( $1000/T=2,2 \text{ K}^{-1}$ ) el seu valor és de  $3350 \text{ s}^{-1}$ . En aquestes condicions la tècnica RMN ja no és prou ràpida com per diferenciar els dos tautòmers i l'espectre enregistra senyals promig. Experimentalment, l'OA7 mostra exactament aquest comportament en l'interval de temperatures 340-415 K. En aquest mateix interval i d'acord amb el comportament detectat experimentalment, la constant de velocitat teòrica per l'OA6 no mostra cap augment significatiu.



Però si augmentem lleugerament la temperatura per sobre dels 450 K, resulta que l'OA6 també mostra un augment bruscat de la constant de velocitat, tal i com ho fa l'OA7 a temperatures inferiors.

Així doncs, l'explicació mecanoquàntica del "misteri" de les oxalamidines bicíclics justifica el fet que la doble transferència protònica intramolecular sigui detectada només en l'OA7, a partir de la diferència en la temperatura a la qual la constant de velocitat del tautomerisme augmenta i s'allunya del seu valor de punt zero. En el cas de l'OA7, l'elevada densitat de nivells vibracionals fa possible que en l'interval de temperatures de 340-415 K es pobleu prou nivells com perquè la velocitat del tautomerisme augmenti i sigui detectable mitjançant les tècniques RMN. En el cas de l'OA6, en canvi, la densitat de nivells vibracionals és inferior a la de l'OA7 i en l'interval de temperatures de 340-415 K no es pobleu prou nivells com perquè la velocitat del tautomerisme augmenti i el fenomen es detecti experimentalment. Segons els nostres càlculs teòrics, per tal de detectar senyal de tautomerisme en l'OA6 mitjançant l'espectre RMN només caldria augmentar l'interval de temperatura fins als 450 K, aproximadament.

### 2.2.2 Alteració d'Efectes Isotòpics d'Equilibri

En l'apartat 1.3.2 hem descrit les bases de l'aproximació harmònica i hem vist que, en alguns casos, les condicions d'aplicabilitat d'aquesta aproximació no es compleixen. En el subapartat 2.1.3.2 hem presentat una estratègia que permet tractar aquests casos anharmonics tot introduint l'anharmonicitat en la descripció de la seva termodinàmica. En l'apartat que ara ens ocupa veurem diverses aplicacions pràctiques d'aquesta estratègia en l'estudi d'uns sistemes que presenten diferents graus d'anharmonicitat: els complexos organometàl·lics de dihidrogen. Concretament, presentarem els resultats de dos treballs (publicats en els articles B i C) centrats en la descripció rigurosa (anharmonica) de l'EIE (Efecte Isotòpic d'Equilibri) de dos processos que afecten aquests sistemes: l'addició d'hidrogen i el tautomerisme dihidrur-dihidrogen. Abans d'entrar en detall, però, aturem-nos un moment per explicar com s'ha factoritzat el concepte d'EIE i quins són els seus possibles "caràcters".

#### LA FACTORITZACIÓ DE L'EIE

De la mateixa manera que se sol fer amb les funcions de partició, l'EIE sovint es descomposa en un producte de tres factors:  $EIE = TRANSROT \times ZPE \times EXC$ . TRANSROT correspon a la contribució translacional i rotacional (o transrotacional), ZPE correspon a la contribució dels nivells vibracionals fonamentals o d'energia de punt zero i EXC correspon a la contribució dels nivells vibracionals excitats. L'objectiu d'aquesta descomposició és facilitar la interpretació dels resultats i millorar la comprensió del sistema en estudi.

És important afegir un comentari pràctic sobre aquesta factorització. El programa que hem emprat en els càlculs electrònics del treball que presentem a continuació és el *GAUSSIAN 98* [26] i aquest programa no desglossa la funció de partició vibracional en  $Q_{ZPE}$  i  $Q_{EXC}$  sinó que ens dona  $Q_{BOT}$  i  $Q_{v=0}$ .  $Q_{BOT}$  es defineix com la funció

de partició vibracional (harmònica) que s'obté si es pren com a referència energètica el mínim de la SEP:

$$Q_{BOT} = \prod \frac{e^{-h\nu_i/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} \quad (2.26)$$

i  $Q_{v=0}$  es defineix com la funció de partició vibracional (harmònica) que s'obté si es pren com a referència energètica el nivell vibracional fonamental i equival al concepte de  $Q_{EXC}$  ja que no inclou l'energia de punt zero:

$$Q_{v=0} = \prod \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/k_B T}} = Q_{EXC} \quad (2.27)$$

Així doncs, el terme corresponent a l'energia de punt zero  $Q_{ZPE}$  no l'obtidrem directament dels resultats d'un càlcul *GAUSSIAN 98* sinó que haurem de recórrer al quocient entre  $Q_{BOT}$  i  $Q_{EXC}$ :

$$Q_{ZPE} = \frac{Q_{BOT}}{Q_{EXC}} = \prod e^{-h\nu_i/2k_B T} \quad (2.28)$$

#### EL CARÀCTER DE L'EIE

L'EIE es defineix com el quocient entre la constant d'equilibri d'una reacció protònica  $K_H$  i la constant d'equilibri de la mateixa reacció substituïda isotòpicament  $K_D$ , és a dir:

$$EIE = \frac{K_H}{K_D} \quad (2.29)$$

En funció de quina sigui la relació entre aquestes dues constants, l'EIE té un caràcter normal o bé invers:

- Quan la reacció amb hidrogen està més afavorida que la reacció amb deuteri, aleshores  $K_H > K_D$ ,  $EIE > 1$  i diem que l'EIE és **normal**.
- Quan la reacció amb deuteri està més afavorida que la reacció amb hidrogen, aleshores  $K_D > K_H$ ,  $EIE < 1$  i diem que l'EIE és **invers**.

I després d'aquests aclariments respecte la factorització de l'EIE, la nomenclatura dels seus components i el seu caràcter, ara sí ens disposem a explicar quins són els efectes de l'anharmonicitat sobre l'EIE.

#### 2.2.2.1 EIE de l'addició d'hidrogen

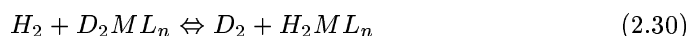
En aquest subapartat parlarem dels resultats obtinguts en el treball que apareix publicat com article B i que se centra en la determinació de l'EIE del procés d'addició de  $H_2$  o  $D_2$  en complexos de metalls de transició.

##### EIE INVERS O NORMAL?

En general, els EIE de l'addició d'hidrogen en complexos metàl·lics que s'han pogut observar fins ara [27]-[34] han resultat ser inversos amb valors propers a 0,5 i per això hi ha una certa predisposició a pensar que, en un ampli interval de temperatures, el

deuteri és millor lligand que l'hidrogen per als complexos metàl·lics. Aquesta afirmació tan general sembla una mica arriscada. Per quin motiu haurien de tenir el mateix comportament una família de compostos tan gran i variada com és la dels complexos metàl·lics? El caràcter (invers o normal) de l'EIE és realment independent de la naturalesa del compost? El primer pas per trobar alguna resposta mínimament convincent és analitzar quins són els factors que determinen l'EIE d'addició.

Si l'addició que estem intentant descriure és  $H_2 + ML_n \rightleftharpoons H_2ML_n$ , l'EIE corresponent és, de fet, la constant associada a l'equilibri



i, per tant, es descriu a partir de les següents funcions de partició:

$$EIE = \frac{Q_{H_2ML_n} Q_{D_2}}{Q_{D_2ML_n} Q_{H_2}} \quad (2.31)$$

Per fer l'anàlisi més fàcil i donat que el grup  $ML_n$  apareix al numerador i al denominador, suposarem que l'EIE de l'addició hidrogen en complexos metàl·lics es pot simplificar en

$$EIE \approx \frac{Q_{H_2}^{lligat} Q_{D_2}^{lliure}}{Q_{D_2}^{lligat} Q_{H_2}^{lliure}} \quad (2.32)$$

I ara ve el més interessant. Si ens fixem en el caràcter dels tres factors que integren l'EIE (TRANSROT, ZPE i EXC) ens adonarem que no hi ha cap motiu clar que ens impulsi a pensar que l'EIE d'aquesta addició hagi de ser invers en tots els casos. Vegem quin és el raonament.

D'una banda, el factor TRANSROT sempre serà normal perquè de les quatre molècules que intervenen en l'equilibri el  $D_2^{lliure}$  és el que té major funció de partició transrotacional associada i aquesta es troba al numerador de l'EIE. Els motius són ben clars: (1) el deuteri té els nivells translacionals i rotacionals més baixos que l'hidrogen pel fet de ser més pesat i, per tant, les funcions de partició transrotacionals associades al deuteri seran més grans que les associades a l'hidrogen i (2) el deuteri lliure té una llibertat de translació i rotació que el deuteri lligat ha perdut en unir-se a  $ML_n$  i, per tant, la funció de partició transrotacional serà més gran en el cas del deuteri lliure.

D'una altra banda, en canvi, els factors vibracionals ZPE i EXC sempre seran inversos perquè de les quatre molècules que intervenen en l'equilibri el  $D_2^{lligat}$  és el que té major funció de partició vibracional associada i aquesta es troba al denominador de l'EIE. Els motius són semblants als anteriors: (1) el deuteri té els nivells vibracionals més baixos que l'hidrogen pel fet de ser més pesat i, per tant, les funcions de partició vibracionals associades al deuteri seran més grans que les associades a l'hidrogen i (2) el deuteri lligat aporta al complex cinc nous modes de vibració (provinents dels cinc modes translacionals i rotacionals del deuteri lliure original) i, per tant, la funció de partició vibracional serà més gran en el deuteri lligat que en el deuteri lliure.

En resum, el factor TRANSROT afavoreix l'addició de  $H_2$  (EIE normal) però els factors ZPE i EXC afavoreixen l'addició de  $D_2$  (EIE invers). I com que l'EIE no depèn només de TRANSROT ni només de ZPE i EXC sinó de tots tres factors alhora, serà

el balanç global el qui decidirà si l'EIE d'addició és normal o bé invers.

Ara que ja coneixem millor quins són els factors que fan decantar l'equilibri cap a un costat o cap a l'altre i que hem vist que, a priori, no té sentit establir una regla general sobre el caràcter de l'EIE d'addició, és el moment de fer-nos una altra pregunta: com deu ser l'EIE d'addició d'hidrogen en els complexos de dihidrogen allargats, normal o bé invers?

#### ELS DIHIDROGENS ALLARGATS

Els complexos de dihidrogen allargats són un grup de complexos organometàl·lics força particular. Es caracteritzen per una distància H–H que pren valors intermedis entre els típics dels polihidrurs clàssics ( $\geq 1,6$  Å) i els propis dels complexos de dihidrogen ( $< 1$  Å). El nostre grup de recerca té força experiència en l'estudi d'aquesta família de complexos i després de varis estudis en els quals es combinen càlculs electrònics DFT (*Density Functional Theory*) i càlculs nuclears DVR [35][36], hem arribat a la conclusió que moltes de les seves propietats es poden explicar a partir de la descripció mecanoquàntica de la vibració dels nuclis d'hidrogen en una SEP molt anharmònica.

Si la SEP que descriu la vibració dels nuclis d'hidrogen en aquest tipus de complexos és molt anharmònica, és molt probable que la seva termodinàmica s'allunyi del comportament general i el seu EIE ja no sigui tan invers com sembla ser per la majoria de complexos de dihidrur/dihidrogen. En altres paraules, els complexos de dihidrogen allargats són prou diferents de la resta dels seus companys (no allargats) com per creure que l'estudi del seu EIE d'addició val la pena i és útil a l'hora d'establir generalitzacions que afecten la família sencera dels complexos de dihidrur/dihidrogen. Així doncs, seria ben interessant conèixer el caràcter de l'EIE d'aquests compostos i això és precisament el que hem fet en l'article B.

#### COM PODEM INTRODUIR L'ANHARMONICITAT?

Tanta anharmonicitat és un alicient però també un problema. Si la SEP que descriu aquests sistemes és molt anharmònica, el més probable és que la seva termodinàmica no es pugui descriure a partir de l'aproximació harmònica i, per tant, els paquets comercials ens serveixen de ben poca cosa ja que la majoria de programes utilitzen l'aproximació harmònica en els seus càlculs. Necessitem algun mètode que ens permeti incloure l'anharmonicitat en els càlculs termodinàmics i per això hem desenvolupat i implementat l'estratègia presentada en l'apartat 2.1.3.2.

Algú podria pensar que per obtenir resultats anharmònics no cal pas tant "enrenou", ja que el problema es podria solucionar simplement corregint les freqüències harmòniques mitjançant els factors d'escala que se solen emprar per compensar les deficiències dels mètodes de càlcul electrònic. Aquestes deficiències (insuficient incorporació de la correlació electrònica, ús de bases finites i manca de consideració dels efectes anharmònics) fan que les freqüències vibracionals harmòniques teòriques es trobin, en general, sobreestimades [37]. Per tal de corregir aquesta desviació, Scott i Radom [38] van determinar una gran quantitat de factors d'escala a partir de l'ajust de valors experimentals. El problema és que en tota aquesta llarga llista de factors correctors no n'hi ha cap deduit explícitament per al càlcul d'EIE a partir de funcions de

partició. Potser els més indicats serien els factors que es recomanen per a la predicció d'energies de punt zero o quantitats termodinàmiques a nivell B3LYP/6-31G(d) però el cas és que aquests factors d'escala no han estat ajustats per reproduir les propietats de complexos de metalls de transició i encara menys per incorporar l'elevat grau d'anharmonicitat que caracteritza els complexos de dihidrogen allargats. Per això, davant de l'alternativa de treballar amb funcions de partició calculades a partir d'unes freqüències harmòniques teòriques corregides per uns factors d'escala poc apropiats, hem optat per determinar les funcions de partició anharmòniques directament a partir dels nivells d'energia vibracionals anharmònics, que és una opció molt més rigurosa.

Així doncs, l'estudi de les magnituds termodinàmiques anharmòniques de l'article B i que es presenta a continuació ha estat realitzat mitjançant el nostre propi programa *termoanh*, les fonts del qual es troben a l'apèndix A. Concretament, hem calculat l'EIE i altres funcions termodinàmiques dels complexos de dihidrogen allargats  $[\text{Ru}(\text{H}\cdots\text{H})(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{dppm})]^+$  (dppm = bis(difenilfosfina)metà) i *trans*- $[\text{Os}(\text{H}\cdots\text{H})\text{Cl}(\text{dppe})_2]^+$  (dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)età). A més, com a sistema de referència, els càlculs també s'han realitzat pel complex de Kubas  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)$ , del qual en coneixem dades experimentals.

La manera de presentar els resultats d'aquest estudi s'estructura al voltant de la pregunta que ens fèiem fa una estona sobre el caràcter general de l'EIE d'addició d'hidrogen en complexos de dihidrogen allargats: és invers o normal? En primer lloc parlarem de la resposta que obtenim si realitzem l'estudi en el marc de l'aproximació harmònica i en segon lloc parlarem de la resposta que obtenim si realitzem l'estudi incloent correccions d'anharmonicitat. D'aquesta manera, a més d'analitzar els valors de les magnituds termodinàmiques calculades per a cadascun dels tres complexos, podrem comparar els valors anharmònics amb els harmònics i així veurem millor quin és l'impacte de l'aproximació harmònica en cada cas.

#### LA RESPOSTA HARMÒNICA: EIE INVERS

L'EIE harmònic i les funcions termodinàmiques harmòniques associades a l'addició d'hidrogen els hem pogut calcular directament a partir de les funcions de partició i les funcions termodinàmiques que proporciona el programa *GAUSSIAN 98* [26] per a cadascuna de les espècies implicades en l'equilibri de l'equació 2.30, les quals han estat modelitzades com a  $[\text{Ru}(\text{H}\cdots\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]^+$ , *trans*- $[\text{Os}(\text{H}\cdots\text{H})\text{Cl}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$  i  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)$ . Els resultats es troben a la taula 2.5 i mostren un EIE clarament invers per les tres espècies.

El més invers de tots és l'EIE corresponent al complex de W. Si el comparem amb el valor que Kubas, Bender, Hoff i els seus col·laboradors van calcular a partir de l'espectre IR [39] veiem que el resultat teòric és encara més invers que l'experimental<sup>14</sup> i que la diferència prové, principalment, del factor TRANSROT. En el cas dels complexos de dihidrogen allargats de Ru i Os, el seu EIE harmònic també és invers i segueix aproximadament el mateix patró que el del complex de Kubas. Pel que fa a les

<sup>14</sup>A més del valor deduit a partir de l'espectre IR, els mateixos autors, a partir de la comparació amb les constants d'equilibri del desplaçament de  $\text{N}_2$  mitjançant  $\text{H}_2$  o  $\text{D}_2$  en el complex  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{N}_2)$  en una solució de THF, obtenen un EIE de  $0,70 \pm 0,15$  a 295 K.

	$(\eta^2-H_2)WL_n$	$[(H \cdots H)RuL_n]^+$	$[(H \cdots H)OsL_n]^+$
TRANSROT	5,519(5,77)	5,470	5,553
ZPE	0,131(0,20)	0,135	0,189
EXC	0,675(0,67)	0,729	0,665
EIE	0,486(0,78)	0,538	0,696
$\Delta H^a$	0,906(0,64)	0,912	0,688
$\Delta S^b$	1,587(1,7)	1,806	1,584
$\Delta G^a$	0,431	0,379	0,216

Taula 2.5: EIE harmònics amb els seus respectius factors contribuents i funcions termodinàmiques harmòniques a 300 K de l'equilibri d'addició d'hidrogen dels tres complexos estudiats:  $(\eta^2-H_2)WL_n \equiv W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$ ,  $[(H \cdots H)RuL_n]^+ \equiv [Ru(H \cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  i  $[(H \cdots H)OsL_n]^+ \equiv trans-[Os(H \cdots H)Cl(H_2PCH_2CH_2PH_2)_2]^+$ . Les xifres en parèntesi corresponen als valors calculats per Bender, Kubas i els seus col·laboradors a partir dels espectres IR. <sup>a</sup> Valors en kcal/mol. <sup>b</sup> Valors en kcal/(mol·K).

funcions termodinàmiques, en general podem dir que l'equilibri d'addició d'hidrogen sobre complexos metal·lics està afavorit entàlpicament però desfavorit entròpicament, tal i com ja havien observat Bender, Kubas i els seus col·laboradors [39] per al complex de W.

Segons aquests resultats, doncs, sembla que la regla de l'EIE invers per a la formació de complexos metal·lics de dihidrogen es confirma, com a mínim en el marc de l'aproximació harmònica. Vegem què hi diu el model anharmònic.

#### LA RESPONSA ANHARMÒNICA: EIE NORMAL

L'EIE anharmònic i les funcions termodinàmiques anharmòniques associades a l'addició d'hidrogen els hem pogut calcular mitjançant l'estratègia descrita en el subapartat 2.1.3.2. A continuació us presentem els resultats de cadascun dels sis passos implicats.

Recordem que el primer pas (1) consisteix en identificar els  $M$  modes més anharmònics del sistema. Els tres complexos estudiats tenen entre 17 i 28 nuclis i, per tant, són sistemes de 45 a 78 graus de llibertat. Davant d'aquestes quantitats és evident que la identificació dels modes anharmònics no ha estat, a priori, una tasca fàcil ni immediata. Però si ho pensem bé ens adonem que les fonts d'anharmònicitat que poden afectar l'EIE d'un complex metàl·lic de dihidrogen seran només les relacionades amb el lligand  $H_2$  (o  $D_2$ ) i, per tant, el nombre de "candidats" a modes anharmònics es redueix considerablement. Els modes vibracionals que afecten el moviment dels nuclis d'hidrogen són sis [39]. Les seves coordenades normals es poden definir a partir de les 6 coordenades de simetria pertanyents al grup  $C_{2v}$  esquematitzades en la figura 2.7 i corresponen als sis graus de llibertat de l'hidrogen lliure (vibració H–H, 3 translacions i 2 rotacions). El major efecte d'anharmònicitat prové, molt probablement, de l'*stretching* H–H; però com que cada coordenada normal és una combinació lineal de les coordenades de simetria que pertanyen a la mateixa representació irreductible, els

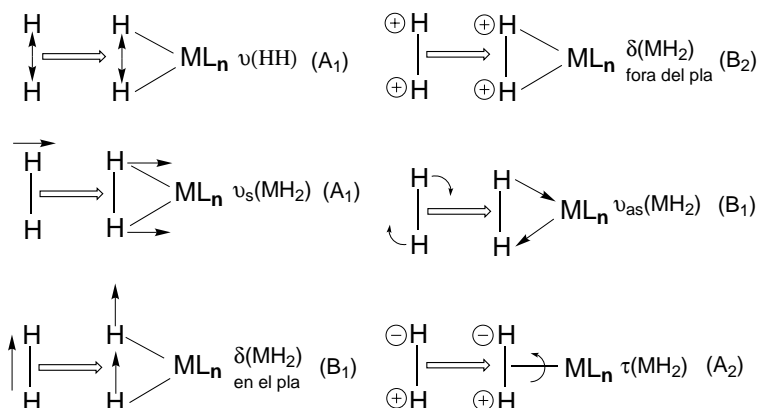


Figura 2.7: Coordenades de simetria associades al lligand dihidrogen acompanyades de la seva representació irreductible en el grup de simetria  $C_{2v}$ . Pels tres casos estudiats en aquest treball,  $ML_n$  equival a  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$ ,  $[Ru(H \cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  i  $trans-[Os(H \cdots H)Cl(H_2PCH_2CH_2PH_2)_2]^+$ .

modos anharmònics a considerar hauran de ser els dos  $A_1$  ( $\nu(HH)$  i  $\nu_s(MH_2)$ ) i, per tant,  $M = 2$ .

Abans de seguir endavant, però, hem de pensar en la possibilitat que els dos modes  $A_1$  estiguin acoblats entre ells degut a la mateixa anharmonicitat que estem inentant descriure. Així doncs, l'estratègia seguida a estat la corresponent al cas dels modes anharmònics acoblats, detallada a la pàgina 41.

El segon pas (2') és el corresponent a la construcció de la SEP bidimensional en funció de les dues coordenades ortogonals de simetria que defineixen els dos modes vibracionals anharmònics. La figura 2.8 mostra les SEP<sup>15</sup> obtingudes per a dos dels complexos estudiats en aquest treball:  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$  i  $trans-[Os(H \cdots H)Cl(H_2PCH_2CH_2PH_2)_2]^+$ .

El tercer pas (3') és el dedicat a l'obtenció dels nivells anharmònics vibracionals corresponents al sistema de dos modes anharmònics a partir de la resolució de l'equació SBO mitjançant el mètode DVR bidimensional. Les masses reduïdes associades al moviment dels complexos de dihidrogen en cadascuna de les dues coordenades de simetria les hem calculat segons les expressions:

$$\frac{1}{\mu_{d(H-H)}} = \frac{1}{m_{H_A}} + \frac{1}{m_{H_B}} \quad (2.33)$$

$$\frac{1}{\mu_{d(M-H_2)}} = \frac{1}{m_{H_2}} + \frac{1}{m_{[ML_n]}} \quad (2.34)$$

<sup>15</sup>La SEP corresponent al complex de W l'hem calculada en aquest estudi però les SEP dels complexos allargats de Ru i Os van ser construïdes en treballs anteriors del nostre grup de recerca [35] [36].

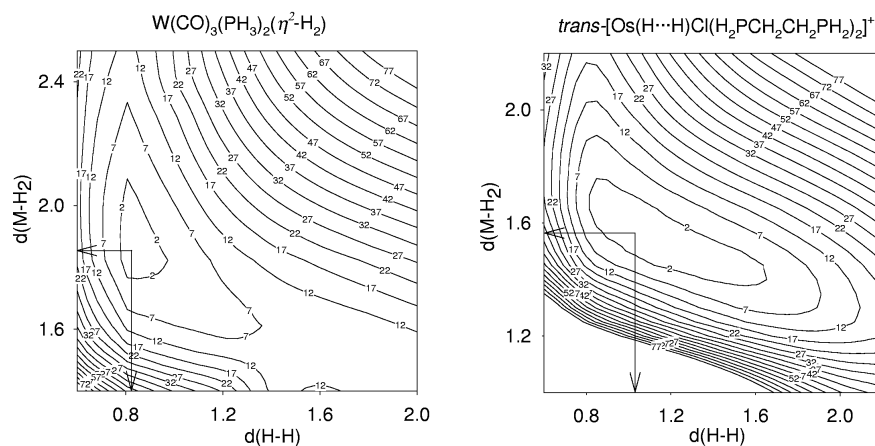


Figura 2.8: Representació en línies de contorn de la SEP bidimensional corresponent al complexos de dihidrogen  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$  i  $trans-[Os(H \cdots H)Cl(H_2PCH_2CH_2PH_2)_2]^+$ . Les distàncies es donen en Å i els contorns d'energia apareixen cada 5 kcal/mol. Les fletxes indiquen la posició de les estructures de mínima energia a  $d_{H-H} = 0,832$  Å i  $d_{W-H_2} = 1,872$  Å en el complex de W i a  $d_{H-H} = 1,071$  Å i  $d_{W-H_2} = 1,567$  Å en el complex d'Os.

que són equivalents en els complexos dideuterats. Després de diagonalitzar les sis matrius (dues per a cada complex), hem obtingut els corresponents sis conjunts de nivells anharmònics (valors propis) i funcions d'ona anharmòniques (vectors propis).

Els passos quart (4'), cinquè (5') i sisè (6') corresponen al càlcul de les funcions de partició vibracionals totals anharmòniques  $Q_{vib}^{anharm}$  necessàries per a la determinació de les diferents magnituds termodinàmiques anharmòniques i s'han realitzat mitjançant el programa *termoanh*.

Finalment, a partir de les funcions de partició anharmòniques hem calculat l'EIE,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  i  $\Delta G$  corresponents a l'addició d'hidrogen en cadascun dels tres complexos estudiats, que presentem en la taula 2.6.

Pel que fa als EIE i els seus elements constituents, la principal diferència entre els valors de la taula 2.6 i els de la taula 2.5 es troba en el factor ZPE. Els ZPE anharmònics són majors que els ZPE harmònics i, conseqüentment, com que els factors TRANSROT no varien i els EXC també augmenten, els EIE anharmònics són menys inversos que els EIE harmònics.

En el cas del complex  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$ , el factor ZPE anharmònic és lleugerament major que el ZPE harmònic i això fa que l'EIE anharmònic sigui menys invers que l'harmònic i s'acosti més al valor experimental [39] ( $0,78$  a partir de l'espectre IR i  $0,70 \pm 0,15$  a partir del desplaçament de  $N_2$ ). De totes maneres, tot i els canvis introduïts per l'anharmonicitat, el caràcter de l'EIE segueix essent invers, indicant que en el complex de Kubas el  $D_2$  s'enllaça millor que el  $H_2$ .

Contràriament, el cas dels complexos de Ru i Os els canvis són gairebé espec-



	$(\eta^2 - H_2)WL_n$	$[(H \cdots H)RuL_n]^+$	$[(H \cdots H)OsL_n]^+$
TRANSROT	5,519	5,470	5,553
ZPE	0,143	0,323	0,505
EXC	0,676	0,689	0,601
EIE	0,534	1,217	1,685
$\Delta H^a$	0,871	0,350	0,041
$\Delta S^b$	1,663	1,555	1,157
$\Delta G^a$	0,373	-0,117	-0,314

Taulla 2.6: EIE anharmònics amb els seus respectius factors contribuents i funcions termodinàmiques anharmòniques a 300 K de l'equilibri d'addició d'hidrogen dels tres complexos estudiats:  $(\eta^2 - H_2)WL_n \equiv W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2 - H_2)$ ,  $[(H \cdots H)RuL_n]^+ \equiv [Ru(H \cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  i  $[(H \cdots H)OsL_n]^+ \equiv trans-[Os(H \cdots H)Cl(H_2PCH_2CH_2PH_2)]^+$ . <sup>a</sup>Valors en kcal/mol. <sup>b</sup>Valors en kcal/(mol·K).

taculars. El factor ZPE anharmònic és tan superior a l'harmònic que l'EIE anharmònic esdevé normal. Així doncs, aquestes xifres indiquen que en els complexos *trans*- $[Os(H \cdots H)Cl(H_2PCH_2CH_2PH_2)]^+$  i  $[Ru(H \cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  (i molt probablement en tots els complexos de dihidrogen allargats) el  $H_2$  s'enllaça millor que el  $D_2$ .

De moment, hem vist que l'anharmonicitat afavoreix l'addició de  $H_2$  en front de  $D_2$ , però encara no hem analitzat el perquè. Quina relació té l'EIE amb l'anharmonicitat? La resposta es troba en  $\Delta_{HD}$ , la diferència energètica entre els nivells vibracionals de la molècula abans de la substitució isotòpica i els mateixos nivells després de la substitució isotòpica. En substituir el lligand  $H_2$  per seu isòtop  $D_2$ , els nivells vibracionals corresponents als modes normals que inclouen el moviment dels nuclis d'hidrogen (o deuteri) baixen la seva energia en una quantitat genèrica que hem anomenat  $\Delta_{HD}$  (en l'equilibri que estem estudiant, els modes normals afectats per  $\Delta_{HD}$  seran els sis modes normals representats en la figura 2.7). El més interessant és que quant més anharmònic és el mode sensible a la substitució isotòpica, menor és  $\Delta_{HD}$  o, en altres paraules, **els modes normals, quant més anharmònics, menys sensibles són a la substitució isotòpica**. Per tant, l'augment que causa la substitució isotòpica de H per D en la funció de partició vibracional serà menor en sistemes anharmònics. Llavors, si recordem l'anàlisi que hem exposat a la pàgina 53 quan argumentàvem que els factors vibracionals de l'equilibri d'addició ZPE i EXC sempre seran inversos perquè el  $D_2^{ligat}$  és l'espècie que té la major funció de partició vibracional associada, entendrem que en un sistema anharmònic els factors ZPE i EXC seguiran essent inversos però en menor grau, de manera que el pes del factor normal TRANSROT pot fer que la balança de l'EIE finalment es decanti cap a un caràcter global normal.

Pel que fa a les altres funcions termodinàmiques, la principal diferència entre els valors de la taula 2.6 i els de la taula 2.5 es troba en el terme entàlpic  $\Delta H$ . L'efecte de l'anharmonicitat sobre  $\Delta_{HD}$  provoca una disminució en l'endotermicitat de l'equilibri que en alguns casos arriba a invertir el signe de  $\Delta G$ .

En el cas del complex  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$ , els valors de les funcions termodinàmiques anharmòniques no s'allunyen massa dels valors harmònics però s'apropen força als experimentals ( $\Delta H = 0,64$  kcal/mol i  $\Delta S = 1,7$  kcal/(mol·K)). En el cas dels complexos  $[Ru(H\cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  i *trans*- $[Os(H\cdots H)Cl(H_2PCH_2CH_2PH_2)_2]^+$ , els canvis introduïts per l'anharmonicitat són més rellevants. En aquests complexos de dihidrogen allargats l'endotermicitat anharmònica esdevé tan petita que el terme entròpic domina la termodinàmica (a aquesta temperatura) i  $\Delta G$  es fa negatiu.

Segons aquests resultats, doncs, tot sembla indicar que l'EIE de l'addició d'hidrogen en complexos de dihidrogen allargats és clarament normal. Per tant, la hipòtesi que inaugurava aquest subapartat i que diu que l'EIE per a l'addició de  $H_2$  en complexos metàl·lics és invers, no es pot considerar una regla general ja que, com a mínim en sistemes anharmònics, no es compleix. A més, els resultats d'aquest estudi també evidencien que l'aproximació harmònica és un model teòric totalment invàlid per descriure la termodinàmica dels complexos de dihidrogen allargats.

### 2.2.2.2 EIE del tautomerisme dihidrur-dihidrogen

En aquest subapartat parlarem dels resultats obtinguts en el treball que apareix publicat com article C. Es tracta d'un estudi semblant al del subapartat anterior en el sentit que l'objectiu principal és determinar un EIE que inclogui l'anharmonicitat del sistema però l'equilibri químic que s'intenta descriure no és l'addició d'hidrogen en complexos metàl·lics sinó el seu tautomerisme dihidrur/dihidrogen.

#### EL TAUTOMERISME DIHIDRUR/DIHIIDROGEN

De complexos de metalls de transició que incloguin  $H_2$  en la seva esfera de coordinació se'n coneixen de dos tipus, que es diferencien segons quina sigui la interacció d'aquest lligand amb el complex:

- Quan els dos àtoms d'hidrogen conserven la seva forma molecular  $H_2$  i es troben coordinats com a un únic lligand, parlem dels complexos de **dihidrogen no clàssics**.
- Quan els dos àtoms d'hidrogen han perdut l'enllaç H–H i es troben coordinats com a dos lligands independents, parlem dels complexos de **dihidrur clàssics**.

Inicialment es pensava en els complexos de dihidrogen com intermedis d'una addició oxidant del  $H_2$  al metall però avui en dia ja s'accepta el fet que en certs casos existeix un equilibri tautomèric entre la forma dihidrogen i la forma dihidrur, tal i com s'esquematitza en la figura 2.9. D'una manera semblant al que passava amb l'EIE de l'equilibri de l'addició d'hidrogen estudiat en el subapartat anterior, no hi ha cap criteri general que ens orienti sobre el caràcter (normal o invers) de l'EIE del tautomerisme dihidrur/dihidrogen.

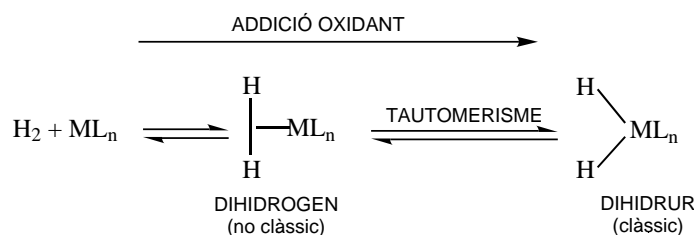


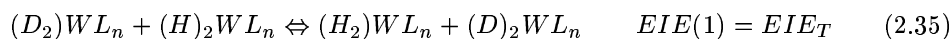
Figura 2.9: Esquema de l'addició oxidant de  $\text{H}_2$  a un metall on es mostra l'equilibri tautomèric que relaciona la forma dihidrogen (no clàssica) i la forma dihidrur (clàssica) del complex metàl·lic resultant.

### EIE<sub>T</sub> INVERS O NORMAL?

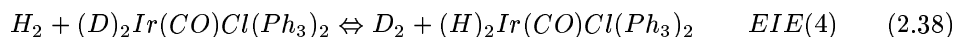
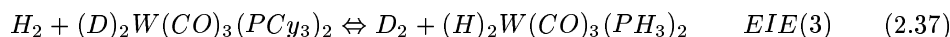
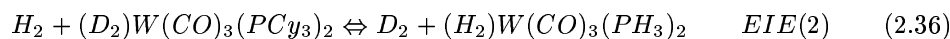
De treballs publicats sobre l'EIE d'aquest tautomerisme n'hi ha força [40]-[44], però les conclusions de tots ells són tan divergents que no permeten establir cap regla sobre si el deuteri afavoreix més la forma clàssica que la no clàssica o viceversa. Davant d'aquest desconcert, una bona manera d'avançar en el coneixement d'aquest procés químic seria determinar l'EIE<sub>T</sub> de nous complexos però el problema és que l'obtenció experimental d'aquest tipus d'informació és complicada i per això només disposem d'una limitada quantitat de dades termodinàmiques. Com a conseqüència d'aquesta manca de dades experimentals, la determinació de l'EIE del tautomerisme dihidrur/dihidrogen és encara una assignatura pendent per a molts dels complexos organometàl·lics que es coneixen.

### UNA RESPOSTA GENÈRICA: EIE<sub>T</sub> NORMAL

De fet, existeix un treball de Bender, Kubas, Hoff i altres col·laboradors [39] on s'intenta determinar un hipotètic EIE<sub>T</sub> genèric pel tautomerisme dihidrur/dihidrogen:



Però la proposta resulta ser tan ambiciosa com irrealitzable, i és que l'estratègia que segueixen és ben particular. Fixem-nos en els equilibris de les equacions 2.36-2.38. Bender i els seus col·laboradors assumeixen que l'EIE de l'addició de  $\text{H}_2$  al complex de Vaska  $\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ph}_3)_2$  (0,46 a 300 K) és el valor típic pel cas dihidrur  $(\text{H})_2\text{WL}_n$  i que l'EIE de l'addició de  $\text{H}_2$  al complex de Kubas  $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PH}_3)_2$  (0,78 a 300 K) és el valor típic pel cas dihidrogen  $(\text{H}_2)\text{WL}_n$ . Aquesta suposició els permet calcular EIE<sub>T</sub> com el quocient EIE(2)/EIE(4) (tot i que, estrictament, EIE<sub>T</sub> es defineix com el quocient EIE(2)/EIE(3)) i predir un EIE<sub>T</sub> normal, que indica que a 300 K el deuteri afavoreix la forma clàssica del complex.



Al final d'aquest mateix treball, els autors proven de validar el seu propi  $EIE_T$  genèric pel cas de l'equilibri tautomèric del complex  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$ , però resulta que tal validació no és realitzable degut a la manca de freqüències vibracionals experimentals per a la forma dihidrur clàssica<sup>16</sup>.

Així doncs, la història no té un final massa feliç perquè l' $EIE_T$  del complex de Kubas  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$  no es pot determinar experimentalment, però... ho podríem fer teòricament? Disposem d'algun marc teòric que ens permeti calcular  $EIE_T$  amb un rigor acceptable? En el subapartat anterior hem vist que sí, que existeixen bones eines teòriques pel càlcul de constants d'equilibri a partir de les corresponents funcions de partició, així que no tenim excusa per deixar el tautomerisme d'aquest complex de Kubas sense resoldre.

I això és precisament el que hem fet en l'article C: determinar l' $EIE_T$  del complex  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$  amb la intenció de saber si és invers o bé normal. A continuació trobareu els resultats d'aquest estudi termodinàmic, estructurats en dos grans blocs. En el primer bloc parlarem de la resposta que obtenim si realitzem l'estudi en el marc de l'aproximació harmònica i en el segon bloc, com que l'experiència del nostre grup de recerca ens ha ensenyat que l'aproximació harmònica no sempre és vàlida per a la descripció de les propietats termodinàmiques d'aquests tipus de sistemes, parlarem de la resposta que obtenim si realitzem l'estudi incloent correccions d'anharmonicitat.

#### LA RESPOSTA HARMÒNICA: $EIE_T$ INVERS

L' $EIE_T$  harmònic l'hem pogut calcular directament a partir de les funcions de partició que proporciona el programa de càlcul electrònic per a cadascuna de les espècies implicades en l'equilibri de l'equació 2.35. En el cas de la forma dihidrogen, la cerca de l'estructura de mínima energia i el càlcul de les funcions de partició harmòniques ja s'havia fet per l'estudi publicat en l'article B, així que no ha calgut fer-los de nou. En el cas de la forma dihidrur, només ha calgut determinar les funcions de partició harmòniques ja que l'estructura de mínima energia que, per cert, no és gens evident, ha estat amablement cedida per Jaume Tomàs [45], membre d'un grup de recerca vehí amb molta experiència en l'estudi d'aquest complex de Kubas.

La taula 2.7 conté els resultats obtinguts per a cadascun dels tres equilibris relatius al tautomerisme dihidrur/dihidrogen:  $EIE$  de formació del dihidrogen (equilibri 2),  $EIE$  de formació del dihidrur (equilibri 3) i  $EIE_T$  del tautomerisme (equilibri 1). Pel que fa a l'equilibri de formació del dihidrogen, l' $EIE(2)$  harmònic calculat és invers i el seu valor és una mica inferior al calculat per Bender i els seus col·laboradors [39] a partir de l'espectre IR (especialment en el factor ZPE) però la diferència no és prou gran com per considerar-la un desacord qualitatiu. Pel que fa a l'equilibri de formació del dihidrur, l' $EIE(3)$  harmònic calculat és gairebé 1. A priori, aquest  $EIE$  resulta una mica sorprenent. Com pot ser que  $EIE(2)$  i  $EIE(3)$  siguin tan diferents si  $(H_2)W(CO)_3(PH_3)_2$  i  $(H)W(CO)_3(PH_3)_2$  són dues molècules gairebé iguals? Què s'amaga darrera d'aquest sistema, que es tradueix en una sensibilitat isotòpica tan

<sup>16</sup>En aquest mateix treball, Bender, Kubas, Hoff i col·laboradors determinen l' $EIE$  d'enllaç del  $H_2$  al complex  $W(CO)_3(PH_3)_2$  a partir de les freqüències vibracionals mesurades en el corresponent espectre IR.

	equilibri 2	equilibri 3	equilibri 1
	$H_2 + (D_2)WL_n$	$H_2 + (D)_2WL_n$	$(D_2)WL_n + (H)_2WL_n$
	$\updownarrow$	$\updownarrow$	$\updownarrow$
	$D_2 + (H_2)WL_n$	$D_2 + (H)_2WL_n$	$(H_2)WL_n + (D)_2WL_n$
TRANSROT	5,519 (5,77)	5,543	0,996
ZPE	0,131 (0,20)	0,254	0,514
EXC	0,675 (0,67)	1,002	0,485
EIE	0,486 (0,78)	1,002	0,485

Taula 2.7: EIE harmònics amb els seus respectius factors contribuents per a cadascun dels equilibris relatius al tautomerisme dihidrur/dihidrogen. Les xifres en parèntesi corresponen als valors calculats per Bender, Kubas i els seus col·laboradors a partir dels espectres IR.

diferent? La resposta a aquestes preguntes ens la donen els **canvis estructurals** associats al tautomerisme.

Així com l'estructura del dihidrogen presenta una geometria  $C_{2v}$ , l'estructura del dihidrur es descriu mitjançant una geometria  $C_s$  de bipiràmide-pentagonal amb carbonils axials i els dos hidrurs situats en el pla equatorial i separats per un lligand fosfina [45] (vegeu la figura 2.10). Aquest canvi en la coordinació dels hidrogens té dues conseqüències importants per a l'EIE. Per una banda, els dos hidrogens ja no es poden considerar una unitat  $H_2$  i, per tant, l'*stretching* H–H ja no pertany al grup de les coordenades de simetria que contribueixen a la descripció dels modes normals de vibració. Per altra banda, el moviment dels hidrogens ja no es troba tan concentrat en els sis modes normals que representàvem en la figura 2.7 sinó que participa en un nombre més elevat de modes normals, de manera que es troba més acoblat amb el moviment de la resta d'àtoms de la molècula. El resultat de tots aquests efectes és que la contribució relativa del moviment dels hidrogens (com a unitat independent) en les vibracions del dihidrur és menor que en les del dihidrogen i, per tant, els modes normals del dihidrur són, en general, menys sensibles a la substitució isotòpica i EIE(3) és menys important que EIE(2).

Una vegada ja coneixem EIE(2) i EIE(3), el seu quocient ens dona l'EIE del tautomerisme  $EIE_T$ , que resulta ser invers, a diferència del valor normal que prediuen Bender i els seus col·laboradors. Cal dir que el nostre  $EIE_T$  invers (harmònic) no és del tot fiable ja que està mancat de qualsevol possible efecte anharmònic, però la predicció de l' $EIE_T$  genèric normal tampoc es pot considerar del tot consistent si recordem que ha estat calculat tot barrejant propietats de dos complexos diferents (EIE(2)/EIE(4)).

#### LA RESPOSTA ANHARMÒNICA: $EIE_T$ INVERS

Els EIE anharmònics dels equilibris implicats en el tautomerisme (equilibri 2 i equilibri 3) els hem pogut calcular mitjançant l'estratègia descrita en el subapartat 2.1.3.2. Amb l'EIE(2) anharmònic passa el mateix que amb l'EIE(2) harmònic: que ja l'hem descrit en el subapartat anterior com a resultat publicat en l'article B. Així que no

ens extendrem explicant com s'ha realitzat el seu càlcul sinó que només ens centrarem en el càlcul de l'EIE(3) anharmònic i, evidentment, l'EIE<sub>T</sub> anharmònic final. Vegem quins han estat els resultats en cadascun dels sis passos implicats.

El primer pas consisteix en identificar els  $M$  modes més anharmònics del sistema. Les fonts d'anharmonicitat que poden afectar l'EIE d'un complex metàl·lic de dihidrogen o dihidrur seran només les relacionades amb els lligands  $H_2$  o  $H$  respectivament. En el cas del dihidrogen, el major efecte d'anharmonicitat prové, molt probablement, de l'*stretching* H–H però en el cas del dihidrur, el trencament de l'hidrogen molecular i la interposició d'un lligand fosfina enmig dels dos hidrurs fa que l'*stretching* H–H ja no sigui una coordenada representativa dels modes normals de vibració del sistema. Així que per decidir quins serien els modes anharmònics a corregir hem analitzat els modes normals que inclouen el moviment dels àtoms d'hidrogen i d'entre tots ells hem escollit aquells en els quals el moviment dels àtoms pesats és negligible. Les coordenades de simetria finalment escollides per representar els dos modes normals anharmònics a corregir en el dihidrur (tenint en compte que cada coordenada normal és una combinació lineal de les coordenades de simetria que pertanyen a la mateixa representació irreductible) es troben esquematitzades en la figura 2.10, juntament amb les del dihidrogen (que segurament recordareu del subapartat anterior). Com que és ben possible que els dos modes  $A'$  estiguin acoblats entre ells degut a la mateixa anharmonicitat que estem intentant descriure, l'estratègia seguida a partir del segon pas ha estat la corresponent al cas dels modes anharmònics acoblats, detallada a la pàgina 41.

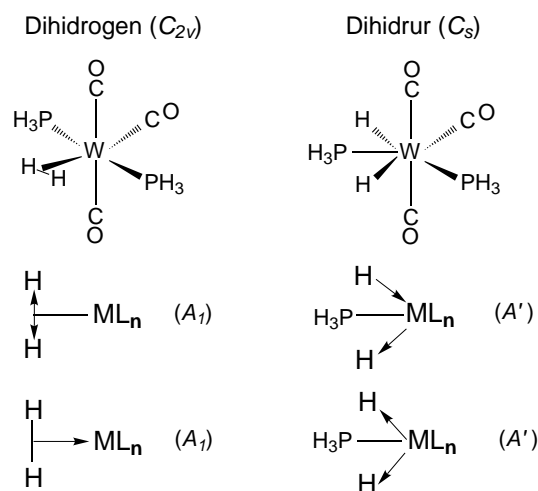


Figura 2.10: Coordenades de simetria associades als complexos de dihidrogen i dihidrur.

El segon pas (2') és el corresponent a la construcció de la SEP bidimensional en funció de les dues coordenades ortogonals de simetria que defineixen els dos modes vibracionals anharmònics. En el cas del dihidrur  $W(CO)_3(PH_3)_2(H)_2$  cal dir que la

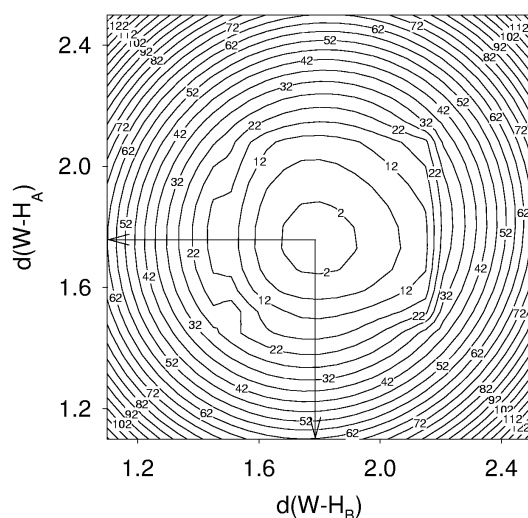


Figura 2.11: Representació en línies de contorn de la SEP bidimensional corresponent al complex de dihidruir  $W(CO)_3(PH_3)_2(H)_2$ . Les distàncies es donen en Å i els contorns d'energia apareixen cada 10 kcal/mol. Les fletxes indiquen la posició de l'estructura de mínima energia a  $d_{W-H_A} = 1,788$  Å i  $d_{W-H_B} = 1,753$  Å.

SEP feta a partir de càlculs electrònics l'hem hagut d'ampliar per tal de convergir els resultats DVR<sup>17</sup>. Per abaratir el cost de tot el procés, aquesta ampliació l'hem realitzat mitjançant el potencial harmònic bidimensional analític que generen les freqüències associades als dos modes normals corregits. I que ningú pateixi pel fet que afegim un potencial harmònic a un model pensat per incloure l'anharmonicitat, perquè l'anharmonicitat que pot afectar a l'EIE és la de la regió que envolta el mínim (que ja està descrita per càlculs *ab initio*) i, per tant, l'ús d'aquest potencial suplementari no contradiu l'objectiu final del treball. Aquesta SEP "apedaçada" la podeu veure representada en la figura 2.11.

El tercer pas (3') és el dedicat a l'obtenció dels nivells anharmònics vibracionals corresponents al sistema de dos modes anharmònics a partir de la resolució de l'equació SBO mitjançant el mètode DVR bidimensional. Les masses reduïdes associades al moviment del complex de dihidruir en cadascuna de les dues coordenades de simetria les hem calculat segons les expressions:

$$\frac{1}{\mu_{d(W-H_A)}} = \frac{1}{m_{H_A}} + \frac{1}{m_{[W L_n H_B]}} \quad (2.39)$$

<sup>17</sup>Com que el DVR actua com si la SEP es trobés limitada per una paret de potencial infinit, si la SEP no cobreix una àrea prou gran podem tenir problemes a l'hora de convergir els resultats DVR.

	equilibri 2	equilibri 3	equilibri 1
	$H_2 + (D_2)WL_n$	$H_2 + (D)_2WL_n$	$(D_2)WL_n + (H)_2WL_n$
	$\updownarrow$	$\updownarrow$	$\updownarrow$
	$D_2 + (H_2)WL_n$	$D_2 + (H)_2WL_n$	$(H_2)WL_n + (D)_2WL_n$
TRANSROT	5,519 (5,77)	5,543	0,996
ZPE	0,143 (0,20)	0,254	0,563
EXC	0,676 (0,67)	0,710	0,952
EIE	0,534 (0,78)	1,001	0,534

Taula 2.8: EIE anharmònics amb els seus respectius factors contribuents per a cadascun dels equilibris relatius al tautomerisme dihidrur/dihidrogen. Les xifres en parèntesi corresponen als valors calculats per Bender, Kubas i els seus col·laboradors a partir dels espectres IR.

$$\frac{1}{\mu_{d(W-H_B)}} = \frac{1}{m_{H_B}} + \frac{1}{m_{[WL_n H_A]}} \quad (2.40)$$

que són equivalents en el complex dideuterat. Després de diagonalitzar les dues matrius, hem obtingut els corresponents dos conjunts de nivells anharmònics (valors propis) i funcions d'ona anharmòniques (vectors propis).

Els passos quart (4'), cinquè (5') i sisè (6') corresponen al càlcul de les funcions de partició vibracionals totals anharmòniques  $Q_{vib}^{anharm}$  necessàries per a la determinació dels EIE anharmònics i s'han realitzat mitjançant el programa *termoanh*.

Tot seguit, a partir de les funcions de partició totals anharmòniques obtingudes en el pas anterior hem calculat l'EIE(3) corresponent a l'equilibri de substitució isotòpica en el dihidrur. I finalment, a partir d'aquest EIE(3) i l'EIE(2) obtingut en el treball anterior, hem pogut calcular l'EIE<sub>T</sub> anharmònic del tautomerisme dihidrur/dihidrogen en el complex de Kubas  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$ . A la taula 2.8 podeu trobar els resultats anharmònics obtinguts per a cadascun dels tres equilibris relatius al tautomerisme dihidrur/dihidrogen: EIE de formació del dihidrogen (equilibri 2), EIE de formació del dihidrur (equilibri 3) i EIE<sub>T</sub> del tautomerisme (equilibri 1).

Pel que fa als EIE i els seus elements constituents, la principal diferència entre els valors de la taula 2.8 i els de la taula 2.7 es troba en el factor ZPE. En el cas de l'equilibri del dihidrogen (equilibri 2), el factor ZPE anharmònic és lleugerament major que el ZPE harmònic i això fa que l'EIE(2) anharmònic sigui menys invers que l'harmònic i s'acosti més al valor experimental (0,78 a partir de l'espectre IR i  $0,70 \pm 0,15$  a partir del desplaçament de  $N_2$  [39]). De totes maneres, tot i els canvis introduïts per l'anharmonicitat, el caràcter de l'EIE(2) segueix essent invers, indicant que en el dihidrogen de Kubas el  $D_2$  s'enllaça millor que el  $H_2$ . En el cas de l'equilibri del dihidrur (equilibri 3), en canvi, les diferències entre els valors harmònics i els valors anharmònics són gairebé imperceptibles, la qual cosa indica que l'aproximació harmònica és ben vàlida per estudiar la termodinàmica d'aquest sistema.

Si fem memòria, recordarem que una de les principals conclusions obtingudes en el treball sobre l'EIE de l'addició d' $H_2$  en complexos metàl·lics és el fet que l'anharmonicitat d'un determinat mode vibracional disminueix la seva sensibilitat isotòpica.



El complex dihidrur té una anharmonicitat menyspreable i per això l'EIE(3) corresponent al seu equilibri no es veu afectat per la introducció de l'anharmonicitat. Però el complex dihidrogen, encara que en un grau molt moderat, sí que és anharmònic. Aquesta anharmonicitat es tradueix en una pèrdua de sensibilitat isotòpica i, per tant, en un lleuger augment de l'EIE(2) (per una explicació més detallada dels efectes de l'anharmonicitat en l'EIE rellegiu l'anàlisi de la pàgina 59). Finalment, a partir del quocient entre EIE(2) i EIE(3) obtenim l'EIE<sub>T</sub>. Si el comparem amb el seu anàleg harmònic veurem que l'EIE<sub>T</sub> anharmònic ha augmentat lleugerament, "arrossegat" pels canvis soferts en l'EIE(2), però, tot i els canvis, segueix essent clarament invers.

A partir d'aquestes xifres, doncs, podem predir un EIE per al tautomerisme dihidrur/dihidrogen en el complex de Kubas  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$  clarament invers, que indica que a 300 K el deuteri afavoreix la posició no clàssica. Aquests resultats discrepen de les estimacions que Bender i els seus col·laboradors van publicar sobre un possible EIE<sub>T</sub> genèric normal. De totes maneres, la nostra intenció no és pas proposar l'EIE<sub>T</sub> invers del complex de Kubas com una regla general aplicable a qualsevol equilibri dihidrur/dihidrogen perquè creiem que no tindria sentit extrapolar el comportament d'una sola espècie química concreta al de la resta de membres de la seva família, i encara menys en una família com aquesta, caracteritzada per unes propietats termodinàmiques ben divergents i variades. La nostra intenció és, doncs, presentar aquesta dada teòrica rigurosament calculada com una contribució més a la comprensió d'aquest interessant tautomerisme de complexos metàl·lics.

### 2.2.3 Anomalies estructurals

En l'apartat 1.3.3 de la introducció hem explicat que la determinació estructural teòrica no sempre es pot confiar de l'aproximació topològica. En l'apartat que aquí comença veurem precisament el cas d'un d'aquests sistemes, el moviment nuclear dels quals és impossible de descriure amb les lleis mecanoclàssiques, tan avesades a la geometria del mínim electrònic  $\vec{R}_{min}$ . Es tracta del  $[Ru(H \cdot \cdot H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$ , un dels complexos organometàl·lics de dihidrogen allargat que hem conegut a l'apartat 2.2.2.1. Tot seguit parlarem del seu estudi estructural, que apareix publicat en l'article D, però abans, dedicarem uns paràgrafs a matisar que l'objectiu principal d'aquest treball no se centra pas en conèixer els valors dels paràmetres estructurals de la molècula en sí, sinó en validar la metodologia SC-IVR.

#### LA DETERMINACIÓ ESTRUCTURAL COM A TEST DE VALIDACIÓ DE L'SC-IVR

En l'apartat 2.1.2.1 ja hem avançat que l'SC-IVR es presenta com a possible solució a les necessitats d'augment dimensional en els càlculs de dinàmica quàntica molecular. Aquesta és una molt bona notícia per a la química teòrica ja que la possibilitat de treballar amb un gran nombre de graus de llibertat nuclears obre les portes a l'estudi rigurós de sistemes cada vegada més complexos. I si aquestes promeses resulten certes, l'ús de l'SC-IVR seria especialment interessant i necessari en fenòmens protagonitzats per un o més àtoms d'hidrogen, com és el cas dels complexos de dihidrogen que hem presentat en les aplicacions anteriors.

Si fem memòria, recordarem que el moviment dels dos nuclis d'hidrogen (del lligand  $H_2$ ) d'aquestes molècules es descriu a partir de 6 modes normals vibracionals (vegeu la figura 2.7). Per tant, si volguéssim estudiar alguna magnitud relacionada amb aquest moviment (com és el cas de l'EIE de l'addició de  $H_2$ ) l'ideal seria poder realitzar el càlcul de la funció d'ona nuclear sobre els 6 modes normals implicats. A l'hora de la veritat, però, com que un càlcul DVR en 6 dimensions és, avui en dia, impracticable, ens hauríem d'acontentar amb descripcions de dimensionalitat reduïda, com és el cas de la SEP bidimensional dels estudis presentats en els subapartats 2.2.2.1 i 2.2.2.2.

Si el DVR "no dona més de sí" i l'SC-IVR, en canvi, es presenta com una alternativa esperançadora... perquè no estudiem el moviment d'aquest parell d'hidrogens mitjançant càlculs semiclàssics en 6 dimensions? Doncs senzillament perquè l'aplicació de l'SC-IVR encara està a les beceroles i, per tant, abans de fer-lo servir cal validar-lo amb l'objectiu d'estar segurs que és un bon mètode per a l'estudi de les propietats d'aquest tipus de complexos. Per tal de poder realitzar aquesta calibració de l'SC-IVR ens calen tres coses: un mètode de referència, una magnitud "de contrast" i un sistema químic. Un bon mètode de referència és el DVR, ja que ens proporciona el resultat estrictament quàntic al qual el mètode semiclàssic hauria de convergir. Una bona magnitud "de contrast" són els paràmetres estructurals, ja que també els podem contrastar amb dades experimentals. I el millor sistema químic per a la validació és el propi complex de dihidrogen del qual pretenem fer l'estudi en 6 dimensions en un futur no massa llunyà.

Així doncs, en el proper i últim treball inclòs en aquesta tesi ens centrarem en la descripció semiclàssica de l'estructura molecular del complex de dihidrogen allargat  $[Ru(H \cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  i compararem els resultats SC-IVR amb els resultats anàlegs DVR amb l'objectiu d'avaluar si el mètode semiclàssic és vàlid per a l'estudi d'aquest tipus de problemes químics. Comencem la presentació dels resultats tot explicant quines són les particularitats d'aquest complex de Ru que fan que la seva estructura no es pugui descriure mitjançant l'aproximació topològica.

#### LA INVALIDESA DE L'APROXIMACIÓ TOPOLÒGICA

Tal i com explicàvem en la introducció, per poder aplicar l'aproximació topològica s'ha de complir, com a mínim, una d'aquestes dues condicions: (1) que el pou de la SEP que confina l'estructura de mínima energia sigui perfectament harmònic o (2) que la massa associada a la vibració del sistema sigui gran. En el cas del complex de dihidrogen allargat  $[Ru(H \cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  i, en concret, la distància  $H-H$ , cap de les dues condicions anteriors es compleix. Pel que fa al pou que confina el mínim electrònic, la figura 2.12 ens mostra que la SEP<sup>18</sup> és especialment anharmònica en la direcció  $H-H$ ; i pel que fa a la massa del lligand  $H_2$ , és evident que no és gran sinó la menor possible. Per tant, ens trobem davant d'un cas evident d'invalidesa de l'aproximació topològica. No és d'extranyar, doncs, que els valors que  $\vec{R}_{min}$  dona per les distàncies  $H-H$  (0,89 Å) i  $Ru-H_2$  (1,66 Å) [35] no s'assemblin massa als valors que s'obtenen experimentalment mitjançant la difracció de neutrons (1,10 i 1,58 Å

<sup>18</sup>Aquesta SEP bidimensional del complex  $[Ru(H \cdots H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$  és la mateixa que hem emprat en l'estudi de l'article B.

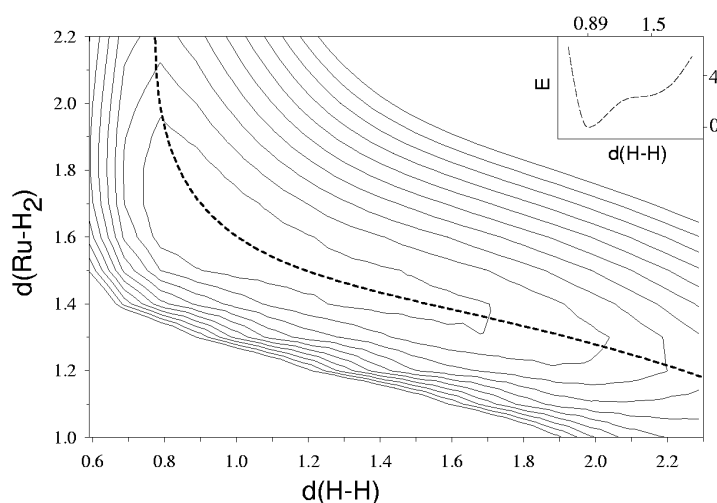


Figura 2.12: Representació en línies de contorn de la SEP bidimensional corresponent al complex de dihidrogen allargat  $[\text{Ru}(\text{H}\cdots\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]^+$ . Les distàncies es donen en Å i els contorns d'energia apareixen cada 4 kcal/mol. Les fletxes indiquen la posició de l'estructura de mínima energia a  $d_{\text{H-H}} = 0,89$  Å i  $d_{\text{Ru-H}_2} = 1,66$  Å. A la cantonada superior dreta i també projectat en la SEP, hem representat en línia discontinua el perfil energètic que s'obté de l'elongació de l'enllaç H-H i la relaxació simultània de la resta de l'estructura.

respectivament) [46].

Davant d'aquest evident fracàs dels models que intenten descriure el moviment dels nuclis a partir de les lleis mecanoclàssiques, si de debò volem descriure l'estructura d'aquesta molècula a nivell teòric i rigorós, no ens queda altra opció que calcular el valor promig dels observables  $\langle \text{H-H} \rangle$  i  $\langle \text{Ru-H}_2 \rangle$  a partir de la funció d'ona nuclear  $\Psi$ . A continuació explicarem com hem aplicat l'estratègia semiclàssica al càlcul de  $\Psi$  i en acabat presentarem els resultats SC-IVR alhora que els compararem amb els resultats anàlegs DVR.

#### L'APLICACIÓ DE L'APROXIMACIÓ SEMICLÀSSICA

El primer que hem de fer abans de començar qualsevol aplicació de l'aproximació semiclàssica és determinar els valors dels paràmetres del càlcul SC-IVR. No és una tasca gens evident ni ràpida però, afortunadament, el temps i l'experiència ens han permès establir uns criteris més o menys sistemàtics que resulten molt útils i que ens han permès escollir els següents valors (per veure com funcionen aquests criteris consulteu el subapartat 2.1.2.3):

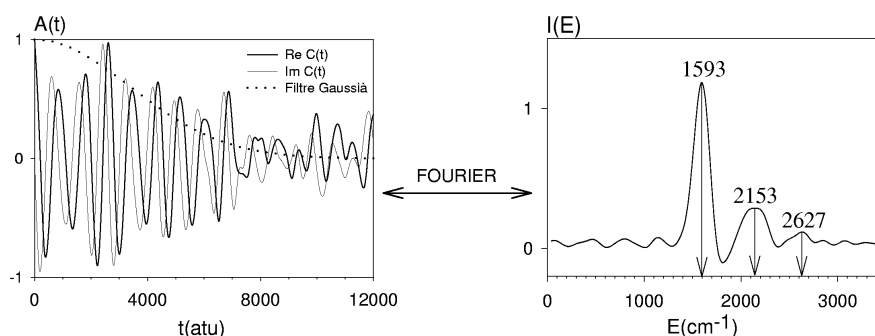


Figura 2.13: A l'esquerra: parts real (groixuda) i imaginària (prima) de la funció d'autocorrelació semiclàssica i també el filtre Gaussià (puntejat) emprat en la transformada de Fourier. A la dreta: espectre de valors propis del sistema, resultant de la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació semiclàssica. Les fletxes indiquen l'energia dels tres primers nivells vibracionals.

- ↔ amplada de l'estat coherent:  $\gamma_{q1} = 0,009$  i  $\gamma_{q2} = 0,008 \text{ \AA}^{-2} \cdot \text{uma}^{-1}$
- ↔ temps de propagació<sup>19</sup>: 32.000 uta
- ↔ nombre de mostres: 186
- ↔ nombre de trajectòries<sup>20</sup>: 8.000

Escollits aquests valors per als paràmetres semiclàssics, el proper pas ha estat emprar un estat coherent inicial d'amplades  $0,009$  i  $0,008 \text{ \AA}^{-2} \cdot \text{uma}^{-1}$  per generar les condicions inicials de 8.000 trajectòries, propagar clàssicament aquestes trajectòries per la SEP bidimensional durant 32.000 uta i enregistrar 186 mostres de l'evolució temporal del paquet d'ona semiclàssic resultant (equació 1.27).

A continuació hem calculat el valor de l'autocorrelació per a cadascuna d'aquestes 186 mostres obtenint així una funció discreta en el domini temporal  $A(t)$ . Després, mitjançant la transformada de Fourier de la funció d'autocorrelació i l'ús d'un filtre Gaussià amb  $\alpha = 0.5^{1/2}(9.5/32.000)$ , hem obtingut una funció discreta en el domini energètic, que no és més que l'espectre de valors propis del sistema  $I(E)$  (equació 2.10). En la figura 2.13 hem representat aquestes dues funcions relacionades mitjançant la transformada de Fourier ( $A(t)$  i  $I(E)$ ) per il·lustrar la relació de conjugació entre el domini temporal i el domini energètic, que tan útil és en totes les tècniques espectroscòpiques.

A partir de l'espectre  $I(E)$  hem pogut identificar els valors propis del sistema i per a cadascun d'ells hem calculat el seu valor propi associat, mitjançant l'evolució temporal del paquet d'ona i l'equació 2.9. Finalment, per a cadascun d'aquests vectors propis hem calculat el valor promig dels observables  $\langle \text{H-H} \rangle$  i  $\langle \text{Ru-H}_2 \rangle$ .

<sup>19</sup>unitats de temps atòmic, 1 uta =  $2,419 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ .

<sup>20</sup>8.000 és el nombre de trajectòries *lligades* necessàries per tal de convergir els resultats, però com que aproximadament el 60% de les trajectòries acaben sortint de la SEP i, per tant, esdevenen inútils, en realitat el nombre de trajectòries *començades* és 20.000.

És important recordar que aquest tipus d'aplicació de la metodologia semiclàssica no seria possible sense l'ús del *mètode espectral*, que permet obtenir l'espectre de valors i vectors propis del sistema a partir de l'evolució temporal del paquet d'ona semiclàssic. Aquest fet té unes conseqüències pràctiques importants, ja que per posar a punt el codi SC-HK-IVR hem hagut de programar noves subrutines centrades en la determinació de  $A(t)$ ,  $E(I)$  i  $|\Psi_n\rangle$  (per una explicació més detallada d'aquesta implementació consulteu el subapartat 2.1.2.2).

A més d'implementar el mètode espectral, també hem realitzat una altra tasca que pot passar desapercibuda però que és igualment important i necessària. Es tracta de verificar que la SEP que hem emprat per modelitzar el complex de dihidrogen  $[\text{Ru}(\text{H}\cdots\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]^+$  és prou gran. Per fer-ho, hem calculat 54 nous punts de  $U(\vec{R})$  mitjançant la mateixa metodologia que la de la SEP original i amb aquests punts hem construït una SEP ampliada sobre la qual hem repetit els càlculs SC-IVR i DVR. En acabar hem comparat els resultats provinents de la SEP original amb els provinents de la SEP ampliada i l'absència de diferències significatives entre els dos grups de resultats ens han permès arribar a la (reconfortant) conclusió que la SEP original, tot i els dos canals de sortida, ja abarca una àrea prou gran com per descriure les propietats estructurals de la molècula en estudi.

I després d'explicar, sense entrar massa en detall, quin ha estat el procés d'obtenció dels resultats semiclàssics, donem pas a la part més esperada d'aquest exercici de validació: la comparació dels resultats SC-IVR amb els resultats que proporciona el mètode de referència DVR.

### 2.2.3.1 Els resultats SC-IVR *vs.* els resultats DVR

Els resultats obtinguts mitjançant el mètode que volíem validar SC-IVR, així com els resultats obtinguts mitjançant el mètode de referència DVR [47] es troben tots a la taula 2.9, que mostra les energies i els valors promig dels observables  $\langle\text{H-H}\rangle$  i  $\langle\text{Ru-H}_2\rangle$  associats als tres nivells vibracionals més baixos.

#### LES ENERGIES

Pel que fa a les energies (o valors propis) i tenint en compte la resolució de l'espectre energètic semiclàssic ( $\pm 43 \text{ cm}^{-1}$ ), la concordància entre els valors SC-IVR i els valors DVR és realment bona. Aquesta bona notícia, però, no és massa sorprenent ja que l'habilitat dels mètodes semiclàssics per descriure l'energia d'estats lligats és ben coneguda.

Un aspecte interessant que hem observat en el comportament dels valors propis és que no són sensibles al possible règim caòtic del sistema. El motiu és ben clar: a nivell de valors propis, el que fa el caos és afegir soroll al senyal  $E(I)$ ; però com que aquest soroll no impedeix la identificació dels pics d' $E(I)$  corresponents als diferents valors propis, la contaminació derivada del possible règim caòtic de les trajectòries clàssiques no altera les energies de l'espectre vibracional semiclàssic. A més, la Gaussiana que filtra la funció d'autocorrelació semiclàssica abans d'aplicar-hi la transformada de Fourier s'encarrega de "netejar" bona part d'aquest soroll contaminant.

$n$	$E_n (cm^{-1})$	SC-IVR		$E (cm^{-1})$	DVR <sup>a</sup>	
		$\langle H-H \rangle (\text{Å})$	$\langle Ru-H_2 \rangle (\text{Å})$		$\langle H-H \rangle (\text{Å})$	$\langle Ru-H_2 \rangle (\text{Å})$
0	1593±43	1,03	1,60	1579	1,01	1,61
1	2153±43	1,28	1,51	2134	1,27	1,52
2	2627±43	1,37	1,51	2616	1,24	1,55

Taula 2.9: Comparació dels resultats SC-IVR i DVR pel càlcul de les energies i els valors promig per als observables corresponents a les distàncies H-H i Ru-H<sub>2</sub>, associats als tres nivells vibracionals més baixos. <sup>a</sup>Dades de la referència [47].

### ELS OBSERVABLES

Pel que fa als valors promig dels observables  $\langle H-H \rangle$  i  $\langle Ru-H_2 \rangle$ , tenint en compte que els vectors propis (i de retruc també els observables) són notablement sensibles al mostreig estadístic, la concordància entre els valors SC-IVR i els valors DVR és prou bona.

La sensibilitat que acabem d'esmentar fa referència als efectes del possible règim caòtic del sistema. A diferència dels valors propis, per als quals ja hem observat un comportament insensible, els vectors propis presenten una clara sensibilitat a la presència de trajectòries "caòtiques". Els motius que justifiquen aquesta particularitat els entenem si recordem que els vectors propis es calculen a partir d'integrals que avaluen l'evolució del paquet d'ona en cadascun dels punts emprats en el mostreig de l'espai de les configuracions i durant tot l'interval de temps (eq 2.9). Com que en tot aquest espai de les configuracions no hi ha posicions privilegiades per un comportament no caòtic (a diferència del que passava amb les energies corresponents a valors propis en l'espectre  $E(I)$ ), la contaminació derivada del possible règim caòtic de les trajectòries clàssiques altera significativament els vectors propis semiclàssics.

Vist el bon acord entre els resultats SC-IVR i els resultats DVR, podem considerar que la validació de l'aproximació semiclàssica ha estat tot un èxit. I a més de demostrar un bon comportament de l'SC-IVR, aquest estudi ha servit per verificar que la SEP bidimensional escollida és un bon model de prova per a l'estudi de les propietats estructurals del complex  $[Ru(H \cdot \cdot H)(C_5H_5)(H_2PCH_2PH_2)]^+$ . Però el més important de tot és que aquesta petita "conquesta" de l'aproximació semiclàssica a nivell bidimensional ens obre les portes a futures aplicacions del mètode SC-IVR en problemes semblants però de dimensionalitat superior, on les estratègies del tipus DVR són excessivament cares.

## Capítol 3

# Conclusions

El tercer i darrer capítol d'aquesta tesi el destinarem a les conclusions generals que hem extret dels treballs que apareixen en forma de publicacions a l'apèndix B. Els capítols anteriors els hem dedicat a confessar les nostres motivacions, a donar quatre pinzellades sobre els models teòrics emprats, a descriure com eren els fenòmens químics que volíem comprendre i a presentar els resultats de la nostra feina. Ara és el moment d'explicar el desenllaç final de la història, el moment de parlar d'allò que hem après durant aquests anys de recerca i de concloure la tesi amb una síntesi dels aspectes més interessants i rellevants que hem recollit en els resultats exposats en el segon capítol.

D'acord amb l'estructura general d'aquesta memòria, les conclusions també les agruparem en dos grans blocs: el bloc de les conclusions relatives al **desenvolupament** dels mètodes de càlcul de la funció d'ona nuclear i el bloc de les conclusions derivades de l'**aplicació** dels mateixos mètodes.

Abans de començar, cal dir que hi ha una part important dels resultats relatius al desenvolupament que no trobareu en aquest tercer capítol. Ens referim als programes que hem aconseguit implementar durant la tesi. No els hem inclòs aquí perquè no se'ls pot donar forma de "llista de conclusions" però, a canvi, els podeu consultar a l'apèndix A, on apareixen degudament comentats.

### CONCLUSIONS RELATIVES AL DESENVOLUPAMENT:

1. La **transformació afí** ens permet aplicar el mètode DVR a fenòmens descrits per coordenades no ortogonals com ara la vibració de les molècules de gas adsorbides *on top* sobre superfícies metàl·liques.
2. El **mètode espectral** ens permet obtenir l'espectre de valors propis i vectors propis del sistema a partir de l'evolució temporal del paquet d'ona i, per tant, amplia l'aplicació dels mètodes semiclàssics (i de tots els mètodes que siguin capaços d'obtenir una solució numèrica de l'equació de Schrödinger dependent

del temps) al càlcul de magnituds estàtiques com ara el valor mig d'observables estructurals.

3. L'ús de l'estratègia anomenada *filter diagonalisation* resulta ser molt eficient en l'eliminació del soroll de senyals dependents del temps i en la reducció del temps de propagació de les trajectòries clàssiques necessari per tal d'obtenir un espectre d'energies  $I(E)$  amb una resolució acceptable.
4. L'elecció dels **paràmetres** d'un càlcul **semiclàssic** és una tasca complicada i de difícil convergència degut a la interdependència que existeix entre els diferents paràmetres. De la nostra pròpia experiència hem deduit una sistemàtica força satisfactòria que es vertebrava sobre els següents ordre i criteris d'elecció: (1) fixar l'amplada de l'estat coherent segons quina sigui la distribució d'energies inicials més convenient per als nostres interessos, (2) fixar el temps de propagació segons quin sigui el temps més llarg que no mostra una dinàmica caòtica, (3) fixar el número de mostres segons quina sigui la freqüència màxima que volem descriure i (4) fixar el número de trajectòries a partir de la convergència satisfactòria dels resultats.
5. En el cas de la doble transferència protònica intramolecular de les oxalamidines bicíclics 2,2'-bis(3,4,5,6-tetrahidro-1,3-diazina) (OA6) i 2,2'-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1,3-diacepina) (OA7), un **potencial analític bidimensional** que descriu les energies i les distàncies que separen els punts estacionaris que defineixen la reacció (tant pel mecanisme per passos com pel concertat) ha resultat ser prou eficaç com per reproduir qualitativament les diferències entre els espectres de valors propis de les molècules i així comprendre el perquè de les diferències en el seu comportament cinètic.
6. L'estratègia *thermoanh*, que introdueix anharmonicitat a la funció de partició vibracional així com a d'altres magnituds termodinàmiques derivades, és efectiva i permet descriure la termodinàmica dels sistemes químics sense haver de recórrer a l'aproximació harmònica i, per tant, amb més rigor.

#### CONCLUSIONS DERIVADES DE L'APLICACIÓ:

7. La **densitat de l'espectre vibracional** associat a la doble transferència protònica intramolecular és major en l'oxalamidina 2,2'-bis(4,5,6,7-tetrahidro-1,3-diacepina) (OA7) que en la 2,2'-bis(3,4,5,6-tetrahidro-1,3-diazina) (OA6) i, per tant, el rang de nivells accessibles donada una certa temperatura serà sempre superior en el cas de l'OA7.
8. La **temperatura** necessària per poblar prou nivells vibracionals com perquè la velocitat de la reacció es detecti experimentalment és més baixa en l'OA7 que en l'OA6.



9. L'EIE de l'addició d'hidrogen en complexos metàl·lics, calculat en el marc de l'aproximació harmònica, resulta ser clarament **invers** pels tres compostos estudiats *trans*-[Os(H··H)Cl(H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (0,696) [Ru(H··H)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (0,538) i W(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>) (0,486).
10. L'EIE de l'addició d'hidrogen en complexos metàl·lics, calculat en el marc d'un model que inclou l'anharmonicitat, resulta ser clarament **normal** pels compostos de dihidrogen allargats [Ru(H··H)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (1,217) i *trans*-[Os(H··H)Cl(H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1,685) i clarament **invers** pel complex de Kubas W(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>) (0,534).
11. L'**aproximació harmònica** és un model teòric totalment invàlid per descriure la termodinàmica dels complexos de dihidrogen allargats.
12. Els **modos vibracionals** ν(HH) i ν<sub>s</sub>(MH<sub>2</sub>) dels complexos organometàl·lics de dihidrogen allargats han demostrat concentrar bona part de l'anharmonicitat d'aquests compostos. Per tant, incloure l'anharmonicitat associada a aquests dos modes normals de vibració és un gran salt qualitatiu en la descripció del sistema.
13. Els modes normals que descriuen les vibracions dels complexos organometàl·lics de dihidruir/dihidrogen, quant més anharmònics, menys **sensibles** són a la substitució isotòpica.
14. L'EIE del tautomerisme dihidruir/dihidrogen en el complex de Kubas W(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>) resulta ser **invers** tant si es calcula en el marc de l'aproximació harmònica (0,485) com si es calcula en el marc d'un model que inclogui l'anharmonicitat (0,534).
15. En el cas del complex de Kubas W(CO)<sub>3</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>), els **canvis estructurals** associats al tautomerisme dihidruir/dihidrogen són els responsables del fet que l'EIE de l'addició d'hidrogen del dihidruir (1,001) sigui significativament diferent de l'EIE de l'addició d'hidrogen del dihidrogen (0,534).
16. Els **valors propis** que s'obtenen de l'aplicació del mètode espectral sobre l'evolució temporal del paquet d'ona semiclàssic no són sensibles al règim caòtic del sistema.
17. Els **vectors propis** que s'obtenen de l'aplicació del mètode espectral sobre l'evolució temporal del paquet d'ona semiclàssic són sensibles al règim caòtic del sistema. La presència de trajectòries "caòtiques" contamina les integrals que evaluen l'evolució temporal completa del paquet d'ona en cadascun dels punts emprats en el mostreig de l'espai de les configuracions, de manera que la convergència dels vectors propis que caracteritzen el sistema es veu afectada pel mostreig estadístic de les condicions inicials de les trajectòries clàssiques.
18. L'**aproximació topològica** és un model teòric totalment invàlid per descriure les propietats estructurals del complex de dihidrogen allargat [Ru(H··H)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, ja que aquestes s'expliquen a partir de la

descripció mecanoquàntica de la vibració dels nuclis d'hidrogen en una SEP molt anharmònica.

19. L'**SC-HK-IVR** (*Semiclassical Hermann-Kluk Initial Value Representation*) és un mètode útil i eficaç en la descripció de l'estructura molecular. El seu èxit en la resolució bidimensional de paràmetres estructurals del complex de dihidrogen allargat  $[\text{Ru}(\text{H} \cdots \text{H})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)]^+$  obre les portes a futures aplicacions de la metodologia semiclàssica en problemes semblants però de dimensionalitat superior, on les estratègies del tipus DVR són excessivament cares.

# Bibliografia

- [1] P. A. M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford Science Publications, 4th edition, 1958.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer. *J. Phys. Chem.*, 84:457, 1927.
- [3] J. M. Postma, L. F. Silvester, P. A. Rock. *J. Phys. Chem.*, 92:1308, 1988.
- [4] J.V. Lill, G.A. Parker, J.C. Light. *Chem. Phys. Lett.*, 89:483, 1982.
- [5] J.C. Light, I.P. Hamilton, J.V. Lill. *J. Chem. Phys.*, 82(3):1400, 1985.
- [6] D.T. Colbert, W.H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 96(3):1982, 1992.
- [7] R.P. Feynman, A.R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. Mc Graw Hill, 1965.
- [8] J.H. Van Vleck. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 14:178, 1928.
- [9] W. H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 53:3578, 1970.
- [10] M. F. Herman, E. Kluk. *Chem. Phys.*, 91:27, 1984.
- [11] E. Kluk, M. F. Herman, H. L. Davis. *J. Chem. Phys.*, 84(1):326–334, 1986.
- [12] R.P. Bell. *The Tunnel Effect in Chemistry*. Chapman and Hall: London, 1980.
- [13] D. A. McQuarrie. *Statistical Thermodynamics*. University Science Books: Mill Valley, CA, 1973.
- [14] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia PA, third edition, 1999.
- [15] J. I. Steinfeld, Joseph S. Francisco, W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice-Hall, 1989.
- [16] X. Sun, H. Wang, W. H. Miller. *J. Chem. Phys.*, 109:4190, 1998.
- [17] M. D. Feit, Jr. J. A. Fleck, A. Steiger. *J. Comput. Phys.*, 47:412–433, 1982.

- [18] M. R. Wall, D. Neuhauser. *J. Chem. Phys.*, 102:8011, 1995.
- [19] J. W. Pang, T. Dieckmann, J. Feigon, D. Neuhauser. *J. Chem. Phys.*, 108(20):8360, 1998.
- [20] *NAG Fortran library manual: mark 16*. Oxford: The Numerical Algorithms Group Limited, 1993.
- [21] E. Oran Brigham. *The Fast Fourier Transform*. Prentice-Hall, 1974.
- [22] E. Bosch, M. Moreno, J.M Lluch, J. Bertràn. *J. Chem. Phys.*, 93:5685, 1990.
- [23] G. Scherer, H. H. Limbach. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:1230–1239, 1994.
- [24] G. Scherer, H. H. Limbach. *Croat. Chem. Acta*, 67(4):431–440.
- [25] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople. *Gaussian*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [27] M. J. Hostetler, R. G. Bergman. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:7629, 1992.
- [28] D. Rabinovich, G. Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:353, 1993.
- [29] F. Abu-Hasanayn, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:8019, 1993.
- [30] D. G. Gusev, V. I. Bakhmutov, V. V. Grushin, M. E. Vol'pin. *Inorg. Chim. Acta*, 177:155, 1990.
- [31] B. E. Hauger, D. G. Gusev, K. G. Caulton. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:208, 1994.
- [32] V. I. Bakhmutov, M. A. Esteruelas, A. Lledós, F. Maseras, J. Rodrigo, L. A. Oro, E. Sola. *Chem. Eur. J.*, 2:815, 1996.

- [33] R. H. Wiswall, J. Reilly Jr. *J. Inorg. Chem.*, 11:1691, 1972.
- [34] W. Luo, J. D. Clewley, T. B. Flanagan. *J. Phys. Chem.*, 93:6710, 1990.
- [35] R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, A. Lledós. *J. Am. Chem. Soc.*, 119(41):9840–9847, 1997.
- [36] R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, A. Lledós. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(132):8168–8176, 1998.
- [37] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. 1986.
- [38] A. P. Scott, L. Radom. *J. Phys. Chem.*, 100:16502, 1996.
- [39] B. R. Bender, G. J. Kubas, L. H. Jones, B. I. Swanson, J. Eckert, K. B. Capps, C. D. Hoff. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:9179–9190, 1997.
- [40] X.-L. Luo, R. H. Crabtree. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:6912, 1990.
- [41] M. T. Haward, M. W. George, P. Hamley, M. Poliakoff. *J. Chem. Soc. Commun.*, page 1101, 1991.
- [42] D. G. Gusev, D. Nietlispach, I. L. Eremenko, H. Berke. *Inorg. Chem.*, 32:3628, 1993.
- [43] R. A. Henderson, K. E. Oglieve. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, page 3431, 1993.
- [44] D. M. Heinekey, W. J. Oldham Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:3137, 1994.
- [45] J. Tomàs, A. Lledós, Y. Jean. *Organometallics*, 17(2):190–195, 1998.
- [46] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, G. Jia, T. P. Fong, R. H. Morris, A. Albinati. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:7677, 1994.
- [47] R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, A. Lledós. *Chem. Phys.*, 241:155–166, 1999.
- [48] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery. *Numerical Recipes in FORTRAN*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1992.



# Apèndix A

## Fonts dels codis emprats

### A.1 Codi *sinc*-DVR

A continuació s'inclouen les fonts del programa *dvr2D2* que correspon al mètode *sinc*-DVR. Al codi del programa principal hi hem afegit les subrutines i funcions més importants: *distribute*, *calcmat* i *pot*. La subrutina *output*, en canvi, ha estat obviada ja que la seva única funció és escriure el resultat del càlcul i, per tant, no conté informació rellevant en quant al mètode.

#### A.1.1 Programa principal

```
program dvr2D2
implicit real*8(a-h,o-z)
parameter(nmax1=100,nmax2=100)
parameter(ndim=6000)
character*80 title
dimension h(ndim*(ndim+1)/2)
dimension b(ndim*8)
dimension vv(ndim,ndim),vf(ndim)
double precision ABSTOL,VL,VU
integer IL,INFO,IU,M
character*1 JOBZ,RANGE,UPL0
integer IFAIL(ndim),IWORK(ndim*5)
common /const/ pi,hb,an
common /dists/ x0,x1,y0,y1,nfx,nfy
common /basis/ ntot,xp(ndim),yp(ndim)
common /masse/ xm1,xm2
common /results/ IU,IL,M,INFO
common /parm1/ xpo(nmax1),ypo(nmax2),zpo(nmax1,nmax2)
common /parm2/ c(4,4,nmax1-1,nmax2-1),nmx1,nmx2
pi=4.*atan(1.)
hb=1.05457267d-34
```

```

an=6.0221367d+23
limit=6000
ntot=0
read(5,*) x0,x1,y0,y1,nfx,nfy
read(5,*) xm1,xm2

```

★ Lectura dels *splines* bidimensionals provinents d'un càlcul realitzat amb el programa *spline2D*.

```

read(5,1) title
if (title.ne.'SPLINE-2D') then
    write(6,1) 'Error: no spline in input.'
    stop
end if
read(5,*) nmx1,nmx2
read(5,1) title
if (title.ne.'Grid Points: [x1,x2,y(x1,x2)]') then
    write(6,1) 'Error: No grid data in input.'
    stop
end if
if ((nmx1.gt.nmax1).or.(nmx2.gt.nmax2)) then
    write(6,1) 'Error: Grid too large.'
    stop
end if
do i=1,nmx1
    do j=1,nmx2
        read(5,*) xpo(i),ypo(j),zpo(i,j)
    end do
end do
read(5,1) title
if (title.ne.'Coefficient Matrix:') then
    write(6,1) 'Error: Splines without coefficients.'
    stop
end if
do i=1,nmx1-1
    do j=1,nmx2-1
        read(5,*) k1,k2
        do k=1,4
            read(5,*) (c(k,l,i,j),l=1,4)
        end do
    end do
end do

```

★ Etapa 1: Definició de la graella de punts equiespaiats en cadascuna de les direccions ortogonals mitjançant la subrutina *distribute*.



```

call distribute
if (ntot.gt.limit) then
    write(6,*) 'Too many points:',ntot
    stop
endif

```

★ Etapa 2: Construcció de la matriu Hamiltoniana a partir dels termes cinètic i potencial, mitjançant la subrutina *calcmat*.

```

call calcmat(h)

```

★ Etapa 3: Obtenció dels valors propis  $\{E_n\}$  i els coeficients d'expansió de la funció d'ona  $\{c_{n,i}\}$ , a partir de la diagonalització de la matriu Hamiltoniana i mitjançant la subrutina *dspevx*.

```

JOBZ='V'
RANGE='I'
UPLD='U'
IL=1
IU=10
ABSTOL=1d-8
M=50
call dspevx(JOBZ,RANGE,UPLD,ntot,h,VL,VU,IL,IU,
& ABSTOL,M,vf,vv,ntot,b,IWORK,IFAIL,INFO)
write(6,*)'info=',INFO

```

★ Escriptura dels resultats mitjançant la subrutina *output*.

```

call output(vv,vf)
1 format(a)
end

```

## A.1.2 Subrutines i funcions

### A.1.2.1 Subrutina *distribute*

```

subroutine distribute
parameter(ndim=6000)
implicit real*8(a-h,o-z)
common /dists/ x0,x1,y0,y1,nfx,nfy
common /basis/ ntot,xp(ndim),yp(ndim)
xstep=(x1-x0)/(nfx-1)
ystep=(y1-y0)/(nfy-1)
ntot=0
do i=1,nfx
    do j=1,nfy
        ntot=ntot+1
        xp(ntot)=x0+xstep*(i-1)

```

```

        yp(ntot)=y0+ystep*(j-1)
    enddo
enddo
return
end

```

### A.1.2.2 Subrutina *calcmat*

```

subroutine calcmat(h)
implicit real*8(a-h,o-z)
parameter(ndim=6000)
common /const/ pi,hb,an
common /basis/ ntot, xp(ndim), yp(ndim)
common /dists/ x0,x1,y0,y1,nfx,nfy
common /masse/ xm1,xm2
dimension h(ntot*(ntot+1)/2)
aa=(pi**2)/3.
fact=hb*hb*an*an*1.d+20*1.d+3/4184.
dx=(x1-x0)/(nfx-1)
dy=(y1-y0)/(nfy-1)
write(6,1)'Incrementals:',dx,dy
write(6,*)ntot
k=1
do ni=1,ntot
    do nj=1,ni
        i=nint((xp(ni)-xp(1))/dx)
        ip=nint((xp(nj)-xp(1))/dx)
        j=nint((yp(ni)-yp(1))/dy)
        jp=nint((yp(nj)-yp(1))/dy)
        if (i.eq.ip) then
            ati=aa
            deltai=1
        else
            ati=2.0/(i-ip)**2
            deltai=0
        end if
        if (j.eq.jp) then
            atj=aa
            deltaj=1
        else
            atj=2.0/(j-jp)**2
            deltaj=0
        end if
        preti=(-1)**(i-ip)*ati*fact/2.0/xm1/dx**2
        pretj=(-1)**(j-jp)*atj*fact/2.0/xm2/dy**2
        termp=pot(xp(ni),yp(nj))
    enddo
enddo

```

```

      h(k)=preti*deltaj+pretj*deltai+deltai*deltaj*termp
c      write(6,*) ni,nj, xp(ni),yp(nj),termp,h(k)
      k=k+1
    end do
  enddo
  write(6,*) ntot
  return
1 format(a,2(f16.8,2x))
9 format(5(1pd18.6,2x))
end

```

### A.1.2.3 Funció *pot(x,y)*

```

function pot(x,y)
implicit real*8(a-h,o-z)
parameter(nmax1=100,nmax2=100)
common /const/ pi,hb,an
common /parm1/ xpo(nmax1),ypo(nmax2),zpo(nmax1,nmax2)
common /parm2/ c(4,4,nmax1-1,nmax2-1),nmx1,nmx2

```

★ Funció que llegeix el potencial en forma de *splines*, extreta del manual de programes *Numerical Recipes in FORTRAN* [48].

```

do ii=1,nmx1-1
  if ((x.ge.xpo(ii)).and.(x.lt.xpo(ii+1))) ix=ii
end do
do ii=1,nmx2-1
  if ((y.ge.ypo(ii)).and.(y.lt.ypo(ii+1))) jx=ii
end do
t=(x-xpo(ix))/(xpo(ix+1)-xpo(ix))
u=(y-ypo(jx))/(ypo(jx+1)-ypo(jx))
pot=0.0d0
do ii=4,1,-1
  pot=t*pot+((c(ii,4,ix,jx)*u+c(ii,3,ix,jx))*u
A      +c(ii,2,ix,jx))*u+c(ii,1,ix,jx)
end do
return
end

```

## A.2 Codi SC-HK-IVR

Aquí s'inclouen les fonts del programa *SC-HK-IVR*. Al codi del programa principal hi hem afegit el fitxer de dades *userinput2D* (on es fixa el valor de la majoria de paràmetres del càlcul), les subrutines més importants (*initialize2D*, *inituf2D*, *propagation2D* i *espectre*) i el programa annexe *espectref*.

### A.2.1 Fitxer de dades *userinput2D*

```
* userinput2D
  integer ntraj, ndegf, ndims, nequs, pwrit, nmode, nmain
  integer init_counter, iran
  integer nmaxt, nmaxr, NMAXR2, NTOT
  double precision w_hk, w_in, qi, pi
  double precision c_pi, c_hbar, c_kb, atcm, atfs, atang, atmass
  double precision tol, temper, beta, c_c
  double precision om, ck, eta, omc, freqfactor
  double precision tmax, rmin, rmax, R2MIN, R2MAX
  double precision mass, smass, MASS2, SMASS2
  complex*16 c_i
```

★ Constants físiques i factors de conversió:

Dividir per *atfs* per a convertir *fs* en *uta* (unitats atòmiques de temps)

Dividir per *atcm* per a convertir  $cm^{-1}$  en *hartrees* (unitats atòmiques d'energia)

Dividir per *atang* per a convertir en  $a_0$  (unitats atòmiques de longitud)

Dividir per *atmass* per a convertir *uma* en unitats electròniques de massa

```
parameter (c_i=(0.0d0, 1.0d0))
parameter (c_pi=3.1415926535d0)
parameter (c_hbar=1.0545887d-34)
parameter (c_kb=3.167096d-6)
parameter (c_c=3d+10)
parameter (atcm=2.194746d5)
parameter (atfs=2.41889d-2)
parameter (atang=0.529177)
parameter (atmass=5.44336d-4)
```

★ Paràmetres semiclàssics:

*ntraj*: número de trajectòries

*ndegf*: número de graus de llibertat (elements en  $q()$ )

*pwrit*: *output* a cada *pwrit* trajectòria

*tmax*: temps total de propagació

*xmin*, *xmax*: interval de definició de l'*output*

*xstep*: interval en la coordenada *x*, també per l'*output*

*tol*: tolerància en l'integració de les equacions de Hamilton

(*nmaxt*+1): no pot ser un nombre primer major que 19 (exigències de la subrutina *c06ecf* de la NAG, que realitza la transformada de Fourier), ho sigui que NO podrà prendre els següents valors ni cap nombre que tingui com a factor primer algun d'aquests numeros > 19.

2	3	5	7	11	13	17	19	23	29
31	37	41	43	47	53	59	61	67	71
73	79	83	89	97	101	103	107	109	113
127	131	137	139	149	151	157	163	167	173
179	181	191	193	197	199	211	223	227	229
233	239	241	251	257	263	269	271	277	281
283	293	307	311	313	317	331	337	347	349
353	359	367	373	379	383	389	397	401	409
419	421	431	433	439	443	449	457	461	463
467	479	487	491	499	503	509	521	523	541
547	557	563	569	571	577	587	593	599	601
607	613	617	619	631	641	643	647	653	659
661	673	677	683	691	701	709	719	727	733
739	743	751	757	761	769	773	787	797	809
811	821	823	827	829	839	853	857	859	863
877	881	883	887	907	911	919	929	937	941
947	953	967	971	977	983	991	997		

(llista de nombres primers entre 2 i 1000)

```
parameter (ntraj=20000)
parameter (nmode=0)
parameter (nmain=2)
parameter (ndegf=nmain+nmode)
parameter (pwrit=100)
parameter (mass=0.5039*1836.0d0, smass=30.4164495)
parameter (MASS2=1.9992*1836.0d0, SMASS2=60.58490901)
parameter (tmax=32000.0d0)
```

★ Un consell: millor que  $rmin$ ,  $rmax$ ,  $r2min$  i  $r2max$  no coincideixin exactament amb els límits de la SEP perquè, per problemes numèrics, el programa pot considerar que estem fora de la SEP.

```
parameter (rmin=33.8, rmax=131.5)
parameter (R2MIN=114.5, R2MAX=251.8)
parameter (nmaxt=186, nmaxr=25, NMAXR2=25)
parameter (ntot=nmaxr*nmaxr2)
parameter (freqfactor=0.005)
parameter (tol=1.0d-6)
parameter (temper=0.001)
dimension w_hk(ndegf), w_in(ndegf)
dimension qi(ndegf), pi(ndegf)
dimension om(0:nmode), ck(0:nmode)
parameter (ndims=2*ndegf)
```

```

parameter (nequs=2*ndegf+3+2*ndegf**2)
integer mp,mq,mnt
parameter (mq=20,mp=20,mnt=10)

```

★ IMPORTANT: recordeu editar també el fitxer *initialize.f* per tal de determinar els valors de les condicions inicials  $q_i$  i  $p_i$ , així com l'amplada del propagador de Herman-Kluk  $w_{hk}$  i del paquet d'ona inicial  $w_{in}$ .

## A.2.2 Programa principal

```

program SC-HK-IVR
implicit none
include 'userinput2D'
double precision td1(nequs),td1_i(nequs),td_t(nequs)
double precision etot10,etot11,etot12,t0,tf
double precision DetIold,DetIoldsav,told
double precision w(28+21*nequs),aux,epos,eneg
double precision toten2D,error,phasehop
integer nu,nusav,lact,count,nt,ftraj
integer i,j,itraj,ifail,ijunk,ist,number,lastraj
double complex gamma(nmaxt+1,ntot),SdCm,cum_int,trold
double complex wavepacket(nmaxt+1,ntot)
double complex rterm(nmaxr),r2term(nmaxr2),trsav,cum_intsav
double precision rvec(nmaxr),toldsav,tstep,rstep,psmax,tstep2
double precision r2vec(nmaxr2),r2step
double precision ps,gasdev,tini,tfin,eref
double precision xmin,xmax,ymin,ymax,nmx1,nmx2
external derivs2D,outs2D,d02cjw
common /OUTPUTDAT1/ gamma,rterm,rvec,tstep,rstep,psmax
common /OUTPUTDAT2/ r2term,r2vec,r2step
common /OUTPUTDAT3/ wavepacket
common /TRAJECTRY/ itraj,lact,etot10,phasehop
common /CTRLTRJCT/ epos,eneg,ijunk
common /STABILITY/ nu,count,DetIold,SdCm,tstep2
common /PROPAGATR/ w_in,w_hk,qi,pi,iran
common /LOGDERIV/ cum_int,trold,told,ist
common /BATHPARAMS/ eta,omc,om,ck,beta
real*4 tim(2),temps,dtime2D
integer fctrl,flegd,fprof,fsave,k
common /FILES/ fctrl,flegd,fprof,fsave
double precision qmax,qmin,pmax,pmin,hqp(nmaxt+1,mq,mp)
integer nqp(nmaxt+1,mq,mp)
common /DISTRIB/ qmax,qmin,pmax,pmin,hqp,nqp
common /TIMES/ number
common /SPLINES1/ nmx1,nmx2,xmin,xmax,ymin,ymax

```

```

character*1 ire
ire='D'
do i=0,nmaxt
  do j=1,ntot
    gamma(i+1,j)=(0.0d0,0.0d0)
    wavepacket(i+1,j)=(0.0d0,0.0d0)
  end do
end do
fctrl=50
flegd=51
fprof=52
fsave=53
open (file='control.out',unit=fctrl,status='unknown')
open (file='legend.out',unit=flegd,status='unknown')
open (file='eprofile.out',unit=fprof,status='unknown')
ijunk=0
call initialize2D(tstep2)
qmax=1.5*rmax
qmin=0.0d0
pmax=6.0d0*dsqrt(2.*w_hk(1))
pmin=-pmax
  do i=1,mq
    do j=1,mp
      do k=0,nmaxt
        hqp(k,i,j)=0.0d0
        nqp(k,i,j)=0
      end do
    end do
  end do
  epos=0.0d0
  eneg=0.0d0

```

★ Preparació de la graella de punts en els quals volem evaluar el paquet d'ona.

```

tstep=tmax/nmaxt
tstep2=tstep/10.0
rstep=(rmax-rmin)/(nmaxr-1)
R2STEP=(R2MAX-R2MIN)/(NMAXR2-1)
do i=1,nmaxr
  rvec(i)=rmin+(i-1)*rstep
end do
DO j=1,NMAXR2
  R2VEC(j)=R2MIN+(j-1)*R2STEP
END DO
psmax=c_pi*nmaxr/(2.0d0*rvec(1))
write(flegd,40) 'Time (au)          Time (fs)          File Extension'

```

```

write(flegd,40) '-----',
do i=0,nmaxt
  write(flegd,50) i*tstep,i*tstep*atfs,1000+i
end do
write(fctrl,*) 'Nmaxr=',nmaxr
WRITE(fctrl,*) 'NMAXR2=',NMAXR2
write(fctrl,*) 'Nmaxt=',nmaxt
write(fctrl,*) 'Tstep=',tstep,' Rstep=',rstep,' R2step=',r2step
write(fctrl,*) 'PSmax=',psmax
do i=1,2*ndegf
  td1(i)=0.0d0
end do
write(fprof,*)'SEP en hartrees'
do i=1,nmaxr
do j=1,nmaxr2
  td1(2)=rvec(i)
  TD1(4)=R2VEC(j)
  etot10=toten2D(td1)
  write(fprof,*) rvec(i),R2VEC(j),etot10
end do
end do

```

★ Càlcul de l'energia mitjana de l'estat inicial.

```

do i=1,ndegf
  td1(2*i)=qi(i)
  td1(2*i-1)=pi(i)
end do
eref=toten2D(td1)
write(fctrl,60) 'E(Po,Qo)=',eref,' au.'

```

★ Comença el control del temps.

```

tim(1)=0.0
tim(2)=0.0
temps=dtime2D(tim)
number=0
lastraj=0
ftraj=0
do itrj=1,ntraj
  cum_intsav=(0.0d0,0.0d0)
  trsav=(0.0d0,0.0d0)
  toldsav=0.0d0
  ist=0
  lact=0
  count=0
  call initwf2D(td1_i)

```



```

do i=1,nequs
  td1(i)=td1_i(i)
end do

```

★ Integració de la trajectòria.

```

etot10=toten2D(td1)
call propagation2D(0,td1,td1_i)
do nt=1,nmaxt
  ifail=-1
  tini=tstep*(nt-1)
  tfin=tstep*nt
  tstep2=abs(tstep2)
  etot11=toten2D(td1)
  call d02cjf(tini,tfin,nequs,td1,
&    derivs2D,tol,ire,outs2D,d02cjw,w,ifail)

```

★ Comptador de les trajectòries que fugen de la SEP.

```

if (((td1(2).lt.xmin).or.(td1(2).gt.xmax)).or.
&    ((td1(4).lt.ymin).or.(td1(4).gt.ymax))) then
  ftraj=ftraj+1
  goto 3
else
end if
etot12=toten2D(td1)
epos=max(epos,(etot12-etot11)/etot11)
eneg=min(eneg,(etot12-etot11)/etot11)

```

★ Comptador de les trajectòries "caòtiques".

```

if (ifail.ne.0) then
  ijunk=ijunk+1
  error=(etot12-etot11)/etot11
  write(fctrl,10) 'ERROR #',ijunk
  write(fctrl,20) 'Forward:',itraj,' IFail=',ifail
  write(fctrl,30) ' Eini=',etot11,
&    ', Efin=',etot12,', s=',error
  write(fctrl,*)
  goto 3
end if

```

★ Càlcul dels resultats de la propagació (només per les trajectòries "no caòtiques" que no han fugit de la SEP).

```

  call propagation2D(nt,td1,td1_i)
2  end do

```

```

        call update2D
3       call buidar2D
        if (mod(itraj,pwrit).eq.0) then
            call out2D(itraj)
            write(6,*)'Done with ',itraj
        end if
1     end do
        call out2D(itraj)
        call obs2D
        call espectre
        write(6,*)'de',ntraj,'trajectories:'
        write(6,*)' ',ftraj,'han can caigut de la PES'
        write(6,*)' ',ijunk,'han esdevingut caotiques'
        write(6,*)''
        write(6,*)'Parametres del càlcul:'
        write(6,*)'tmax=',tmax
        write(6,*)'nmaxt=',nmaxt
        write(6,*)'ntraj=',ntraj
        write(6,*)'Normal termination of SC-HK-IVR.exe '
        open (file='wavepacket',unit=55,status='unknown')
        do nt=0,nmaxt
            do k=1,ntot
                write(55,*)nt+1,k,wavepacket(nt+1,k)
            end do
        end do
        close (55)
10    format(a,i8)
20    format(a,i8,a,i3)
30    format(a,f10.5,a,f10.5,a,f7.4)
40    format(a)
50    format(2(f12.6,2x),i8)
60    format(a,f12.6,a)
        end

```

### A.2.3 Subrutines i Programes annexes

#### A.2.3.1 Subrutina *initialize2D*

```

subroutine initialize2D(tstep2)
implicit none
include 'userinput2D'
integer i,j,k,ii,jj,ix,jx,l,k1,k2
double precision xmin,xmax,ymin,ymax,x,y,nmx1,nmx2
double precision xpo(100),ypo(100),zpo(100,100)
double precision c(4,4,99,99)
common /PROPAGATR/ w_in,w_hk,qi,pi,iran

```

```

common /BATHPARMS/ eta,omc,om,ck,beta
common /SPLINES1/ nmx1,nmx2,xmin,xmax,ymin,ymax
common /SPLINES2/ xpo,ypo,zpo,c
double precision rho(0:nmode),jw(0:nmode),aux,ommax,tstep2,eref

```

★ Lectura de la SEP en forma de *splines* bidimensionals.

```

open (file='spl2DRuphb',unit=10,status='unknown')
read(10,*)nmx1,nmx2
read(10,*)xmin,xmax,ymin,ymax
do i=1,nmx1
  do j=1,nmx2
    read(10,*) xpo(i),ypo(j),zpo(i,j)
  end do
end do
do i=1,nmx1-1
  do j=1,nmx2-1
    read(10,*) k1,k2
    do k=1,4
      read(10,*) (c(k,l,i,j),l=1,4)
    end do
  end do
end do
close (10)
beta=1./(c_kb*temper)
omc=100.0/atcm
ommax=4.0d0*omc
eta=omc*freqfactor
aux=dfloat(nmode)/(1.0d0-dexp(-ommax/omc))
do i=1,nmode
  om(i)=-omc*dlog(1.0d0-dfloat(i)/aux)
  rho(i)=aux*dexp(-om(i)/omc)/omc
end do
open(unit=1,file='bathparams.out',status='unknown')
write(1,1) 'Bath Frequency   Coupling constant   Spectral Density'
write(1,1) '-----'
do i=1,nmode
  jw(i)=eta*om(i)*dexp(-om(i)/omc)
  ck(i)=sqrt(2.0d0*eta*om(i)*jw(i)/rho(i)/c_pi)
  write(1,*) om(i)*atcm,ck(i),jw(i)
end do
close (unit=1)

```

★ Definició del paquet d'ona inicial.

```

w_hk(1)=.009
w_in(1)=w_hk(1)

```

```

pi(1)=0.0d0/dsqrt(mass)
qi(1)=51.041134
W_HK(2)=.008
W_IN(2)=W_HK(2)
PI(2)=0.0d0/dsqrt(mass2)
QI(2)=194.631091
do i=1,nmode
  w_in(i+nmain)=om(i)
  w_hk(i+nmain)=w_in(i+nmain)
  qi(nmain+i)=0.0d0
  pi(nmain+i)=0.0d0
end do

```

★ Definició de l'increment de temps i la llavor aleatòria.

```

iran=-7
tstep2=10.0
return
1 format(a)
2 format(3(f14.8,3x))
end

```

### A.2.3.2 Subrutina *initwf2D*

```

subroutine initwf2D(td)
implicit none
include 'userinput2D'
double precision td(nequs)
double precision gasdev
integer iaux,i,k,j
double precision poten,derpot(ndegf),Km(ndegf,ndegf)
double precision u
common /PROPAGATR/ w_in,w_hk,qi,pi,iran
common /POTENENER/ poten,derpot,Km
common /BATHPARAMS/ eta,omc,om,ck,beta
double complex rt(ndegf,ndegf)
5 td(2)=gasdev(iran)*dsqrt((w_hk(1)+w_in(1))
& /((w_hk(1)*w_in(1))+qi(1))
td(1)=gasdev(iran)*dsqrt(w_hk(1)+w_in(1))+pi(1)

```

★ Filtres que descarten les condicions inicials que cauen fora de la SEP.

```

if ((td(2).lt.rmin).or.(td(2).gt.rmax)) then
  go to 5
else
  end if
7 td(4)=gasdev(iran)*dsqrt((w_hk(2)+w_in(2))

```

```

&      / (w_hk(2)*w_in(2))+qi(2)
td(3)=gasdev(iran)*dsqrt(w_hk(2)+w_in(2))+pi(2)
if ((td(4).lt.r2min).or.(td(4).gt.r2max)) then
  go to 7
else
end if
do i=nmain+1,nmain+nmode
  u=exp(-beta*om(i-nmain))
  td(2*i)=qi(i)+gasdev(iran)
&      *dsqrt(1.0d0/((1-u)*om(i-nmain)))
  td(2*i-1)=pi(i)+gasdev(iran)
&      *dsqrt(om(i-nmain)/(1-u))
end do
iaux=ndims+1

```

★ Terme relatiu a l'acció ( $td(iaux)$ ), terme exponencial ( $td(iaux + 1)$  i  $td(iaux + 2)$ ) i condicions inicials *log-derivatives*.

```

td(iaux)=0.0d0
td(iaux+1)=0.0d0
td(iaux+2)=0.0d0
do i=1,ndegf
  do k=1,ndegf
    if (i.eq.k) then
      rt(k,k)=w_hk(k)/c_i
    else
      rt(k,i)=0.0d0
    end if
  end do
end do
iaux=2*ndegf+3
do i=1,ndegf
  do k=1,ndegf
    j=iaux+2*(k+(i-1)*ndegf)
    td(j-1)=dreal(rt(k,i))
    td(j)=dimag(rt(k,i))
  end do
end do
return
end

```

### A.2.3.3 Subrutina *propagation2D*

```

subroutine propagation2D(nt,td1,td1_i)
implicit none
include 'userinput2D'
integer itraj,ijunk

```

```

integer i,j,k,iaux,nu,count,im
integer nt,ip,iq,lact
double precision td1(nequs),td1_i(nequs),td2(nequs),td2_i(nequs)
double precision etot0,etot2,phasehop
double precision Sm(ndims,ndims),DetIold,epos,eneg
double precision action,aux1,aux2,aux
double precision rvec(nmaxr),tstep,rstep,tstep2,psmax
double precision r2vec(nmaxr2),r2step
double precision etot10
double complex gamma(nmaxt+1,ntot),rterm(nmaxr),SdCm,phi
double complex r2term(nmaxr2)
double precision qmax,qmin,pmax,pmin,hqp(nmaxt+1,mq,mp),cum
double precision ov0,ov1,ov2,u,rho1,rho2
double complex overlap1,overlapt,SdCm1,SdCm2,f1,f2
common /OUTPUTDAT1/ gamma,rterm,rvec,tstep,rstep,psmax
common /OUTPUTDAT2/ r2term,r2vec,r2step
common /TRAJECTRY/ itrj,lact,etot10,phasehop
common /CTRLTRJCT/ epos,eneg,ijunk
common /STABILITY/ nu,count,DetIold,SdCm,tstep2
common /PROPAGATR/ w_in,w_hk,qi,pi,iran
common /BATHPARMS/ eta,omc,om,ck,beta

```

★ Solapament del paquet d'ona inicial i el propagador (la part real ha estat inclosa en la part del mostreig i no apareix aquí).

```

overlap1=(1.0d0,0.0d0)
do i=1,nmain
  ip=2*i-1
  iq=2*i
  aux1=w_hk(i)*w_in(i)
  aux2=w_hk(i)+w_in(i)
  ov1=td1_i(ip)*td1_i(iq)-pi(i)*qi(i)
&      +(pi(i)-td1_i(ip))*((w_hk(i)*td1_i(iq)
&      +w_in(i)*qi(i))/aux2)
  overlap1=overlap1*2.0d0*sqrt(aux1)
&      /aux2*cdexp(dcmplx(0.0d0,ov1))
end do

```

★ Terme preexponencial del prefactor de Herman-Kluk i preparació del terme d'acció.

```

iaux=ndims+1
call dets2D(td1)
SdCm1=SdCm
action=td1(iaux)-etot10*nt*tstep
phi=overlap1*SdCm1*cdexp(dcmplx(0.0d0,action))

```

★ Terme final de solapament, corresponent a la representació de posicions de l'estat coherent després d'èsser propagat.

```

aux1=0.
aux2=0.
k=0
do i=1,nmaxr
  do j=1,nmaxr2
    k=k+1
    f1=(1.0d0,0.0d0)
    aux1=(w_hk(1)/c_pi)**0.25d0
    aux2=(w_hk(2)/c_pi)**0.25d0
    f1=aux1*cdexp(dcmplx(-0.5d0*w_hk(1)*(rvec(i)-td1(2))**2,
&      td1(1)*(rvec(i)-td1(2))))*
&      aux2*cdexp(dcmplx(-0.5d0*w_hk(2)*(r2vec(j)-td1(4))**2,
&      td1(3)*(r2vec(j)-td1(4))))
    gamma(nt+1,k)=gamma(nt+1,k)+f1*phi
  end do
end do
return
end

```

#### A.2.3.4 Subrutina *espectre*

```

subroutine espectre
implicit none
include 'userinput2D'
integer i,j,ifail,l,nt,nq,k
double complex autocorr(nmaxt+1)
double precision Intens(nmaxt+1)
double precision Rautocorr(nmaxt+1)
double precision Iautocorr(nmaxt+1)
double precision energia(nmaxt+1),tstep,rvec(nmaxr)
double precision rstep,psmax,estep,x(nmaxr)
double precision f00(nmaxt+1),ftt(nmaxt+1)
double precision s00,stt,filtre
double complex f0t(nmaxt+1),s0t,gamma(nmaxt+1,ntot)
double complex wavepacket(nmaxt+1,ntot),rterm(nmaxr)
parameter (filtre=-0.5*(9.5/tmax)**2)
common /OUTPUTDAT1/ gamma,rterm,rvec,tstep,rstep,psmax
common /OUTPUTDAT3/ wavepacket

```

★ Càlcul del solapament de referència.

```

s00=0.
do nq=1,ntot
f00(nq)=dconjg(wavepacket(1,nq))*wavepacket(1,nq)
s00=s00+f00(nq)
end do

```

★ Càlcul dels elements d'*autocorr*(1 : *nmaxt* + 1). Separem la funció complexa *autocorr* en la seva part real *Rautocorr* i la seva part imaginària *Iautocorr* a l'hora que anem normalitzant i filtrant.

```

open (file='Rautocorr',unit=25,status='unknown')
open (file='Iautocorr',unit=26,status='unknown')
do nt=0,nmaxt
s0t=0.
stt=0.
do nq=1,ntot
f0t(nq)=dconjg(wavepacket(1,nq))*wavepacket(nt+1,nq)
ftt(nq)=dconjg(wavepacket(nt+1,nq))*wavepacket(nt+1,nq)
s0t=s0t+f0t(nq)
stt=stt+ftt(nq)
end do
* autocorr(nt+1)=s0t/(s00*stt)**(0.5)
write(25,*) (nt)*tstep,dreal(autocorr(nt+1))
write(26,*) (nt)*tstep,dimag(autocorr(nt+1))
autocorr(nt+1)=autocorr(nt+1)*dexp(filtre*(nt*tstep)**2)
Rautocorr(nt+1)=dreal(autocorr(nt+1))
Iautocorr(nt+1)=dimag(autocorr(nt+1))
end do
close(25)
close(26)

```

★ Enviem la funció desglossada a fer-ne la transformada de Fourier (segons el conveni de signes d'E. O. Brigham haurem d'obtenir la transformada a partir del complex conjugat de l'antitransformada del complex conjugat de l'autocorrelació).

```

ifail=0
call c06gcf(Iautocorr,nmaxt+1,ifail)
ifail=0
call c06ecf(Rautocorr,Iautocorr,nmaxt+1,ifail)
ifail=0
call c06gcf(Iautocorr,nmaxt+1,ifail)

```

★ Generem l'escala d'energies en  $\text{cm}^{-1}$  a través de les relacions de reciprocitat.

```

estep=1/(tmax*atfs*1.d-15*c_c)

```

★ Freqüències positives.

```

k=0
do i=0,(nmaxt+1)/2-1
k=i+1
energia(k)=i*estep
end do

```



★ Freqüències negatives.

```
do i=1,(nmaxt+1)/2
  k=k+1
  energia(k)=-((nmaxt+1)/2-i+1)*estep
end do
```

★ Finalment, de la part real de la transformada n'obtenim l'espectre  $I(E)$  o  $Intens(E)$ .

```
open (file='Respectre',unit=55,status='unknown')
open (file='Iespectre',unit=56,status='unknown')
do nt=0,nmaxt
  intens(nt+1)=Rautocorr(nt+1)
  write(55,*)energia(nt+1),intens(nt+1)
  write(56,*)energia(nt+1),Iautocorr(nt+1)
end do
close (55)
close (56)
return
end
```

#### A.2.3.5 Programa *espectref*

```
program espectref
implicit none
double complex c_i
integer nmaxt,nmaxr,NMAXR2,NTOT
integer nx,ny,nt,nr,k,l,m,i,j
double precision tmax,rmin,rmax,R2MIN,R2MAX
double precision tstep,rstep,psmax,r2step
double precision eigenv,x(1100),y(1100)
double precision r2vec(50),rvec(50)
double precision f(1100),fx(1100),fy(1100)
double precision normwf,obsx,obsy
double complex wavepacket(200,1100)
double complex rterm(50),r2term(50),norm
double complex eigenf(1100)
c_i=(0.0d0,1.0d0)
tmax=32000.0d0
rmin=33.8
rmax=131.5
R2MIN=114.5
R2MAX=251.8
read(5,*) eigenv
read(5,*) nmaxt,nmaxr,NMAXR2
open (file='wavepacket40000',unit=10,status='unknown')
ntot=nmaxr*nmaxr2
```

```

do nt=0,nmaxt
  do nr=1,ntot
    read(10,*)l,m,wavepacket(nt+1,nr)
  end do
end do
close (10)

```

★ Normalització del paquet d'ona  $\Psi(t)$ .

```

do nt=0,nmaxt
  norm=0.
  do nr=1,ntot
    norm=norm+dconjg(wavepacket(nt+1,nr))*wavepacket(nt+1,nr)
  end do
  do nr=1,ntot
    wavepacket(nt+1,nr)=wavepacket(nt+1,nr)/sqrt(norm)
  end do
end do
do nr=1,ntot
  eigenf(nr)=0.
end do

```

★ Obtenició del vector propi a partir de l'expressió 2.9.

```

tstep=tmax/nmaxt
do nr=1,ntot
  do nt=0,nmaxt
    eigenf(nr)=eigenf(nr)+
&      cdxp(dcmplx(0.0d0,eigenv*nt*tstep/219474.6))*
&      wavepacket(nt+1,nr)
  end do
end do
rstep=(rmax-rmin)/(nmaxr-1)
R2STEP=(R2MAX-R2MIN)/(NMAXR2-1)
do i=1,nmaxr
  rvec(i)=rmin+(i-1)*rstep
end do
DO j=1,NMAXR2
  R2VEC(j)=R2MIN+(j-1)*R2STEP
END DO
write(6,*)'E=',eigenv,'cm-1'
do i=1,nmaxr
  do j=1,nmaxr2
    k=k+1
    write(6,*)rvec(i),R2VEC(j),dreal(eigenf(k))
  end do
end do

```

★ Càlcul de l'observable.

```

l=0
do i=1,nmaxr
  do j=1,NMAXR2
    l=l+1
    x(l)=rvec(i)
    y(l)=r2vec(j)
  end do
end do

```

★ Càlcul de les integrals segons:

$$\text{normwf}(E) = \langle \Psi(E) | \Psi(E) \rangle$$

$$\text{obsx}(E) = \langle \Psi(E) | x * \Psi(E) \rangle / \text{normwf}$$

$$\text{obsy}(E) = \langle \Psi(E) | y * \Psi(E) \rangle / \text{normwf}$$

```

do nr=1,ntot
  f(nr)=dconjg(eigenf(nr))*eigenf(nr)
  fx(nr)=dconjg(eigenf(nr))*x(nr)*eigenf(nr)
  fy(nr)=dconjg(eigenf(nr))*y(nr)*eigenf(nr)
  normwf=normwf+f(nr)
  obsx=obsx+fx(nr)
  obsy=obsy+fy(nr)
end do
obsx=(obsx/normwf)*(0.5291772/30.4164495)
obsy=(obsy/normwf)*(0.5291772/60.58490901)
write(6,*)'observables en angstroms no ponderats'
write(6,*)'obsx=',obsx,'obsy=',obsy
end

```

### A.3 Codi *termoanh*

Finalment inclourem les fonts del programa *termoanh*, que correspon al mètode que hem ideat per a incloure l'anharmonicitat en les magnituds termodinàmiques.

```

program termoanh
implicit real*8 (a-h,o-z)
double precision nivh,nivan
common /niv/ nivan(100),nivh(200),vibrT(100)
common /const/ an,bk,fact
common /dim/ nh,nan,T

```

★ Input:

*Qt*: funcio de particio total "BOT" extreta d'un resultat *Gaussian*

*Qv*: funcio de particio vibracional "BOT" extreta d'un calcul *Gaussian*

*H,G*: energies en kcal/mol extretes d'un resultat *Gaussian*

*nan,nh*: nombre de nivells dels espectres anharmonic respectivament  
*nmod*: nombre de modes vibracionals de la molècula (3N-6/5)  
*T*: temperatura en K  
*nivh*: espectre harmònic dels modes a corregir (kcal/mol)  
*nivan*: espectre anharmònic dels modes a corregir (kcal/mol)  
*fc*: factor escalador de les freqüències harmòniques  
*n1,n2*: modes als quals volem introduir anharmonicitat  
*vibrT(i)*: temperatures de vibració extretes d'un resultat *Gaussian*

```

bk=1.380662d-23
an=6.022045d+23
fact=(1000*4.1841/an)
read(5,*) Qt,Qv
read(5,*) H,G,fc
read(5,*) nan,nh,nmod,T
E=H-an*bk*T/4184.
F=G-an*bk*T/4184.
do i=1,nmod
  read(5,*) vibrT(i)
end do
read(5,*) n1,n2

```

★ Entrem l'espectre anharmònic provinent d'un càlcul DVR *ndeg*-dimensional.

```

do i=1,nan
  read(5,*) nivan(i)
end do

```

★ Entrem l'espectre harmònic (matriu *ndeg*-dimensional posada en forma de vector).

```

do i=1,nh
  read(5,*) nivh(i)
end do

```

★ Calculem la contribució anharmònica a la funció de partició vibracional.

```

qanbot=0
qanexc=0
do i=1,nan
  qanbot=qanbot+exp(-nivan(i)*fact/(bk*T))
end do
qanzpe = exp(-nivan(nan)*fact/(bk*T))
qanexc = qanbot/qanzpe
write(6,*) 'Ezpe=',nivan(nan)
write(6,*) 'qanbot=',qanbot
write(6,*) 'qanzpe=',qanzpe
write(6,*) 'qanexc=',qanexc

```

★ Calculem la contribució harmònica a la funció de partició vibracional.

```

qhzpe=exp(-vibrT(n1)/(2*T))
qhzpe=qhzpe*exp(-vibrT(n2)/(2*T))
qhexc=1/(1-exp(-vibrT(n1)/T))
qhexc=qhexc/(1-exp(-vibrT(n2)/T))
qhbot=qhexc*qhzpe
write(6,*) 'qhbot=',qhbot
write(6,*) 'qhzpe=',qhzpe
write(6,*) 'qhexc=',qhexc

```

★ Recalculem  $Q$  escalant les freqüències (les que no es corregeixen by DVR).

```

Qexc=1.
Qzpe=1.
do i=1,nmod
  if ((i.ne.n1).or.(i.ne.n2)) then
    vibrT(i)=vibrT(i)*fc
  else
    end if
  Qzpe =Qzpe*exp(-vibrT(i)/(2*T))
  Qexc =Qexc/(1-exp(-vibrT(i)/T))
end do
write(6,*)'Qexc(nomes escalat)=' ,Qexc
write(6,*)'Qzpe(nomes escalat)=' ,Qzpe

```

★ Recalculem  $Qexc$  i  $Qzpe$  introduint anharmonicitat.

```

Qexc = Qexc*qanexc/qhexc
Qzpe = Qzpe*qanzpe/qhzpe

```

★ Calculem la  $Q$  total corregida.

```

Qbot = Qexc*Qzpe
Qdvr = (Qt*Qbot)/Qv

```

★ Calculem la  $F$  i la  $E$  corregides.

```

Fh=an*bk*T*log(qhbot)/4184.
Fan=an*bk*T*log(qanbot)/4184.
Fcc=F+Fh-Fan

```

★ Càlcul de la contribució harmònica que eliminarem.

```

preph=0
do i=1,nh
  preph=preph+nivh(i)*exp((-nivh(i)*fact)/(bk*T))
end do
Eh = preph/qhbot

```

★ Càlcul de la contribució anharmònica que afegirem.

```

prepan=0
do i=1,nan
  prepan=prepan+nivan(i)*exp(-nivan(i)*fact/(bk*T))
end do
Ean = prepan/qanbot

```

★ Càlcul de l' $E$  i la  $S$  corregides.

```

Ec = E - Eh + Ean
Sc = (Ec-Fcc)/T

```

★ Calculem  $H$  i  $G$ .

```

Hc=Ec+an*bk*T/4184.
Gc=Fcc+an*bk*T/4184.
write(6,*) ' '
write(6,3) 'introduim anharmonicitat en els modes ',n1,' i ',n2
write(6,4) 'i corregim la resta de freqüències mitjancant un'
write(6,4) 'factor corrector fc:'
write(6,*) ' '
write(6,1) 'Qtot-corrregida=',Qdvr,' (fc=',fc,')'
write(6,1) 'Qvib-bot=',Qbot,' (fc=',fc,')'
write(6,1) 'Qvib-exc=',Qexc,' (fc=',fc,')'
write(6,1) 'Qvib-zpe=',Qzpe,' (fc=',fc,')'
write(6,*) ' '
write(6,2) 'G=',Gc,' kcal/mol (fc=1)'
write(6,2) 'F=',Fcc,' kcal/mol (fc=1)'
write(6,2) 'H=',Hc,' kcal/mol (fc=1)'
write(6,2) 'E=',Ec,' kcal/mol (fc=1)'
write(6,2) 'S=',Sc*1000,' cal/molK (fc=1)'
write(6,*) ' '
1 format (a,d18.6,a,f7.4,a)
2 format (a,f16.6,a)
3 format (a,i3,a,i3)
4 format (a)
end

```

## Apèndix B

# Publicacions

En aquest apèndix trobareu les quatre publicacions que ens han servit de base per a l'elaboració de la tesi doctoral. Igual que la memòria que acabem de presentar, aquests articles també combinen desenvolupament i aplicació, però cadascun ho fa en una proporció diferent. Per una banda els articles A i C decanten la balança cap a l'àmbit de l'aplicació; per l'altra, l'article D està molt més orientat cap al desenvolupament i, enmig, l'article B manté un cert equilibri entre l'aplicació i el desenvolupament. Aquests són els seus títols i referències:

**article A:**

*A discrete variable representation study of the dynamics of the double proton transfer in bicyclic oxalamidines.* L. Torres, M. Moreno, J. M. Lluch, *Chem. Phys. Let.*, 340:591, 2001.

**article B:**

*Nuclear Dynamics Discrete Variable Representation Study of the Equilibrium Isotope Effect on  $H_2$  Binding in  $M(\eta^2-H_2)L_n$  Complexes: An Effective Theoretical Way To Account for Anharmonicity.* L. Torres, R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, 104(33):7898, 2000.

**article C:**

*Equilibrium Isotope Effect for the  $W(CO)_3(PH_3)_2(\eta^2-H_2)$  Tautomeric Equilibrium: A Nuclear Dynamics Variable Representation Study.* L. Torres, M. Moreno, J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, 105(19):4676, 2001.

**article D:**

*Semiclassical initial value representation description of molecular structure problems: An elongated dihydrogen ruthenium complex.* L. Torres, R. Gelabert, X. Giménez, M. Moreno, J. M. Lluch, *J. Chem. Phys.*, 117(15):7094, 2002.