

Estudio teórico de la reacción multicanal $\text{HS}(v', j' = 1) + \text{O}_2(v'' = 0, j'' = 1) \rightarrow \text{productos}$

Y. O. Guerrero, J. D. Garrido^{†a}, M. Y. Ballester^b

a) Dpto. de Física General y Matemáticas, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InsTEC), Salvador Allende y Luaces, Apdo. Postal 6163, Habana 10600, Plaza, Ciudad de La Habana, Cuba; garrido@instec.cu

b) Dirección permanente: Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC).

[†] Autor para la correspondencia

Recibido el 9/04/2007. Aprobado en versión final el 14/07/2007

Sumario. En el presente trabajo se reporta un estudio teórico de la reacción tetratómica que titula este artículo, cubriendo un amplio rango de energías traslacionales y considerando a los reaccionantes en su estado básico, así como en algunos estados vibracionales excitados de la molécula de HS. Para la realización de los cálculos se empleó el método de las trayectorias cuasi clásicas y una superficie de energía potencial global para el estado electrónico básico del sistema HSO_2 recientemente publicada. Para considerar el problema de la energía del punto cero se utilizó un criterio intermedio para la energía vibracional. Se muestran las secciones eficaces, coeficientes específicos de velocidad y el coeficiente de velocidad de la reacción en estudio promediada con las distribuciones de población de los estados vibracionales del HS.

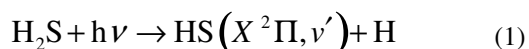
Abstract. We report a theoretical study of the title four-atom reaction for a wide range of translational energies, considering the reactants in the ground vibrational state and also in some vibrationally excited levels of the HS radical. All calculations have employed the quasiclassical trajectories method (QCT) and a recently reported double many-body expansion potential energy surface for the ground electronic state of HSO_2 . Cross section, specific thermal rate coefficients and vibrationally averaged thermal rate coefficient are reported. To account the leak of zero point energies a QCT intermediate vibrational energy (IVEQMT) criteria is used.

Palabras clave. Ozone chemistry 82.33.Tb

1 Introducción

Desde hace varias décadas ha sido bien establecida la importancia del azufre como uno de los contaminantes principales del medio ambiente vinculado a diferentes eventos de interés como la lluvia ácida, polución del aire y cambios climatológicos globales¹. Su aparición en la atmósfera proviene tanto de fuentes naturales, como antropogénicas. Esta influencia no se limita a la troposfera porque hay componentes, como el COS, que pueden alcanzar la estratosfera y allí, participar en diferentes ciclos químicos, incluyendo el del ozono. Esta posibilidad adquiere carácter global en el caso de violentas erupcio-

nes volcánicas¹. La producción del radical HS a partir de la fotólisis



y de la reacción



ha sido extensamente estudiada²⁻⁸, pero el destino del radical HS producido aún está por esclarecerse, manteniéndose la necesidad de investigar los procesos de oxidación de dicho radical para entender su posible participación en diferentes eventos que tienen lugar en la atmósfera.

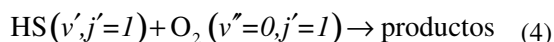
Entre los eventos que provocan pérdida del HS, se encuentra la reacción:



que ha sido estudiada experimentalmente en varios trabajos⁹⁻¹⁶, pero éstos han permitido solamente definir límites superiores para el valor del coeficiente de la velocidad de reacción en un rango entre $1 \cdot 10^{-19}$ y $4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ a 298 K (el valor recomendado por la IUPAC *Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation* es el de Stachnik y Molina¹⁵: $4 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)

Desde el punto de vista teórico, se han realizado estudios de los isómeros de la súper molécula HSO_2 usando cálculos *ab initio* de orbitales moleculares (MO)¹⁷⁻²⁶ y de teoría del funcional de la densidad (DFT)²⁷, y recientemente se reportó la primera superficie de energía potencial (SEP) global para ese sistema²⁸. Los cálculos teóricos existentes de la constante de velocidad de la citada reacción²⁹⁻³¹ se han realizado utilizando superficies de dimensionalidad reducida y los valores obtenidos tienen grandes diferencias entre ellos. Toda esta situación descrita hace interesante realizar cálculos para determinar los coeficientes de velocidad de reacción de los diferentes canales de salida de (3) usando la superficie global²⁸. Otro aspecto importante, en relación al uso de la SEP, consiste en la posibilidad de realizar cálculos de los coeficientes específicos de velocidad de reacción para los estados vibracionalmente excitados de los reaccionantes, lo cual resulta de especial importancia para la comparación con los experimentos y para la química atmosférica.

En los experimentos realizados para el estudio de la reacción (3), la fotólisis de la molécula H_2S se realiza usando láseres con radiación de 193 nm que produce radicales HS vibracionalmente excitados⁵⁻⁸. Teniendo esto en cuenta, resulta necesario considerar la posibilidad de las colisiones reactivas del HS vibracionalmente excitado y el O_2 , lo que no ha sido tratado todavía en la literatura científica, de esta manera el objetivo fundamental de este trabajo es reportar un estudio teórico de la reacción multicanal



usando el método de las trayectorias cuasi clásicas (QCT) y la superficie de energía potencial global para el estado electrónico básico del sistema HSO_2 ²⁸.

El artículo está organizado de la manera siguiente: la sección 2 brinda un breve resumen de la superficie global de energía potencial del sistema HSO_2 , mientras en la 3 se describe el método computacional. Los resultados son presentados y discutidos en la sección 4, mientras que las conclusiones son expuestas, en la 5.

2 Superficie de Energía Potencial

En todos los cálculos de este trabajo se empleó una superficie global de energía potencial de seis dimensiones (6-D) para el estado electrónico básico de la molécula HSO_2 ²⁸. Dicha función se obtuvo a partir del método de

la expansión doble de muchos cuerpos (DMBE)³²⁻³⁴ utilizando las funciones DMBE de los fragmentos de dos y tres cuerpos, términos eléctricos de cuatro cuerpos e interacciones de corto alcance introducidas para reproducir los cálculos *ab initio* a nivel FVCAS/CASPT2/AVXZ(X=2,3).

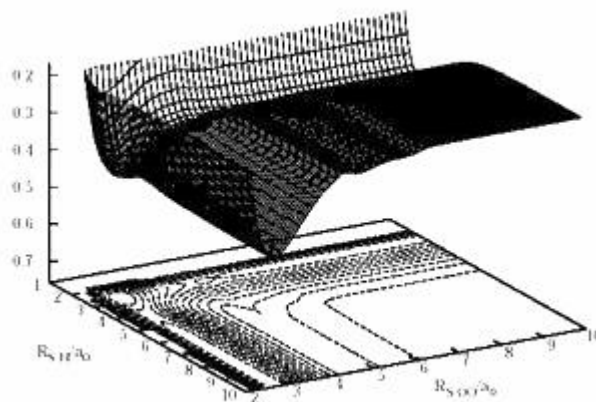


Figura 1. Vista en perspectiva de la superficie de energía potencial en la región topográfica de interés para el canal de formación del SO_2 . El eje x denota la distancia interatómica de la especie HS, mientras que el eje y representa la distancia entre el átomo de azufre del radical HS y un átomo de oxígeno en la molécula O_2 . En el eje z se representa la energía en Hartree.

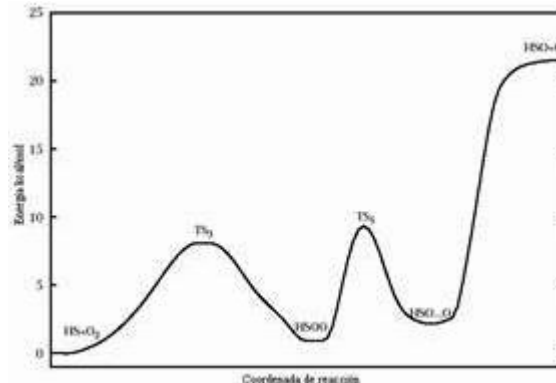


Figura 2. Camino de mínima energía para la formación del radical HSO. El eje x denota la coordenada de reacción mientras que el y representa la energía configuracional de cada uno de los estados representados en el esquema.

La superficie, por construcción, es global (describe todas las configuraciones del sistema), continua y satisface los límites asintóticos. La Figura 1 muestra una vista en perspectiva de la superficie en la región topográfica de interés para el canal de formación de SO_2 , uno de los productos que aparecen en la reacción (4). El eje- x representa la distancia entre los dos átomos de la molécula de HS, mientras que el eje- y denota la distancia S-O entre un átomo de la molécula de oxígeno y el átomo de

azufre del radical HS. En el eje-z se refleja la energía en Hartree. Nótese que los ángulos HSO, SOO, de torsión y la distancia H-S han sido parcialmente relajados. Respecto al canal para la formación de HSO se muestra el camino de mínima energía en la Figura 2.

Por simplicidad se usa la misma nomenclatura que en la Ref. 28, así TS₃ denota el estado de transición para la formación de HSOO a partir de HS + O₂. TS₅ define la barrera de isomerización HS + O₂ → HSO + O. Para el rango de energías estudiado también se produce la apertura del canal HS + O₂ → HO + SO pero con una probabilidad mucho menor. En el presente trabajo no haremos diferenciación entre estos canales señalados y solamente atenderemos a la desaparición del radical HS durante las colisiones, para calcular la magnitud medida en los experimentos.

3 Procedimiento computacional

Para estudiar la reacción

$\text{HS}(v', j' = 1) + \text{O}_2(v'' = 0, j'' = 1)$ se utilizó el método de las trayectorias cuasiclásicas (QCT) implementado en el paquete de programas VENUS-MERCURY³⁵ y la superficie global de energía potencial descrita en la sección anterior. Se cubrió un rango de energías traslacionales de los reaccionantes entre $12.5 < E_{tr}/\text{kcal mol}^{-1} < 45.0$ para cuatro combinaciones diferentes de números cuánticos que permiten cubrir el conjunto de estados vibracionales que son reportados en la literatura⁵⁻⁸ como significativamente poblados en la fotólisis del H₂S a 193 nm, (ver Tabla 1). En todos los casos el número cuántico rotacional inicial de las moléculas reaccionantes se mantuvo en el estado básico ($j' = j'' = 1$). La determinación del paso temporal para la integración numérica se fijó en $1.5 \cdot 10^{-16}$ s para garantizar la conservación de la energía en $2/10^5$. La separación inicial entre los diátomos fue fijada en 10 Å, un valor adecuado para hacer la interacción inicial suficientemente pequeña. La selección del parámetro de impacto máximo (b_{max}) se hizo siguiendo el procedimiento habitual³⁶⁻³⁷ garantizando un error en b_{max} de 0.1 Å. Los valores calculados se reportan en la Tabla 1. Para cada combinación de números cuánticos vibracionales y E_{tr} se realizaron corridas de 5000 trayectorias, sumando un total de 1.45×10^5 trayectorias para garantizar una estadística aceptable teniendo en cuenta el valor bajo de las secciones eficaces. Para una energía traslacional específica, la sección eficaz viene dada por:

$$\sigma_{v'} = \pi b_{max}^2 P_{v'} \quad (5)$$

y la incertidumbre asociada:

$$\Delta \sigma_{v'} = \left(\frac{N_{v'}^{total} - N_{v'}^r}{N_{v'}^{total} N_{v'}^r} \right)^{1/2} \sigma_{v'} \quad (6)$$

donde $N_{v'}^r$ es el número de trayectorias reactivas del total $N_{v'}^{total}$ y $P_{v'}$ representa la probabilidad reactiva. A

partir de la sección eficaz (5), y asumiendo una distribución de Maxwell-Boltzmann para la energía traslacional, el coeficiente específico de la velocidad de reacción se calcula como:

$$k_v(T) = g_e(T) \left(\frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int E_{tr} \sigma_{v'} \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \quad (7)$$

donde:

$$g_e(T) = \frac{1}{3 \left(1 + \exp\left(-\frac{544.7}{T}\right) \right)} \quad (8)$$

es el factor de degeneración electrónica³⁸ de la reacción estudiada, k_B es la constante de Boltzmann, μ es la masa reducida de las moléculas diatómicas reaccionantes y T es la temperatura en Kelvin.

4 Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de todas las corridas teniendo en cuenta un criterio predeterminado para la energía vibracional de los productos (IVEQMT-intermediate vibrational quantum mechanical theory) para considerar el problema del punto cero. Según este criterio se desechan aquellas trayectorias en las cuales, después de la colisión, alguna de las moléculas diatómicas formadas tenga una energía vibracional por debajo de la mitad de su correspondiente energía del punto cero, o aquellas en que se formen moléculas triatómicas cuya energía vibracional esté por debajo de la mitad de la suma de las energías del punto cero de todos sus modos de vibración. La columna 1 indica el número cuántico vibracional. Las columnas 2 y 3 muestran los valores de energía traslacional y de los parámetros de impacto máximo correspondientes, mientras que en las columnas 4, 5, 6 se pueden observar el número de trayectorias aceptables desde el punto de vista físico y los valores de sección eficaz con su error. En la última columna, se indican los pesos tomados para el ajuste del modelo analítico a los puntos calculados.

En la Figura 3 se incluyen los valores de las secciones eficaces para la reacción en estudio calculadas según (5) junto a las desviaciones (6), también se muestran las curvas de ajuste provenientes de la siguiente función propuesta

$$\sigma(E_{tr}) = \begin{cases} 0 & \forall E_{tr} < E_{umb} \\ b(E_{tr} - E_{umb})^c \exp[-d(E_{tr} - E_{umb})] & \forall E_{tr} \geq E_{umb} \end{cases} \quad (8)$$

con b y E_{umb} dados por los polinomios $b = \sum_{n=0}^2 b_n y^n$ y

$E_{umb} = \sum_{m=0}^3 a_m y^m$ donde la variable y se define por la ecuación

$$y = \frac{E_{int}^{HS} - E_{int}^{HS(v'=0)}}{E_{int}^{HS(v'=0)} + E_{int}^{O_2(v''=0)}}$$

donde el subíndice int indica que nos referimos a la energía interna de la especie correspondiente. En el modelo desarrollado d y e son independientes de la energía interna de los reactantes y fueron determinados junto con los coeficientes de los polinomios en un procedimiento de ajuste global.

Los valores de estas constantes, así como los correspondientes a los coeficientes de los polinomios, aparecen en la Tabla 2. Como se puede apreciar, el modelo reproduce bien los puntos calculados. En general se obtiene la presencia de una energía traslacional umbral E_{umb} (que decrece con el aumento de la energía interna) y un incremento de la sección eficaz de reacción con el crecimiento de la energía interna y de la energía traslacional, como debía ocurrir considerando que estamos en presencia de una reacción que ocurre en régimen de barrera³⁹. Se observa, igualmente, una tendencia de la sección eficaz a independizarse de la energía interna para valores elevados de energía traslacional (valores para los cuales la energía interna se vuelve poco significativa). A energías traslacionales por encima de $40.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, producto de que para las trayectorias con el HS en el estado básico ocurre un incremento de hasta el 23 % de trayectorias físicamente no aceptables, se obtienen valores mayores para la sección eficaz en el estado básico que para los dos primeros estados excitados, por lo que no hemos considerado esos valores como aceptables (nótese que se está tratando con una sección eficaz de valores relativamente bajos y la cifra señalada tiene alta significación estadística, nótese igualmente que por estar al final de la distribución de Maxwell-Boltzmann estos valores tienen muy baja influencia en la determinación de los coeficientes específicos de las velocidades de reacción). Esta situación no aparece si se grafican las curvas con las secciones eficaces sin considerar la corrección de la energía del punto cero (no se muestra en este trabajo).

Utilizando la ecuación (8) en la integral (7) se obtiene, para los coeficientes específicos de velocidad de reacción, la expresión

$$k(v', T) = g_e(T) \left(\frac{8}{\pi \mu} \right)^{1/2} \frac{(k_B T)^{e+1/2}}{(1 + dk_B T)^{e+2}} b \left[\Gamma(e+2) + \Gamma(e+1) (1 + dk_B T) \frac{E_{umb}}{k_B T} \right] \exp \left(-\frac{E_{umb}}{k_B T} \right) \quad (9)$$

donde Γ representa a la función gamma

En la Figura 4 se muestran las curvas de $k(v', T)$ obtenidos a partir de (9) para el estado básico y estados excitados del HS correspondientes a números cuánticos vibracionales $v' = 1, 3, 5$. Se han incluido en la gráfica valores experimentales obtenidos con instalaciones en las cuales la molécula de HS se produce mediante la fotólisis de la molécula de H_2S con láseres a 193 nm. Se observa que a bajas temperaturas (por debajo de 600 K) hay varios órdenes de magnitud de diferencia entre los valores que se obtienen para el estado básico y los estados excitados, diferencia que va disminuyendo rápidamente al aumentar la temperatura por las mismas razones apuntadas en la discusión de la sección eficaz.

El valor teórico calculado por Goumri *et al.*²⁰, utilizando la teoría perturbativa de Møller-Plesset a niveles de MP2=FULL/6-31G(d) y MP4/6-31G(d) con metodología G2 ($2.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$), es varios órdenes de magnitud superior a los valores experimentales reportados.

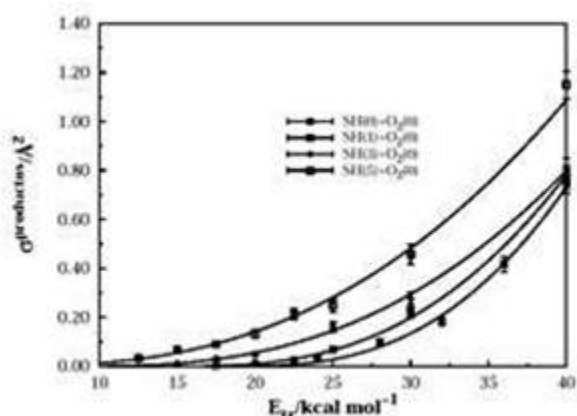


Figura 3. Puntos calculados de la sección eficaz total de reacción para las cuatro combinaciones de números cuánticos vibracionales que se indican en el gráfico y curvas de ajuste usando la función representada por la ecuación (8). En cada uno de los puntos calculados se muestra su correspondiente barra de error.

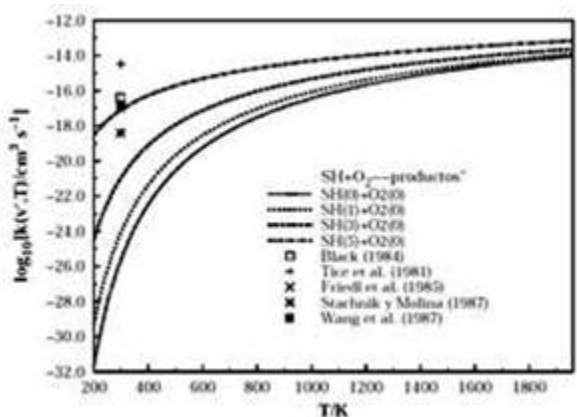


Figura 4. Coeficientes específicos de velocidad de reacción para las combinaciones de números cuánticos que se indican en el gráfico. Se incluyen en la figura mediciones experimentales reportadas en la literatura.

En el trabajo teórico de Resende-Ornellas³⁰ no se reporta un valor para la constante de velocidad, sino que se indica que no es significativa para la química de la atmósfera. Nuestros cálculos también indican que el coeficiente específico de reacción es bajo ($< 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) para el estado vibracional básico utilizado por los mencionados autores.

Los coeficientes específicos que se muestran en la Figura 4 se encuentran por debajo del valor experimental recomendado, para las energías internas bajas, pero para $v' = 5$ sobrepasa al mencionado dato. Se conoce que la fotólisis del H_2S a 193 nm produce HS vibracionalmente

excitado que puede alcanzar números cuánticos vibracionales en el rango $v' = 5-8$ ⁵⁻⁸ por tanto debería considerarse la posibilidad de que, bajo las condiciones experimentales utilizadas para la investigación de la reacción (3)¹⁵, exista participación de radicales HS vibracionalmente excitados (independientemente que la presión de 730 tor utilizada pudiera parecer suficientemente alta para eliminar la excitación vibracional).

En la Figura 5 se muestran curvas para los coeficientes de velocidad de la reacción (3) promediados con las distribuciones de probabilidad de las poblaciones para HS(v') obtenidas en los trabajos [5-8] según la expresión.

$$k(T) = \sum_{v'} \omega_{v'} k(v', T) \quad (10)$$

Puede verse que los coeficientes así obtenidos se mantienen cerca del valor experimental recomendado por la IUPAC. Recuérdese que este valor es un límite superior (de hecho resulta ser el menor de los límites superiores experimentales reportados) por lo que puede considerarse que hay buena correspondencia. Este hecho refuerza el criterio de que en los resultados obtenidos experimentalmente debe existir influencia de los radicales vibracionalmente excitados.

5 Conclusiones

Se reportan en el presente trabajo cálculos de dinámica quasi clásica para la reacción $\text{HS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{productos}$ considerando estados vibracionales del radical HS con números cuánticos $v' = 0, 1, 3, 5$. Se muestran secciones eficaces y coeficientes específicos de velocidad, así como las constantes de velocidad promediadas utilizando las distribuciones de probabilidad para las poblaciones de HS(v') aparecidas en las Referencias [5-8]. Los resultados obtenidos concuerdan aceptablemente con los datos experimentales, considerando que los mismos representan topes superiores y que probablemente deben participar en la reacción radicales vibracionalmente excitados.

En los trabajos teóricos anteriores, o aparece un valor varios órdenes superior a los experimentales²⁰, o no se reporta el valor por considerarse que resulta muy pequeño para tener una influencia significativa en la química atmosférica³⁰. Estos trabajos se refieren al nivel vibracional básico del estado electrónico fundamental del radical HS y, para ese caso, nuestros cálculos también reportan un valor extremadamente bajo de la constante de velocidad a 300 K, del orden de $10^{-26} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. La posible influencia de la reacción en estudio en la físico-química de la atmósfera requiere de nuevos estudios, debido a la marcada dependencia de los resultados aquí presentados con la energía vibracional de los reaccionantes. Debe recordarse que especies vibracionalmente excitadas pueden aparecer en condiciones de desequilibrio local ter-

modinámico en diferentes niveles de la atmósfera⁴⁰. Trabajos en curso serán dedicados a este aspecto.

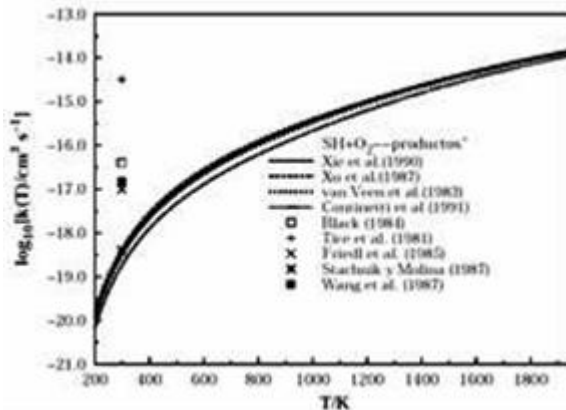


Figura 5. Coeficientes de velocidad de reacción promediados respecto a las poblaciones de los estados vibracionales para la reacción multicanal. Las diferentes curvas fueron obtenidas promediando los coeficientes específicos usando las distribuciones de población nacientes del HS reportadas por diferentes autores para la fotólisis del H_2S a 193 nm. Se incluyen en la figura mediciones experimentales reportadas en la literatura.

Table 1: Resultados de los cálculos para las trayectorias cuasielásticas $\text{HS}(v', 0) + \text{O}_2$

v'	E_{tr}^a	b_{max}^b	N_T	$\sigma_{T,cl}$	$\Delta\sigma_{T,cl}$	w
0	20.0	0.6	4690	0.01302	0.00176	0.5
	22.5	1.3	4702	0.02597	0.00540	0.1
	24.0	1.3	4547	0.04087	0.00688	0.1
	28.0	1.5	4278	0.12228	0.01603	1.0
	32.0	1.6	4271	0.20525	0.01941	0.8
	36.0	1.7	3917	0.45894	0.03178	1.0
1	40.0	1.8	3925	0.79874	0.04369	1.0
	17.5	0.8	4861	0.00372	0.00124	1.0
	25.0	1.6	4530	0.07812	0.01172	1.0
	30.0	1.8	4477	0.21826	0.02204	1.0
3	40.0	2.0	4292	0.77295	0.04609	0.7
	15.0	1.4	4910	0.00878	0.00332	1.0
	17.5	1.4	4766	0.03101	0.00631	1.0
	20.0	1.6	4716	0.04946	0.00916	1.0
5	25.0	1.9	4562	0.15910	0.01975	1.0
	30.0	1.8	4367	0.27737	0.02508	1.0
	40.0	1.9	4194	0.80583	0.04499	1.0
	12.5	1.3	4680	0.03290	0.00609	0.1
	15.0	1.4	4552	0.06628	0.00942	0.1
	17.5	1.6	4369	0.09020	0.01281	0.1
	20.0	1.7	4281	0.13149	0.01658	1.0
	22.5	1.7	4252	0.21353	0.02110	1.0
5	25.0	2.0	4260	0.24779	0.02677	1.0
	30.0	2.2	4141	0.45704	0.04129	0.2
	40.0	2.0	4187	1.14949	0.05599	0.5

^a en kcal mol⁻¹, ^b en Å

Table 2: Coeficientes para el ajuste de la sección eficaz

$a_0 = 15.6219$	$b_0 = 0.000100932$	$d = 0.00800001$
$a_1 = -1.97967$	$b_1 = -1.93902 \times 10^{-5}$	$e = 2.85843$
$a_2 = 0.0789318$	$b_2 = 1.75081 \times 10^{-6}$	
$a_3 = -0.0233881$		

Referencias

1. R.P. Wayne, Chemistry of Atmospheres; Clarendon: Oxford, U.K., (1991).
2. X. Liu, D.W. Hwang, X.F. Yang, S. Harich, J.J. Lin and X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **111**, 3940, (1999).
3. B.R. Weiner, H.B. Levene, J.J. Valentini and A.P. Baranavski *J. Chem. Phys.*, **90**, 1403, (1989).
4. L. Schnieder, W. Meier, K.H. Welge, N.N.R. Ashfold and C.M. Wester *J. Chem. Phys.*, **92**, 7027, (1990).
5. G.N.A. van Veen, K.A. Mohamed, T. Baller and A.E. De Vries, *Chemical Physics*, **74**, 261, (1983).
6. Z. Xu, B. Koplitz and C. Wittig *J. Chem. Phys.*, **87**, 1062, (1987).
7. Xie Xiaoxiang, L. Schnieder, H. Wallmeier, R. Boettner and K.H. Welge *J. Chem. Phys.*, **92**, 1608, (1990).
8. R.E. Continetti, B.A. Balko and Y.T. Lee *Chemical Physics Letters*, **182**, 400, (1991).
9. N.D. Sze and M. K. W. Ko *Atmos. Environ.*, **14**, 1223, (1980).
10. I.J. Tice, F.B. Wampler, R.C. Oldenborg and W.W. Rice *Chemical Physics Letters*, **82**, 80, (1981).
11. M.T. Leu and R. Smith *J. Chem. Phys.*, **86**, 73, (1982).
12. G. Black *J. Chem. Phys.*, **80**, 1103, (1984).
13. R.R. Friedl, W.H. Brune and J.G. Anderson *J. Chem. Phys.*, **89**, 5505, (1985).
14. G. Schoenle, M.M. Rahman, R.N. Schindler and B. Bunsenges *J. Chem. Phys.*, **91**, 66, (1987).
15. R.A. Stachnik and M.J. Molina *J. Chem. Phys.*, **91**, 4603, (1987).
16. N.S. Wang, E.R. Lovejoy and C.J. Howard *J. Chem. Phys.*, **91**, 5743, (1987).
17. P. Binns and P. Marshall *J. Phys. Chem.*, **A 95**, 4940, (1991).
18. V.R. Morris and W.M. Jackson *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 445, (1994).
19. D. Laakso, C.E. Smith, A. Goumri, J.D.R. Rocha and P. Marshall *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 377, (1994).
20. A. Goumri, J.D.R. Rocha and P. Marshall *J. Phys. Chem.*, **A 99**, 10834, (1995).
21. A.J. Frank, M. Sadilek, J.G. Ferrier and J. Tureček *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11321, (1996).
22. J.X. Qi, W.Q. Deng, K.L. Han and G.Z. He *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 25, (1997).
23. A.J. Frank, M. Sadilek, J.G. Ferrier and J. Tureček *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12343, (1997).
24. A. Goumri, J.D.R. Rocha, D. Laakso, C.E. Smith and P. Marshall *J. Phys. Chem.*, **A 103**, 11328, (1999).
25. E. Isoniemi, L. Kriadtchev, J. Lundell and M. Räsänen, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **563**, 261, (2001).
26. E. Isoniemi, L. Kriadtchev, J. Lundell and M. Räsänen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1549, (2002).
27. R.A. Denis and N.O. Ventura *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 221, (2001).
28. M.Y. Ballester and A.J.C. Varandas *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2305, (2005).
29. A. Goumri, J.D.R. Rocha and P. Marshall *J. Phys. Chem.*, **99**, 10834, (1995).
30. S.M. Resende and F.R. Ornellas *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 123, (2001).
31. S.M. Resende and F.R. Ornellas *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4617, (2003).
32. A.J.C. Varandas *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 255, (1988).
33. A.J.C. Varandas, in *Lecture Notes in Chemistry*, ed. A. Lagana and A. Riganelli, (Springer, Berlin, 2000), vol. **75**, p.33
34. A.J.C. Varandas, in *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, ed. D. Yarkony, H. Köppl and W. Domcke, (World Scientific Publishing, Singapore, 2004).
35. W. L. Hase, R.J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K.F. Lim, D. Lu, G.H. Peslherbe, K.N. Swamy, S.R.V. Linde, A.J.C. Varandas, H. Wang and R.J. Wolf, *QCPE Bull.*, 1996, **16**, 43.
36. J. D. Garrido, P. J. S. B. Caridade and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4815.
37. P. J. S. B. Caridade, L. Zhang, J. D. Garrido and A. J. C. Varandas *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 4395.
38. D. G. Truhlar *The Journal of Chemical Physics*, 1972, **56**, 3189.
39. Y. M. Gershienzon, E. E. Nikitin, V. B. Rozenshtein, S. Y. Umanskii, en *Química del Plasma (Химия Плазмы)*, editado por B. M. Smirnova, (Atomizdat, Атомиздат, 1978), Vol. **5**, pp 3-65.
40. Y. O. Guerrero, J. D. Garrido, *Revista Cubana de Física*, 2006, **29**, (en prensa).