

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

ESTUDI TEÒRIC DE LA CINÈTICA I DELS MECANISMES
DE REACCIÓ DEL RADICAL OH AMB COMPOSTOS
ORGÀNICS D'INTERÈS TROPOSFÈRIC: CAP A UN MODEL
MÉS ACURAT

MONTSERRAT OCHANDO PARDO

UNIVERSITAT DE VALENCIA
Servei de Publicacions
2006

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 3 de Març de 2006 davant un tribunal format per:

- D. Josep M^a Lluch López
- D^a. Remedios González Luque
- D^a. Beatriz Cabañas Galán
- D. Saulo Vázquez Rodríguez
- D^a. Mariona Sodupe Roure

Va ser dirigida per:

D. Ignacio J. Nebot Gil

D^a. Àngels González Lafont

©Copyright: Servei de Publicacions
Montserrat Ochando Pardo

Depòsit legal:

I.S.B.N.:84-370-6507-0

Edita: Universitat de València
Servei de Publicacions
C/ Artes Gráficas, 13 bajo
46010 València
Spain
Telèfon: 963864115

Institut de Ciència Molecular



ESTUDI TEÒRIC DE LA CINÈTICA I DELS
MECANISMES DE REACCIÓ DEL RADICAL
OH AMB COMPOSTOS ORGÀNICS
D'INTERÈS TROPOSFÈRIC:
CAP A UN MODEL MÉS ACURAT.

València, Gener 2006

Montserrat Ochando Pardo

Ignacio J. Nebot Gil, catedràtic titular de Química Física del departament de Química Física de la Universitat de València, i **Àngels González Lafont**, professora titular de Química del departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona

CERTIFIQUEM

Que el treball amb el títol **ESTUDI TEÒRIC DE LA CINÈTICA I DELS MECANISMES DE REACCIÓ del RADICAL OH AMB COMPOSTOS ORGÀNICS D'INTERÈS TROPOSFÈRIC: CAP A UN MODEL MÉS ACURAT** ha estat realitzat per Montserrat Ochando Pardo, llicenciada en Química per la Universitat de València, sota la nostra direcció per a optar al Grau de Doctora en Química.

Així, **AUTORITZEM** la presentació d'aquest treball a efectes de seguir els tràmits corresponents a la Universitat de València.

València 7 de desembre de 2005

Índex

Agraïments III

1. Introducció 1

- 1.1. La química atmosfèrica des del punt de vista de la química teòrica: situant el problema 1
- 1.2. Teoria de l'estat de transició convencional 8
- 1.3. Teoria de l'estat de transició variacional 13
- 1.4. Efecte de la pressió en reaccions d'interès atmosfèric 16

2. Objectius 23

3. Fonaments Químics i Metodològics 25

- 3.1. Càlculs d'estructura electrònica 25
 - 3.1.1. Punts Estacionaris: mètode de localització de mínims i màxims 25
 - 3.1.2. Mètodes electrònics 28
 - 3.1.3. Entalpies de formació 44
 - 3.1.4. Camí de Reacció 48
- 3.2. Càlculs dinàmics 55
 - 3.2.1. Localització de l'estat de transició canònic variacional 55
 - 3.2.2. Millores a la metodologia VTST 56
 - 3.2.3. Introducció dels efectes quàntics en la

constant de velocitat	67
3.2.4. Reaccions amb més d'un pou i/o canal: teoria estadística unificada	80
3.3. Sistemes dependents de la pressió: l'equació <i>master</i>	83
4. Resultats i discussió	101
4.1. Aplicació de la teoria de l'estat de transició convencional: estudi ab initio de l'addició del radical OH a alquens	106
4.2. Aplicació de la teoria de l'estat de transició variacional a reaccions entre molècules parcialment oxigenades i radical OH: el cas del glicolaldehid	136
4.3. Estudi dels sistemes reactius metil vinil cetona + OH i metacroleïna + OH	160
4.3.1. Justificació de la dependència amb la pressió de les reaccions entre Metil Vinil Cetona + OH i Metacroleïna + OH mitjançant càlculs electrònics	165
4.3.2. Resolució de l'equació <i>master</i> per a les reaccions entre Metil Vinil Cetona + OH i Metacroleïna + OH	199
4.3.3. Entalpies de formació de la metil vinil cetona, la metacroleïna, i els seus productes d'oxidació	219
Bibliografia	225

Agraïments

*Quan surts per fer el viatge cap a Ítaca,
has de pregar que el camí siga llarg
ple d'aventures, ple de coneixences.
Has de pregar que el camí siga llarg,
que siguen moltes les matinades
que entraràs en un port que els teus ulls ignoraven,
i vages a ciutats per aprendre dels que saben.
Tingues sempre al cor la idea d'Ítaca.
Has d'arribar-hi, és el teu destí,
però no forces gens la travessia.
És preferible que dure molts anys,
que sigues vell quan fondegues l'illa,
ric de tot el que hauràs guanyat fent el camí,
sense esperar que et done més riqueses.
Ítaca t'ha donat el bell viatge,
sense ella no hauries sortit.
I si la trobes pobra, no és que Ítaca
t'haja enganyat. Savi, com bé t'has fet,
sabràs el que volen dir les Ítaques.*

Ítaca (C. Kavafis – L. Llach)

Aquesta tesi que tens a les teues mans és fruit del treball d'uns quants anys. Qui ha fet (o està fent) una tesi, sap que el camí fins a aconseguir el grau de doctor/a té els seus moments d'alts i de baixos. La meua tesi no ha estat diferent d'altres, i he viscut excel·lents experiències mentre aprenia a investigar, però també situacions de crisi que he hagut de resoldre, sempre amb bones ajudes. Tot allò forma part del meu aprenentatge, i estic orgullosa del resultat, així com d'haver comptat amb molta gent al meu costat, a la que vull agrair el seu suport.

En primer lloc, el meu agraïment és per als meus directors de tesi, Àngels González-Lafont i Ignacio Nebot-Gil. Durant aquesta etapa de formació, Àngels ha sigut per a mi un model d'investigadora, per la seua incansable capacitat de treball, i pel seu tracte tan humà. Per altra banda, l'ajuda de Nacho ha estat imprescindible en els moments més difícils de la tesi (els baixos). També vull fer extensiu el meu agraïment al meu "tercer" director de tesi, Josep

M^a Lluç, ja que l'acolliment que vaig rebre en el seu grup i la supervisió realitzada del meu treball, excedeix de sobra les tasques que li corresponien.

Aprofite aquest apartat de la tesi per a reconèixer la importantíssima comesa que està realitzant l'associació Joves Investigadors, així com la Federación Jóvenes Investigadores-Precarios. Gràcies a la gent que treballa activament en elles, anem aconseguint que es reconega la nostra feina, i que se'ns tracte senzillament com el que som: treballadores.

S'ha de dir que les "secres", Ana, M^a José, María, M^a Jesús, i Rosa, m'han fet la vida més fàcil, tant per a anar a congressos, estàncies, etc, com per a eixir airosa de la lluita amb la burocràcia.

A banda de les ja nomenades, m'han acompanyat multitud de persones en aquest viatge que és el doctorat: les companyes de despatx, de passadís, de departament... Entre d'altres, destaque a la gent amb la que he compartit despatx i/o dinars, sopars, viatges... Víctor, Vicente, Julio, Àlex i Óscar "el sueco", tots ells han sigut molt bons companys, i en nombroses ocasions he trobat un punt de vista diferent al meu què m'ha fet reflexionar. Bego i Bouti m'han oferit una sincera amistat, en la qual m'he recolzat en innumerables ocasions. Amb JM he compartit moltes coses, i sempre m'ha tirat una mà quan m'ha fet falta. En Silvia he descobert a una excel·lent persona en les llargues estades en Barna. No m'oblidi de la gent que ha vingut poc a poc: Javi, Gloria, Dani, Juanjo, Lola i Israel, ni tampoc de Merxe, que aguanta estoicament la gatzara de l'1,30. I al nostre grupet hem contat sempre amb alguns infiltrats, com Pau, Ximo i Òscar "l'informàtic", o les amigues biòlogues del passadís del 0,75. Per a ells també, gràcies per tot.

Com he guanyat moltes riqueses fent el camí de la tesi, tinc la sort d'haver format part de dos grups d'investigació. A tota la gent de la Unitat de Química Física de la Universitat Autònoma de Barcelona els agraisc la seua hospitalitat, i en especial als meus companys de "dinàmics", gràcies als quals, he après a considerar la ciència com un art creatiu.

La vida és molt més que feina, i vull nombrar breument a algunes persones que m'han ajudat a desconnectar durant aquest temps de tesi: la gent del taller de balls del Bassot (Vicent, Empar, Marc...), el meu grup de música Sacsejat Folk, i les amigues requenenses (Eva, Cebri, Virgi, Bea...).

Arribant a la recta final dels agraïments, he de dir que la meua família ha sigut per a mi, una bona referència. Mon pare, Emilio, i ma mare, M^a Amparo, s'han esforçat en proporcionar-nos a les seues filles (Cristina, Javi, Jorge, Elena i jo mateixa), la formació que no pogueren rebre, i crec que aquesta tesi és un excel·lent exemple del que han aconseguit.

També vull agrair el seu suport a la meua segona família, els Sanchis, així com l'estima que m'han brindat.

I acompanyant-me en la travessia, sempre ha estat Francesc, amb el que ho he compartit tot. Fins i tot, ha sigut capaç de llegir, corregir (i intentar d'entendre) una tesi sobre Química Teòrica, quin valor!!! A ell només em resta preguntar: quan arribem a Ítaca, quin viatge començarem de nou?

1. Introducció

1.1. La química atmosfèrica des del punt de vista de la química teòrica: situant el problema

L'objectiu d'aquest apartat és posar al lector o lectora en situació respecte a les reaccions que s'han tractat al llarg de la tesi. Totes aquestes reaccions participen en el complicat panorama de la química troposfèrica. El nom de troposfera (dels termes grecs *tropos* i *sfera*, que signifiquen canvi o gir, i esfera) s'aplica a la capa de l'atmosfera que comprèn des de l'altitud 0 respecte a la superfície de la Terra, fins als 10-15 km. És en la part més baixa de la troposfera on es desenvolupa la vida del planeta. Les diferents reaccions i els equilibris químics que es produeixen en aquesta fina però densa capa de l'atmosfera (15 km de troposfera front als 500km de tota l'atmosfera, suposant, en canvi, el 90% del pes global de l'atmosfera) tenen conseqüències directes i moltes vegades, a curt termini per als éssers vius que poblem el planeta¹.

Els límits de pressió i temperatura de la troposfera proporcionen un marc amb les condicions que s'han hagut d'estudiar a la tesi. A la troposfera es produeix una gradual disminució de la temperatura amb l'altura. L'explicació més directa per a aquesta variació és la disminució de la pressió amb l'altitud. D'aquesta manera, la pressió i temperatura mitjanes a nivell de la superfície terrestre són d'uns 10^5 Pa i 287 K (14° C), front als 10^4 Pa i 213 K (-60 ° C) a 15 km d'altitud².

Respecte als processos químics que es produeixen a la troposfera, quasi totes les reaccions són iniciades fotoquímicament o bé mitjançant l'atac d'una molècula oxidant. Les principals espècies de caràcter oxidant presents en la troposfera són el radical hidroxil (OH), l'ozó (O₃), el radical nitrat (NO₃) i el radical clorur (Cl)³. En la majoria de casos, la constant de velocitat d'un compost qualsevol front l'OH resulta alguns ordres de magnitud més alta que front als altres oxidants esmentats. S'acostuma a dir que l'OH actua com un agent

“netejadador” de compostos contaminants en la baixa atmosfera, començant la seua degradació i impedit el seu transport a llargues distàncies. Per aquest motiu, rep el nom d’ “aspiradora troposfèrica”⁴. Durant les hores de radiació solar, es produeixen diversos cicles que duen a la formació del radical OH. Tanmateix, aquests cicles resten inactius durant la nit, i per tant, en aquestes hores nocturnes entren en joc la resta d’oxidants esmentats anteriorment.

A aquesta formidable “piscina” que és la baixa atmosfera són vessades infinitat de substàncies, tant d’origen humà (gasos formats en fàbriques, fum de cotxes, crema de residus, etc.), com d’origen natural (emissions volcàniques, emissions de substàncies naturals en boscos, etc.)⁵. Durant la llarga història del nostre planeta, s’ha anat establint un complex equilibri entre les espècies que són vessades a l’atmosfera i les que s’eliminen mitjançant diferents mecanismes. El delicat equilibri d’entrada-eixida s’ha vist transformat per les emissions d’origen humà, les quals als últims dos segles han experimentat un augment espectacular. És per aquest motiu que emissions naturals com és la formació d’isoprè a zones boscoses, poden participar en processos amb molècules que provenen d’activitats humanes, com els gasos dels tubs d’escapament, donant lloc a substàncies contaminants.

Entre les espècies emeses a l’atmosfera, destaquen els anomenats compostos orgànics volàtils (*volatile organic compounds*, VOCs). Normalment es separa el metà de la resta de compostos orgànics, a causa de la seua diferent problemàtica, i al fet de que la quantitat de metà present a l’atmosfera és molt major. Es calcula que les emissions dels hidrocarburs tret del metà (*non methane hydrocarbons*, NMHC) arriben fins a 1273 Tg C (teragrams de carboni emès) cada any². Entre aquests, els que es vessen majoritàriament són els alcans, els alquens, els hidrocarburs aromàtics i els compostos oxigenats. Aquesta tesi centra el seu interès en l’estudi de molècules que formen part de dues d’aquestes famílies de VOCs: els alquens i el compostos oxigenats.

Els alquens estudiats han sigut l’etè ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), el propè ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$), l’isobutè ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), i el cloroetè ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$). L’origen d’aquestes espècies

és variat, com es pot observar a la Taula 1.1, encara que es pot associar principalment a activitats humanes com són l'ús d'energia als països enriquits, o la crema de biomassa als empobrits. Els alquens reaccionen front l'OH principalment sofrint una addició del radical sobre un dels carbonis del doble enllaç³.

Taula 1.1. Fonts globals d'espècies tipus NMHC².

Hydrocarbur	Emissió (Tg C per any)	Font Principal
Etè	20-45	Combustió de combustible, biomassa, ecosistemes terrestres
Propè	7-12	Combustió de combustible, crema de biomassa, oceans
Butens	2-3	Combustió de combustible, crema de biomassa, oceans
Isoprè	500	Boscós/plantes emissions

Els compostos oxigenats tractats a la tesi han sigut el glicolaldehid (CH_2OHCHO), la metacroleïna ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, MACR) i la metil vinil cetona ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{O}$, MVK). Tots tres procedeixen principalment de l'oxidació de l'isoprè, com es pot veure a la Figura 1.1. L'isoprè ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$) és una espècie que emeten de manera natural els boscos en quantitats de fins 500 TgC per any (Taula 1.1). Aquesta quantitat supera àmpliament la resta de NMHC vessats a l'atmosfera, per la qual cosa el seu estudi i el dels seus productes resulta fonamentat per a la química troposfèrica. Una vegada a la troposfera, les substàncies esmentades (alquens i compostos oxigenats) reaccionen amb les molècules oxidants presents, principalment amb el radical OH (durant les hores de radiació solar). Iniciat el procés de degradació i en presència d'òxids de nitrogen (NO_x) s'observen complicats mecanismes en els que es formen productes com els mostrats a les Figures 1.1 i

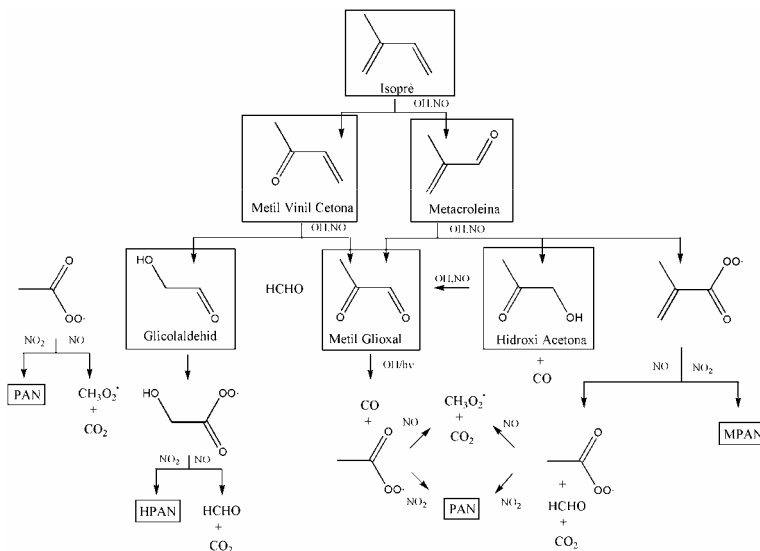


Figura 1.1. Esquema simplificat de l'oxidació de l'isoprè en presència de NO_x. S'han emprat les següents abreviacions: PAN, CH₃C(O)O₂NO₂; MPAN, CH₂=C(CH₃)C(O)O₂NO₂; HPAN, HOCH₂C(O)O₂NO₂.

1.2. Destaquem la formació de NO₂, que participarà posteriorment en la formació d'ozó si les condicions atmosfèriques són favorables⁶. Es produeixen també diversos aldehyds, tòxics i molt reactius, així com radicals HO₂, i els altament tòxics peroxi acetil nitrats (PAN) i derivats. Els compostos tipus PAN tenen una vida mitja relativament llarga a baixes temperatures, pel que són capaços de romandre en l'atmosfera el temps suficient per a transportar nitrogen reactiu a llargues distàncies, si les condicions atmosfèriques són favorables⁷. Es dissocien de nou a altes temperatures, retornant NO_x, que permet la formació d'ozó en zones remotes, llunyanes de les atmosferes contaminades. Resta dir que l'ozó a nivell troposfèric té efectes molt nocius per a la salut dels éssers vius. La formació de cicles contaminants on participen els VOCs, els òxids de nitrogen, l'ozó, els diferents aldehyds i espècies tipus PAN, rep el nom de *smog* fotoquímic. Aquest famós fenomen va ser documentat per primera vegada als anys 50 a la ciutat de Los Angeles, als Estats Units. Tot i el

seu origen urbà, a causa del transport de substàncies, també arriba a afectar àrees rurals, on a més, l'emissió natural de VOCs és elevada. Per altra banda, l'ozó a nivell troposfèric té implicacions ambientals addicionals a causa de la seua banda d'absorció que el fa efectiu com a gas d'efecte hivernacle, especialment a l'alta troposfera².

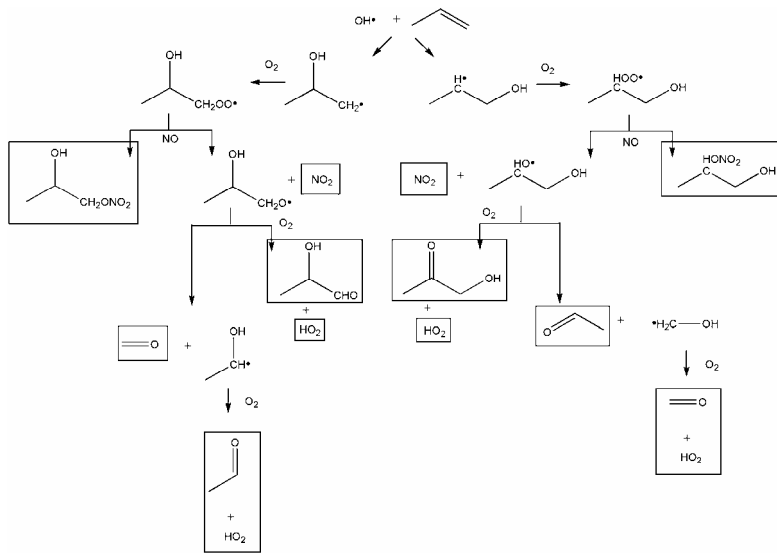


Figura 1.2. Esquema simplificat de l'oxidació d'un alquè (propè) en presència de NO_x . Apareixen enquadrades les espècies finals: compostos oxigenats com els aldehids, compostos tipus PAN, NO_2 i HO_2 .

Volem remarcar a aquesta introducció el fet de que la recerca en el camp de la química atmosfèrica dels VOCs té un marcat caràcter multidisciplinar. Atkinson i Arey⁸ la descriuen com un procés iteratiu on defineixen els següents passos:

1. Experimentació cinètica per a l'obtenció de constants de velocitat i estudi dels productes. Desenvolupament de nous mètodes de mesura i identificació.

2. Càlculs teòrics, que poden donar una valuosa informació sobre els mecanismes de reacció, i arribar, fins i tot, a predir observables com és la constant de velocitat.
3. Revisió i avaluació de la base de dades disponible sobre magnituds cinètiques, productes i mecanismes.
4. Comparació de les prediccions fetes al laboratori o amb models computacionals, front les observacions realitzades a l'atmosfera.

Seguint aquest esquema, el treball desenvolupat a la tesi s'inclou dins de l'apartat 2. L'explicació mecanística que els càlculs teòrics poden aportar resulta fonamental en el tipus de reaccions estudiades. Per altra banda, la teoria de l'estat de transició (*transition state theory*, TST) ens proporciona una descripció de la cinètica de la reacció, permetent el càlcul de constants de velocitat comparables amb l'experiment. En quasi tots els casos estudiats, els processos es caracteritzen per no tenir barrera d'energia potencial, on experimentalment s'ha trobat una dependència negativa de la constant de velocitat amb la temperatura (energies d'activació negatives). Aquest comportament és habitual en reaccions bimoleculares on participa un radical, i respon normalment al diagrama mostrat en la Figura 1.3, on es dona la formació d'un complex prerreactiu d'energia més baixa que la de l'estat de transició. Com explicarem al llarg de la tesi, la descripció cinètica de les reaccions sense barrera d'energia potencial requereix de l'ús de la denominada teoria d'estat de transició variacional (*variational transition state theory*, VTST).

A banda de la informació sobre el mecanisme de reacció i la cinètica de la reacció, els càlculs teòrics ens ofereixen un altre tipus d'anàlisi interessant des del punt de vista de la química atmosfèrica: l'efecte de la pressió. Les constants de velocitat de molts processos atmosfèrics depenen tant de la temperatura com de la pressió. Això és a causa de, com s'explicarà més endavant, la competència del procés reactiu amb l'activació i desactivació de les molècules per col·lisió amb el gas circumdant. Els experiments sobre reaccions atmosfèriques solen fer-se bé en cambres ambientals, on la pressió és propera a una atmosfera, o bé en

reactors dins del laboratori, on normalment les pressions són més baixes. La dependència de les reaccions estudiades amb les col·lisions del medi fa que la comparativa entre els resultats obtinguts amb els dos tipus de experiments no siga directa⁶. Una formulació com és la denominada equació *master* (*master equation*, ME) ens proporciona constants de velocitat teòriques on s'inclou l'efecte de la pressió. En aquest cas, els resultats obtinguts en tot un rang de concentracions de gas circumdant, serveixen d'enllaç entre els valors que s'obtenen al laboratori, a la cambra ambiental, i fins i tot, a les mesures de camp que es puguin realitzar.

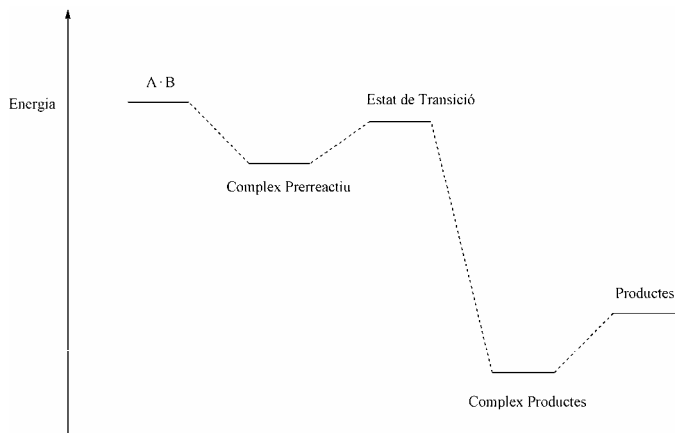


Figura 1.3. Esquema representatiu d'una reacció amb barrera d'energia potencial relativa a reactius negativa, on es forma un complex entre els reactius i un complex entre els productes quan es tracta d'una dissociació (en termes d'energia potencial).

1.2. Teoria de l'estat de transició convencional

En el cas d'una reacció bimolecular elemental com la següent:



la velocitat de la reacció es descriu com el producte entre:

$$v = k(T) [A] [B] \quad (1.2.2)$$

on $k(T)$ és la constant de velocitat, i $[A]$ i $[B]$, les concentracions dels reactius. Els primers intents documentats de descriure el comportament de la constant de velocitat amb la temperatura els va fer Arrhenius al voltant de 1889⁹. Va formular una equació totalment empírica amb la forma:

$$k(T) = A e^{-E_a / RT} \quad (1.2.3)$$

on A i E_a són independents de la temperatura. A correspon al factor preexponencial, i ha estat interpretat com la mesura de la freqüència de les col·lisions. La magnitud E_a rep el nom d'energia d'activació, i el seu sentit físic en el límit d'altres pressions seria la diferència entre l'energia promig de les molècules que reaccionen menys l'energia promig de totes les molècules reactives¹⁰. La constant $k(T)$ mesura les col·lisions que produeixen reacció.

L'equació d'Arrhenius ha estat i és amplament emprada pels químics experimentals, sent molt útil per a descriure la cinètica d'una reacció. Tanmateix, cal recordar que es tracta d'una expressió empírica, tot i que mitjançant la teoria de l'estat de transició se li pot donar una justificació teòrica¹¹. El mateix Arrhenius va suggerir que existia un estat de transició intermediari entre els reactius i els productes d'una reacció.

Als anys '30 del passat segle, es va produir un gran avanç en el desenvolupament de la teoria de l'estat de transició (TST) mitjançant les formulacions realitzades per diversos investigadors, especialment Eyring¹², Evans i Polanyi¹³, i Wigner¹⁴. Aquesta Teoria deu la seua rellevància al fet de que ens proporciona una expressió de la constant de velocitat, que és una magnitud macroscòpica, tot partint de magnituds moleculars. Al llarg del segle XX, la TST no ha deixat d'evolucionar, tant la seua formulació clàssica (encara

que amb correccions quàntiques), com la vessant quàntica, tot i que aquesta última es troba en un estadi menys avançat^{15,16}.

L'objectiu a aquest apartat no és tant fer el desenvolupament complet per a demostrar l'expressió de la TST, com senzillament donar unes nocions útils per a entendre millor els avantatges i les limitacions de la teoria, així com els recursos amb els que es compta per a millorar-la.

En primer lloc, es fa necessari recordar els conceptes de camí de reacció i de hipersuperfície divisòria d'energia potencial. Per camí de reacció, entenem el camí de mínima energia que enllaça reactius i productes, o bé el grau de llibertat al llarg del qual es mesura la progressió de reactius a productes. Per altra banda, hipersuperfície divisòria és qualsevol superfície multidimensional que divideix la regió de reactius i de productes i que normalment es construeix de manera perpendicular al camí de reacció. Per tant, quan es parla d'elegir un estat de transició (*transition state*, TS), al que ens referim és a la tria d'un camí de reacció i una superfície divisòria al llarg d'aquest camí.

La derivació de la TST pot realitzar-se emprant dos enfocaments diferents: el tractament quasitermodinàmic d'un equilibri postulat entre reactius i els estats de transició que atravessen en la direcció de reactius a productes, i la perspectiva dinàmica, que fa innecessària l'assumpció d'aquest quasiequilibri^{17, 18}. En qualsevol cas, s'accepta que la aproximació de Born-Oppenheimer és vàlida i que els reactius segueixen una distribució d'energia tipus Maxwell-Boltzmann. Aquesta és una aproximació d'equilibri local, ja que els reactius no estan en equilibri respecte als productes. En la formulació de la TST s'assumeixen dues hipòtesis:

1. Existeix un coll d'ampolla dinàmic, que un cop és travessat per la supermolècula (conjunt d'electrons i nuclis dels reactius que participen en la reacció), no retrocedeix. Aquesta condició rep el nom d'hipòtesi fonamental de la TST.
2. En l'estat de transició el moviment al llarg del camí de reacció pot ser separat de la resta de moviments i tractat com una translació clàssica.

Per a acabar de perfilar el conjunt de conceptes necessaris per entendre la formulació de l'expressió de la constant de velocitat, farem referència als col·lectius estadístics. Un col·lectiu estadístic es defineix com un conjunt imaginari format per un nombre molt alt (N_T) de sistemes, els quals són termodinàmicament idèntics al sistema macroscòpic en estudi i estan immersos en el mateix medi circumdant⁸. Els dos col·lectius interessants ací són el canònic i el microcanònic, i depenent del col·lectiu del que es tracte, s'arriba a l'expressió de la constant de velocitat canònica i microcanònica.

- Col·lectiu canònic: aquell que està format per una sèrie de sistemes tancats però en contacte, i per tant, que poden intercanviar energia (nombre de molècules, N , volum, V , i temperatura, T , constants)
- Col·lectiu microcanònic: aquell que està format per una sèrie de sistemes aïllats (N , V , i energia, E , constants)

Constant de velocitat canònica

Per a una reacció bimolecular es defineix la constant¹¹:

$$k^\ddagger(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} \exp(-V^\ddagger / k_B T) \quad (1.2.4)$$

on σ és el factor de simetria, concepte que es desenvoluparà més tard, V^\ddagger és la barrera d'energia potencial per a passar de reactius a productes respecte a l'energia dels reactius a distància infinita, $Q^\ddagger(T)$ és la funció de partició clàssica de l'estat de transició excloent el grau de llibertat corresponent al camí de reacció, i $\Phi^R(T)$ és la funció de partició clàssica de reactius per unitat de volum.

Constant de velocitat microcanònica

$$k(E) = \sigma \frac{1}{h} \frac{G^\ddagger(E - E_0)}{\rho(E)} \quad (1.2.5)$$

on σ és el factor de simetria que s'explicarà en detall més endavant. $G^\ddagger(E - E_0)$ és la suma clàssica d'estats de la supermolècula en l'estat de transició excloent el grau de llibertat corresponent al camí de reacció. Explicat d'altra manera, és

el nombre total d'estats que poden existir amb totes les combinacions possibles de coordenades i moments conjugats corresponents als $3n-1$ graus de llibertat ortogonals al camí de reacció però amb la restricció de que l'energia ha d'estar compresa entre 0 i $E - E_0$. E_0 fa referència a l'energia de la barrera, i igual que E , inclou la energia de punt zero. $\rho(E)$ és la densitat d'estats del reactiu definida com:

$$\rho(E) = \frac{dG(E)}{dE} \quad (1.2.6)$$

on $G(E)$ és la suma d'estats amb energia E ò inferior a E . Les supermolècules en la superfície de divisió destinen part de l'energia total E , en concret, l'energia E_0 , per a abastar des de reactius el nivell més baix de la superfície de divisió, i per tant, E ha de ser més gran o igual que E_0 . En cas contrari, la constant serà nul·la ($k(E)=0$).

Com s'ha vist, en la TST convencional de la superfície de energia potencial (*potential energy surface*, PES) només es necessita conèixer l'estat de transició i les funcions de partició dels punts estacionaris. Definir l'estat de transició (*transition state*, TS) suposa en realitat triar una hipersuperfície de energia potencial que separe les regions de reactius i productes, diferenciant aquest concepte del de punt de sella, que és l'estructura amb gradient igual a zero que té un únic mode normal amb freqüència imaginària. Segons com triem la hipersuperfície divisòria corresponent al TS, distingim¹¹:

- TS convencional: TS normal al mode normal de la freqüència imaginària de l'estructura del TS o punt de sella, que a més intersecciona en el punt de sella.
- TS generalitzat: qualsevol altra elecció.
- TS variacional: definim un TS generalitzat que compleix una sèrie de requisits dels quals es parla en el següent apartat.

La TST convencional assumeix diverses aproximacions, i queden per tenir en compte nombrosos efectes. Per exemple, al situar l'estat de transició en l'estructura del punt de sella, no s'està comptant l'efecte del recreuament de les

supermolècules que no arriben a productes. Aquesta aproximació fa que la constant de velocitat resultant siga un límit superior a la constant real. Altres correccions consisteixen en substituir les funcions de partició clàssiques per les quàntiques i corregir per l'efecte quàntic de túnel al llarg del camí de reacció. El no incloure aquest darrer efecte pot proporcionar constants de velocitat massa baixes. Les aproximacions que hem tingut en compte actuen doncs en diferents sentits sobre la constant de velocitat, tot augmentant-la o reduint-la. En moltes ocasions es produeix una cancel·lació d'errors que permet obtenir resultats relativament bons per a la senzillesa de la TST convencional.

La TST quasitermodinàmica relaciona les magnituds empíriques de l'equació d'Arrhenius amb la teoria de l'estat de transició. Es parla de quasitermodinàmica, i no termodinàmica, ja que l'estat de transició no és una espècie termodinàmicament vertadera perquè té un grau de llibertat menys que la resta d'espècies de la reacció. Les expressions que s'obtenen amb la TST quasitermodinàmica són¹¹:

$$k(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} K^0 e^{-\Delta G^\ddagger,0 / RT} = \sigma \frac{k_B T}{h} K^0 e^{\Delta S^\ddagger,0 / R} e^{-\Delta H^\ddagger,0 / RT} \quad (1.2.7)$$

On K^0 és el quocient de les concentracions dels estats estàndard de les espècies en pseudoequilibri. Per a una reacció bimolecular en fase gas:

$$\Delta H^\ddagger,0 = E_a - 2RT \quad (1.2.8)$$

$$\Delta S^\ddagger,0 = R \ln \left(\frac{hA}{\sigma k_B T K^0} \right) - 2R \quad (1.2.9)$$

1.3. Teoria de l'estat de transició variacional

Un punt fonamental que s'ha de tenir en compte si es vol millorar la definició de la constant de velocitat proporcionada per la teoria de l'estat de transició convencional, és la col·locació de la superfície divisòria que separa la regió de reactius de la de productes. Les trajectòries que creuen aquesta superfície des de la regió de reactius se suposa que arriben a la regió de productes, i per tant, sempre estem "oblidant-nos" d'aquelles trajectòries que donant marxa enrere, tornen cap a reactius. D'aquesta manera, és important que la col·locació de la superfície divisòria ens proporcione un valor de constant de velocitat on la sobreestimació de la constant de velocitat ocasionada pel recreuament siga mínima.

L'expressió de la constant de velocitat per a una reacció bimolecular (1.2.1) definida en funció de la temperatura i de la posició de la superfície divisòria per unitat de volum per a un estat de transició generalitzat (*generalized transition state, GTS*) pot ser expressada de la següent manera¹⁸:

$$k_C^{GT}(T, z_*) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{q_C^{GT}(T, z_*)}{\phi_C^R(T) q_C^A(T) q_C^B(T)} e^{-V_{RP}(z=z_*)/k_B T} \quad (1.3.1)$$

on $q_C^{GT}(T, z_*)$ és la funció de partició interna clàssica per partícula de l'estat de transició generalitzat; $q_C^i(T)$ ($i=A,B$) la funció de partició interna dels reactius; $\phi_C^R(T)$ és la funció de partició translacional relativa dels reactius per unitat de volum; $V_{RP}(z = z_*)$ és el valor de l'energia potencial del punt on la superfície de divisió talla el camí de reacció. Definim el paràmetre s que ens descriu el punt sobre el camí en el que ens trobem, sent $s=0$ per a l'estructura de punt de sella, valors de s negatius per a la regió de reactius, i positius per a la de productes. Per a un punt del camí amb una s determinada, es defineixen les coordenades $(q_1(s), q_2(s), \dots, q_{3N-1}(s), z)$. Podem rotar els eixos de coordenades de manera que la coordenada z siga tangent a la corba del camí en el punt s . La superfície de divisió seria aleshores una hipersuperfície de $3N-1$ graus de

llibertat, on la coordenada perduda correspon a z, que hem igualat a zero. La constant de velocitat es defineix en funció del paràmetre s:

$$k_C^{GT}(T, s) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{q_C^{GT}(T, s)}{\phi_C^R(T) q_C^A(T) q_C^B(T)} e^{-V_{RP}(s)/K_B T} \quad (1.3.2)$$

En la teoria convencional TST calculem la constant de velocitat en el cas en que $s=0$, és a dir, només necessitem la informació corresponent al punt de sella. En canvi, la teoria variacional canònica (*canonical variational theory, CVT*) es basa en la cerca del valor mínim de la constant $k_C^{GT}(T, s)$ per a cada temperatura en funció de s a fi de minimitzar l'error ocasionat pel recreuament¹⁸:

$$k_C^{CVT}(T) = \min_s k_C^{GT}(T, s) \quad (1.3.3)$$

L'equació (1.3.2) també es pot definir en funció de l'energia de Gibbs estàndard d'activació:

$$k_C^{GT}(T, s) = \sigma \frac{k_B T}{h} K^0 e^{-\Delta G_c^{GT,0}(T, s)/RT} \quad (1.3.4)$$

i per tant, emprant la CVT, el que es calcula és el valor màxim de l'energia lliure d'activació:

$$\Delta G_C^{CVT}(T) = \max_s \Delta G_C^{GT}(T, s) \quad (1.3.5)$$

Entenem d'aquesta manera que en la teoria CVT es té en compte, per una banda, el factor entròpic en la localització del TS, inclòs en els valors de les funcions de partició per localitzar l'estat de transició variacional, o dit d'altra manera, formant part del càlcul de l'energia de Gibbs estàndard d'activació, ja que:

$$\Delta G^{GT,0}(s) = \Delta H^{GT,0}(s) - T \Delta S^{GT,0}(s) \quad (1.3.6)$$

i per altra banda, el factor energètic, determinat fonamentalment per l'energia potencial en el TS generalitzat. En canvi, la TST només es queda amb la part energètica, ja que sempre localitza el TS a l'estructura de punt de sella, perdent part de la informació del sistema.

Una millora substancial sobre la definició de constant de velocitat CVT és el fet de considerar la superfície divisòria variacional per a cada energia i

moment angular, en lloc de determinar-la per a cada temperatura. Tanmateix, només amb la dependència amb l'energia, s'obtenen valors suficientment acurats en la majoria de casos. Es denomina teoria variacional microcanònica de la constant de velocitat (μVT) a la aplicació de la VTST a un sistema que és un conjunt microcanònic on es conserva l'energia total. No obstant això, al llarg de la tesi només s'ha fet servir la teoria de l'estat de transició microcanònica convencional, i per tant no es profunditza en aquest apartat en la seua millora variacional.

Hem vist que disposem de diferents maneres de calcular la constant de velocitat, fent cada cop un tractament més acurat. Primer s'ha parlat de la teoria convencional de l'estat de transició; després s'ha formulat la teoria canònica variacional de l'estat de transició; i finalment s'ha nombrat la teoria microcanònica variacional de l'estat de transició. S'estableix la següent relació entre aquestes constants de velocitat en la seua formulació clàssica¹¹:

$$k^{TST} \geq k^{CVT} \geq k^{\mu VT} \quad (1.3.7)$$

ja que a mesura que minimitzem el recreuament, la sobreestimació de la constant de velocitat és menor.

1.4. Efecte de la pressió en reaccions d'interès atmosfèric

Es considera que una reacció és dependent de la pressió quan la velocitat de la transferència d'energia que es produeix mitjançant les col·lisions amb altres molècules presents en el medi, comença a ser competitiva amb la velocitat del procés químic¹⁹. Aquestes molècules que transfereixen energia col·lisional però que no participen en la transformació química de la reacció, reben el nom de molècules M. Per tant, la velocitat de la reacció depèn de la concentració d'aquestes molècules M, així com de la seua natura.

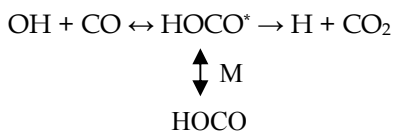
Basant-nos en una classificació feta al 2001 per diversos investigadors experts en la matèria²⁰, distingim entre diferents tipus de reaccions atmosfèriques bimoleculares dependents de la pressió:

A. Reaccions de "recombinació"/descomposició:



Dues molècules es combinen formant una supermolècula que ha de transferir l'excés d'energia col·lisional per a estabilitzar-se. En el sentit contrari de la reacció, per a descompondre, una molècula ha de ser activada col·lisionalment pel medi.

B. Reaccions d'activació química:



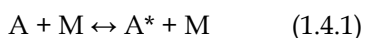
La formació d'un intermedi altament excitat a nivell vibracional, és seguida per una descomposició en forma de productes, una isomerització o bé una estabilització col·lisional.

C. Reaccions amb més d'un pou (*multiwell*) i d'un canal (*multichannel*):

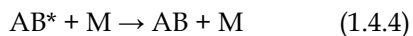
Les espècies excitades vibracionalment poden seguir més d'un camí reactiu. La desactivació col·lisional fa més lenta la velocitat dels processos que depenen de l'energia, causant canvis en la relació entre els diferents camins de reacció.

Les reaccions bimoleculares que acabem de classificar reben el nom de reaccions de “recombinació” (en anglès, *recombination*), i no són altra cosa que el camí invers de les denominades reaccions unimoleculares. Representem ara de manera esquemàtica els processos dels dos tipus de reaccions:

Reacció Unimolecular



Reacció de Recombinació



La superfície d’energia potencial per a descriure les dues reaccions és la mateixa, però canviant el sentit d’avanç de la reacció. Es pot demostrar que la constant de velocitat unimolecular està relacionada amb la del procés de recombinació mitjançant la constant d’equilibri (amb un factor multiplicatiu, excepte a pressió infinita)¹⁰.

Com ja s’ha comentat a l’inici d’aquesta secció, la característica de les reaccions unimoleculares i de recombinació, és que en elles existeixen processos de reacció i de col·lisió que poden competir, traduint-se en una dependència de la constant de velocitat amb la pressió. Aquest fet es pot veure en la Figura 1.4, on s’observen 3 zones diferenciades: un límit a altes pressions, on el coeficient de velocitat és independent amb la pressió; un límit a baixes pressions, on el coeficient de velocitat és proporcional a la pressió; i una regió de caiguda (*falloff regime*) on es dona la transició d’un límit a un altre^{10, 21}.

L’explicació de la Figura 1.4 en termes del mecanisme de la reacció és el següent. A altes pressions, els processos col·lionals d’activació i desactivació (en el cas unimolecular ens referim a l’equació (1.4.1), i en la recombinació, a (1.4.4)) són tan ràpids, que no determinen la constant de velocitat. La constant només depèn dels altres processos, que no depenen de la pressió ((1.4.2) i (1.4.3) en el cas unimolecular i de recombinació, respectivament). Per altra banda, a baixes pressions, els processos (1.4.1) i (1.4.4) són lents, i determinen la velocitat de la reacció. En la regió de caiguda la situació és intermèdia i bastant més complicada.

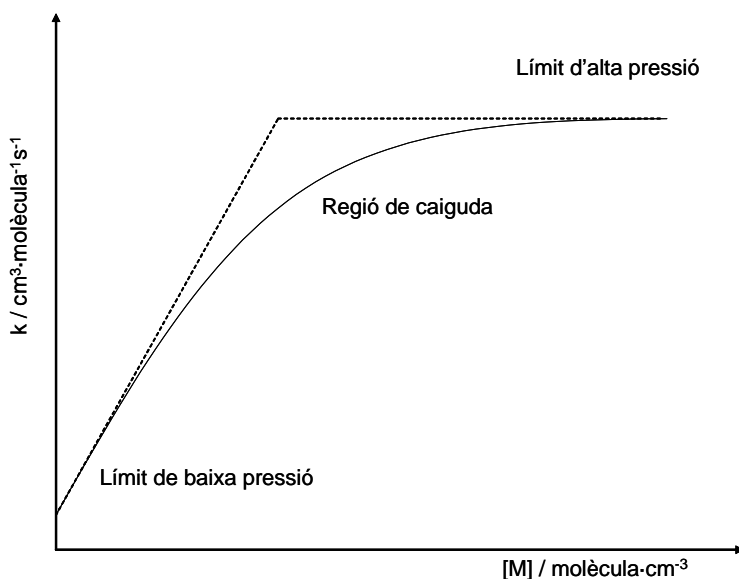


Figura 1.4. Representació esquemàtica d'un procés genèric dependent de la pressió. Es representa la constant de velocitat de la reacció front a la concentració de gas circumdant M (línea contínua), indicant les tres zones amb comportaments diferenciats (veure text per a més explicació).

Per a descriure de manera quantitativa la relació entre les transferències d'energia col·lisional i les reaccions químiques, processos tots dos dependents de l'energia, hem de recórrer a l'ús de la denominada equació *master*. Una equació *master* és una equació diferencial fenomenològica de primer ordre que descriu l'evolució en el temps de la probabilitat d'un sistema d'ocupar cada conjunt d'estats discret^{22, 23}. La determinació de la dependència amb la pressió dels coeficients de velocitat tèrmics passa per l'obtenció dels coeficients de velocitat per als processos microscòpics. És a dir, hem d'obtenir la constant de velocitat dependent de l'energia interna, $k(E)$, i la transferència d'energia col·lisional definida en $R(E,E')$, on queda reflectit el procés pel qual una molècula passa de tenir energia E' a E mitjançant col·lisions. S'han desenvolupat diversos paquets de software per tal de resoldre l'equació *master*.

Entre altres, destaquem els programes MULTIWELL^{24, 25}, UNIMOL²⁶, URESAM²⁷, VARIFLEX²⁸, CHEMRATE²⁹ i UNIRATE³⁰.

També es poden obtenir solucions analítiques aproximades a l'equació *master*. Aquest tipus d'expressions semiempíriques de la constant de velocitat han estat desenvolupades principalment pel grup del professor Troe³¹. Tanmateix, en molts casos resulta comparable l'esforç computacional necessari en la resolució de la equació *master* numèrica, amb el plantejament de funcions analítiques, obtenint en el cas numèric un resultat més precís i exacte.

Expressions de la constant de velocitat

A) Equació *master* i la seua resolució numèrica

Per poder determinar la dependència amb la pressió de reaccions unimoleculares (el mateix desenvolupament es pot aplicar a reaccions de recombinació), s'han de definir adequadament els processos (1.4.1) i (1.4.2). El procés (1.4.1) ve descrit per la dinàmica microscòpica del pas reactiu; mentre que per determinar (1.4.2), el que s'estudia és la dinàmica microscòpica del pas de transferència d'energia col·lisional. La relació entre aquestes magnituds i el coeficient de velocitat tèrmic global és el que denominem equació *master*. D'aquesta manera, se planteja una equació diferencial que es resol numèricament per a cada cas.

- Pas Reactiu: podem reescriure el procés (1.4.2) com un procés amb una constant de velocitat dependent de l'energia interna E:
$$A^*(E) \xrightarrow{k(E)} \text{productes} \quad (1.4.5)$$

La manera més estesa per a obtenir el valor de la constant de velocitat dependent de l'energia és mitjançant la teoria RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus). Aquest model resulta de l'aplicació de la teoria de l'estat de transició a un conjunt microcanònic de molècules reactives excitades.

- Pas de transferència d'energia: una aproximació molt grollera és el considerar que la majoria de les col·lisions transfereixen una gran quantitat d'energia. Aquesta aproximació rep el nom de "col·lisió forta" (*strong col·lision*). No obstant això, és més real considerar que es produeixen diverses col·lisions de menor energia fins a activar o desactivar la molècula reactiva per tal de produir la reacció unimolecular (o recombinació)¹⁰. Aquest enfocament és el que s'ha seguit a la tesi per a calcular la constant de velocitat de transferència d'energia col·lisional.
- Equació *master*: podem considerar aquesta equació diferencial com l'enllaç entre les teories microscòpiques de reacció i transferència d'energia, i les observacions macroscòpiques de coeficients de velocitat de reacció dependents de la pressió. La resolució de l'equació *master* mitjançant mètodes estocàstics serà explicada amb detall en l'apartat de Fonaments.

B) Expressió analítica de constants dependents de la pressió

Altra manera d'obtenir constants de velocitat dependents de la pressió, així com de descriure el comportament d'aquest tipus de sistemes, és mitjançant unes funcions analítiques que ajusten una sèrie de paràmetres²¹. Aquests paràmetres es poden calcular teòricament o bé extraure'ls de dades experimentals. Tot i que aquest enfocament no ha estat aplicat a la tesi, incloem una breu descripció a aquest apartat, ja que les expressions analítiques de la constant de velocitat dependent de la pressió són amplament emprades en el món experimental. Per aquest motiu, molts estudis teòrics comencen a incloure expressions analítiques per a les constants de velocitat dependents de la pressió amb la fi de facilitar la comparativa amb les bases de dades experimentals.

Tornant a les expressions (1.4.3) i (1.4.4), una manera de reescriure-les és la següent:





suposant que AB^* és a l'estat estacionari, es defineix la constant de velocitat de tot el procés com:

$$k^{\text{rec}} = k_1 \left(\frac{k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} \right) \quad (1.4.9)$$

Considerant que a baixes pressions $k_2[M]$ és un valor molt menor que k_{-1}

$$k_0 = \lim_{[M] \rightarrow 0} k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) [M] \quad (1.4.10)$$

mentre que a altes pressions, $k_2[M]$ és molt més gran que k_{-1} :

$$k_\infty = \lim_{[M] \rightarrow \infty} k = k_1 \quad (1.4.11)$$

Es pot reescriure (12) en funció de les constants a baixa i alta pressió:

$$k^{\text{rec}} = \frac{k_0 k_\infty}{k_0 + k_\infty} \Rightarrow \frac{k^{\text{rec}}}{k_\infty} = \frac{k_0/k_\infty}{1 + k_0/k_\infty} \quad (1.4.12)$$

Al comparar aquesta expressió de la constant k^{rec} front resultats experimentals, s'observa que la corba experimental queda sempre per sota de la corba obtinguda teòricament. Per corregir aquest desviament, es va definir un factor d'eixamplament (*broadening factor*) que depèn dels coeficients de la constant de velocitat a baixes i altes pressions:

$$\frac{k^{\text{rec}}}{k_\infty} = \frac{k_0/k_\infty}{1 + k_0/k_\infty} F(k_0/k_\infty) \quad (1.4.13)$$

L'aparició d'aquest factor corrector ve explicada pel fet de que s'està aproximant que la constant de velocitat depèn només de l'energia, sense tenir en compte el moment angular J . Per tal d'obtenir un valor fiable de k^{rec} , s'ha de calcular el més acuradament possible k_0 , k_∞ i F .

- Interval d'altres pressions (k_∞)

El tractament recomanat per Troe és el separar els modes conservats dels de transició, aplicant en el cas dels modes conservats el model de canal adiabàtic estadístic (SACM) i en els transicionals, trajectòries clàssiques

(CT). En el càlcul de la superfície d'energia potencial (PES), introduïm un factor de rigidesa (f_{rigid}) que descriu la disminució de la constant de velocitat al introduir restriccions dinàmiques ocasionades per l'anisotropia del potencial. L'estudi detallat de la k_{∞} posa de relleu una dependència molt feble d'aquesta amb la temperatura.

- Interval de baixes pressions (k_0)

Mentre que a altes pressions, els coeficients de la constant de velocitat vénen determinats per les propietats del complex excitat, a baixes pressions és la transferència d'energia col·lisional intermolecular entre AB^* i M qui resulta fonamental.

- Regió de caiguda:

Es defineix un factor d'eixamplament F , que ve determinat per les característiques del centre de la corba de caiguda (F_{center}).

Dins de l'àrea de la química atmosfèrica, dues recopilacions de dades de constants de velocitat s'han fet molt populars. Aquestes han sigut elaborades pels organismes NASA⁴ i IUPAC⁸. Encara que diferents, els resultats obtinguts amb totes dues són molt comparables. Les expressions genèriques proporcionades pels dos organismes per a la constant de velocitat dependent de la pressió analítica són:

Format de la NASA

$$k(M, T) = \left(\frac{k_0(T)[M]}{1 + (k_0(T)[M]/k_{\infty}(T))} \right) 0.6^{\{1 + [\log(k_0(T)[M]/k_{\infty}(T))]^2\}^{-1}} \quad (1.4.14)$$

Format de la IUPAC

$$k(M, T) = \left(\frac{k_0(T)[M]}{1 + (k_0(T)[M]/k_{\infty}(T))} \right) F_c^{\{1 + [\log(k_0(T)[M]/k_{\infty}(T))/(0.75 - 1.27 \log(F_c))]^2\}^{-1}} \quad (1.4.15)$$

2. Objectius

L'objectiu principal, comú a tots els sistemes estudiats, és el proporcionar una descripció mecanística i cinètica d'algunes reaccions d'interès troposfèric. En aquests temps on les emissions antropogèniques a l'atmosfera estan creixent a un ritme imparable, es fa necessària una revisió de l'impacte que les activitats humanes tenen sobre el nostre medi. Per a entendre i prevenir els fenòmens atmosfèrics, es creen models on s'inclouen el màxim de variables. Els estudis teòrics com els que es presenten a aquesta tesi, proporcionen informació sobre els mecanismes de reacció, i sobre dades cinètiques, com per exemple les constants de velocitat, que posteriorment poden ajudar al plantejament dels models predictius.

A més d'aquest objectiu general, en cada sistema s'han perseguit unes fins concretes que ara detallem:

1. Explicar, mitjançant la teoria de l'estat de transició convencional, l'aparició d'energies d'activació negatives en el cas de les reaccions entre diversos alquens i el radical OH, així com determinar la regioselectivitat per als alquens substituïts.
2. Proporcionar, en el cas del sistema glicolaldehid + OH, la constant de velocitat a diferents temperatures per a una reacció *multiwell* i *multichannel* mitjançant la teoria de l'estat de transició canònica variacional, amb túnel multidimensional quan ha estat necessari.
3. Facilitar una descripció teòrica del comportament amb la pressió i la temperatura de les constants de velocitat dels sistemes metil vinil cetona + OH i metacroleïna + OH, mitjançant la teoria de l'estat de transició microcanònica convencional i la resolució de l'equació *master*.
4. Obtenir les entalpies de formació teòriques i les energies de dissociació d'enllaç per a la metil vinil cetona i la metacroleïna, així com per als seus productes d'oxidació, per tal de proporcionar informació sobre la

força dels diferents enllaços que es formen o es trenquen en l'oxidació pel radical OH.

3. Fonaments Químics i Metodològics

3.1. Càlculs d'estructura electrònica

3.1.1. Punts Estacionaris: mètode de localització de mínims i màxims

En la química teòrica ha estat amplament emprada la idea de què els moviments d'electrons i de nuclis són separables, ja que ocorren en escales de temps molt diferents, concretament, els nuclis canvien de posició de manera més lenta que els electrons. Amb aquesta aproximació, denominada de Born-Oppenheimer o aproximació electrònica adiabàtica, el que suposem és que els nuclis es mouen sense afectar en el seu moviment a l'estat quàntic del núvol electrònic. La condició per a que es complisca aquest supòsit és que els estats electrònics estiguen ben separats entre si.

Segons l'aproximació Born-Oppenheimer, podem expressar l'energia total del sistema com la contribució de les energies potencials i cinètiques d'electrons i nuclis¹¹:

$$E = T_{\mathbf{R}} + V_{NR}(\mathbf{R}) + E_1^{(el)}(\mathbf{R}) \quad (3.1.1)$$

on \mathbf{R} és el conjunt de $3N-6$ coordenades independents ($3N-5$ per a molècules lineals), sent N el nombre d'àtoms, $T_{\mathbf{R}}$ és l'energia cinètica nuclear, i $V_{NR}(\mathbf{R}) + E_1^{(el)}(\mathbf{R})$ són l'energia de repulsió Culòmbica nuclear i l'energia electrònica de l'estat fonamental, respectivament. Definim aleshores una hipersuperfície (o superfície, per simplificar) d'energia potencial (*potential energy surface*, PES), $V(\mathbf{R})$, que conté l'energia cinètica dels electrons i l'energia potencial de nuclis i electrons, és a dir, el segon i tercer terme de l'equació (3.1.1):

$$V(\mathbf{R}) = V_{NR}(\mathbf{R}) + E_1^{(el)}(\mathbf{R}) \quad (3.1.2)$$

La superfície de energia potencial pot obtenir-se mitjançant càlculs d'estructura electrònica, com són els mètodes *ab initio*; les estratègies *multilevel*, que combinen resultats obtinguts de diferents nivells de càlcul, amb correccions

que poden ser de natura fins i tot empírica; o els funcionals de la densitat (*density functional theory*, DFT).

El procés de localització de punts estacionaris passa per l'obtenció del gradient i el Hessià de l'energia potencial per a cada pas d'optimització. El gradient és el vector derivada de l'energia potencial respecte a totes les coordenades nuclears. Aquesta magnitud ens informa del camp de forces existents entre els núvols electrònics de les espècies que reaccionen. En un punt estacionari, el gradient s'igual a zero, i per tant, les forces de la molècula són nul·les.

$$\frac{dV(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} = 0 \quad (3.1.3)$$

Per altra banda, definim com a Hessià la matriu de derivades segones de l'energia potencial respecte a les coordenades nuclears. El Hessià ens informa de la natura de l'estat estacionari. La diagonalització de la matriu hessiana proporciona $3N-6$ valors propis ($3N-5$ per a molècules lineals) diferents de zero per als punts estacionaris. La resta de valors propis fins a $3N$ corresponen a les rotacions externes i translacions del sistema. Els vectors propis de la matriu hessiana per a un punt estacionari reben el nom de coordenades normals. En el cas en què els $3N-6$ valors propis diferents de zero siguin valors positius, estem parlant de mínims de la reacció, i corresponen als reactius, els productes o els denominats pous (*wells*) que poden aparèixer en el camí de reactius a productes. En el cas en que existisca un únic valor propi negatiu, parlarem d'un punt de sella de 1r ordre. En el cas en que tinga n valors propis negatius, el punt de sella serà d'ordre n .

Respecte al mètode de localització de punts estacionaris, al paquet de programes GAUSSIAN³², l'opció per defecte utilitza l'algorisme de Berny^{33, 34} en coordenades internes redundants, tant per l'obtenció d'un mínim com d'un punt de sella. També es pot realitzar l'optimització de geometries en coordenades cartesianes i en coordenades internes no redundants. Els punts de sella de primer ordre, han de complir tota una sèrie de requisits¹⁷:

- Que el punt siga estacionari (gradient nul)

- Que el Hessià tinga un únic valor propi negatiu
- Que aquest siga el màxim d'energia potencial en el camí entre els reactius i productes
- Que siga el punt de menor energia que complisca les condicions anteriors

Els mètodes de localització de punts estacionaris no garanteixen arribar al punt de sella, i per tant, sempre s'ha de comprovar que els requisits anomenats es complisquen. Normalment, la localització d'un mínim és menys costosa computacionalment que la d'un punt de sella. Una excepció són els complexos tipus van der Waals, molt comuns a les reaccions atmosfèriques estudiades a la tesi. La curvatura de la superfície d'energia potencial per a aquestes espècies és escassa (zona quasi plana), i la localització del mínim resulta difícil. En aquests casos, fins i tot s'arriba a realitzar el càlcul de les constants de forces en cada pas de l'optimització, ja que d'aquesta manera és més fàcil obtenir el punt estacionari buscat. Tanmateix, l'obtenció de les constants de forces multiplica el temps de càlcul, sense assegurar que l'espècie trobada siga la desitjada, i per tant, la localització dels complexos de van der Waals pot resultar molt tediosa.

Com hem vist, el primer pas per a definir una superfície d'energia potencial és l'obtenció de les energies dels punts estacionaris. Normalment, les energies s'obtenen amb càlculs d'estructura electrònica acurats. Amb aquestes energies, es pot definir una funció global analítica que ajusti els punts dels que es disposa. Tanmateix, és més habitual recórrer a l'estratègia anomenada dinàmica directa (*direct dynamics*)¹¹. La dinàmica directa es defineix com el càlcul de les velocitats o altres observables dinàmics, fet directament a partir de la informació extreta del càlcul de l'estructura electrònica. És a dir, no s'utilitzen ajustos de l'energia electrònica amb la forma de funcions d'energia potencial. A vegades la dinàmica directa també s'anomena dinàmica "*on the fly*", ja que cada cop que l'algorisme dinàmic necessita una energia, un gradient o un Hessià, aquests són calculats "*on the fly*" mitjançant càlculs electrònics.

3.1.2. Mètodes electrònics

En aquest apartat l'objectiu és donar una breu pinzellada sobre els mètodes de càlcul d'estructura electrònica emprats al llarg de la tesi. Més que una descripció completa de cada mètode, mostrarem els aspectes que més ens interessin per tal d'entendre millor l'apartat de resultats.

1. *Hartree Fock: la pedra angular*

Efectivament, la teoria Hartree-Fock (HF) és el punt de partida dels els mètodes *ab initio* que habitualment s'utilitzen en la química quàntica. En aquest mètode es trunca a un únic terme l'expansió de la funció d'ona com una combinació lineal de determinants ($\Phi \approx \Psi_0$). La teoria Hartree-Fock ens proporciona una descripció senzilla del sistema, però pateix una limitació d'origen físic ocasionada pel fet que els electrons no correlacionen el seu moviment per trobar-se immerss en un camp de potencial mitjà. Molts mètodes s'han desenvolupat a partir de la teoria Hartree-Fock incloent-hi tractaments per a introduir la correlació electrònica. Les categories més importants de mètodes post Hartree-Fock són la teoria d'interacció de configuracions (*configuration-interaction theory*, CI), els mètodes de pertorbació (*many body perturbation theory*, MBPT), i el mètode de *coupled cluster* (CC). En els propers apartats parlarem dels mètodes concrets, dins de cada categoria, que han estat emprats a la tesi.

2. *Teoria de pertorbacions: MP2 i MP4*

La teoria de pertorbacions es basa en la separació del hamiltonià en dos contribucions, concretament un terme d'ordre zero, que correspon al hamiltonià HF, i un terme de pertorbació, molt més menut:

$$H = H_0 + \lambda H_1 \tag{3.1.4}$$

El terme de pertorbació es pot expressar com una expansió de correccions de diferent ordre. L'energia exacta seria la suma de totes les contribucions: la d'ordre zero, més la resta de correccions.

$$\text{Funció d'ona: } \Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots \tag{3.1.5}$$

$$\text{Energia total: } E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots \quad (3.1.6)$$

A la tesi s'han emprat els mètodes MP2 i MP4, que fan ús de la partició Møllet-Plesset dins de la teoria de pertorbacions. En aquests mètodes s'inclouen correccions fins l'ordre dos (MP2), i quatre (MP4) en les equacions (3.1.5) i (3.1.6). Sense donar detalls sobre aquesta metodologia, direm que exceptuant en l'estratègia *multilevel*, que descriurem posteriorment, les energies que es donen a la tesi són les projectades mitjançant el mètode descrit per Sosa i Schlegel³⁵. En el seu treball demostraren que la projecció de l'energia corregeix en part l'efecte de la contaminació d'*spin*, que com veurem en la part de resultats, és un dels principals problemes en l'estudi de les reaccions radicalàries.

Per altra banda, en la gran majoria de càlculs realitzats, tant amb aquests mètodes com en la resta, s'han exclòs en el càlcul de l'energia de correlació les capes internes d'electrons. Aquesta aproximació rep el nom de *frozen core*; en alguns casos, en canvi, s'han inclòs tots els electrons en el càlcul de la correlació, rebent el nom de *full*. Quan no s'especifica al text, hem emprat l'aproximació *frozen core*.

3. Teoria coupled cluster

La teoria *coupled cluster* (CC) parteix d'una expansió exponencial de la funció d'ona, a diferència d'altres mètodes, en que la funció d'ona pren forma d'expansió lineal^{36, 37}:

$$\Psi = e^T \Psi_0 \quad (3.1.7)$$

on T és la suma dels operadors de excitació, és a dir, de les monoexcitacions, diexcitacions, etc:

$$T = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + \dots \quad (3.1.8)$$

En el mètode CCSD incloem els operadors de mono i diexcitació, expandint el terme exponencial en forma lineal:

$$\Psi = (1 + t_1 + \frac{1}{2!}t_1t_1 + t_2 + \frac{1}{3!}t_1t_1 + t_1t_2 + \frac{1}{4!}t_1t_1t_1 + \frac{1}{2!}t_1t_1t_2 + \frac{1}{2!}t_2t_2 + \dots)\Psi_0 \quad (3.1.9)$$

Normalment, s'afegeix fins a les triples excitacions, tot i que és molt costós, així que és habitual introduir el seu efecte de manera pertorbacional en el mètode

CCSD(T). S'ha comprovat que la inclusió de les triexcitacions t_3 és important per a arribar a un valor suficientment acurat en el càlcul de l'energia.

En principi, CC és una teoria monoreferencial, tot i que existeixen versions multireferencials. Els mètodes CC més estesos, i que a més, hem utilitzat a la tesi són el mètode CCSD, que inclou operadors de mono i diexcitació, i CCSD(T), on a més s'afegeixen de manera aproximada les triples excitacions.

Per a les molècules de capa oberta, que són majoria en el nostre treball, s'han utilitzat diferents maneres de calcular l'energia CCSD(T):

- UHF-UCCSD(T): la funció d'ona de referència HF i el càlcul *coupled cluster* són no restringides. Aquesta és la versió de CCSD(T) implementada en el programa GAUSSIAN.
- RHF-UCCSD(T): la funció d'ona de referència HF és restringida, però no així el càlcul CC. Trobem aquest esquema de càlcul en el programa MOLPRO³⁸.
- RHF-RCCSD(T): la funció d'ona de referència HF torna a ser restringida, i ara també ho és el càlcul CCSD(T), encara que només de forma parcial, ja que en aquest cas, el que fem és establir certes restriccions sobre les amplituds (en CC, les amplituds són anàlogues als coeficients que multipliquen cada determinant d'Slater en una funció d'ona multideterminant).

Habitualment, es realitza un test per al mètode CCSD anomenat diagnòstic T_1 , que és la norma del vector de l'amplitud de la monoexcitació dividit per l'arrel quadrada del nombre d'electrons³⁹:

$$T_1 = \frac{|t_1|}{\sqrt{N}} \quad (3.1.10)$$

El diagnòstic T_1 es va definir com una mesura de la importància dels efectes de correlació electrònica no dinàmica. A més, el seu ample ús com a diagnòstic està basat en la següent correlació empírica: quan més alt és el valor de T_1 , menys acurades són les estructures moleculars, les energies d'enllaç i les

frequències vibracionals obtingudes amb CCSD. Els valors alts de T_1 estarien indicant que la funció de referència SCF és una aproximació pobre a la funció d'ona electrònica vertadera. Per tal d'obtenir resultats més acurats, és necessari recórrer en aquests casos a nivells de teoria més alts. En aquest sentit, el mètode CCSD(T) pot donar resultats correctes per a sistemes per als quals el mètode CCSD té associat un valor de T_1 alt, tot i que s'ha d'estudiar cada cas concret⁴⁰.

El diagnòstic T_1 va ser definit per al cas d'un sistema de capa tancada, i es determinà un valor de 0,02 a partir del qual s'afirmava que els resultats provinents de mètodes de correlació electrònica monoreferencials limitats a excitacions simples i dobles, havien de ser vistos amb precaució. No obstant això, posteriorment es desenvolupà una nova expressió del diagnòstic T_1 adaptada als sistemes de capa oberta, indicant en aquests casos un nou límit de 0,045^{41, 42}.

4. Teoria de interacció de configuracions: el cas QCISD

El mètode de CI quadràtic fou desenvolupat per Pople, i s'assembla molt a un tractament CCSD. Inicialment fou derivat del mètode CISD introduint suficients termes per tal que fóra *size extensive*⁴³. Posteriorment es demostrà que les corresponents equacions eren idèntiques a les del mètode CCSD eliminant alguns termes⁴⁴. Aquests termes no són costosos de calcular des del punt de vista computacional, i per tant, no justifica l'ús del mètode QCISD front CCSD, tot i que en realitat els resultats són molt semblants^{45, 46}. En el nostre cas, la raó d'utilitzar el mètode QCISD front a CCSD és que al paquet de programes GAUSSIAN, que és el que hem fet servir majoritàriament, només es disposa dels gradients i del càlcul de freqüències numèriques (no analítiques) per als mètodes CCSD i CCSD(T). En canvi, GAUSSIAN sí permet calcular analíticament els gradients i les derivades segones de l'energia QCISD, i per tant, hem triat aquest mètode en casos on ens interessava optimitzar la geometria.

Igual que a la teoria CC, podem definir un diagnòstic T_1 per a QCISD que ens determine com d'acurat és el determinant HF com a referència⁴⁵. Per

altra banda, també es pot incloure la contribució de les triples substitucions, utilitzant el mètode QCISD(T).

5. Teoria del funcional de la densitat (DFT): B3LYP i MPW1K

Una manera alternativa d'introduir els efectes de la correlació en la resolució de l'equació d'Schrödinger electrònica respecte al que s'ha explicat en els apartats anteriors, és l'ús de la teoria del funcional de la densitat. Com és sabut, els funcionals calculen l'energia del sistema i altres propietats a partir de la densitat electrònica, en lloc de fer-ho amb la funció d'ona.

Existeixen infinitats de funcionals i maneres de combinar-los, sent aquest un dels camps de la química quàntica on més esforços s'estan fent en l'actualitat per obtenir mètodes cada vegada més acurats. En concret, en els últims anys han aparegut tota una sèrie de funcionals que donen resultats molt bons tant en el càlcul de barreres d'energia com en el de propietats termoquímiques. Açò ha suposat un avanç respecte a la situació on es trobàvem a l'inici d'aquesta tesi, en la que els funcionals més estesos estaven només enfocats a l'estudi de propietats termoquímiques. A la tesi tan sols hem arribat a provar un dels primers funcionals amb "vocació" cinètica desenvolupats, el model MPW1K. Per tant, en el moment d'escriure la tesi existeixen molts funcionals més que van millorant els resultats (tant la vessant cinètica com la termoquímica), però evidentment, la seua aplicació serà objecte d'altres futures tesis i treballs.

A la tesi s'han fet servir dos funcionals de la densitat: el funcional híbrid de tres paràmetres de Becke combinat amb el funcional de correlació de Lee-Yang-Parr (B3LYP), i el model d'un paràmetre de Perdew-Wang modificat per a la cinètica (MPW1K)⁴⁷. Hui en dia es coneix que el funcional B3LYP no és el més adequat per al càlcul de barreres energètiques, i menys en el cas on intervinguen forces febles tipus van der Waals, com és el cas de la majoria de reaccions estudiades a la tesi. Tanmateix, ferem ús d'aquest funcional al principi de la tesi, ja que es tractava del funcional més amplament emprat, i a

més, encara s'estaven desenvolupant els funcionals formulats per donar bons resultats cinètics.

El model MPW1K redueix l'error en el càlcul de barreres electròniques respecte a B3LYP i MPW1PW91⁴⁸, funcional del qual és modificació. Així com el conegut funcional BH&HLYP⁴⁹, el mètode MPW1K també augmenta el percentatge d'intercanvi Hartree-Fock respecte al mètode B3LYP, tot i que aquest percentatge és major en el cas de MPW1K respecte a BH&HLYP (50% front 20%, respectivament), ja que es trobà empíricament que l'augment reduïa l'error en el càlcul de barreres energètiques. En el model MPW1K, es parteix del funcional d'intercanvi corregit per al gradient de Perdew-Wang modificat, on hi ha una contribució del 25% de l'intercanvi HF, i del funcional de correlació corregit per al gradient de Perdew-Wang (MPW1PW91). El paràmetre del funcional MPW1K s'ha ajustat a una base de dades teòriques (a diferència d'altres bases de dades emprades que són empíriques) de barreres energètiques. D'aquesta manera tenim l'expressió:

$$F = F^H + X F^{HFE} + (1-X)(F^{SE} + F^{GCE}) + F^C \quad (3.1.11)$$

on F^H és la part de l'operador de HF que no és d'intercanvi, F^{HFE} és l'operador d'intercanvi HF, F^{SE} és el funcional local de Slater, F^{GCE} és la correcció per al gradient del funcional d'intercanvi, F^C és el funcional de correlació total, i X és la fracció corresponent a l'intercanvi HF. L'ajust a la base de dades de Truhlar ens proporciona un valor de $X=0,428$.

6. Conjunts de bases

Els orbitals moleculars poden ser construïts mitjançant una expansió d'un conjunt de funcions de base. Un conjunt de base és un conjunt de funcions matemàtiques que es combinen per tal de proporcionar la funció d'ona aproximada de l'electró en un àtom o una molècula. Si el conjunt de funcions de base fóra complet (infinites funcions), aleshores, la descripció de la funció d'ona seria exacta.

A la tesi hem fet servir dos tipus de conjunts de base: les bases de Pople i les bases consistents amb la correlació (*correlated consistent*). Les bases de Pople vénen d'un plantejament més antic, i es poden formar per conjunts de base *split valence* doble zeta (6-31G), on els orbitals atòmics de valència resulten de la combinació lineal de dos funcions de grandària diferent per a cada orbital atòmic; triple zeta (6-311G), amb 3 grandàries, etc. Com amb aquesta descripció no és suficient en molt casos, afegim funcions de polarització, que permeten que els orbitals tinguin un moment angular més enllà del requerit. Per exemple, la base 6-31G* afegeix funcions tipus *d* a àtoms pesats, i la base 6-31G**, a més, ho fa amb funcions *p* per a àtoms d'hidrogen. En sistemes aniònics, o d'altres sistemes amb electrons lluny del nucli, és aconsellable emprar funcions difuses, que permeten als electrons ocupar una regió més gran de l'espai (com en la base 6-31+G)⁵⁰.

Les bases de Pople han estat amplament emprades, però segons Dunning, compten amb un clar desavantatge, ja que no proporcionen una forma sistemàtica d'arribar al límit de conjunt de base completa (*complete basis set*, CBS) ³⁶. Encara que l'energia total sempre disminueix amb l'addició de funcions al conjunt de base emprat, altres propietats com ara l'energia d'enllaç no varien monòtonament. D'aquesta manera es fa difícil preveure si un conjunt de base serà adequat per als nostres propòsits. Entre altres propostes de millora de les bases de Pople, destaquem les bases correlacionades de Dunning, que fan referència al fet de que poden ser utilitzades per a càlculs moleculars correlacionats. El seu disseny es fonamenta en que la distribució de funcions de base es fa dependent de la seua contribució a l'energia de correlació⁴⁶. Es canvia el criteri basat en orbitals, que són les combinacions lineals de funcions de base, per un nou criteri basat en les funcions de base directament, reduint les funcions primitives incloses en el conjunt de base³⁶.

Hem fet servir els conjunts de base de Dunning cc-pVDZ i cc-pVTZ, que són bases doble i triple zeta, respectivament. En alguns casos, hem testejat amb aquestes bases augmentades (aug), és a dir, afegint funcions difuses. El

principal problema derivat de l'ús d'aquestes bases és que el requeriment computacional creix molt al passar de doble zeta a triple, quàdruple, etc. A més, s'ha comprovat que la base cc-pVTZ és el conjunt mínim amb què es poden obtenir resultats acurats, sent aquesta base ja considerable per als sistemes que hem estudiat, especialment si la combinem amb el mètode CCSD(T), que és l'estàndard recomanat.

Una possible estratègia per millorar les energies CCSD(T)/cc-pVTZ, aproximant-les a un càlcul CCSD(T)/cc-pVQZ, és la proposada per Lei et al.⁵¹ per a l'estudi de compostos orgànics volàtils (VOCs) de l'atmosfera. Aquesta estratègia s'ha utilitzat a la tesi. Segons aquest grup, es pot afegir a una energia calculada amb un mètode M i una base B, la diferència entre els valors obtinguts amb un mètode menys costós computacionalment que M, utilitzant la base B i la base superior B'. D'aquesta manera, s'aproximem a l'energia que s'hauria obtingut amb el mètode M i la base B'. En el cas concret de la tesi, s'ha fet servir la següent correcció:

$$E(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)}) = E(\text{CCSD(T)/cc-pVTZ}) + [E(\text{PMP2/cc-pVQZ}) - E(\text{PMP2/cc-pVTZ})] \quad (3.1.12)$$

6.1. Error de superposició de conjunt de base (basis set superposition error, BSSE)

Si tenim una reacció de formació de complex com pot ser:



calculem l'energia d'A i B amb la seua base respectiva (E_A i E_B), però l'energia del complex AB l'hem obtinguda amb el conjunt de base que és combinació dels dos anteriors. Aquest fet no comporta error si fem ús de conjunts de base infinits, però si els trunquem, apareix un error sistemàtic en l'energia d'interacció. La descripció del complex AB millora, és a dir, la seua energia baixa, ja que s'està fent ús d'una base més completa que en el càlcul dels fragments que el componen. Per altra banda, si descriguérem al fragment A amb el conjunt de base total d'A i B, la seua energia baixaria respecte a E_A , i el

mateix passaria amb el fragment B. Definim l'error de superposició de base com una energia atractiva addicional ocasionada per una millor descripció del complex que dels fragments, i que afecta al valor que donem de l'energia d'atracció dels reactius³⁷.

En un intent de solució d'aquest problema, Boys i Bernardi⁵² proposaren calcular tot el sistema amb la mateixa combinació de bases atòmiques, i obtenir l'energia d'interacció *counterpoise-corrected* (CP):

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB} - E_A^{CP} - E_B^{CP} \quad (3.1.14)$$

$$\Delta E_{corr}^{CP} = \Delta E_{AB}^{CP} - \Delta E_{AB} = (E_A - E_A^{CP}) + (E_B - E_B^{CP}) \quad (3.1.15)$$

on *CP* fa referència a que l'energia és calculada amb el conjunt que inclou les bases d'A i B. S'ha de dir que aquest mètode no proporciona una correcció sistemàtica, i serveix més bé de mètode indicatiu de l'existència del BSSE. En el cas en què existisca aquest error, es recomana augmentar el conjunt de base emprat, ja que d'aquesta manera, disminueix l'efecte de truncament de la base.

6.2. Factors d'escala

A qualsevol nivell de càlcul (mètode + base) apareix un error sistemàtic en l'obtenció de les freqüències vibracionals, que prové, per una banda, del tractament harmònic que no té en compte l'anharmonicitat del sistema, i per altra banda, de la capacitat d'aquest nivell per a resoldre els problemes de la correlació electrònica i de l'ús d'una base finita⁵³. L'efecte final és que es sobreestima el valor de les freqüències fins a un 10-15%, depenent del mètode i la base emprada. Les energies de punt zero (ZPE) també es veuen afectades pel mateix error sistemàtic, ja que es calculen a partir de les freqüències vibracionals. Diversos investigadors, especialment el grup de Radom, han publicat treballs on calculen factors d'escala mitjançant la comparació de valors teòrics i experimentals^{47, 53, 54}. Els factors d'escala multipliquen les freqüències teòriques, millorant els resultats significativament. Per a cada mètode i base es defineix un factor d'escala per a les freqüències i un altre per a la ZPE, tot i que

en molts casos, es pren el mateix factor per a les dues magnituds. Al llarg de l'apartat de resultats anirem especificant quin factor d'escala hem fet servir per a cada nivell de càlcul de freqüències.

7. *Mètodes multilevel*

L'obtenció de resultats acurats utilitzant un mètode de càlcul i una base determinats pot arribar a ser molt costós computacionalment quan les molècules que s'estan estudiant creixen en grandària. Per tant, es fa necessari idear noves estratègies enfocades a arribar al mínim error amb un requeriment computacional acceptable. Els mètodes compostos o *multilevel* responen a aquesta necessitat, i el seu primer desenvolupament, a finals dels anys 80, es degué a l'interès d'obtenir valors termoquímics molt acurats amb un cost computacional raonable. La filosofia dels *multilevel* és realitzar càlculs concatenats amb diferents mètodes i bases, combinant-los per aproximar l'energia resultant a la que s'obtindria fent un càlcul amb un mètode i base molt acurats. A banda, aquests mètodes inclouen correccions calculades comparant els resultats obtinguts amb valors experimentals i/o teòrics molt precisos.

A continuació, expliquem els mètodes *multilevel* que s'han emprat a la tesi ordenats d'una manera cronològica, ja que al llarg dels últims anys s'ha fet molt d'esforç per millorar i innovar aquesta metodologia de càlcul.

7.1. $G_n(n=2,3)$ i CBS-Q

Els mètodes G2 i G3 pertanyen a la sèrie de mètodes G_n (G de GAUSSIAN) del grup de Pople^{55, 56}, mentre que CBS-Q és un mètode de la família CBS (*complete basis set*), desenvolupada pel grup de Petersson⁵⁷. Tots tres mètodes estan implementats exclusivament per a punts estacionaris en el paquet de programes GAUSSIAN. Al igual que el mètode G3S⁵⁸, que explicarem al proper apartat, i a diferència dels mètodes *multilevel* de Truhlar, els mètodes G2, G3 i CBS-Q estan dissenyats per a calcular la geometria i les freqüències de la molècula dins del propi mètode i d'una manera predeterminada. Açò suposa una limitació per a qui empra el mètode, com

veurem més endavant. A la següent taula mostrem una comparativa entre els tres mètodes:

L'energia final dels tres mètodes ve determinada per la suma de les contribucions dels diferents passos. Les correccions empírica i d'alt nivell (*high*

Taula 3.1. Comparació dels diferents passos dels mètodes CBS-Q, G2 i G3^{50, 55, 57}.

<i>CBS-Q</i>	<i>Resultat</i>	<i>G2</i>	<i>G3</i>	<i>Resultat</i>
1 OPT FREQ HF/6-31G ⁺	ZPE escalat per 0.91844	OPT FREQ HF/6-31G(d)	OPT FREQ HF/6-31G(d)	ZPE escalat per 0.8929
2 OPT MP2(FC)/ 6-31G ⁺	Geometria	OPT MP2(full)/ 6-31G(d)	OPT MP2(full)/ 6-31G(d)	Geometria
3 MP2/6-311+G (3d2f,2df,2p)	Energia base	MP4/ 6-311G(d,p)	MP4/6-31G(d)	Energia base
4 Extrapolació CBS-Q	$\Delta E(\text{CBS})$	MP4/ 6-311+G(d,p)	MP4/6-31+G(d)	$\Delta E(+)$
5 MP4(SDQ)/ 6-31+G(d(f),p)	$\Delta E(\text{MP4})$	MP4/ 6-311G(2df,p)	MP4/ 6-31G(2df,p)	$\Delta E(2df,p)$
6 QCISD(T)/ 6-31+G ⁺	$\Delta E(\text{QCI})$	QCISD(T)/ 6-311G(d,p)	QCISD(T)/ 6-31G(d)	$\Delta E(\text{QCI})$
7 Correcció empírica	$\Delta E(\text{emp})$	MP2/6- 311+G(3df,2p)	MP2(full)/G3large	$\Delta E(\text{Gn})$
8 Correcció contaminació d' <i>spin</i>	$\Delta E(\text{spin})$	Correcció <i>spin</i> - òrbita (espècies atòmiques)	Correcció <i>spin</i> - òrbita (espècies atòmiques)	$\Delta E(\text{SO})$
9		Correcció alt nivell	Correcció alt nivell	$\Delta E(\text{HLC})$

level correction, HLC) per a CBS-Q i G_n , respectivament, corresponen a sumands que corregeixen l'energia final de deficiències ocasionades pels diferents aspectes del càlcul. Aquestes correccions s'obtenen per comparació de diverses propietats (energies de dissociació, potencials d'ionització, afinitats electròniques...) calculades teòricament amb els corresponents valors empírics. Amb el mètode G2 estem obtenint energies comparables amb un càlcul QCISD(T)/6-311+G(2df,p), mentre que amb G3 els valors es poden comparar amb un càlcul QCISD(T,Full)/G3Large. La família de mètodes CBS extrapolen les energies obtingudes utilitzant bases finites, per a estimar el límit de conjunt de base infinita o completa.

7.2. MCG3 i G3S

Els mètodes MCG_n proposats per Truhlar són modificacions dels mètodes originals G_n , amb l'avantatge de ser mètodes menys costosos computacionalment, i a més, la seua expressió és funció contínua de la geometria, la qual cosa els fa útils per a càlculs de superfície d'energia potencial. Com a exemple, el mètode MCG3 millora en un 8% la precisió del mètode G3, reduint en un 50% el cost dels càlculs puntuals d'energia⁵⁹. La filosofia d'aquesta família de mètodes és eliminar el terme de correcció d'alt nivell additiu dels G_n per uns factors correctius que multipliquen cada terme de la suma final. Si expressem l'energia total del mètode *multilevel* com una suma de l'energia HF/6-31G(d) més les correccions a la correlació i al conjunt de base posteriors (en lloc de l'energia base més les correccions al conjunt de base i el mètode que féiem a G2 i G3), tenim per al mètode MCG3 original:

$$\begin{aligned}
 E(\text{MCG3}) = & c_0 E[\text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_1 \Delta E[\text{HF}/\text{MG3} | 6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_2 \Delta E[\text{MP2} | \text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_3 \Delta E[\text{MP2} | \text{HF}/\text{MG3} | 6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_4 \Delta E[\text{MP4SDQ} | \text{MP2}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + c_5 \Delta E[\text{MP4SDQ} | \text{MP2}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df},\text{p}) | 6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
& + c_6 \Delta E[\text{MP4} | \text{MP4SDQ}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
& + c_7 \Delta E[\text{MP4} | \text{MP4SDQ}/6\text{-}31(2\text{df},\text{p}) | 6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
& + c_8 \Delta E[\text{QCISD}(\text{T}) | \text{MP4}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
& + E_{\text{SO}} + E_{\text{CC}} \tag{3.1.16}
\end{aligned}$$

on s'ha emprat la següent notació:

$$\Delta E(\text{M}/\text{B2} | \text{B1}) = E(\text{M}/\text{B2}) - E(\text{M}/\text{B1}) \tag{3.1.17}$$

$$\Delta E(\text{M2} | \text{M1}/\text{B}) = E(\text{M2}/\text{B}) - E(\text{M1}/\text{B}) \tag{3.1.18}$$

$$\Delta E(\text{M2} | \text{M1}/\text{B2} | \text{B1}) = \Delta E(\text{M2} | \text{M1}/\text{B2}) - \Delta E(\text{M2} | \text{M1}/\text{B1}) \tag{3.1.19}$$

M1 i M2 representen dos mètodes de càlcul, mentre que B1 i B2 són diferents bases. La base MG3 és una modificació de la base G3Large definida pel grup de Pople, on s'han eliminat les funcions de polarització *core*. Els valors dels coeficients c_n s'obtenen per a minimitzar la diferència dels resultats del mètode respecte a dades experimentals (energies d'atomització), en aquest cas provinents de 49 molècules. La desviació absoluta mitjana del mètode per a aquest conjunt de prova va ser de 0,89 kcal/mol. Un cas especial del mètode MCG3 és l'anomenat MMCG3 (*minimal* MCG3), on s'eliminen les correccions *spin*-òrbita (SO) i de *core-correlation* (CC), i es tornen a optimitzar els coeficients⁵⁹. Com a la tesi hem fet servir aquest últim mètode en lloc del mètode MCG3 original, exposem els coeficients corresponents a la Taula 3.2.

Un any després de l'aparició del mètode MCG3, el grup de Pople definí un nou mètode anomenat G3S que anava en la línia iniciada per Truhlar, on també es substituïa la correcció d'alt nivell pels coeficients multiplicatius⁵⁸. L'expressió del nou mètode responia al següent esquema:

$$\begin{aligned}
E(\text{G3S}) = & \text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d}) \\
& + S_{\text{E234}} [E2/6\text{-}31\text{G}(\text{d}) + E3/6\text{-}31\text{G}(\text{d}) + E4/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
& + S_{\text{QCI}} [\Delta\text{QCI}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + S_{HF'} [HF/G3L - HF/6-31G(d)] \\
& + S_{E2'} [E2(Full)/G3L - E2/6-31G(d)] \\
& + S_{E3'} ([E3/6-31+G(d) - E3/6-31G(d)] + [E3/6-31G(2df,p) - E3/6- \\
& 31G(d)]) \\
& + S_{E3'} ([E4/6-31+G(d) - E4/6-31G(d)] + [E4/6-31G(2df,p) - E4/6- \\
& 31G(d)]) \\
& + E(SO) + E(ZPE) \tag{3.1.20}
\end{aligned}$$

on G3L és la base G3Large. E2, E3 i E4 són les contribucions d'ordre 2, 3 i 4 a la teoria de pertorbacions, i ΔQCI la contribució més enllà de l'ordre 4 en el càlcul QCISD(T). Per exemple, definiríem E4 com:

$$E4/6-31G(d) = E[MP4/6-31G(d)] - E[MP3/6-31G(d)] \tag{3.1.21}$$

Taula 3.2. Coeficients o factors d'escala sense unitats per als mètodes tipus MCG3 i G3S. UT es refereix al mètode MCCM-UT-CCSD(T).

Mètode	Coeficient								
	c ₀	c ₁	c ₂	c ₃	c ₄	c ₅	c ₆	c ₇	c ₈
MMCG3	1,0034	1,1215	1,0645	1,1443	1,2207	1,0666	1,4719	0,8982	1,3037
MCG3/3	1,0067	1,1249	1,0585	1,2027	1,1369	0,5024	1,2666		
UT	1,0000	1,5360	0,7937	2,2635	0,9254	2,3616			
	S _{E234}	S _{QCI}	S _{HF'}	S _{E2'}	S _{E3'}	S _{E4'}			
G3S	1,0596	1,1504	1,0868	1,1477	1,3780	0,9529			
G3S/3	1,0489	1,2102	1,0886	1,2100	1,2768	0,8464			

Els coeficients multiplicatius calculats per comparació amb el conjunt de prova anomenat G2/97, d'unes 299 energies, hi són a la Taula 3.2. El grup de Pople argumenta en el seu treball les bondats dels seu nou mètode (desviació absoluta mitjana de 0,99 kcal/mol front a 1.01 kcal/mol del mètode G3), i front a l'anterior MCG3 de Truhlar diuen que presenta un menor nombre de coeficients (6 front a 9), que inclou els efectes de funcions de base difuses (6-

31+G(d)), que la correcció *spin-òrbita* està millor calculada al seu mètode, i finalment, que el conjunt de test de Truhlar és molt més menut que el que utilitzen ells (49 molècules front 299 energies).

7.3. MCG3/3 i G3S/3

Com s'ha esmentat abans, el camp dels *multilevel* està en ple desenvolupament, i una mostra és el recent treball del grup de Truhlar⁴⁷, on revisen entre altres, els mètodes MCG3 i G3S que acabem d'explicar. En aquest article, es defineix un nou conjunt de prova anomenat Database/3, en un esforç per incloure aquelles dades més representatives dels problemes on després s'aplicarà el mètode. Per primera vegada s'introdueixen barreres d'energies, barrejant-se a més valors teòrics amb experimentals, per a formar un conjunt de 179 valors.

El mètode MCG3 és redefinit de la següent manera:

$$\begin{aligned}
 E(\text{MCG3}/3) = & c_0 E[\text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_1 \Delta E[\text{HF}/\text{MG3S} | 6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_2 \Delta E[\text{MP2} | \text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_3 \Delta E[\text{MP2} | \text{HF}/\text{MG3S} | 6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_4 \Delta E[\text{MP4SDQ} | \text{MP2}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_5 \Delta E[\text{MP4SDQ} | \text{MP2}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df},\text{p}) | 6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + c_6 \Delta E[\text{QCISD}(\text{T}) | \text{MP4SDQ}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \\
 & + E_{\text{SO}}
 \end{aligned} \tag{3.1.22}$$

Ací es considera que l'energia E_{CC} està implícitament inclosa en la parametrització. Els nous coeficients del mètode MCG3, ara anomenat MCG3/3, apareixen a la Taula 3.2, on vegem que es redueix el nombre d'aquestos. Un aspecte important d'aquest treball, i que és extensible a la resta de mètodes *multilevel* de Truhlar, és el fet de que els coeficients obtinguts no estan associats a un càlcul de freqüències determinat, com era el cas dels G_n i CBS-Q, i per tant, es deixa llibertat a l'usuari per triar un mètode més acurat

que el nivell HF/6-31G(d) per a l'obtenció de les freqüències. Amb aquesta idea, es tornen a optimitzar els coeficients del mètode G3S (Taula 3.2), rebent la variació del mètode el nom de G3S/3.

7.4. MCCM-UT-CCSD(T)

El mètode *Multi Coefficient Correlation Method* en la variant de Utah on CCSD(T) és el nivell més alt (MCCM-UT-CCSD(T))⁶⁰ respon al següent esquema (la notació és la mateixa que abans):

$$\begin{aligned}
 E(\text{MCCM-UT-CCSD}) = & c_0 E(\text{HF} / \text{cc-pVDZ}) \\
 & + c_1 \Delta E(\text{HF} / \text{cc-pVTZ} | \text{cc-pVDZ}) \\
 & + c_2 \Delta E(\text{MP2} | \text{HF} / \text{cc-pVDZ}) \\
 & + c_3 \Delta E(\text{MP2} | \text{HF} / \text{cc-pVTZ} | \text{cc-pVDZ}) \\
 & + c_4 \Delta E(\text{CCSD(T)} | \text{MP2} / \text{cc-pVDZ}) \\
 & + E(\text{SO}) + E(\text{CC})
 \end{aligned} \tag{3.1.23}$$

Per acabar aquest apartat, s'ha de dir al respecte dels mètodes *multilevel* desenvolupats pel grup de Truhlar, que es troben inclosos dins del paquet MULTILEVEL⁶¹. En aquest programa, a diferència de la implementació dels mètodes *multilevel* *Gn* i CBS-Q a GAUSSIAN, la usuària ha d'introduir una geometria (i afegir posteriorment la ZPE) que ha estat prèviament calculada. Aquest fet comporta els avantatges dels què ja s'ha parlat anteriorment, i a més, també permet calcular energies per a punts no estacionaris (on el gradient no és zero). Les energies dels punts no estacionaris al llarg d'un camí de reacció s'utilitzen en el càlcul de la constant de velocitat variacional.

3.1.3. Entalpies de formació

Recordem la definició d'entalpia de formació d'una espècie: és l'entalpia estàndard de reacció quan el compost es constitueix a partir dels seus elements en la fase termodinàmicament més estable a pressió estàndard⁸. El nostre interès en obtenir aquesta magnitud està íntimament relacionat amb la denominada entalpia de dissociació d'enllaç, que és l'energia necessària per a la ruptura homolítica d'un enllaç a una temperatura determinada (normalment a 298 K)⁶². Per exemple, per a la molècula AB la reacció de dissociació seria:



definim l'entalpia de reacció del procés com l'entalpia de dissociació de l'enllaç A-B ($DH_{298}(AB)$):

$$\Delta_{rxn}H_{298} = \Delta_f H_{298}(A) + \Delta_f H_{298}(B) - \Delta_f H_{298}(AB) = DH_{298}(AB) \quad (3.1.25)$$

Si volguérem calcular el valor de l'entalpia de dissociació d'enllaç a altres temperatures, les correccions calculades mitjançant la capacitat calorífica ens ho permetrien. Hi ha un cas especialment interessant que és l'entalpia de dissociació d'enllaç a 0 K, $DH_0(AB)$, i que rep el nom d'energia de dissociació d'enllaç (BDE).

$$D_0(AB) = DH_{298}(AB) - \int_0^{298} [C_p(A) + C_p(B) - C_p(AB)]dT \quad (3.1.26)$$

En la majoria de casos, el valor de l'integral és molt menor que el de l'entalpia de dissociació d'enllaç, i per tant, s'aproxima $D_0(AB) \approx DH_{298}(AB)$, emprant indistintament els termes energia i entalpia de dissociació d'enllaç. Si parlem d'un error en els resultats de menys de 3 kcal/mol, com és en el cas de càlculs electrònics acurats, s'ha de diferenciar entre aquestes dues magnituds⁶². No obstant això, al nostre treball hem fet servir l'acrònim BDE per a referir-nos a l'entalpia de dissociació d'enllaç en lloc de l'energia. És interessant recordar que l'energia de dissociació d'enllaç està relacionada amb la profunditat del pou d'energia potencial de l'espècie AB mitjançant l'energia de punt zero (ZPE):

$$D_0(AB) = D_e(AB) - ZPE \quad (3.1.27)$$

Les entalpies de formació, doncs, serveixen per a calcular les entalpies de dissociació d'enllaç, que ens informen de la força que té un enllaç (p.e.: l'enllaç A-B). Els valors de les entalpies de formació es mesuren experimentalment, però també es calculen de manera teòrica. Expliquem ara quins passos es segueixen per a fer aquest càlcul teòric.

El primer pas és establir una reacció de treball on aparega l'espècie de la qual volem obtenir l'entalpia de formació. El que es busca en aquesta reacció de treball és que els errors sistemàtics que apareixen a tots dos costats de la reacció s'anul·len. Amb aquest objectiu, s'han proposat diferents tipus de reaccions de treball⁶³:

- a) Reaccions d'atomització, és a dir, l'energia necessària per a trencar tots els enllaços de la molècula (p.e.: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$). Tanmateix, les reaccions d'atomització proporcionen valors poc precisos
- b) Reaccions isogíriques, on no canvia el nombre de parells electrònics als dos costats de la reacció
- c) Reaccions isodèsmiques, que mantenen el nombre d'enllaços als dos costats de la reacció

Les reaccions isodèsmiques són les reaccions de treball més emprades per al càlcul teòric d'entalpies de formació. Foren definides pel grup de Pople a l'any 1970⁶⁴ com un procés químic hipotètic (és a dir, que no té existència real) on el nombre d'enllaços de cada tipus formal siga el mateix als dos costats de la reacció, encara que es puguin modificar les relacions entre els enllaços⁶⁵. El fonament del plantejament de les reaccions isodèsmiques és que la similitud de l'entorn químic dels enllaços en els reactius i productes de la reacció ens porte a una cancel·lació d'errors sistemàtics en el càlcul d'estructura electrònica. Un valor baix o proper a zero per a l'entalpia de la reacció isodèsmica ($\Delta_{\text{rxn}} H_{298}$) ens suggeriria una bona cancel·lació d'errors⁶⁶.

Una il·lustració sobre com es calculen les entalpies de dissociació d'enllaç ens la proporciona el cas del producte d'abstracció de l'hidrogen aldehídric de la metacroleïna ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, MACR), que serà tractat amb

detall a l'apartat de resultats. Una possible reacció de treball isodèsmica per a aquest producte és la següent:



Una vegada s'ha triat la reacció de treball, es segueixen els següents passos⁶³:

- i. Obtenir l'energia electrònica per als reactius i productes de la reacció de treball
- ii. Afegir les correccions de punt zero (ZPE) adients
- iii. Corregir l'energia per a obtenir el valor entàlpic a 298,15 K
- iv. Combinar l'entalpia de reacció ($\Delta_{rxn}H_{298}$) amb les entalpies de formació de referència (experimentals o teòriques), que són valors coneguts prèviament, per a extreure el valor de $\Delta_f H_{298}$ per a l'espècie que ens interessa

Seguint amb l'exemple de la MACR, el càlcul teòric proporciona l'entalpia de reacció a partir dels valors entàlpics a 298,15 K (H_{298}) per a cada espècie implicada. Per exemple, a nivell MPW1K/6-31+G(d,p) l'entalpia de reacció del producte d'abstracció del confòrmer *antiperiplanar* de la MACR seria:

$$\Delta_{rxn}H_{298} = \sum_{prod} H_{298} - \sum_{react} H_{298} = [(-157,089554)+(-153,088859)] - [(-230,436084) + (-79,742949)] = 0,000620 \text{ hartrees} = 0,39 \text{ kcal/mol} \quad (3.1.29)$$

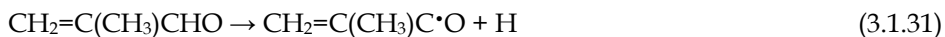
Per a la reacció isodèsmica (3.1.28) es coneixen les entalpies de formació experimentals de totes les espècies implicades excepte la de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\cdot\text{O}$, i fent ús de la relació:

$$\Delta_{rxn}H_{298} = \sum_{prod} \Delta_f H_{298} - \sum_{react} \Delta_f H_{298} \quad (3.1.30)$$

s'aïlla l'entalpia de formació del producte d'abstracció de la MACR:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}) &= \\ &= \Delta_f H_{298}(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2) + \Delta_f H_{298}(\text{CH}_3\text{CO}) - \Delta_f H_{298}(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta_{rxn}H_{298} = \\ &= (-4,28) + (-2,87) - (-20,13) - 0,39 = 12,60 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

L'entalpia de dissociació d'enllaç per a l'hidrogen aldehydic de la MACR es calcula a partir de l'entalpia de formació de les espècies que participen en la reacció:



Les entalpies de formació experimentals de la MACR i la de l'àtom H són conegudes, mentre que la de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\cdot\text{O}$ l'hem obtinguda teòricament. La següent relació proporciona l'entalpia de dissociació d'enllaç C-H per al grup aldehyd de la MACR:

$$\begin{aligned} \Delta_{rxn}H_{298} &= \Delta_f H_{298}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}) + \Delta_f H_{298}(\text{H}) - \Delta_f H_{298}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}) = \\ &= DH_{298}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{H}) = 12,60 + 52,10 - (-25,43) = 90,13 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Com es pot extreure del que s'ha vist, els principals factors que afecten al valor final de $\Delta_f H_{298}$ són, segons Espinosa-Garcia⁶³:

- 1) El nivell de càlcul emprat, és a dir, el mètode i la base per obtenir l'entalpia de reacció
- 2) La fiabilitat de les entalpies de formació de referència, tant teòriques com experimentals
- 3) L'elecció de la reacció de treball

A l'apartat de resultats desenvoluparem el cas de la metacroleïna (MACR) i la metil vinil cetona (MVK), on hem calculat entalpies de formació i de dissociació d'enllaç per a les diferents espècies radicalàries formades en l'oxidació mitjançant el radical hidroxil.

3.1.4. Camí de Reacció

A) Coordenada de reacció intrínseca o camí de mínima energia potencial

La definició de camí de reacció no és única, ja que depèn de les coordenades que es fan servir. Un concepte molt estès defineix el camí de reacció com la trajectòria ideal del sistema que va des dels reactius als productes passant pel punt de sella, però aquesta és una explicació massa general. Tot i això, sí que existeix una definició de camí de reacció que té especial rellevància des del punt de vista dinàmic: el camí de reacció és el moviment clàssic d'una supermolècula que des del punt de sella i en la direcció en què disminueix l'energia potencial es mou a una velocitat infinitesimal propera a zero¹⁷. Segons aquesta definició, a mesura que el pas amb el que es mou la supermolècula es fa més petit, l'energia potencial es transforma en energia cinètica nuclear, i s'elimina la velocitat que els nuclis estan generant. En el límit del pas infinitesimal, el moviment, que es defineix com intrínsec, té una energia total que correspon a l'energia potencial.

Es pot demostrar que per aconseguir que el camí de baixada de la supermolècula siga amb velocitat propera a zero, s'ha d'expressar l'energia potencial en coordenades isoinercials (és a dir, coordenades cartesianes ponderades o escalades per a que la massa reduïda siga la mateixa en totes les direccions), i seguir la direcció del gradient definit per aquestes coordenades. Aquest camí de reacció rep el nom de camí de reacció intrínsec (*intrinsic reaction coordinate, IRC*)⁶⁷, o bé camí de mínima energia (*minimal energy path, MEP*)^{68, 69}. Per a les coordenades escalades, l'energia cinètica del moviment nuclear es defineix en termes de la massa reduïda μ de la supermolècula, en lloc d'emprar les masses individuals de cada àtom. Aquesta massa reduïda està associada al moviment en qualsevol direcció i per això rep el nom d'isoinercial. Si s'utilitzen coordenades escalades en lloc de ponderades, el moviment d'un sistema de N àtoms sobre una superfície d'energia potencial de 3 dimensions, és tractat com el moviment d'una única partícula de massa μ en una superfície de $3N$

dimensions. De totes maneres, s'ha d'assenyalar que el camí de mínima energia descrit en coordenades isoinercials, és independent del tipus de coordenada isoinercial triada (ponderada o escalada, per exemple)^{18,70}.

Per a construir el camí de mínima energia potencial, s'ha de resoldre l'equació diferencial de les coordenades del sistema respecte al paràmetre s (distància al llarg del MEP en el sistema escalat). En aquesta equació apareix el gradient de l'energia potencial, seguint l'aproximació de Born-Oppenheimer. El camí de reacció queda definit com la trajectòria tangent en tot punt al gradient d'energia potencial. Normalment, la construcció del camí de mínima energia potencial comença al punt de sella, i es dirigeix alternativament cap a reactius i productes. Hi ha molts mètodes numèrics de resolució de l'equació diferencial. A aquesta tesi s'han fet servir per als resultats exposats dos d'ells (encara que s'han provat altres): el mètode de Gonzalez-Schlegel en coordenades internes ponderades^{71,72}, implementat en el programa GAUSSIAN; i el mètode de Page-McIver en coordenades cartesianes escalades⁷³, implementat en el programa POLYRATE¹¹.

És important decidir la grandària del pas amb el qual es farà la resolució de l'equació diferencial (δs), ja que si el pas es massa llarg, es pot produir un desviament del camí, mentre que si resulta massa curt, pot augmentar de manera considerable el temps de càlcul. D'altra banda, per a començar el càlcul del MEP, al punt de sella el gradient és zero, i per tant, resulta necessari donar un pas xicotet per tal que el gradient tinga un valor diferent de zero. Es poden emprar diferents mètodes per donar aquest pas inicial. En aquest cas s'ha fet servir el seguiment del mode normal de la freqüència imaginària. Al programa POLYRATE, també es pot definir la grandària del denominat pas del *save grid*, que és el conjunt de punts on es calcula la matriu hessiana i les freqüències són emmagatzemades per a futurs càlculs VTST. També en aquests punts l'anàlisi dels modes normals dels estats de transició generalitzats és realitzat i guardat. El que es decideix és cada quants càlculs del gradient es calcula el Hessià o es llig d'altre programa.

Normalment, a la tesi hem fet servir un pas igual a 1 (cada gradient, calcula o llig el Hessià).

Un cas especial és aquell en que el camí entre reactius i productes no passa per cap estructura de punt de sella (les denominades reaccions sense barrera). En les reaccions sense punt de sella, el MEP s'inicia a partir d'una estructura de la supermolècula on els reactius estiguen molt allunyats. Es calcula el gradient a aquesta geometria, i el pas inicial es fa en la direcció del gradient. Tanmateix, en regions sense punt de sella és habitual calcular la denominada coordenada de reacció restringida, ja que és un càlcul molt més ràpid

B) Coordenada de reacció distingida (DCP)

Com veurem a l'apartat on s'explica l'algorisme de reorientació de la superfície divisòria (*reoriented dividing surface, RODS*)⁷⁴, la teoria de l'estat de transició no requereix del càlcul del camí de mínima energia tal i com s'ha definit a l'apartat anterior. Es pot utilitzar en el seu lloc un MEP que no estiga ben convergit, o fins i tot la denominada coordenada de reacció distingida (*distinguished coordinate path, DCP*). L'estratègia per calcular la DCP consisteix en triar un grau de llibertat, que siga representatiu del moviment del camí de reacció. Aquest grau de llibertat es deixa fix, i es permet la minimització d'energia de la resta de graus de llibertat. El grau de llibertat fix es fa variar en un interval de valors, i es minimitza la resta de graus de llibertat per a cada pas de l'interval, obtenint una superfície d'energia potencial suposadament propera al camí de mínima energia. Els resultats obtinguts amb DCP han de ser analitzats amb detall, ja que ens poden portar a situacions sense sentit físic, com per exemple, la histèresi, és a dir, que el camí d'anada de reactius a productes no coincidisca amb el de tornada⁷⁵.

Càlcul de les freqüències generalitzades al llarg del camí

Per tal d'obtenir la funció de partició clàssica de l'estat de transició generalitzat $q_C^{GT}(T, s)$ en l'expressió (1.3.2), és necessari calcular les freqüències dels modes normals generalitzats. Ací es parla de generalitzat, ja que la definició convencional de l'anàlisi de modes normals dins de la formulació harmònica és aplicable només als punts estacionaris. El tractament convencional dels modes normals fa ús de la propietat per la qual, als punts estacionaris el gradient és igual a zero. Als punts no estacionaris, el gradient és no nul, però sí que ho són les derivades primeres de l'energia potencial en les direccions ortogonals al gradient, i per tant al MEP.

Es pot desenvolupar l'expressió de l'energia potencial en termes d'una expansió de Taylor per a un conjunt de coordenades inicials ponderades per a la massa $\mathbf{x}(s)$ ¹⁸:

$$V(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x}(s)) + \mathbf{g}(\mathbf{x}(s))(\mathbf{x} - \mathbf{x}(s)) + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}(s))^t \mathbf{H}(\mathbf{x} - \mathbf{x}(s)) \quad (3.1.32)$$

on \mathbf{g} i \mathbf{H} són el gradient i el Hessià, respectivament. Per als punts no estacionaris, el segon terme de l'expansió desapareix en la direcció ortogonal al gradient. Respecte al Hessià, és necessari projectar fora d'aquest les contribucions del moviment al llarg de la coordenada de reacció, així com dels moviments de translació i rotació infinitesimals de la molècula. Això s'aconsegueix normalment mitjançant l'aplicació d'un operador projector, amb la següent forma:

$$\mathbf{H}^P(s) = [\mathbf{1} - \mathbf{P}(s)]\mathbf{H}(s)[\mathbf{1} - \mathbf{P}(s)] \quad (3.1.33)$$

on \mathbf{P} és una matriu que projecta sobre la direcció al llarg del camí de reacció i sobre les translacions i rotacions totals. Els elements de \mathbf{P} venen definits per l'expressió:

$$P_{ij} = \sum_{k=3N-\eta}^{3N} L_{ik} L_{jk} \quad (3.1.34)$$

on $\{L_{ik}\}$ i $\{L_{jk}\}$ amb i i j entre 1 i $3N$, i k entre $3N-\eta$ i $3N-1$, són els η ($\eta = 6$, sistema lineal; $\eta = 7$ sistema no lineal) vectors unitaris de $3N$ dimensions

corresponents a moviments infinitesimals de translació i rotació, i $L_{i,3N}$ són les components del vector unitari en la direcció del camí de reacció. Posteriorment, es diagonalitza la matriu $\mathbf{H}^P(s)$ de la mateixa manera que en el cas dels punts estacionaris:

$$\mathbf{L}^{GT}(s)^t \mathbf{H}^P(s) \mathbf{L}^{GT}(s) = \Lambda(s) \quad (3.1.35)$$

Els valors propis de la matriu diagonalitzada ($\lambda_m(s)$, on $m = 1, \dots, 3N - \eta$) proporcionen les freqüències dels modes normals generalitzats mitjançant l'expressió¹¹:

$$\nu_m(s) = \frac{1}{2\pi} (\lambda_m(s))^{1/2} \quad \text{on } m=1, \dots, 3N - \eta \quad (3.1.36)$$

sent les freqüències generalitzades corresponents als graus de llibertat enllaçats diferents de zero, mentre que la resta de freqüències fins a $3N$ (translacions, rotacions i coordenada de reacció) són nul·les.

Coordenades rectilínies i curvilínies

Les funcions de partició es calculen a partir de les freqüències derivades del Hessià de l'energia potencial definit per un sistema de coordenades. Els sistemes de coordenades més emprats són el rectilini i curvilini. En el sistema de coordenades rectilini, les coordenades s'obtenen com a combinació lineal de les coordenades cartesianes, mentre que en el sistema de coordenades curvilini, les coordenades es formen amb funcions no lineals de coordenades cartesianes. Les coordenades rectilínies són relativament senzilles d'implementar matemàticament, però compten amb l'inconvenient de que en ocasions porten a resultats sense sentit físic. Aquest efecte es veu representat en la Figura 3.1, on s'aprecia un plegament de l'angle format pels àtoms A-B-C, i que s'acobla amb la tensió dels enllaços A-B i B-C. En canvi, les coordenades curvilínies o internes descriuen el sistema sense aquest error, com també es pot observar a la mateixa Figura.

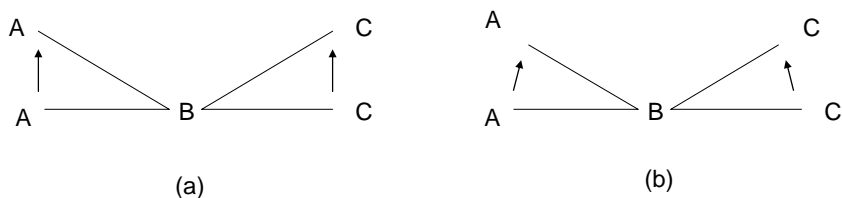


Figura 3.1. Mode normal de plegament amb coordenades cartesianes (a) i curvilínies (b). Amb coordenades cartesianes es produeix un acoblament amb el mode normal de tensió⁷⁵.

En els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial, al complir-se la condició de ser el gradient igual a zero, el càlcul de les freqüències vibracionals no depèn del sistema de coordenades triat. Tanmateix, en l'anàlisi dels modes normals generalitzats, és a dir, en la determinació dels modes normals en l'espai ortogonal al camí de reacció, les freqüències no són invariants a un canvi en el sistema de coordenades⁷⁶. Per tant, les freqüències i coordenades dels estats de transició generalitzats, al no tenir el gradient igual a zero, depenen del sistema de coordenades, i la tria d'aquest sistema afecta a la constant de velocitat que s'obté.

Degut a la pobra descripció amb coordenades cartesianes rectilínies dels moviments d'allargament i plegament d'enllaços, així com de moviments vibracionals de rotacions internes, en molts casos es recomana emprar les coordenades curvilínies, tot i que el seu ús és més reduït en la bibliografia^{76, 77}. El problema de falta de sentit físic en la descripció amb coordenades rectilínies es tradueix en algunes ocasions en l'aparició de freqüències baixes que al llarg del camí de reacció es tornen imaginàries. Aquest comportament s'evita amb l'ús de les coordenades curvilínies. També és recomanable triar un sistema de coordenades curvilínies o internes quan al llarg del camí existeix un angle de 180° (o al voltant d'aquesta xifra), ja que la seua existència comporta l'aparició, quan es fa ús de les coordenades cartesianes, de freqüències imaginàries o iguals a zero sense sentit físic, i que responen a un problema matemàtic.

El problema inherent a l'ús de les coordenades curvilínies o internes és que existeix més d'una manera de definir-les per a un sistema determinat. Normalment, s'utilitzen les denominades coordenades de valència, que són coordenades internes curvilínies donades pels enllaços, angles i angles diedres. Quan ens limitem a definir $3N-6$ coordenades internes per a un sistema no lineal ($3N-5$ per a un de lineal), és a dir, una coordenada per cada grau de llibertat, parlem d'un sistema no redundant. Un sistema de coordenades internes redundant és aquell on definim més coordenades internes que graus de llibertat interns del sistema⁷⁸. Hi ha casos on aquesta definició del sistema es fa necessària, per exemple, per a mantenir la simetria del sistema, o per tractar el sistema al llarg del camí de reacció amb un únic sistema de coordenades. A banda de tot això, ja que existeix més d'una manera de definir les coordenades internes d'un sistema, l'ús de coordenades redundants redueix les diferències entre els diferents conjunts de coordenades que escollim.

3.2. Càlculs dinàmics

3.2.1. Localització de l'estat de transició canònic variacional

A partir del camí de reacció, s'obté l'estat de transició variacional. Primer es calculen els estats de transició generalitzats, que són les hipersuperfícies de divisió en coordenades escalades que intersecten perpendicularment el camí de reacció en s . L'estat de transició canònic variacional a una temperatura determinada correspon a la hipersuperfície que presenta un valor de l'energia lliure de Gibbs més alt (i per tant, una constant de velocitat menor)¹⁸. L'energia lliure de Gibbs es calcula a partir de les funcions de partició de l'estat de transició generalitzat. En aquesta secció sobre càlculs dinàmics veurem per una banda, estratègies per a obtenir el camí de reacció interpolat a partir dels càlculs d'estructura electrònica, i com millorar els resultats quan aquest camí de reacció no està ben convergit. Per altra banda, s'explicarà com calcular les funcions de partició i l'efecte túnel per tal d'obtenir constants de velocitat. Finalment, se parlarà de models que ens permeten calcular constants de velocitat globals per a reaccions amb més d'un pou i d'un canal.

3.2.2. Millores a la metodologia VTST

A) Algorisme de reorientació de la superfície divisòria (RODS)

En molts casos, treballar amb un camí de mínima energia (MEP) prou convergit suposa un gran cost computacional, ja que per aconseguir-ho es necessita una grandària de pas menuda. Una metodologia que permetera obtenir bons resultats tot i que el MEP no estiguera ben convergit, estalviaria recursos. Per altra banda, també interessa a vegades calcular el camí de la coordenada distingida (DCP), ja que en aquest cas, la grandària del pas pot ser gran (no és un càlcul continu, en el sentit de què no es segueix el gradient), i a més, no cal partir d'una estructura de punt de sella.

L'algorisme de reorientació de la superfície divisòria (RODS)⁷⁴ respon a aquesta necessitat. Es tracta d'una optimització de l'orientació de la superfície divisòria a cada punt al llarg del camí de reacció, amb l'objectiu de maximitzar l'energia lliure de l'estat de transició generalitzat en eixe punt. Això és possible, ja que a la formulació original de la teoria d'estat de transició (TST) no hi ha cap condició que obligue a emprar el MEP per tal de construir superfícies de divisió.

Si tenim K punts al llarg del camí de reacció, suposem que podem descriure el potencial en forma d'una sèrie de Taylor fins als termes quadràtics per a cada punt⁷⁹. Per als punts $k=1,2,3\dots K$, \mathbf{x} és el sistema de coordenades cartesianes de massa escalada, sent $\mathbf{x}^L(k)$ el valor a cada punt k . En un cas normal, les superfícies divisòries són els hiperplans en \mathbf{x} que passen pels diferents $\mathbf{x}^L(k)$, i s'obtenen per projecció del gradient i les rotacions i translacions totals fora de la matriu hessiana. En canvi, quan s'aplica l'algorisme RODS, en lloc de projectar el gradient, per a cada k , s'optimitza l'orientació de la superfície divisòria per tal de maximitzar l'energia lliure generalitzada de l'estat de transició generalitzat (GTS) en k .

L'algorisme RODS té dues parts:

- a. Càlcul de l'energia lliure $G^{GT,0}(T, k, \hat{\mathbf{n}})$ de l'estat de transició generalitzat de prova que passa pel punt k i que té l'orientació normal al vector unitari normalitzat $\hat{\mathbf{n}}$.
- b. Maximització (optimització) d'aquest valor respecte a l'orientació de l'hiperplà respecte al seu vector normal $\hat{\mathbf{n}}$:

$$G^{OGT,0}(T) = \max_{\hat{\mathbf{n}}} G^{GT,0}(T, k, \hat{\mathbf{n}})$$

L'energia lliure de l'estat de transició variacional seria aleshores:

$$G^{CVT,0} = \max_k G^{OGT,0}(T, k) \quad (3.2.1)$$

minimitzant el flux en k . Un dels efectes d'aplicar l'algorisme RODS és que proporciona corbes més suaus de variació de les freqüències vibracionals projectades al llarg del camí. Això es tradueix en una millor descripció del camí de reacció, com es veurà a l'apartat de resultats.

B) Mètodes d'interpolació

La superfície d'energia potencial (PES) d'una reacció pot ser obtinguda mitjançant una funció analítica o bé calculant l'energia, gradient i Hessià en punts seleccionats del camí de reacció. Com ja es va explicar a l'apartat 3.1.1, aquesta segona estratègia rep el nom de dinàmica directa, en referència a què es basa directament en els càlculs electrònics sense la intervenció d'una funció d'energia potencial ajustada analítica.

Amb l'objectiu de millorar els resultats derivats dels càlculs de dinàmica directa, s'han desenvolupat diversos mètodes d'interpolació. Aquests mètodes permeten que es pugui descriure un sistema amb una informació mínima de la PES. Al programa POLYRATE, utilitzat al llarg de la tesi, estan implementats tres tipus d'interpolació de punts de la PES, inclosos dins de l'anomenada teoria de l'estat de transició variacional interpolada (IVTST)¹¹:

1. IVTST-0: en aquest mètode, el més senzill dels tres, només s'utilitza informació dels reactius (R), productes (P) i el punt de sella (SP). Per tant, la constant derivada d'aquest càlcul s'emmarca dins de la TST convencional, amb correcció de túnel de curvatura zero (ZCT)⁸⁰.
2. IVTST-1: a la informació necessària per tal de realitzar la interpolació IVTST-0, cal afegir un punt extra situat a prop de l'estructura de punt de sella. El nivell màxim de teoria assolible amb aquesta interpolació és la teoria TST variacional canònica (CVT) i el túnel de curvatura xicoteta (SCT)⁸⁰.
3. IVTST-M: la teoria de transició variacional interpolada per *mapping* suposa una millora respecte als mètodes anteriors, tot i que el seu ús també està restringit a aquelles reaccions que presenten estructura de punt de sella. Tanmateix, permet proporcionar informació de més d'un punt no estacionari a qualsevol de les bandes del SP (al menys un punt a cada banda). Aquest mètode d'interpolació és el que s'ha emprat majoritàriament al llarg de la tesi, i per això, l'explicarem detalladament a continuació⁷⁸.

Interpolació per mapping IVTST-M

La interpolació amb *mapping* fa ús del mètode d'*splines under tension*, en el qual, s'interpolava l'interval per *splines* transformant un conjunt de dades discontinües en una funció contínua amb primera i segona derivades contínues. L'algorisme que tensa els *splines* redueix les oscil·lacions entre els valors interpolats⁷⁸.

La informació necessària de cada punt interpolat inclou el valor de l'energia potencial, $V_{\text{MEP}}(s)$; les freqüències vibracionals dels m modes normals, $\nu_m(s)$; el determinant del moment d'inèrcia, $\det I(s)$; i la massa reduïda efectiva, $\mu^{\text{SCT}}_{\text{eff}}(s)$. Les tres primeres magnituds permeten calcular la constant de velocitat canònica variacional amb efecte túnel de curvatura zero (CVT/ZCT), mentre que amb la massa reduïda podem calcular l'efecte túnel de curvatura xicoteta (SCT) (com es detallarà més endavant).

Depenent del nombre de reactius i productes, així com de l'existència de pous prerreactius o previs als productes, el procés d'interpolació és diferent. Comencem explicant el mètode que s'utilitza per interpolat l'energia potencial d'una reacció bimolecular amb dos productes. En aquest cas, el valor de s (és a dir, la distància al llarg del camí de reacció) per als reactius i productes seria $+\infty$ i $-\infty$ respectivament. Tanmateix, es necessita transformar aquest interval infinit en un conjunt finit, i això es fa amb la següent relació:

$$z = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{s - s_0}{L}\right) \quad (3.2.2)$$

on els valors extrems de z són $+1$ i -1 . La magnitud s_0 centra la funció nova en la zona on es produeix el màxim canvi de la reacció. Si definim s_A^0 com el punt de la zona de reactius amb un valor d'energia potencial que es corresponga amb la meitat de la barrera des de reactius, i s_B^0 com el mateix, però en la zona de productes, s_0 correspondria a la mitjana aritmètica d'aquests valors. No obstant això, de vegades, en reaccions molt exoèrgiques o endoèrgiques, la mitjana pot portar a valors amb poc sentit físic. Per aquest motiu, s'utilitzen les següents expressions:

$$s_A = -\min(|s_A^0|, 2s_B^0) \quad (3.2.3)$$

$$s_B = \min(2|s_A^0|, s_B^0) \quad (3.2.4)$$

$$s_0 = (s_A + s_B) / 2 \quad (3.2.5)$$

El valor de L està inversament relacionat amb la velocitat del canvi del potencial de l'energia al llarg del camí:

$$L = (-|s_A| + s_B) / 2 \quad (3.2.6)$$

Com l'estimació directa de s_A^0 i s_B^0 no sempre és possible, es fa una estimació dels seus valors fent ús de la freqüència imaginària, ν^\ddagger , del punt de sella:

$$s_A^0 = -\sqrt{\frac{V_{MEP}(s=0) - V_{MEP}(s_R)}{|\nu^\ddagger|^2}} \quad (3.2.7)$$

$$s_B^0 = \sqrt{\frac{V_{MEP}(s=0) - V_{MEP}(s_P)}{|\nu^\ddagger|^2}} \quad (3.2.8)$$

Amb la fi de millorar els resultats de la interpolació, s'afegeixen 10 punts equiespaiats entre els reactius i l'últim punt no estacionari calculat en la zona de reactius, i altres 10 en la zona de productes. L'estimació de l'energia d'aquests 20 punts extra es basa en un potencial de tipus Eckart. L'expressió per aquest potencial és:

$$V_{MEP}(s) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} + C \quad (3.2.9)$$

$$Y = \exp\left(\frac{s - s_0^{Eck}}{L^{Eck}(s)}\right) \quad (3.2.10)$$

$$A = V_{MEP}(s_P) - V_{MEP}(s_R) \quad (3.2.11)$$

$$C = V_{MEP}(s_R) \quad (3.2.12)$$

$$B = [2V_{MEP}(s=0) - A - 2C] \pm 2([V_{MEP}(s=0) - C][V_{MEP}(s=0) - A - C])^{1/2} \quad (3.2.13)$$

$$s_0^{Eck} = -L^{Eck}(s) \ln\left(\frac{(A+B)}{(B-A)}\right) \quad (3.2.14)$$

on $L^{Eck}(s)$ és una nova funció introduïda en aquest pas. Per a cada punt afegit, s'ajusta un potencial d'Eckart que passa pels valors de s i de V_{MEP} de R, P, SP i del corresponent punt no estacionari. Pel punt de sella ($s=0$) s'utilitza la següent expressió dependent de la freqüència imaginària:

$$L^{Eck}(s=0) = \sqrt{\frac{2[V_{MEP}(s=0) - A]V_{MEP}(s=0)}{|v^\ddagger|^2 B}} \quad (3.2.15)$$

Posteriorment, s'utilitza de nou la relació (3.2.2) i s'extrapolen els valors extrems de $L^{Eck}(s)$ per tal d'obtenir $L^{Eck}(z)$ per a les $z = +1$ i -1 . S'aplica el mètode de tires tensades a la funció $L^{Eck}(z)$ i el potencial d'Eckart proporciona les energies dels punts afegits al camí. Finalment, amb tots els valors de z i $V_{MEP}(z)$ dels punts estacionaris i no estacionaris, es fa un ajust amb tires tensades per obtenir el valor d'un nou punt que es puga necessitar.

En el cas en que la reacció siga unimolecular en un dels dos sentits, en tots dos, o que existeixen pous d'energia entre reactius i punt de sella, o entre punt de sella i productes, el procés d'extrapolació és una mica diferent. Per una banda, el límit de z pel reactiu o producte unimolecular correspondrà amb el seu valor (z_R o z_P) en lloc dels valors $+1$ i -1 assignats en el cas bimolecular. Per altra banda, el potencial Eckart és substituït per un polinomi cúbic local.

Respecte a la interpolació del determinant del moment d'inèrcia, les freqüències i la massa reduïda efectiva, el procés és anàleg, i es remet a la bibliografia per a més detalls⁷⁸.

Interpolació de dos nivells (dual level, DL)

L'intent de millorar la descripció del camí de mínima energia (MEP) amb un esforç computacional assolible, porta al desenvolupament de nous mètodes. Una de les possibilitats que més popularitat té és la de barrejar els resultats d'un estudi ample emprant un mètode poc costós, amb valors seleccionats molt més acurats. Dos exemples d'aquesta estratègia, combinada amb els avantatges dels mètodes d'interpolació explicats en l'apartat anterior, són els mètodes de dos nivells VTST-ISPE i VTST-IOC. Aquests mètodes es

troben implementats en el programa POLYRATE, i han estat emprats al llarg del treball de tesi.

1. Teoria variacional de l'estat de transició amb energies puntuals interpolades (*VTST with interpolated single point energies*, VTST-ISPE)

Una tàctica molt emprada en els càlculs d'estructura electrònica és realitzar una optimització i caracterització de les espècies al llarg del camí de reacció mitjançant un mètode de càlcul assequible. Amb aquestes geometries, es realitza un càlcul puntual d'energia amb un nivell més alt. Això permet obtenir perfils d'energia amb nivells de càlcul que d'altra manera serien prohibitius. S'ha de remarcar que la qualitat dels resultats depèn de la semblança que existisca entre el camí de mínima energia del nivell alt i baix, ja que estem suposant que les geometries dels dos nivells són pràcticament idèntiques.

El mètode VTST-ISPE replega aquesta pràctica i la combina amb la interpolació de *mapping* que s'ha explicat anteriorment⁸¹. En una primera fase del mètode, s'obté el camí de reacció amb un nivell de càlcul baix. Després es realitza un càlcul puntual d'energia dels punts estacionaris i al menys d'un punt no estacionari (no importa si de la regió de reactius o productes). A continuació, s'interpola amb el mètode de tires tensades la diferència entre nivells:

$$\Delta V_{MEP}(s) = V_{MEP}^{HL//LL}(s) - V_{MEP}^{LL}(s) \quad (3.2.16)$$

on les sigles LL i HL fan referència al nivell baix i alt respectivament (*low i high level*). En la notació HL//LL, el mètode a la dreta de la doble barra (//) és el que s'ha emprat per obtenir la geometria, mentre que el de l'esquerra correspon al càlcul de l'energia.

Igual que en la interpolació de *mapping* IVTST-M, substituïm per a una reacció bimolecular el conjunt d'infinites s , per l'interval de z [-1,+1] (equació (3.2.2)) per tal d'interpol·lar les diferències:

$$V_{MEP}^{DL}(s) = V_{MEP}^{LL}(s) + splines(\Delta V_{MEP}(s), z) \quad (3.2.17)$$

on DL és el resultat final de combinar els dos nivells.

El principal avantatge del mètode VTST-ISPE és que requereix un esforç computacional acceptable, tot dependent dels mètodes de càlcul triats, però normalment els càlculs puntuals d'energia costen molt menys que les reoptimitzacions de geometria. Tanmateix, una limitació prové del fet de que al càlcul puntual d'energia, normalment la geometria del nivell baix que s'utilitza no es troba en el mínim de la vall corresponent al nivell alt, sinó en les parets d'aquesta vall. La diferència serà més gran quan més se diferenciï el camí de mínima energia a nivell alt i baix. L'efecte es veurà reflectit en que el màxim d'energia al llarg del camí calculat amb nivell alt serà sistemàticament massa alt.

2. Teoria variacional de l'estat de transició amb correccions optimitzades interpolades (*VTST with interpolated optimized corrections*, VTST-IOC)

La metodologia VTST-IOC intenta millorar els resultats *dual level* en el cas en que les superfícies d'energia potencial dels nivells alt i baix siguin molt diferents⁸²⁻⁸⁴. Igual que per la VTST-ISPE, cal realitzar una optimització i caracterització a nivell baix tant de punts estacionaris com de no estacionaris. La diferència radica en que en el nivell alt ara es reoptimitza la geometria i es calculen les matrius hessianes de l'energia dels punts estacionaris.

Existeixen dos models per tal d'interpol·lar l'energia potencial V_{MEP} al llarg del camí. Un dels models fa ús d'un únic potencial Eckart per ajustar les diferències entre els nivells alt i baix (*single Eckart*, SECKART). En el segon model, les energies *dual level* són la suma de l'energia de nivell baix i la diferència entre nivells ajustats cadascun amb un potencial Eckart (*double Eckart*, DECKART). Tot i que les preferències han canviat al llarg del temps, actualment es recomana l'ús del model SECKART per tal d'interpol·lar les energies potencials⁸¹:

$$V_{MEP}^{DL}(s) = V_{MEP}^{LL}(s) + \text{Interpolació} \left\{ V_{MEP}^{HL}(s) - V_{MEP}^{LL}(s) \right\}_{s=-\infty, 0, +\infty} \quad (3.2.18)$$

Respecte a la interpolació de freqüències (recordem que en VTST-IOC es calculen les freqüències dels punts estacionaris amb el nivell alt), també s'han definit diferents models. Habitualment s'empren les correccions interpolades

basades en el logaritme (*interpolated corrections based on the logarithm, ICL*). Aquest model millora l'original de correccions interpolades additives (*interpolated corrections-additive, ICA*). En el model original, les freqüències *dual level* eren calculades amb la següent expressió:

$$v_m^{DL}(s) = v_m^{LL}(s) + f^{ICA}(s) \quad (3.2.19)$$

$$f^{ICA}(s) = \text{Interpolació} \left\{ v_m^{HL}(s) - v_m^{LL}(s) \right\}_{s=-\infty, 0, +\infty} \quad (3.2.20)$$

Tot i que la funció d'interpolació emprada conserva el signe dels valors interpolats, tal i com està formulada l'expressió en alguns casos pot arribar a valors de $v_m^{DL}(s)$ negatius sense sentit físic. És per això que s'utilitza la formulació ICL, que evita aquest problema:

$$v_m^{DL}(s) = v_m^{LL}(s) \exp[f^{ICL}(s)] \quad (3.2.21)$$

$$f^{ICL}(s) = \text{Interpolació} \left\{ \ln \left[v_m^{HL}(s) / v_m^{LL}(s) \right] \right\}_{s=-\infty, 0, +\infty} \quad (3.2.22)$$

El mètode VTST-IOC obté una millor descripció dels punts estacionaris que el mètode VTST-ISPE, gràcies a la reoptimització de la geometria a nivell alt. Tanmateix, entre les febleses del mètode està el fet de què no inclou informació a nivell alt, al llarg del camí. Un altre inconvenient és el fet de què no sempre és possible, des del punt de vista del cost computacional, el realitzar un càlcul d'optimització de geometries i freqüències a un nivell suficientment alt.

Millores del mètode VTST-IOC: els esquemes IOC-SECKART amb càlculs a nivell intermedi (Seckart intermediate level, SIL)

Com s'ha comentat abans, el mètode VTST-IOC es basa en la informació dels punts estacionaris. En canvi, els efectes variacionals i de túnel poden requerir un estudi més ample de la superfície d'energia potencial. Per tractar de corregir l'amplada de la barrera d'energia, el grup del professor Hu desenvolupà tres esquemes de correcció interpolada basant-se en el model SECKART⁸⁵. En aquest model, l'amplada de la funció Eckart ve determinada pel paràmetre L , que depèn de la meitat de l'amplada de l'energia potencial $V_{MEP}(s)$ calculada amb el nivell baix, com s'ha vist als anteriors apartats. Per

tant, l'amplada de la barrera *dual level* està fortament determinada pel càlcul a nivell baix. Si la topologia de las PES a nivell alt i baix són molt diferents, poden produir-se errors en el càlcul, malgrat que la informació dels punts estacionaris siga correcta.

Per tal de corregir l'amplada del camí, es fa necessari conèixer l'energia de nivell alt de com a mínim un punt extra, preferiblement lluny del punt de sella. Una possibilitat és que el punt addicional siga aquell amb l'energia potencial que corresponga a la meitat de la barrera:

$$V_{MEP,DL}(s_{1/2}) = V_{MEP,HL}(s_{1/2}) \quad (3.2.23)$$

on $s_{1/2}$ correspon a:

$$V_{MEP,HL}(s_{1/2}) = 1/2 \Delta V_{HL}^{\ddagger} \quad (3.2.24)$$

sent ΔV_{HL}^{\ddagger} la barrera d'energia potencial clàssica amb el nivell alt. El problema és que el camí de reacció no es calcula amb el nivell alt, i per tant resulta difícil obtenir ΔV_{HL}^{\ddagger} i $s_{1/2}$. El que proposa l'esquema SIL és obtenir el valor de $s_{1/2}$ amb un nivell de càlcul intermedi (IL):

$$V_{MEP,IL}(s_{1/2}) = 1/2 \Delta V_{IL}^{\ddagger} \quad (3.2.25)$$

S'ha de destacar que es recomana que el nivell intermedi siga el més semblant possible al nivell alt de càlcul.

2.1.1. Esquema SIL-1

En aquest mètode apliquem l'equació (3.2.25) amb el mètode intermedi. Una vegada obtingut el valor de $s_{1/2}$ amb el mètode de càlcul intermedi, s'aplica l'equació (3.2.15) per tal d'obtenir el valor de L , però complint la següent relació:

$$V_{MEP,DL}(s_{1/2}; L) = 1/2 \Delta V_{HL}^{\ddagger} \quad (3.2.26)$$

El nou paràmetre L s'empra per als següents càlculs *dual level*. Aquest esquema ha estat emprat a la tesi.

2.1.2. Esquema SIL-2

Ací, en lloc d'ajustar l'energia potencial clàssica V_{MEP} a $s_{1/2}$, s'ajusta l'energia adiabàtica $V_a^G(s)$ (és a dir, l'energia potencial clàssica més l'energia de punt zero).

2.1.3. Esquema SIL-3

Mentre que en els anteriors esquemes s'utilitzava el mateix paràmetre L per corregir l'energia potencial clàssica i les freqüències, en aquest cas es diferencien dos paràmetres L_1 i L_2 , calculats amb l'esquema SIL-1 i SIL-2, respectivament.

3.2.3. Introducció dels efectes quàntics en la constant de velocitat

A) Efectes quàntics sobre els graus de llibertat lligats: funcions de partició

En un col·lectiu canònic (on el sistema ve determinat per les magnituds: nombre de partícules, N , temperatura, T , i volum, V) es defineix la funció de partició quàntica com el sumatori de l'equació (3.2.27) sobre el conjunt d'estats energètics quàntics del sistema macroscòpic⁸:

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V) \cdot \beta} \quad \text{on} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.2.27)$$

La funció de partició proporciona una indicació del nombre d'estats accessibles a una temperatura donada, i té un paper molt important com a nexa d'unió entre els mons microscòpic i macroscòpic. Mitjançant la funció de partició, podem calcular i avaluar magnituds macroscòpiques, com és per exemple, la constant d'equilibri d'una reacció.

La derivació original de la teoria de l'estat de transició proporciona una constant de velocitat emprant funcions de partició clàssiques. Tanmateix, es poden introduir els efectes quàntics en les funcions de partició per tal d'intentar descriure la constant de velocitat des d'un punt de vista quàntic. Tot i que no equival a formular la TST des del punt de vista quàntic, aquest enfocament dona resultats prou satisfactoris. Segons l'estratègia seguida pel grup de Truhlar¹⁸, s'introdueixen dos tipus de correccions quàntiques respecte a la constant de velocitat clàssica:

- Introducció d'efectes quàntics sobre els graus de llibertat lligats que no són la coordenada de reacció, és a dir, els modes normals ortogonals a la coordenada de reacció. Rep el nom de "quantització de les funcions de partició"¹¹, on suposem que per a cada valor de s , els nivells d'energia dels moviments ortogonals a la coordenada de reacció són quantitzats. A banda, s'accepta l'aproximació adiabàtica, derivada de l'aproximació de Born-Oppenheimer, per la qual, els nombres quàntics vibracionals es conserven al llarg del camí

- Introducció dels efectes quàntics sobre la coordenada de reacció: l'efecte túnel. Aquest cas serà desenvolupat en un dels següents apartats.

El desenvolupament original de la TST es va realitzar amb les funcions de partició clàssiques, i per tant, quan s'afirma que la constant de velocitat TST és un límit superior de la constant de velocitat exacta, s'està suposant que les funcions de particions són clàssiques. Amb la transformació a funcions de partició quàntiques, no es pot assegurar que el principi variacional es mantinga, però una ampla experiència al respecte mostra que els resultats solen ser molt fiables. A la Taula 3.3 queden reflectides les desviacions entre diferents aproximacions en el càlcul de constants de velocitat i valors de referència provinents de dinàmiques quàntiques molt acurades.

Taula 3.3. Desviacions percentuals mitjanes entre càlculs aproximats de constants de velocitat tèrmiques i càlculs quàntics acurats a tres temperatures (VTST/OMT significa TST variacional amb *tunneling* multidimensional optimitzat)⁷⁰.

	200 K	300 K	1000 K
TST convencional	720	240	107
TST variacional	84	67	24
VTST/OMT	31	24	24

Al fer el desenvolupament per substituir les expressions clàssiques de les funcions de partició per les quàntiques, assumim que:

- Les funcions de partició electròniques, vibracionals, rotacionals i translacionals són separables. Pel que respecta a la translació, la suposició de separabilitat és exacta. A més, la part corresponent a la translació s'elimina o simplifica de l'expressió de la constant de velocitat unimolecular o bimolecular, respectivament (veure eq (1.2.4) i (1.3.1) de TST i VTST, cas bimolecular), ja que és la mateixa per als reactius i l'estat de transició generalitzat, GTS. Respecte a la

separabilitat de les parts electrònica i vibracional, apliquem l'aproximació de Born-Oppenheimer, mentre que la separació de les parts vibracional i rotacional ve justificada per l'aproximació del rotor rígid.

$$q^{GT}(T, s) = q_{el}^{GT}(T, s)q_{rot}^{GT}(T, s)q_{vib}^{GT}(T, s) \quad (3.2.28)$$

- Suposem que la funció de partició rotacional pot ser tractada de manera clàssica, ja que no es veu molt modificada pel tractament que fem. En canvi, per a la funció de partició vibracional sí que és important el tractament quàntic. En principi, fem servir l'aproximació harmònica per a la part vibracional, tot i que veurem més endavant com hi ha casos on hem de tenir en compte l'anharmonicitat del potencial vibracional.

Les expressions per a les funcions de partició de l'estat de transició generalitzat són les següents:

1. Funció de partició electrònica:

$$q_{el}^{GT}(T, s) = \sum_{\gamma=1} d_{\gamma}^{GT}(s) \exp\{-\beta[V_{\gamma}(s) - V_{MEP}(s)]\} \quad (3.2.29)$$

$d_{\gamma}^{GT}(s)$ és la degeneració de l'estat electrònic γ , i $V_{\gamma}(s)$ és l'energia electrònica de l'estat γ . Suposarem a la pràctica que la funció de partició electrònica és independent de s .

2. Funció de partició rotacional:

Per a un estat de transició generalitzat (GTS) lineal, la funció de partició rotacional és¹¹:

$$q_{rot}^{GT}(T, s) = \frac{2I(s)}{\hbar^2 \beta \sigma_{rot}} \quad (3.2.30)$$

on $I(s)$ és el moment d'inèrcia, i σ_{rot} és el nombre de simetria rotacional. Per a un GTS no lineal, l'expressió queda de la següent manera:

$$q_{rot}^{GT}(T, s) = \left[\left(\frac{2}{\hbar^2 \beta} \right)^3 \pi I_A(s) I_B(s) I_C(s) \right]^{1/2} / \sigma_{rot} \quad (3.2.31)$$

on apareix el producte entre els tres moment d'inèrcia principals. Tant en (3.2.30) com en (3.2.31) apareix el nombre de simetria rotacional σ_{rot} , tot i que en el nostre treball hem emprat l'expressió de la constant de velocitat d'on s'han extret tots els nombres de simetria dels reactius i l'estat de transició generalitzat, i s'han agrupat en un nombre de simetria global σ . Més endavant parlarem sobre com es calcula aquest paràmetre.

3. Funció de partició vibracional

La funció de partició vibracional total és el producte de les funcions individuals de cada mode m . Segons l'aproximació harmònica, l'expressió seria:

$$q_{vib}^{GT}(T, s) = \prod_{m=1}^{F-1} q_{vib,m}^{GT}(T, s) = \prod_{m=1}^{F-1} \sum_{n_m} \exp[-\beta E_{vib,m}^{GT}(n_m, s)] \quad (3.2.32)$$

on $q_{vib,m}^{GT}(T, s)$ és la funció de partició vibracional del mode m , i el sumatori passa per les energies harmòniques vibracionals dels nivells n . Aquestes energies són mesurades des del fons del pou vibracional d'energia, mentre que el sumatori arriba fins l'energia de dissociació. L'expressió de l'energia vibracional és la següent:

$$E_{vib,m}^{GT}(n_m, s) = h(n_m + 1/2)\nu_m(s) \quad (3.2.33)$$

En el sumatori de l'expressió (3.2.32) s'hauria de tenir en compte només fins a energies $E_{vib,m}^{GT}(n_m, s)$ menors que l'energia més baixa de dissociació del sistema. Tanmateix, és més senzill de resoldre el sumatori pel cas on es tenen en compte tots els nivells harmònics, ja que els nivells d'energies elevades tenen escassa contribució, i d'aquesta manera es pot substituir l'equació (3.2.32) per l'expressió analítica:

$$q_{vib,m}^{GT}(T, s) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\beta h \nu_m(s)\right]}{\{1 - \exp[\beta h \nu_m(s)]\}} \quad (3.2.34)$$

on v_m són les freqüències vibracionals ortogonals al camí de reacció. Per a fer el desenvolupament, hem considerat que podem emprar l'aproximació harmònica. Hi ha casos on aquesta aproximació no és suficientment acurada; en el següent apartat veurem un d'aquests casos: el de les rotacions impedides.

Acabem d'introduir els efectes quàntics en la funció de partició: allò ens permet incloure l'energia de punt zero (ZPE) sobre la superfície d'energia potencial clàssica. Hem comentat que les freqüències dels modes normals generalitzats segueixen la coordenada de reacció de manera adiabàtica, és a dir, que considerem que aquesta coordenada de reacció correspon al moviment més lent en un coll d'ampolla dinàmic. D'aquesta manera, definim la corba d'energia potencial de l'estat fonamental adiabàtic vibracionalment com la suma entre l'energia potencial clàssica i l'energia de punt zero (ZPE):

$$V_a^G(s) = V_{MEP}(s) + ZPE(s) \quad (3.2.35)$$

què també rep el nom de corba d'energia potencial adiabàtica, i què coincideix amb la corba d'energia lliure a 0 K¹¹.

Anharmonicitat en la funció de partició vibracional: el cas de les rotacions impedides

En el càlcul de la funció de partició vibracional hem suposat que el potencial d'energia és harmònic, i això equival a dir que ens quedem només amb el primer terme del potencial anharmònic¹¹:

$$V^{(m)}[s, u_m(s)] = \frac{1}{2}k_2(s)[u_m(s)]^2 + k_3(s)[u_m(s)]^3 + k_4(s)[u_m(s)]^4 + \dots \quad (3.2.36)$$

on k_i és la i -èsima constant de força de mode normal principal; $u_m(s)$ és la coordenada del mode normal per a una geometria \mathbf{x} propera a $\mathbf{x}(s)$:

$$u_m(s) = [\mathbf{x} - \mathbf{x}(s)]\mathbf{L}_m^{GT}(s) \quad (3.2.37)$$

L'aproximació harmònica resulta acurada en la majoria dels casos, tot i que en algunes excepcions pot ser una font d'error important. Existeixen diferents maneres d'introduir l'anharmonicitat en el càlcul de la funció de partició. A continuació s'explica el cas particular de les rotacions impedides (*hindered rotations*, HR).

Els modes normals que corresponen a freqüències baixes poden presentar rotacions impedides, afectant sobretot a espècies com són aquelles enllaçades feblement i els estats de transició. En aquests casos, es produeix una transició entre les rotacions lliures (*free rotor*, FR), majoritàries a altes temperatures, i el model de l'oscil·lador harmònic vibracional (*harmonic oscillator*, HO) a baixes temperatures (mirar Figura 3.2).

Considerant una molècula amb una freqüència baixa que correspon a una torsió, es defineix P com el nombre de mínims diferents, cadascú amb simetria σ_j ($j=1,2,\dots,P$)⁸⁶. El nombre total de mínims al llarg de la coordenada de torsió, M , en l'interval entre 0 i 2π seria:

$$M = \sum_{j=1}^P \sigma_j \quad (3.2.38)$$

Per exemple, la molècula d'età tindria $P=1$ i $\sigma_1=3$, mentre que 1,2-dicloroetà tindria $P=2$, $\sigma_1=1$ (*trans*) i $\sigma_2=2$ (*gauche*).

A temperatures altes, on es dona la relació $k_B T \gg V_{rot,j}^\ddagger$, sent $V_{rot,j}^\ddagger$ la barrera energètica per a la rotació interna de cada mínim diferent j , la funció de partició ve representada pel model de rotació lliure:

$$q^{FR} = \frac{(2\pi I k_B T)^{1/2}}{\hbar \sigma} \quad (3.2.39)$$

on I és el moment efectiu d'inèrcia, calculat com una mitjana ponderada, i σ el nombre de simetria efectiu, definit com el quocient M/P .

A temperatures baixes, la relació $k_B T \ll h\nu_j$ és vàlida, on ν_j representa la freqüència vibracional que estem tenint en compte. En aquest cas, suposem que és suficientment acurada la descripció de l'oscil·lador harmònic:

$$q^{HO} = \sum_{j=1}^P \frac{e^{-(V_j + h\nu_j/2)/k_B T}}{1 - e^{-h\nu_j/k_B T}} \quad (3.2.40)$$

V_j és l'altura de cada mínim d'energia potencial respecte al de més baixa energia, el qual adopta el valor de $V_1=0$. La freqüència harmònica ν_j es pot definir en els següents termes a partir del potencial de torsió:

$$\nu_j = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{V_{rot,j}^\ddagger}{2I_j} \right)^{1/2} M \quad (3.2.41)$$

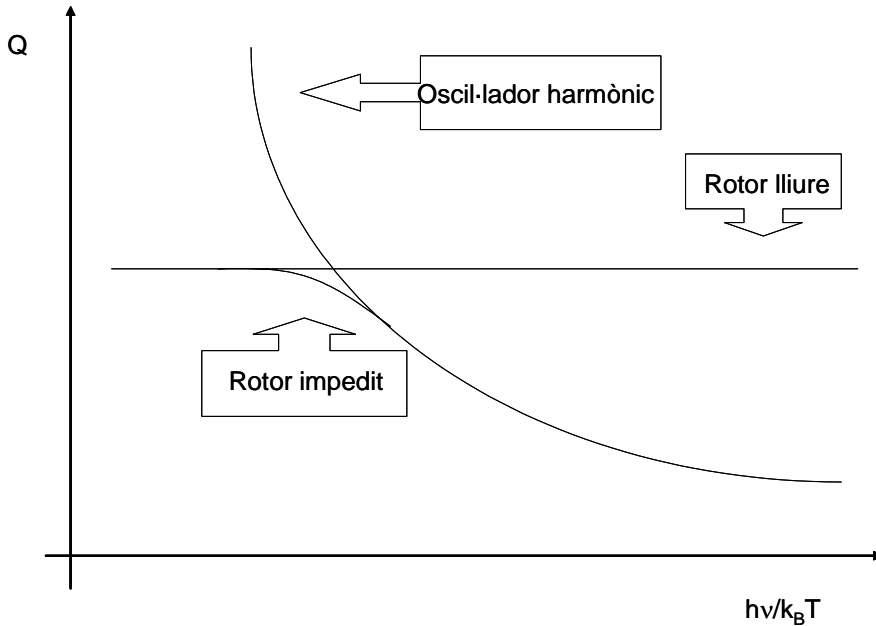


Figura 3.2. Representació esquemàtica de la forma de la funció de partició Q front $h\nu/k_B T$ per a un oscil·lador harmònic, un rotor lliure, i un rotor impedit, sent ν la freqüència vibracional i T la temperatura⁸⁷.

En el cas intermedi on el terme $k_B T$ caiga entre els dos límits, $h\nu_j \leq k_B T \leq V_{rot,j}^\ddagger$, la funció de partició ve donada per una expressió intermèdia:

$$q^I = \frac{k_B T}{h} \sum_{j=1}^P \frac{e^{-V_j/k_B T}}{\nu_j} \quad (3.2.42)$$

És necessari definir una funció d'interpolació que ens relacione els tres règims. Entre les diverses funcions d'interpolació proposades a la bibliografia, a aquest treball s'ha emprat la següent:

$$q = q^{HO} \tanh(q^{FR} / q^I) \quad (3.2.43)$$

la qual es pot demostrar que tendeix a q^{HO} per a temperatures baixes, i a q^{FR} per a temperatures altes.

Per tal de calcular la funció de partició d'una rotació impedita s'han de conèixer almenys les següents magnituds: el moment d'inèrcia I_j , la freqüència vibracional ν_j i la barrera de rotació interna $V_{rot,j}^\ddagger$. Depenent de com s'obtenen aquestes magnituds (a partir de dades experimentals o de càlculs teòrics), es defineixen diferents models de càlcul de la funció de partició. Per exemple, el model $C\omega$ implementat al programa POLYRATE requereix que I_j es calcule amb un model curvilini, que ν_j s'obtinga amb càlculs electrònics o amb les dades experimentals, i que $V_{rot,j}^\ddagger$ es calcule mitjançant l'equació (3.2.41).

Factor de simetria

El nombre rotacional de simetria σ es defineix de manera tradicional com el nombre de configuracions equivalents que s'obtenen per rotació de la molècula. Tanmateix, aquest concepte és massa limitat, ja que no té en compte l'isomerisme òptic, i en molts casos pot portar a situacions confuses. La possible degeneració del camí de reacció per isomerisme òptic queda introduïda dins d'una nova magnitud anomenada factor de simetria mitjançant el paràmetre n^\ddagger , que és el nombre de punts de sella equivalents que no es relacionen per rotació de la molècula, sinó per un pla de reflexió, i pel paràmetre n que és el nombre d'isòmers òptics a reactius.

L'expressió per al factor de simetria de la reacció seria⁸⁸:

$$\sigma(s) = \frac{n^\ddagger \sigma^R}{n \sigma^{GT}(s)} \quad (3.2.44)$$

on σ^R és el producte dels nombres rotacionals de simetria dels reactius i $\sigma^{\text{GT}}(s)$ de l'estat de transició generalitzat. Aleshores, en el càlcul de les constants de velocitat canòniques i microcanòniques, la $q(T)$, la $G(E)$, i la $\rho(E)$ corresponen a un sol isòmer òptic i per això cal corregir amb els paràmetres n^\ddagger i n . Tal i com està expressat el factor de simetria, aquest és una funció del valor de s , ja que depèn d'on col·loquem l'estat de transició generalitzat. No obstant això, i per simplificar, en la pràctica aproximem el nombre rotacional de simetria del GTS pel corresponent a l'estructura de punt de sella $\sigma^\ddagger(s)$.

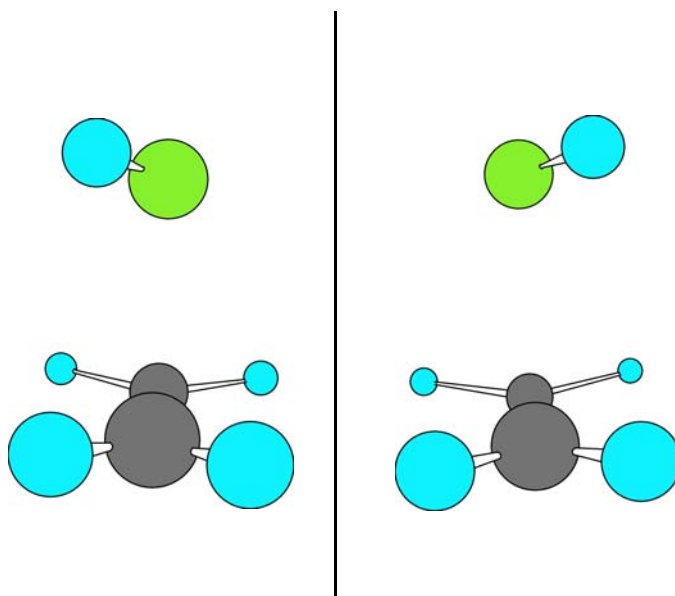


Figura 3.3. Isòmers òptics de l'estat de transició per a la reacció entre etilè i àcid clorhídric.

Hi ha casos on resulta complicat l'establiment del valor per al paràmetre n^\ddagger i/o n . Quan existeixen dues possibles conformacions de la molècula que són imatges especulars una d'altra, n^\ddagger pren el valor 2. Aquest és el cas de la Figura 3.3, on es representa el punt de sella corresponent a la formació de la molècula de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a partir de C_2H_4 i HCl . Altra possibilitat seria que aquest punt de sella fóra pla, i per tant li correspondria un valor de n^\ddagger igual a 1.

Què passa aleshores si aquest punt de sella és quasi pla, tot i que el diedre corresponent no arriba a tenir un valor de 0 graus?. En aquest cas, s'hauria de donar a n^\ddagger un valor de 2, però no tindria un significat físic clar. Es pot entendre millor mirant la Figura 3.4, on es representen diferents potencials per a un punt de sella genèric: (a) el cas on coexisteixen dos punts de sella isòmers òptics amb estructura ben diferenciada, necessitant altes energies per a interconvertir-se i, (b) el cas simètric.¹⁰

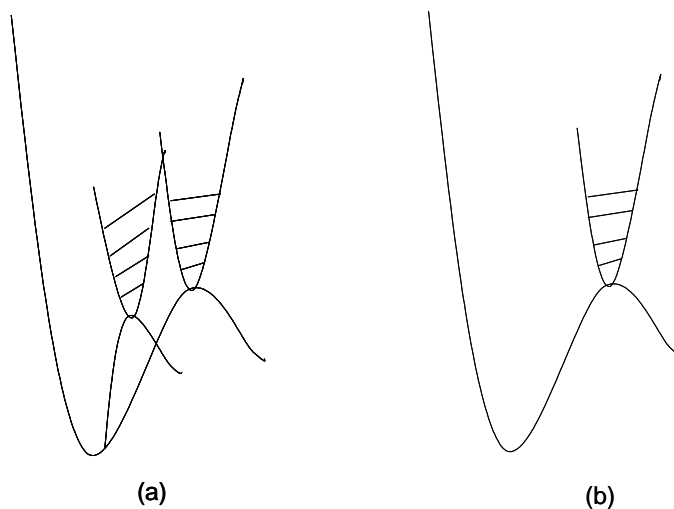


Figura 3.4. Potencials esquemàtics de tres possibles situacions: (a) dos isòmers òptics de geometria molt diferent i barrera alta d'interconversió; (b) espècie única.

B) Efectes quàntics en la coordenada de la reacció

En el desenvolupament de la TST s'ha assumit que el moviment de la coordenada de reacció és clàssic i separable. Aquesta aproximació introdueix deficiències en el model, i s'ha fet un esforç per corregir-les. En aquest sentit, es formula l'existència d'un factor corrector que rep el nom de coeficient de transmissió i multiplica l'expressió de la constant de velocitat. En aquest apartat es tractarà la part de coeficient de transmissió que corregeix la coordenada de reacció per tal d'incloure els efectes quàntics^{14, 18}.

De forma genèrica, l'expressió del coeficient de transmissió és la següent:

$$\kappa^{CVT/G}(T) = \frac{\int_0^{\infty} P^G(E) \exp(-\beta E) dE}{\int_0^{\infty} P_C^{CVT}(E) \exp(-\beta E) dE} \quad (3.2.45)$$

on $P^G(E)$ és la probabilitat de transmissió quàntica i $P_C^{CVT}(E)$ és la probabilitat de transmissió clàssica, totes dues avaluades per a promig tèrmic. El superíndex G fa referència a quin tractament es fa servir per introduir els efectes quàntics en la coordenada de reacció.

La probabilitat de transmissió clàssica es defineix com:

$$P_C^{CVT}(E) = H[E - V^{AG}] \quad (3.2.46)$$

on V^{AG} és el màxim de l'energia adiabàtica (energia potencial més ZPE) respecte al zero d'energies. La funció d'Heaviside $H[x]$ val 1 per a $x > 0$ i 0 per a $x < 0$, i per tant, el límit inferior de la integral en el divisor de l'equació (3.2.45) es transforma en V^{AG} .

Per a definir la probabilitat de transmissió quàntica, $P^G(E)$, es pot fer ús, entre d'altres, d'un dels següents mètodes:

a. Túnel de curvatura zero (zero curvature tunneling, ZCT)

En el tractament ZCT, a diferència dels següents més sofisticats, no es té en compte la curvatura del camí, és a dir, l'angle entre els vectors gradient de les regions de reactius i de productes. Estem suposant que la correcció de l'efecte túnel ve dominada pel moviment al llarg de la coordenada de la reacció.

La probabilitat de transmissió ZCT és:

$$P^{ZCT}(E) = \frac{1}{1 + e^{2\theta(E)}} \quad (3.2.47)$$

per a energia E entre $E_0 < E < V^{AG}$, on E_0 és l'energia adiabàtica màxima entre la dels reactius i la dels productes; per altra banda, $P^{ZCT}(E)$ és zero per a energies des de 0 fins E_0 . La funció $\theta(E)$ rep el nom d'integral d'acció imaginària i ve donada per:

$$\theta(E) = \frac{1}{\hbar} \int_{s<}^{s>} \sqrt{2\mu [V_a^G(s) - E]} ds \quad (3.2.48)$$

on μ és la massa reduïda del sistema (que prenem com a 1), $V_a^G(s)$ l'energia adiabàtica en el punt s , i $s<$ i $s>$ indiquen els punts de retorn clàssics pel camí de túnel amb energia E . Considerant les diferents regions d'energia E , la probabilitat de transmissió ZCT pren els valors:

$$P^{ZCT}(E) = \begin{cases} 0, & E < E_0 \\ \frac{1}{1 + e^{2\theta(E)}}, & E_0 \leq E \leq V^{AG} \\ 1 - P^{ZCT}(2V^{AG} - E), & V^{AG} \leq E \leq 2V^{AG} - E_0 \\ 1, & 2V^{AG} - E_0 < E \end{cases} \quad (3.2.49)$$

b. Túnel de curvatura xicoteta (small curvature tunneling, SCT)

Més acurat resulta el tractament que té en compte l'aparició d'una certa curvatura al llarg del camí, concepte amb sentit físic en el sistema de coordenades isoenergètic. La curvatura del camí de reacció té associat un efecte centrífug negatiu, el qual produeix una sortida del sistema del camí de reacció, acurtant el camí de túnel (*corner cutting*) respecte al cas ZCT. Aquest fenomen el produeix l'acoblament dels graus de llibertat ortogonals al camí de reacció amb la coordenada de reacció.

En el cas en què la curvatura és xicoteta, es pot tractar l'efecte emprant una massa reduïda efectiva (que substitueix a la μ a l'equació 3.2.48) per al moviment del camí de reacció. L'aproximació de túnel de curvatura xicoteta (SCT) ens proporciona l'expressió per a aquesta massa reduïda efectiva:

$$\mu_{eff}^{SCT}(s) = \mu \prod_{m=1}^{3N-\eta-1} \min \left\{ \frac{\exp[-2a_m(s) - [a_m(s)]^2 + (dt_m(s)/ds)^2]}{1} \right\} \quad (3.2.50)$$

on $t_m(s)$ és el valor de la coordenada normal $u_m(s)$ en el punt de retorn de l'energia de punt zero pel mode m en la cara còncava del MEP, i $a_m(s)$ és:

$$a_m(s) = |B_{mF}(s)t_m(s)| \quad (3.2.51)$$

on $B_{mF}(s)$ són els components de la curvatura en un punt s del camí:

$$B_{mF}(s) = -[\text{signe}(s)] \sum_{i=1}^{3N} \frac{dV_i(s)}{ds} L_i^{GT}(s) \quad (3.2.52)$$

és a dir, l'acoblament entre els diferents modes normals m i el gradient normalitzat a cada valor de la coordenada de reacció.

c. Túnel de curvatura gran (large curvature tunneling, LCT)

En els casos on la curvatura del camí es gran, l'aproximació SCT pot subestimar la probabilitat de l'efecte túnel. En aquest sentit s'han desenvolupat els mètodes que tracten el LCT, que no han estat emprats al llarg d'aquest treball de tesi.

3.2.4. Reaccions amb més d'un pou i/o canal: teoria estadística unificada

El càlcul de la constant de velocitat global per a una superfície d'energia potencial amb més d'un pou requereix de l'ús de les següents formulacions:

1. Model estadístic unificat (US)

Aquest model ha estat proposat per a descriure reaccions amb més d'un coll d'ampolla⁸⁹. En la seua primera derivació, es feu com a aplicació de l'anàlisi de bifurcació d'Hirschfelder-Wigner a un col·lectiu microcanònic. La constant depenent de la temperatura per aquest model vindria donada per:

$$k^{US}(T) = \frac{q_{el}^{GT}(T)}{\beta h \Phi^R(T)} \int_0^\infty N_{vr}^{US}(E) \exp(-\beta E) \beta dE \quad (3.2.53)$$

on

$$N_{vr}^{US}(E) = N_{vr}^{\mu VT}(E) \Gamma^{US}(E) \quad (3.2.54)$$

i $\Gamma^{US}(E)$ és el factor multiplicador definit pel model US com¹⁸:

$$\Gamma^{US}(E) = \left(1 + \frac{N_{vr}^{\mu VT}(E)}{N_{vr}^{\min}(E)} - \frac{N_{vr}^{\mu VT}(E)}{N_{vr}^{\max}(E)} \right)^{-1} \quad (3.2.55)$$

per al cas que queda reflectit a la Figura 3.5, on el camí de reacció passa per un primer coll d'ampolla que connecta amb un intermedi de reacció. Aquest intermedi pot evolucionar a través d'un segon coll d'ampolla per donar lloc als productes finals. En aquest cas, $N_{vr}^{\mu VT}(E)$ correspondria al nombre d'estats del punt de sella amb més energia, $N_{vr}^{\max}(E)$ al segon punt de sella en energia, i $N_{vr}^{\min}(E)$ a l'espècie intermèdia. Definint $N_{vr}^{GT}(E, s)$ com a suma d'estats rotovibracionals amb energia total menor o igual a E , i en funció de s , $N_{vr}^{\mu VT}(E)$ és el mínim més baix de $N_{vr}^{GT}(E, s)$ en funció de s ; $N_{vr}^{\min}(E)$ és el segon mínim més baix i $N_{vr}^{\max}(E)$ és el màxim de $N_{vr}^{GT}(E, s)$ corresponent a l'intermedi.

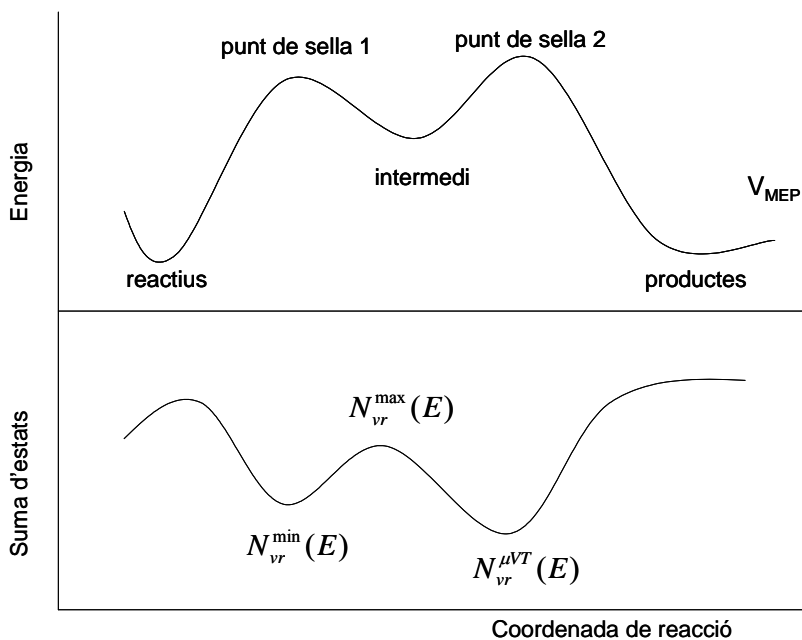


Figura 3.5. Perfil d'una reacció amb més d'un coll d'ampolla, on es pot aplicar el model estadístic unificat (US). Baix es representa l'energia potencial clàssica i dalt la suma d'estats corresponent⁷⁵.

2. Model estadístic unificat canònic (CUS) i model estadístic unificat canònic competitiu (CCUS)

Si apliquem el mateix anàlisi a un col·lectiu canònic, obtindrem les expressions del model estadístic unificat canònic (CUS)⁹⁰:

$$k^{CUS}(T) = k^{CVT}(T) \Gamma^{CUS}(T) \quad (3.2.56)$$

sent $k^{CVT}(T)$ la constant de velocitat corresponent al coll d'ampolla associat a la barrera d'energia lliure més alta des dels reactius. Ara el factor multiplicatiu CUS es defineix en termes de constants de velocitat:

$$\Gamma^{CUS}(T) = \left(1 - \frac{k^{CVT}(T)}{k^{\min}(T)} + \frac{k^{CVT}(T)}{k^{\max}(T)} \right)^{-1} \quad (3.2.57)$$

on k^{max} és la constant de velocitat corresponent al segon coll d'ampolla, i k^{min} és el flux avaluat en el mínim d'energia lliure corresponent a l'intermedi de la Figura 3.5. Fent les operacions adients, s'obté l'expressió:

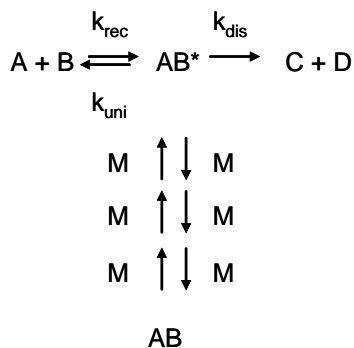
$$\frac{1}{k^{CUS}(T)} = \frac{1}{k^{CVT}(T)} - \frac{1}{k^{min}(T)} + \frac{1}{k^{max}(T)} \quad (3.2.58)$$

Altra possibilitat és que els reactius bifurquen en dos o més camins competitius. En aquest cas, s'aplica la teoria unificada canònica competitiva (CCUS)⁹¹, segons la qual, la constant global a partir dels reactius, és igual a la suma de totes les constants dels possibles canals reactius que parteixen d'eixos reactius:

$$k^{CCUS}(T) = \sum_{i=1, \text{canals}} k_i(T) \quad (3.2.59)$$

3.3. Sistemes dependents de la pressió: l'equació *master*

A l'apartat de la Introducció dedicat a la dependència de la constant de velocitat amb la pressió, ja es va fer referència al fenomen i al tipus de circumstàncies en què es produeix (en concret, al cas de les reaccions atmosfèriques). Ara es desenvoluparà el tema i es posaran de relleu els models triats a la tesi. S'ha de dir que l'esquema genèric de les reaccions estudiades ha sigut el següent:



on els reactius A i B formen un complex AB* amb excés d'energia, que pot dissociar-se en els productes C i D, relaxar-se col·lisionalment, o revertir cap a reactius. En general, la constant de recombinació k_{rec} es calcula a partir de la constant unimolecular k_{uni} , la qual s'ha obtingut resolent l'equació *master*. La relació entre les dos constants serà definida al final d'aquest apartat.

1. Constants de velocitat microcanòniques

El pas reactiu en un procés dependent de la pressió ha estat descrit mitjançant l'ús de la teoria RRKM (Rice, Ramsperger, Kassel i Marcus). Aquest entramat teòric diu al respecte de la ruptura d'un enllaç en la molècula, que les col·lisions proporcionen al reactiu l'energia interna (en el sentit en que està associada als graus de llibertat interns), i aquesta es distribueix per tots els graus de llibertat de la molècula. L'energia s'acumula fins que arriba a ser suficient per a trencar l'enllaç. La constant $k(E)$ és la inversa del temps promig requerit per a que l'enllaç s'allargue suficientment. Si s'inclou dins de l'expressió el factor de simetria σ (explicat abans) que inclou el comptatge

d'isòmers òptics de l'estructura del punt de sella i de reactius, i s'introdueix el concepte de suma d'estats ($G^\ddagger(E - E_0)$), nombre total d'estats amb energia menor o igual que E , i $\rho(E)$ és la densitat d'estats de reactius (aquestes dues darreres magnituds referides a un sol isòmer), s'obté el següent:

$$k(E) = \sigma \frac{1}{h} \frac{G^\ddagger(E - E_0)}{\rho(E)} \quad (3.3.1)$$

E_0 fa referència a l'energia de la barrera, i al igual que E , inclou la energia de punt zero.

Les dues hipòtesis fonamentals de la teoria RRKM són:

- Ergodicitat, és a dir, que l'energia vibracional de la molècula és ràpidament redistribuïda sobre tots els graus de llibertat en l'escala de temps de la reacció, a causa de l'acoblament entre aquests graus de llibertat. En altres paraules, al que fa referència aquesta hipòtesi és al fet de que si l'energia de la molècula és superior a l'energia de la barrera de la reacció, finalment l'energia repercutirà sobre l'enllaç que es pot trencar, sense tenir en compte la manera en que s'excita la molècula.
- No recreuament o hipòtesi fonamental de la teoria de l'estat de transició, que suposa que totes les trajectòries que travessen una superfície divisòria entre reactius i productes, aniran cap a productes sense tornar cap a reactius.

Graus de llibertat actius i inactius

En el càlcul de la densitat d'estats, és a dir, el nombre d'estats en l'interval d'energia dE , l'energia interna inclou, per una banda, els graus de llibertat corresponents a tots els modes interns de vibració i les rotacions internes. Respecte a les translacions, no participen de la redistribució d'energia en la molècula per a que es complisca la conservació del moment lineal. En el cas de les rotacions externes, la situació és més complicada, ja que la conservació del moment angular no exclou la possibilitat d'acoblament rovibracional. En les molècules poliatòmiques no lineals els tres graus de llibertat de rotació externa vénen definits pels moments d'inèrcia dels tres eixos

principals I_A , I_B , i I_C . Una aproximació molt acceptada i que dóna bons resultats és suposar que la molècula és un trompo simètric (model pseudodiatòmic, veure Figura 3.6)⁹². Els moments d'inèrcia I_A i I_B són considerats com a idèntics i les rotacions corresponents es consideren inactives per a la redistribució d'energia en la molècula. El tercer moment d'inèrcia, I_C , correspon a l'eix del trompo simètric, i la rotació relacionada rep el nom de K-rotor. S'assumeix que el K-rotor és capaç d'intercanviar l'energia lliurement amb la resta de graus de llibertat vibracionals i de rotacions internes⁹²⁻⁹⁵.

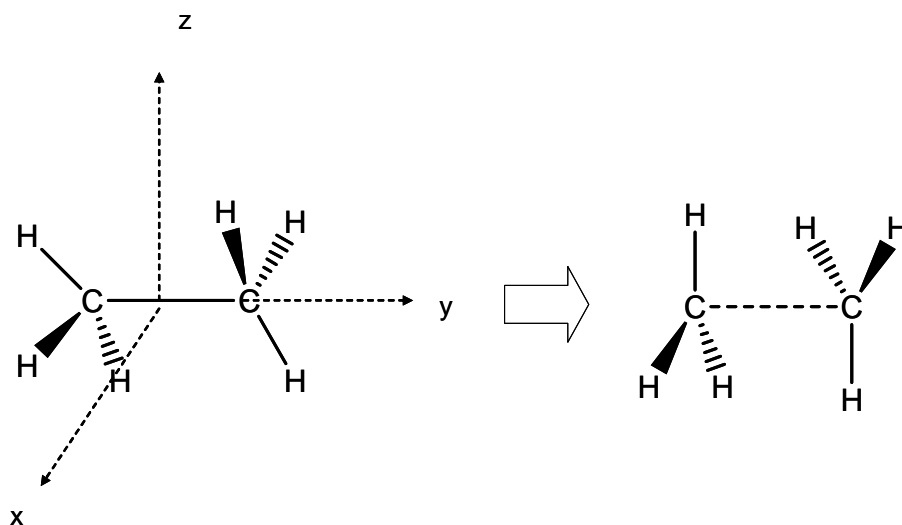


Figura 3.6. Dissociació de l'età. Els eixos rotacionals externs x i z són considerats inactius, i per tant, s'assumeix que el moment angular total per a aquests eixos, que després es converteix en el moment angular orbital dels fragments separats, es conserva. La rotació al voltant de l'eix y és considerada activa¹⁰.

L'aproximació del trompo simètric ve justificada per diferents aspectes¹⁰:

- El moment angular orbital corresponent a la rotació externa bidimensional és una aproximació acceptable al moment angular total de la molècula reactiva.

- Es pot aproximar que el moment angular orbital es conserva durant el procés reactiu, ja que la variació en el moment angular total ocasionat per les rotacions actives contribueix molt lleugerament en el moment angular orbital.
- És fàcil d'implementar i funciona bastant bé.

Constant microcanònica bidimensional i aproximació del model pseudodiatòmic

Entre les limitacions de l'aproximació del trompo simètric, està el fet de que no es consideren actius tots els graus de llibertat de les rotacions externes, i per tant no es té en compte l'alliberament d'energia rotacional cap als graus de llibertat actius a mesura que la molècula s'acosta a l'estructura de l'estat de transició. En alguns casos és necessari tractar explícitament el moment angular en el càlcul de la constant de velocitat microcanònica. Existeix tota una formulació per tal d'obtenir constants de velocitat bidimensionals $k(E,J)$ ¹⁰.

Tanmateix, el càlcul de constants dependents de l'energia i el moment angular és encara costós i la seua implementació en els paquets de programes és limitada. Normalment el que es fa és afegir alguna correcció que tracte d'introduir els efectes del moment angular sobre la constant de velocitat $k(E)$. El model pseudodiatòmic utilitzat al programa MULTIWELL es fa servir amb aquest objectiu, i proporciona una barrera de reacció corregida (correcció centrífuga)^{10, 92, 94}:

$$E_0^T = E_0 - k_B T \left\{ 1 - \frac{I_A}{I_A^\ddagger} \right\} \quad (3.3.2)$$

on I_A^\ddagger i I_A corresponen al moment d'inèrcia de la rotació externa bidimensional inactiva per a l'estat de transició i el reactiu, respectivament. El valor corregit de la barrera s'introdueix a l'expressió (3.3.1) de la constant de velocitat.

Reversibilitat microscòpica: relació entre les constants unimolecular i de recombinació

L'expressió per a la constant de velocitat unimolecular a pressió infinita en funció de $k(E)$ i $\rho(E)$ és la següent:

$$k_{uni,\infty}(T) = \frac{1}{Q(T)} \int_{E_0}^{\infty} k(E) \rho(E) \exp(-E/k_B T) dE \quad (3.3.3)$$

on $Q(T)$ és la funció de partició dels graus de llibertat interns del reactiu:

$$Q(T) = \int_0^{\infty} \rho(E) \exp(-E/k_B T) dE \quad (3.3.4)$$

Les reaccions unimolecular i de recombinació:



venen definides per un perfil com el de la Figura 3.7. En l'equilibri, el flux de trajectòries per al sistema de recombinació és igual al flux del sistema de dissociació. Dit d'altra manera, els dos processos comparteixen el mateix estat de transició. En les condicions de pressió infinita es dona la mateixa relació.

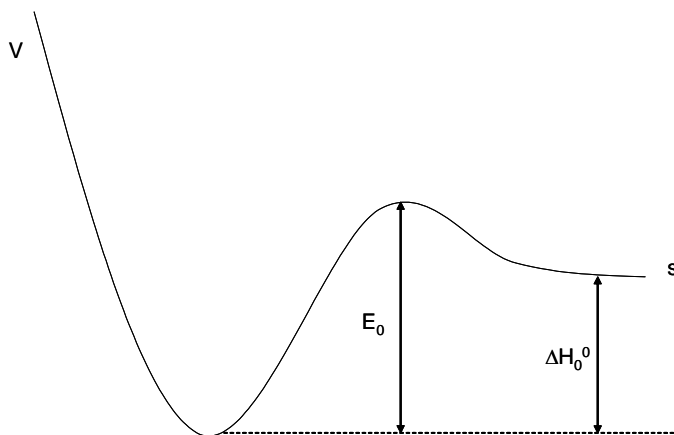


Figura 3.7. Representació esquemàtica de l'energia potencial front a la coordenada de reacció per a un sistema tipus $AB \leftrightarrow A + B$ (dissociació/recombinació).

Si es descriuen les constants de velocitat a pressió infinita per als processos unimolecular i de recombinació en funció de les funcions de partició de reactiu/s i de l'estat de transició:

$$k_{uni,\infty} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_{AB}} e^{-E_0/k_B T} \quad (3.3.6)$$

$$k_{rec,\infty} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-(E_0 - \Delta E_0^0) / k_B T} \quad (3.3.7)$$

La relació entre les dues constants de velocitat és la constant d'equilibri entre les espècies A, B i AB. La validesa d'aquesta relació queda limitada a la zona l'alta pressió, mentre que en la regió de caiguda, és necessària l'aplicació d'un factor multiplicatiu¹⁰.

$$\frac{k_{rec,\infty}}{k_{uni,\infty}} = K_{eq} = \frac{Q_{AB}}{Q_A Q_B} e^{-\Delta E_0^0 / k_B T} \quad (3.3.8)$$

Implementació de la teoria estadística RRKM

Per tal d'avaluar el valor de les densitats d'estats, tant del reactiu com de l'estat de transició, en l'equació (3.3.1), normalment es suposa que el Hamiltonià rovibracional pot separar-se en sumes de termes que representen oscil·ladors harmònics individuals de cada mode vibracional, i rotors lliures o impeditos¹⁰. La justificació per a aquesta separabilitat vindria donada pel fet de què els termes d'acoblament entre els diferents modes de vibració i les rotacions són suficientment xicotets per a no ser tinguts en compte. S'ha d'incidir que tot i ser valors xicotets, l'acoblament entre vibracions i rotacions és el causant de la ràpida redistribució d'energia en la molècula (hipòtesi ergòdica). Com a conseqüència de la separabilitat del Hamiltonià total, la densitat d'estats total es pot expressar com una convolució de les densitats d'estat de cada mode individual. Per exemple, en una molècula amb dos graus de llibertat, definiríem la densitat d'estats de convolució com:

$$\rho_{1,2}(E) = \int_0^E \rho_1(E_+) \rho_2(E - E_+) dE_+ \quad (3.3.9)$$

El procediment emprat per al càlcul de la densitat d'estats total és el següent:

- Determinació de la densitat d'estats dels graus de llibertat rotacionals actius mitjançant l'aproximació clàssica.

- Determinació numèrica de la densitat d'estats dels graus de llibertat vibracionals mitjançant un algorisme de comptatge tipus Beyer-Swinehart⁹⁶.
- Convolució de les densitats d'estat rovibracionals.

El càlcul de la densitat d'estats rotacional es du a terme emprant l'aproximació clàssica, ja que l'espaiat entre nivells d'energia rotacional és molt estret.

La convolució de les densitats d'estat vibracionals es pot realitzar clàssicament, però a diferència de les rotacions, el resultat obtingut no és suficientment acurat en la majoria de casos. Molt més precís és el comptatge directe d'estats quàntics, on es tenen en compte totes les possibles combinacions de nombres quàntics vibracionals amb una energia específica:

$$\rho(E) = \frac{\text{nombre de combinacions amb energia entre } E \text{ i } E + \Delta E}{\Delta E} \quad (3.3.10)$$

No obstant això, el comptatge directe d'estats és molt costós computacionalment, ja que es requereixen un nombre de bucles en el càlcul proporcional al nombre d'oscil·ladors de la molècula. El que es fa normalment és aplicar l'algorisme Beyer-Swinehart de comptatge d'estats, o un de similar⁹⁶. Per exemple, al paquet de programes MULTIWELL s'utilitza l'algorisme de Stein-Rabinovitch, que és una millora al comptatge d'estats Beyer-Swinehart, ja que inclou l'efecte de l'anharmonicitat sobre la densitat d'estats vibracionals³⁸.

L'avantatge de l'algorisme de Beyer-Swinehart front al comptatge directe és que pot ser programat amb unes poques línies de codi i és molt ràpid d'execució. A continuació s'exposa un breu esquema de la implementació de l'algorisme per obtenir la densitat d'estats d'un conjunt de n oscil·ladors harmònics:

- 1) Inicialització del vector de convolució:
 - a. $\rho(0) = 1$, corresponent a l'estat fonamental
 - b. $\rho(i) = 0$ per a $i > 0$, la resta d'estats no estan disponibles inicialment

- 2) Per a cada $j = 1, n$ (comptador que passa per tots els oscil·ladors harmònics)
- 3) Per a cada $i = v_j, m$ on v_j és el valor de la freqüència per a l'oscil·lador j , i m és el valor màxim d'energia considerada en el comptatge
- 4) Es defineix la quantitat:

$$\rho(i) = \rho(i) + \rho(i - v_j)$$
- 5) Es fa córrer un bucle per tots els valors d' i
- 6) Es fa córrer un bucle per tots els valors de j
- 7) Es finalitza el programa

La convolució de les densitats d'estat rovibracionals es pot realitzar mitjançant el mètode desenvolupat per Astholz et al⁹⁷. En aquest mètode, es modifica el vector d'iniciació de la convolució dels modes vibracionals, per a que continga les densitats d'estats rotacionals avaluades prèviament (des del punt de vista clàssic). Concretament es substitueix el vector de l'apartat 1) per $\rho = \rho_{\text{rot}}$. La resta del procés és idèntic al que s'ha explicat al paràgraf anterior.

2. Transferència d'energia col·lisional (TEC)

Excepte a altes pressions, les reaccions unimoleculares depenen de la transferència d'energia col·lisional, i per tant, aquest procés és un pas determinant de la velocitat de la reacció. La TEC es quantifica amb la constant de velocitat $R(E, E')$, que reflexa el procés pel què la molècula reactiva amb energia inicial E' col·lisiona amb el gas circumdant M , per a quedar finalment amb energia E . Es veurà més endavant que es necessita escassa informació sobre la forma concreta d'aquesta funció $R(E, E')$, sent suficient conèixer una mitjana de la TEC, com és l'energia mitjana transferida per col·lisió, $\langle \Delta E \rangle$. Aquesta informació pot ser obtinguda mitjançant simulacions de trajectòries, o bé amb models aproximats que descriurem més avall. Les trajectòries descriuen de manera més precisa el sistema, però tenen l'inconvenient de ser costoses computacionalment. Habitualment, així com en aquest treball de tesi, es fa ús dels mètodes aproximats, menys correctes, però més assequibles.

La definició correcta de $R(E,E')$, la constant de velocitat de transferència d'energia, és el nombre de col·lisions per unitat de temps i per molècula reactiva, què comença amb el reactiu tenint energia E' en els graus de llibertat actius, i acaba amb energia entre E i $E+dE$. Una factorització arbitrària que es sol fer de $R(E,E')$ és la següent²⁵:

$$R(E, E')dE = \int_0^{\infty} R(E, E')dE \left\{ \frac{R(E, E')dE}{\int_0^{\infty} R(E, E')dE} \right\} = \omega P(E, E')dE \quad (3.3.11)$$

on ω és la freqüència de col·lisió total, i $P(E,E')$ és la probabilitat d'energia transferida per col·lisió. Aquesta factorització és per conveniència, i les dues magnituds no són independents. La freqüència de col·lisió total pot definir-se en termes de:

$$\omega = k_{coll} [M] \quad (3.3.12)$$

on k_{coll} és la constant bimolecular de les col·lisions inelàstiques, i $[M]$ és la concentració del gas circumdant. La probabilitat $P(E,E')$ compleix la condició de normalització:

$$\int_0^{\infty} P(E, E')dE = 1 \quad (3.3.13)$$

Una aproximació molt emprada per a descriure la TEC és suposar que la col·lisió es produeix entre dues partícules esfèriques de radi r sota un potencial d'interacció simètric radial, què normalment és un potencial tipus Lennard-Jones:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.3.14)$$

on ε i σ són els paràmetres de Lennard-Jones. A la Figura 3.8 es pot observar la trajectòria clàssica per a la dispersió (*scattering*) elàstica de dues partícules sense estructura. El paràmetre d'impacte b correspon a la distància més curta entre els centres de masses de les partícules, si la partícula correguera al llarg de la

trajectòria sense potencial d'interacció. L'avantatge d'aquesta simplificació del problema, on les dues molècules que col·lisionen són reduïdes a partícules esfèriques, és que el Hamiltonià a resoldre queda reduït a un problema monodimensional en termes de variables radials. No obstant això, té l'inconvenient de que el model és massa simplificat, i no pot, per exemple, mostrar la transferència d'energia interna, perquè no té en compte la forma i graus de llibertat de les dues molècules col·lisionants. Per tal d'obtenir un mètode més precís per a descriure la TEC, s'haurien d'incloure en el model tots el graus de llibertat del reactiu i la seua orientació. Tanmateix, aquesta opció és molt cara computacionalment i està fora dels objectius d'aquest treball de tesi.

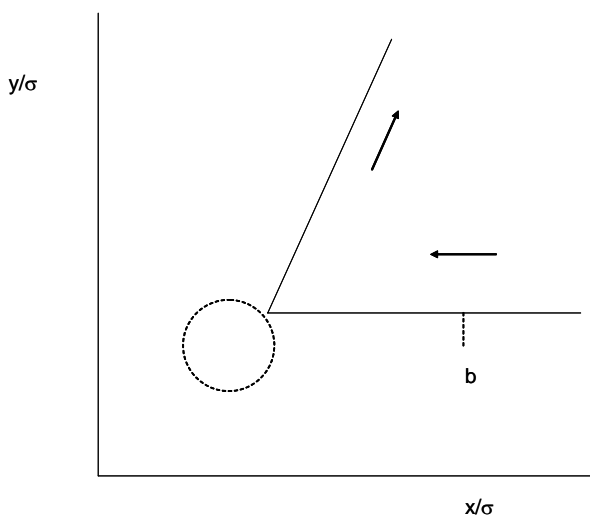


Figura 3.8. Trajectòria clàssica per a la dispersió elàstica de dues partícules, baix un potencial de Lennard-Jones. Les distàncies estan mesurades en unitats de σ (l'esfera té un radi σ), sent b el paràmetre d'impacte¹⁰.

La funció de la constant de velocitat $R(E,E')$ té unes característiques determinades que s'han de tenir en compte¹⁰:

- Els processos que suposen un gran canvi d'energia, és a dir, un valor molt alt per a $|E-E'|$, tenen una baixa probabilitat de produir-se, i per tant, el valor de $R(E,E')$ en eixos casos és baix. Les

col·lisions són febles, i es necessita més d'una, per a que es produisca un canvi important en l'energia

- $R(E,E')$ pren un valor molt alt per a $E \approx E'$, i presenta un denominat pic elàstic quan $E = E'$, que clàssicament pot arribar a ser infinit. No obstant això, la contribució d'aquest tipus de col·lisions a la transferència d'energia és en la majoria de casos poc important

S'ha de dir que el concepte de col·lisió no és correcte excepte en el model d'esferes rígides, ja que la funció potencial no es fa zero a una distància determinada, sinó que decau gradualment. Es substitueix el concepte de col·lisió per la velocitat del procés en qüestió, tot i que resulta útil intuïtivament parlar en termes de col·lisions.

A més del que s'ha parlat, $R(E,E')$ presenta una restricció mecànico-estadística, ja que s'ha de complir la reversibilitat microscòpica:

$$f(E')R(E, E') = f(E)R(E', E) \quad (3.3.15)$$

on $f(E)$ representa:

$$f(E) = \frac{\rho(E) \exp(-E/k_B T)}{\int_0^{\infty} \rho(E) \exp(-E/k_B T) dE} \quad (3.3.16)$$

El significat físic de la reversibilitat microscòpica és que el sistema en col·lisió amb un gas circumdant, ha d'arribar a un equilibri tèrmic després d'un temps suficientment llarg.

Moments de la funció de probabilitat $P(E,E')$

És útil definir els moments d'ordre n de la funció $R(E,E')$, o equivalentment, de la seua probabilitat $P(E,E')$:

$$\langle \Delta E^n \rangle = \int_0^{\infty} (E - E')^n P(E, E') dE \quad (3.3.17)$$

En concret, ens interessen els moments d'ordre $n = 1$ i 2 , que reben el nom d'energia mitjana transferida per col·lisió, $\langle \Delta E \rangle$ i energia mitjana al quadrat

transferida per col·lisió, $\langle \Delta E^2 \rangle$. El més interessant d'aquestes magnituds és la informació que es pot extreure d'elles, com es pot observar a la Figura 3.9.

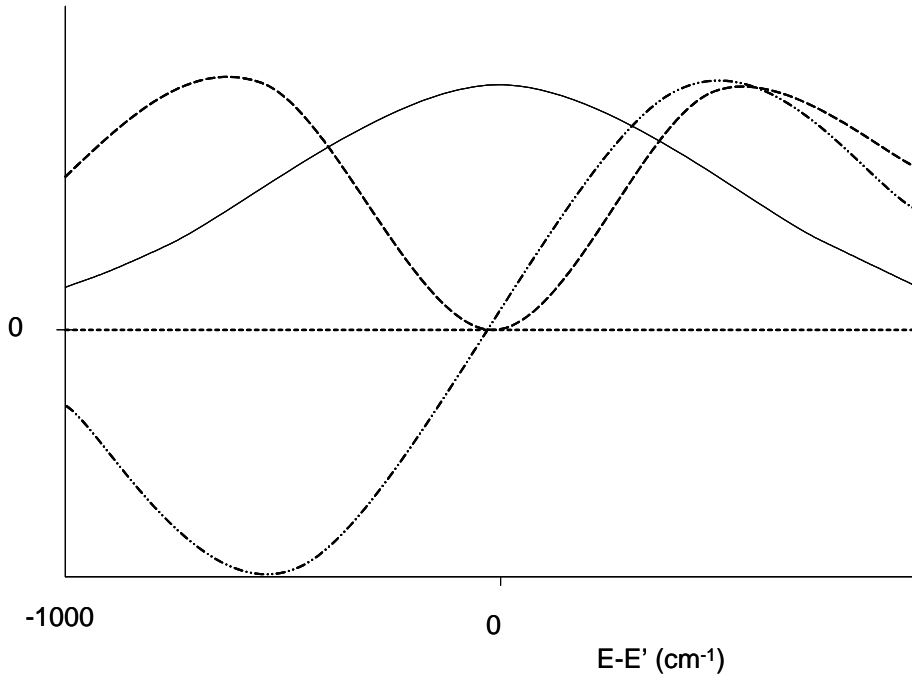


Figura 3.9. Representació simplificada de la funció $P(E,E')$ (línea contínua), $(E-E')P(E,E')$ (línea discontinua) i $(E-E')^2P(E,E')$ (línea discontinua amb punts). Les unitats són arbitràries¹⁰.

Quan s'integra sobre les quantitats representades a la Figura 3.9, s'obtenen diferents informacions. La funció $\langle \Delta E \rangle$ integrada sobre valors positius i negatius, i el resultat final és positiu o negatiu depenent de si dominen les col·lisions activadores o desactivadores. En canvi, $\langle \Delta E^2 \rangle^{1/2}$ sempre correspon a un valor positiu, i ens informa de l'energia total transferida per col·lisió, tant activadora, com desactivadora. A més, és indicativa de l'amplada de la funció $P(E,E')$.

Existeixen estudis que demostren que els resultats obtinguts amb l'equació *master* emprant diferents formes de la funció $R(E,E')$, però el mateix valor de $\langle \Delta E \rangle$ o $\langle \Delta E^2 \rangle^{1/2}$, són molt semblants. Tanmateix, aquesta independència de l'equació *master* respecte a la forma de $R(E,E')$ no és exacta, i per tant, es recomana fer ús d'un model de $R(E,E')$ prou realista. L'elecció del model es discuteix més endavant.

Un últim concepte interessant és l'energia mitjana transferida per col·lisions desactivadores (*down*):

$$\langle \Delta E_{down} \rangle = \frac{\int_0^{E'} (E'-E)P(E, E')dE}{\int_0^{E'} P(E, E')dE} \quad (3.3.18)$$

En aquesta magnitud només s'arreglen les col·lisions desactivadores, i per tant, sempre és positiva. La seua utilitat radica en què si s'empra el model exponencial simple de desactivació per a definir la forma de $R(E,E')$ i $P(E,E')$ (com s'explicarà més endavant), $\langle \Delta E_{down} \rangle$ s'igualarà amb el valor d'un paràmetre (α) d'aquest model.

Models per a la freqüència de col·lisió inelàstica

A l'equació (3.3.11) s'ha definit la factorització de la funció $R(E,E')$ en un terme corresponent a la freqüència de col·lisió, i altre que informa de la probabilitat de l'energia transferida per col·lisió. Ja s'ha comentat que la separació dels dos factors és per simplicitat, i que no es pot parlar rigorosament de col·lisions, tot i que aquest concepte ajude intuïtivament.

La transferència d'energia entre les dues partícules que col·lisionen no finalitza a un determinat valor del paràmetre d'impacte b representat a la Figura 3.8, sinó que decau gradualment, i per tant no pot ser definida per una funció *step*. Tot i així, la transferència és poc important a partir d'un paràmetre d'impacte màxim, que sol ser de l'ordre del radi de l'esfera rígida. D'aquesta manera, es pot definir molt grollerament la freqüència de col·lisió des del model

de l'esfera rígida. Tanmateix, es sol fer ús d'un model més avançat, com s'ha explicat, on les molècules són tractades com a partícules sense estructura, sota un potencial intermolecular de Lennard-Jones. L'expressió de la constant k_{coll} (definida a l'equació (3.3.12)) sota aquest model seria⁹⁸:

$$k_{coll} = \pi\sigma^2 \langle v \rangle \Omega^{(2,2)*} \quad (3.3.19)$$

on σ és el diàmetre de Lennard-Jones, i $\langle v \rangle$ és la rapidesa mitjana a la temperatura T. La magnitud $\Omega^{(2,2)*}$ correspon a la integral de col·lisió i depèn dels paràmetres de Lennard-Jones⁹⁹. Aquesta integral és una correcció que s'aplica per evitar obtenir un valor de la freqüència de col·lisió sense sentit físic, a causa de les diverses aproximacions suposades pel model. Els paràmetres de Lennard-Jones s'han estimat a la tesi a partir de les propietats crítiques de la molècula.

Models aproximats per a l'energia transferida per col·lisió

Existeixen diverses maneres d'obtenir una expressió per a $P(E, E')$ emprant models més realistes, encara que més complicats d'obtenir, com són el model de *biased random walk* o el model ergòdic¹⁰, o bé amb un model simplificat i d'ampli ús, com és el model exponencial de desactivació:

$$P(E, E') = \frac{1}{N(E')} \exp\left[-\left(\frac{E'-E}{\alpha}\right)\right] \quad \text{sent } E < E' \quad (3.3.20)$$

o la forma gaussiana:

$$P(E, E') = \frac{1}{N(E')} \exp\left[-\left(\frac{E'-E}{\alpha}\right)^2\right] \quad \text{sent } E < E' \quad (3.3.21)$$

Al paquet de programes MULTIWELL, una opció recomanada és utilitzar una generalització dels models anteriors, la funció empírica de Klaus Luther³⁴:

$$P(E, E') = \frac{1}{N(E')} \exp\left[-\left(\frac{E'-E}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (3.3.22)$$

on β pot prendre qualsevol valor, normalment entre 0,5 i 1,5, i α té la forma:

$$\alpha = c_1 + c_2 E' \quad (3.3.23)$$

En un article recent de Barker et al.¹⁰⁰, recomanen front a sistemes dels quals no es tinga cap informació experimental sobre la TEC, l'ús de les dades d' α i β extretes de treballs experimentals acurats per a molècules semblants. En concret, aconsellen utilitzar els valors obtinguts per al benzè en molècules "rígides", i els valors per a toluè per a sistemes amb rotors lliures. S'està introduint un error al simplificar tant en els paràmetres de la funció $P(E,E')$, però actualment, i amb les dades disponibles, es tracta del compromís assequible entre qualitat i funcionalitat.

3. L'equació *master* (ME)

En principi, l'equació *master* és una equació cinètica completa que descriu l'evolució en el temps d'una població de molècules amb una energia E i moment angular J . Al treball de tesi s'ha acceptat l'aproximació dels graus de llibertat actius, i per tant, es considera el sistema independent de J (equació *master* unidimensional). Per altra banda, es pot demostrar que el sistema, després d'un curt temps d'inducció, arriba a un estat pseudo-estacionari. En aquest cas, el valor propi més gran de l'operador integral de la ME és equivalent a la constant de velocitat unimolecular del procés global multiplicada per -1. Al final d'aquest apartat s'establirà la relació entre la constant de velocitat d'una reacció unimolecular i la constant de velocitat per a una reacció de recombinació.

A energies vibracionals altes, els estats vibracionals són quasicontinus i la redistribució vibracional intermolecular (IVR) és molt ràpida. Estem parlant de densitats d'estats de l'ordre de 10^2 - 10^3 estats/cm⁻¹. En aquest cas, es pot formular una equació *master* contínua²⁵:

$$\frac{dy(E',t)}{dt}dE' = f(E',t)dE' + \int_0^{\infty} [R(E',E)dE' y(E,t)]dE - \int_0^{\infty} [R(E,E')dE' y(E',t)]dE - \sum_{i=1}^{\text{canals}} k_i(E')y(E',t)dE' \quad (3.3.24)$$

on $y(E',t)dE'$ és la concentració d'espècies amb energia vibracional en l'interval entre E' i $E'+dE'$, $R(E,E')$ és la constant de velocitat de pseudo primer ordre per

a la transferència d'energia vibracional des de l'energia E' fins l'energia E , $f(E',t)dE'$ és el terme de distribució de densitat d'energia inicial, que pot ser de activació química, tèrmica o fotoactivació entre altres, i $k_i(E')$ és la constant de velocitat de la reacció unimolecular per al canal i .

La formulació contínua de la ME és vàlida a energies vibracionals altes, però pot fallar a energies baixes, on la densitat d'estats és clarament discontinua. En general, és una bona aproximació tractar com un continu la densitat d'estats a energies on la reacció és significativa, però resulta més correcte fer una distinció entre les dues situacions d'altres i baixes energies. Això és el que fa la formulació híbrida de l'equació *master*, on es tracta el sistema com un continu a energies altes, i com una equació "granulada" en l'energia per a energies baixes (es discretitza l'equació (3.3.24))²⁵. A més, la formulació discreta de la ME porta avantatges inclosos, ja que d'aquesta manera, transformem un operador integral en un sistema de matrius. La notació de matrius proporciona més fàcilment la constant del procés global com el valor propi menys negatiu de la matriu que defineix al sistema.

La ME híbrida suposa la interpolació entre valors de densitats d'estats $\rho(E)$, i constants $k(E)$ a energies altes, així com l'emmagatzematge directe de dades de $\rho(E)$ i $k(E)$ amb un espaiat més menut a energies més baixes, on no s'interpolava, sinó que s'empra directament la dada de la què es disposa. Les dades s'emmagatzemen en col·leccions dobles, i la integració numèrica amb la regla trapezoïdal proporciona el granulat d'energies a baixa energia, i els resultats continus a elevades energies.

La tria d'un "gra" o espaiat d'energia (ΔE_{grain}) per a les dues col·leccions de dades segueix un calibrat previ per tal de comprovar que la transició entre la zona granulada de baixes energies i la zona contínua a altes energies és suau per a la densitat d'estats $\rho(E)$. En concret, el programa MULTIWELL aconsella l'ús d'una col·lecció de 250 punts separats per una ΔE_{grain} de 10 cm^{-1} , i una segona col·lecció de 250 punts des del zero d'energia fins un màxim entre 85000

i 100000 cm^{-1} . A la tesi s'ha fet servir el primer d'aquests dos valors d'energia màxima.

Resolució numèrica de l'equació master: mètode estocàstic exacte de Gillespie

Gillespie va demostrar que un mètode estocàstic proporciona una solució exacta per a un conjunt d'equacions diferencials ordinàries en el límit d'infinites proves estocàstiques (és a dir, què depenen de l'atzar)^{101, 102}. Dins d'un context de cinètica química, es planteja un sistema markovià en un estat determinat, que evoluciona cap altres estats mitjançant un conjunt de constants de velocitat de transició^{103, 104}. Per a un pas determinat de la simulació estocàstica, l'algorisme del mètode de Gillespie proporciona la manera de trobar la duració del pas i seleccionar una transició entre les diferents opcions. Tant l'interval de temps entre passos estocàstics, com la transició entre els diferents camins són seleccionats a l'atzar emprant un nombre aleatori en cada cas. L'algorisme es repeteix a cada pas totes les vegades que es desitge, mentre les transicions siguin possibles.

El mètode de Gillespie es pot aplicar tant a sistemes lineals com no lineals, tot i que la seua aplicació és més senzilla en el primer cas. Afortunadament, l'equació (3.3.24) és lineal per a $y(E,t)$, ja que no tenim en compte explícitament el moment angular J . Per a sistemes lineals, les proves estocàstiques corren una cada vegada, i en lloc d'emmagatzemar el valor de $y(E,t)$ cada vegada, es realitzen "fotografies" de l'energia i altres variables a intervals de temps determinats¹⁰³. La mitjana del col·lectiu de proves estocàstiques és equivalent en el sistema lineal al resultat d'un conjunt de molècules estocàstiques.

El temps computacional d'una simulació estocàstica depèn de diferents variables: el nombre de proves que es realitzen, el temps de simulació, i les propietats del sistema. Les dues primeres variables són definides per la persona usuària del programa MULTIWELL, i existeixen una sèrie de criteris per saber si amb els valors elegits el sistema arriba a la convergència. Per altra banda, l'ús

de nombres aleatoris fa necessari escollir un generador de nombres aleatoris amplament testejat.

Constant de velocitat del procés de recombinació a una pressió determinada

Segons Barker²⁵, per a una reacció de recombinació, la constant de velocitat k per a un producte i a una pressió donada és igual a la població relativa d'eixe producte, f_i , en les condicions de pressió i temperatura de la simulació, multiplicada per la constant de recombinació a pressió infinita:

$$k = f_i k_{rec,\infty} = f_i k_{uni,\infty} K_{eq}(T) \quad (3.3.25)$$

Incerteses estocàstiques

La precisió dels resultats obtinguts amb el mètode estocàstic depén del nombre de proves realitzades. Si la població per a diferents espècies d'un sistema suma la unitat:

$$1 = f_1 + f_2 + \dots = \sum_{i=1}^{espècies} f_i \quad (3.3.26)$$

i es defineix la desviació estàndard sobre la població relativa instantània de l'espècie i com:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{N_{proves}} f_i (1 - f_i)} \quad (3.3.27)$$

Es veu clarament que al augmentar el nombre de proves, disminueix la desviació estàndard. L'error estadístic associat a la simulació seria igual a

$\frac{\sigma_i}{f_i} \cdot 100$, i dependria tant de la població de l'espècie i , com del nombre de proves realitzades. En un cas d'una espècie minoritària amb $f_i = 0,01$, serien necessàries 10^6 proves per arribar a un error de l'1 %.

4. Resultats i discussió

A aquest capítol es presenten els principals resultats obtinguts al llarg de la tesi. El criteri seguit a l'hora d'exposar-los ha estat doble: per una banda, s'ha optat per organitzar la informació de manera cronològica, és a dir, posar en primer lloc el treball realitzat al principi de la tesi, per a anar avançant fins als últims resultats. Per altra banda, aquest criteri, el cronològic, ha coincidit amb una clara evolució metodològica, i per això, l'organització dels resultats respon també a una creixent complexitat en els mètodes emprats.

Es mostra ara un breu resum on es reflexa aquesta evolució cronometodològica en els resultats de la tesi:

Tipus de reaccions. Totes les reaccions estudiades en la tesi tenen nexes comuns, ja que són reaccions troposfèriques entre VOCs i el radical OH, i a més, segueixen el perfil d'energia potencial mostrat a la Figura 1.3 del capítol d'Introducció. Aquest perfil d'energia s'inicia amb la formació d'un complex d'associació, seguit per un punt de sella amb energia potencial per sota de reactius, per a produir un complex entre els productes, previ a la separació del complex en els dos productes finals. La reacció és molt exoèrgica, exotèrmica i exoergònica.

Reaccions d'alquens. Aquest apartat tracta sobre l'etapa inicial de l'atac del radical OH al doble enllaç de diferents alquens (etè, propè, isobutè i cloroetè). En aquest cas, el procés més rellevant des del punt de vista cinètic és l'addició d'OH, i per als alquens substituïts, aquesta addició pot ser tant al carboni central com al terminal del doble enllaç. El perfil d'energia potencial per a aquestes reaccions és semblant a la Figura 1.3, amb la diferència de que ací es forma un únic producte d'addició entre el radical OH i l'alquè, en lloc d'un complex. A la següent Figura es mostra el perfil genèric d'energia potencial i d'energia lliure de Gibbs per a les reaccions estudiades en aquest apartat:

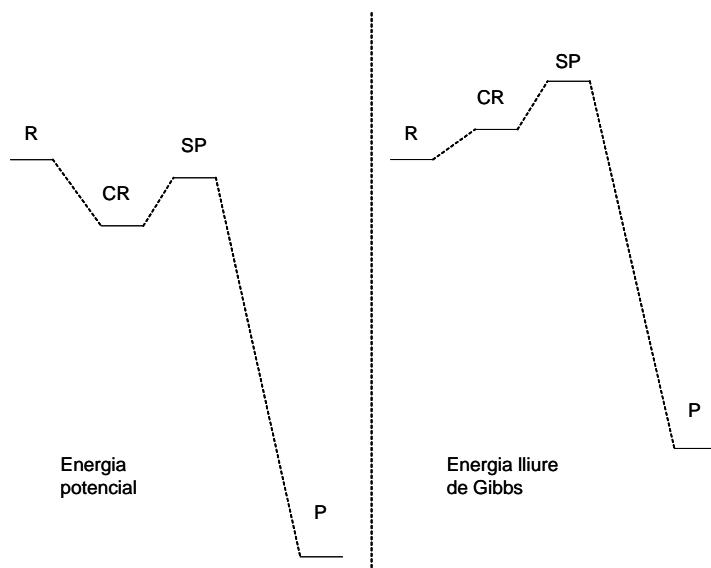


Figura 4.1. Perfils genèrics d'energia potencial i d'energia lliure de Gibbs a 298,15 K per a les reaccions entre OH i alguns estudiades a la tesi. R són els reactius, CR és el complex entre els reactius, SP és el punt de sella, i P és l'adducte final.

Com es veu a la Figura 4.1, la reacció compta amb dos colls d'ampolla dinàmics: un a la formació del complex de reactius, i un altre a l'addició d'OH per a donar l'adducte final. No obstant això, quan es calculen les energies lliures de Gibbs s'observa que el primer coll d'ampolla desapareix, mentre que l'estructura de punt de sella passa a tenir energia per sobre de reactius. Per tant, només s'ha de calcular la constant de velocitat de l'etapa d'addició, i ho fem mitjançant la teoria de l'estat de transició convencional. Tot i les limitacions de la TST convencional, les quals ja s'han comentat al llarg dels anteriors capítols, aquest nivell de teoria ens permet explicar l'observació experimental d'energies d'activació negatives per a aquests processos a 298,15 K, així com la regioselectivitat dels alquens estudiats front a l'OH.

Reaccions del glicolaldehid. Aquest treball (Ochando-Pardo et al., *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 5117) està centrat en un únic sistema reactiu: el glicolaldehid front el radical OH. Els processos més rellevants cinèticament són ara dues abstraccions competitives. Tot i ser abstraccions, el perfil d'energia potencial corresponent a

aquestes reaccions és molt semblant al de les addicions dels alquens, afegint en aquest cas la formació del complex entre productes, abans de la separació d'aquests (Figura 4.2).

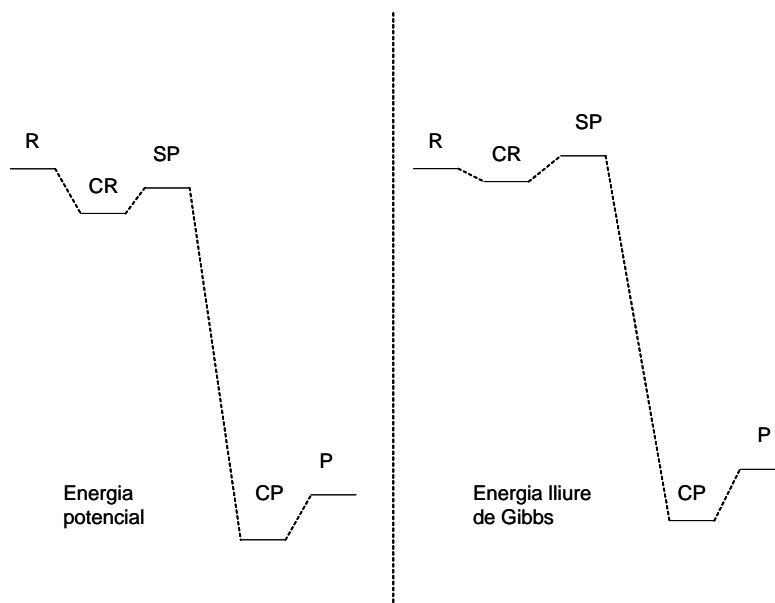


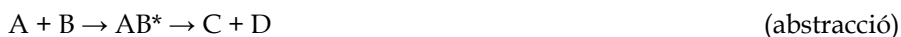
Figura 4.2. Perfils genèrics d'energia potencial i d'energia lliure de Gibbs a 298,15 K per a les reaccions d'abstracció entre l'OH i el glicolaldehid. R són els reactius, CR és el complex entre els reactius, SP és el punt de sella, CP és el complex de productes, i P són els productes finals (radical + H₂O).

En canvi, el perfil d'energia lliure de Gibbs mostra una situació més complicada que en el cas dels alquens, ja que ara el coll d'ampolla dinàmic corresponent a l'etapa d'associació no desapareix. Es fa necessari l'ús de la teoria variacional de l'estat de transició, ja que aquesta, millora el càlcul de la constant de velocitat de l'etapa d'abstracció, donat que la barrera de energia potencial per a aquest procés és negativa (el coll d'ampolla ve determinat per l'energia lliure). Per altra banda, ens permet calcular la constant de velocitat de l'etapa d'associació, on no hi ha estructura de punt de sella, i no es pot aplicar la TST convencional. A més de la millora que suposa la introducció de la VTST, en aquest estudi s'ha

evolució metodològica respecte a l'anterior, ja que s'ha fet ús de la teoria estadística unificada canònica (CUS), que permet calcular la constant de velocitat global per a un camí amb més d'un pou d'energia, i més concretament, de la versió d'aquesta teoria aplicada a reaccions competitives (CCUS). D'aquesta manera, s'introdueix en el càlcul dinàmic el caràcter *multiwell* i *multichannel* d'aquests processos. En aquest apartat, comencem ja a plantejar-nos la dependència de la constant de velocitat amb la pressió, ja que en els processos *multiwell*, l'estabilització col·lisional d'algun dels pous d'energia pot modificar la constant global. Es proporcionen les constants en el límit de baixes pressions, aproximant que la reacció global de cada canal es produeix en una única etapa cinètica. Tanmateix, en el moment de realitzar l'estudi, la manca de resultats experimentals que ens poguera donar alguna informació sobre el comportament del sistema amb la pressió, i el que és més important, el no disposar de la metodologia adequada, va impedir poder proporcionar constants de velocitat a pressions més altes, on entra en joc l'estabilització col·lisional. Finalment, i com a última millora metodològica d'aquest estudi, es realitzà una anàlisi de l'efecte túnel. Amb aquest estudi se comprovà que aquestes abstraccions sense barrera adiabàtica efectiva, no presenten efecte túnel, malgrat ser processos de transferència d'un àtom d'hidrogen.

Reaccions de la metil vinil cetona i la metacroleïna. S'estudiaren dos sistemes reactius: la metil vinil cetona (MVK) + OH, i la metacroleïna (MACR) + OH. Les superfícies d'energia potencial se compliquen considerablement respecte als apartats anteriors, destacant el caràcter *multiwell* i *multichannel* d'aquests sistemes (Ochando-Pardo et al., *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1567). Els processos més rellevants cinèticament són ara tant d'addició com d'abstracció. La dependència amb la pressió és important en aquest cas a l'hora de determinar la constant de velocitat global en funció de la temperatura. Això és una conseqüència de que l'efecte de la pressió diferencia el comportament dinàmic del procés d'addició respecte al d'abstracció. En l'addició se forma un adducte amb excés d'energia, que pot revertir cap a reactius o bé estabilitzar-se per

col·lisió amb el gas circumdant (M). En el cas de l'abstracció es forma un complex amb excés d'energia, però que es descompon molt ràpidament, i per tant, no depèn de l'estabilització col·lisional.



Aquest treball suposa una nova evolució metodològica, que fins i tot inicia una nova línia de recerca en el grup, amb tot el que suposa (utilització de nous programes i adaptació d'aquests a la metodologia del grup). El càlcul de constants dependents de la pressió afegeix complexitat a l'estudi, i en aquest primer cas, hem hagut de renunciar al càlcul de les correccions variacionals per a la constant de velocitat de cada coll d'ampolla. Per contra, s'ha treballat en el col·lectiu microcanònic, permetent l'obtenció de constants de velocitat dependents de l'energia del sistema. La solució de l'equació *master* ens ha proporcionat el valor de les constants de velocitat en els límits d'alta i baixa pressió, així com per a una pressió determinada.

Entalpies de formació. Com a estudi complementari dels sistemes MVK + OH i MACR + OH, s'han calculat les entalpies de formació de la MVK i la MACR, així com dels productes radicalaris formats en l'oxidació per OH (Ochando-Pardo et al., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 409, 255). A més, es proporcionen energies d'enllaç per als diferents hidrògens que es poden abstraure, i per als enllaços formats en l'addició d'OH a MVK i MACR.

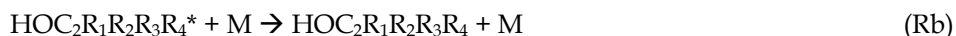
4.1. Aplicació de la teoria de l'estat de transició convencional: estudi ab initio de l'addició del radical OH a alquens

A) Introducció

En aquest primer estadi de la tesi, l'interès es va centrar en diverses molècules amb un denominador comú: el seu doble enllaç. El paper dels alquens en la química troposfèrica prové de la seua participació davant la presència de NO_x en la formació d'ozó, formaldehid, àcid nítric i peroxiacetilnitrats (PAN), quan són oxidats pel radical OH. Com ja es va comentar a la Introducció, aquestos gasos són responsables de l'anomenat *smog* fotoquímic, molt nociu a les grans ciutats³.

En concret, aquest treball es centra en quatre alquens: l'etè, el propè, l'isobutè i el cloroetè. L'origen de tots és variat. A la Taula 1.1 de la Introducció queda reflectit l'origen majoritari de les emissions de l'etè, propè, i isobutè, mentre que el cloroetè és emés principalment de manera accidental per la indústria de producció de PVC⁸.

El radical OH reacciona amb els alquens addicionant-se a un dels carbonis del doble enllaç, o bé abstrau un hidrogen. Tanmateix, l'abstracció només és important a altes temperatures o en alquens de cadena llarga^{8, 105}. La reacció d'addició és un procés exotèrmic on es forma un adducte amb excés d'energia que pot revertir a reactius, establir-se col·lisionalment o fragmentar-se en els productes.



S'ha mesurat amplament la constant de velocitat de la reacció d'aquests alquens, així com la seua dependència amb la temperatura. S'ha trobat en tots casos una energia d'activació negativa, és a dir, que la constant de velocitat disminueix amb la temperatura^{30, 32, 106-112}. Per tal d'explicar aquest

comportament poc usual en altres tipus de reaccions, diversos autors han proposat al llarg del temps diferents idees. La més estesa és la formació d'un complex feblement enllaçat entre els reactius abans de formar-se l'estat de transició amb una energia menor que la dels reactius per separat, mentre que l'estructura de l'estat de transició té una energia també més baixa que reactius, però més alta que el complex (Figura 1.3 de la Introducció)^{113, 114}.

Per a alquens i haloalquens asimètrics, és a dir, alquens amb diferents substituents als dos carbonis del doble enllaç, són possibles dues addicions del radical OH, una a cada carboni. Experimentalment, la determinació de la regioselectivitat en aquest tipus de reaccions és bastant complicada. Generalment, es mesura la constant de velocitat del procés fent un seguiment de la desaparició d'OH, i per tant, aquestes tècniques no són selectives. Des del punt de vista químic, el més probable en un alquè asimètric és l'atac al carboni menys substituït per trobar menys impediment estèric. Encara així, les excepcions són habituals ja que també participen efectes polars¹¹⁵⁻¹¹⁷. Els càlculs teòrics poden donar en aquests casos una informació molt interessant sobre el mecanisme de la reacció.

En aquest treball s'ha estudiat també l'efecte dels substituents del doble enllaç sobre la velocitat i la regioselectivitat de la reacció. Els substituents triats han sigut el grup metil (CH₃) i l'àtom de clor (Cl), per la seua oposada electronegativitat. El metil és un conegut grup electrodonor, mentre que el clorur té una alta electronegativitat. Per tant, no estranya que l'efecte de substituir hidrògens per metils en la sèrie etè-propè-isobutè siga fer la reacció de l'addició electrofílica de radical OH més ràpida⁸. Isobutè i cis-2-butè presenten velocitats similars, mostrant que la posició del metil no és decisiva per a l'efecte. Respecte a l'àtom de clor, el seu efecte sobre la constant de velocitat és el disminuir-la en molts casos, encara que alguns cloroalquens presenten una constant de velocitat més alta que la de l'etè.

L'objectiu d'aquest treball és l'obtenció de la descripció del primer pas per a la reacció entre radical OH i diferents alquens, donant informació sobre

els estats de transició, les entalpies de reacció, les barreres energètiques, la regioselectivitat de la reacció, les energies d'activació, i les constants de velocitat.

B) Metodologia

L'addició de radical OH a alquens és un procés difícil de descriure a nivell teòric, ja que les barreres energètiques són properes a zero, i resulten molt sensibles al nivell de càlcul emprat. A més, solen estar afectades per la contaminació d'*spin*, sent necessari, en aquest cas, utilitzar valors projectats de l'energia³⁵.

Dues estratègies han estat utilitzades per a descriure les reaccions. Per una banda, hem realitzat una optimització i caracterització de tots els punts estacionaris amb els mètodes *ab initio* HF i MP2, i el funcional de la densitat B3LYP, amb el conjunt de base 6-31G*. D'altra banda, hem fet servir diversos mètodes denominats *multilevel*, que fan referència a què en el resultat final de l'energia es combinen resultats de diferents nivells de càlcul. Hem utilitzat el mètode *multilevel* CBS-Q, on es fa una extrapolació per a determinar l'energia projectada de segon ordre MP2 en el límit d'una base completa, fent ús de correccions empíriques. S'ha de recordar que en aquest mètode compost, l'optimització de la geometria es fa a nivell MP2(FC)/6-31G(d'), i les freqüències són calculades a nivell HF/6-31G(d'), corregint l'energia de punt zero amb el factor d'escala 0,918⁵⁷. Els resultats s'han comparat amb els obtinguts mitjançant els mètodes G2 i G3, on la geometria és optimitzada a nivell MP2(full)/6-31G*, i les freqüències a nivell HF/6-31G*, emprant un factor d'escala per a l'energia de punt zero de 0,8929^{55,56}.

En el cas dels càlculs a nivell MP2, s'ha utilitzat l'energia projectada per a corregir la contaminació d'*spin* (PMP2) i s'ha tingut en compte l'aproximació de cor congelat (*frozen core*, FC). S'han aplicat els factors d'escala corresponents als mètodes emprats per a corregir l'energia de punt zero (ZPE): 0,9135 per a HF/6-31G*, 0,9676 per a MP2(FC)/6-31G*, i 0,9804 per a B3LYP/6-31G*⁵³.

En tots els casos s'ha fet servir el programa GAUSSIAN 98³² per a realitzar els càlculs d'estructura electrònica.

C) Resultats i discussió

Estructures optimitzades i freqüències de vibració

Les optimitzacions i caracteritzacions dels punts estacionaris s'han fet a nivell HF/6-31G*, MP2/6-31G* i B3LYP/6-31G*. Els resultats obtinguts en els diferents punts estacionaris, estan desglossats a les Taules 4.1A, 4.2A i 4.3A de l'annex d'aquest apartat.

Reactius i productes

Als reactius podem comparar les geometries amb resultats experimentals, i el que observem és que les diferències amb els mètodes van en aquest ordre: MP2<B3LYP<HF, de menor a major diferència amb l'experiment. Per al radical OH, que no hi és a les Taules, la distància O-H és de 0,971 Å en l'experiment, i de 0,958, 0,979 i 0,983 Å a nivell HF, MP2 i B3LYP respectivament. Per als alquens, les mesures experimentals trobades a la bibliografia s'han realitzat amb difracció electrònica i amb espectroscòpia de microones. Com hem comentat, les menors diferències les trobem amb MP2.

Respecte als productes d'addició sobre el carboni central α , és a dir, el carboni més substituït, s'observa una sensibilitat de la llargària de l'enllaç O-C₁ format respecte als substituents del doble enllaç. Es produeix un allargament d'aquest enllaç quan els substituents són grups metils en la sèrie etè-propè-isobutè, i un acurtament quan es substitueix un àtom d'hidrogen per un clor en la sèrie etè-cloroetè. En el cas de l'addició sobre el carboni menys substituït, el cas terminal o β , es troba el mateix esquema.

Respecte a l'angle diedre C₂-C₁-O-H₃ de l'adducte format en l'addició α , en el cas de l'etè, el propè i l'isobutè varia entre 50° i 60°. Per altra banda, l'adducte α del cloroetè té un diedre al voltant de 180°. Tanmateix, el càlcul IRC des de l'estructura de l'estat de transició de l'addició α al cloroetè, mostra que

l'adducte que enllaça amb la resta del camí de reacció forma un angle diedre $C_2C_1OH_3$ d'uns 90° . Sent la reacció altament exotèrmica, els dos confòrmers de l'adducte α del cloroetè s'interconvertiran ràpidament, ja que la barrera de rotació entre tots dos confòrmers s'espera que siga menyspreable.

Complex prerreactiu tipus van der Waals

Es pot observar que en tots els casos, l'hidrogen del radical OH està enfocat cap a la densitat electrònica del doble enllaç. El complex de l'etè presenta simetria C_{2v} , mentre que en el cas dels alquens substituïts amb grups metil, l'oxigen és lleugerament dirigit cap el CH_3 . En canvi, en el cloroetè, les forces repulsives entre els àtoms electronegatius O i Cl, fan que l'O es posicione cap al lloc contrari del Cl.

Es troba una sensibilitat en les geometries dels complexos respecte al mètode de càlcul emprat. En concret, en el cas del complex del cloroetè, hi ha valors molt diferents en la geometria a nivell MP2 i B3LYP. Això es tradueix en unes freqüències amb diferències importants, com es veu a la Taula 4.1.

Taula 4.1. Freqüències vibracionals sense escalar del complex de van der Waals entre el radical OH i el cloroetè.

	<i>Freqüències (cm⁻¹)</i>
MP2/6-31G*	1,5; 24,8; 103,6; 233,2; 307,9; 413,1; 689,7; 766,5; 983,5; 1061,5; 1081,6; 1373,4; 1487,6; 3125,4; 3257,8; 3332,2; 3731,5; 4196,9
B3LYP/6-31G*	29,5; 45,2; 103,1; 236,9; 309,6; 399,9; 651,0; 712,8; 928,1; 988,0; 1050,5; 1321,7; 1424,5; 1678,5; 3180,3; 3232,7; 3270,9; 3610,0

Estructura de l'estat de transició

L'estructura dels punts de sella és molt semblant a la dels reactius per separat, com s'espera d'una reacció exotèrmica. Altra vegada es comprova que

la distància de l'enllaç O-C que es forma, és més llarga a mesura que els hidrògens són substituïts per metils, i s'acurta quan són substituïts per clor.

Per a totes les estructures dels estats de transició, només es va trobar un valor propi negatiu de la matriu hessiana de segones derivades. En tots casos, es pogué associar la freqüència que s'en deriva amb un moviment d'acostament de l'oxigen del radical OH a un carboni del doble enllaç. Les freqüències imaginàries obtingudes a nivell MP2/6-31G* són de 535,0i, 535,7i, 539,3i i 657,8i cm^{-1} per a l'addició α a l'etè, propè, isobutè i cloroetè, i de 540,3i, 545,5i, i 574,6i cm^{-1} per a l'addició β al propè, isobutè i cloroetè.

S'observen diferències entre les geometries calculades a nivell MP2 i HF amb la base 6-31G*. Cal destacar el cas de les estructures dels estats de transició de l'addició α del propè i l'isobutè. En tots dos casos, el diedre $\text{H}_3\text{-O-C}_1\text{-C}_2$ és de quasi 0° a nivell HF, mentre que a nivell MP2, el diedre és d'uns 30° . Quan han sigut calculades aquestes espècies amb els mètodes compostos, s'ha observat que amb G2 i G3 es produeixen problemes. Això és conseqüència de que en aquestos mètodes, la primera optimització es realitza a nivell HF, i només es calculen les freqüències en aquest cas. La geometria HF és emprada com a punt de partida de l'optimització MP2(full)/6-31G*, de la que no es realitza càlcul de freqüències per tal de comprovar si l'optimització de l'espècie és ben convergida, o bé si és l'espècie que busquem. En el cas de les estructures dels estats de transició del propè i l'isobutè, en els mètodes G2 i G3, el càlcul HF troba una geometria amb diedre proper a 0° , i després, el càlcul MP2 no ix d'aquesta estructura, mentre que en un càlcul per separat, el punt de sella té el diedre d'uns 30° , com s'ha comentat abans. En aquests casos, i per evitar falsejar els resultats, s'han realitzat els diferents càlculs dels que consten els mètodes G2 i G3 per separat i la suma final ha estat calculada a mà. Pel contrari, el mètode CBS-Q és coherent amb els càlculs per separat.

Es realitzaren diferents intents de trobar les estructures dels estats de transició a nivell B3LYP/6-31G*, però no es tingué èxit més que en el cas de l'addició α del cloroetè. Aquest fet no és sorprenent, ja que s'han trobat

aquestes dificultats en els casos en que són importants les forces febles tipus van der Waals, quan s'utilitzen funcionals de la densitat, especialment amb bases petites¹¹⁸⁻¹²⁰. El cas del punt de sella d'addició α del cloroetè és diferent, ja que en ell apareix una forta interacció electrostàtica entre el clor i l'àtom d'hidrogen del radical OH. El mode vibracional corresponent a la coordenada de reacció d'aquesta espècie és però, de 210,9i cm^{-1} a nivell B3LYP/6-31G*, bastant més xicotet que a nivell MP2/6-31G*, on la mateixa freqüència és de 446,9i cm^{-1} . Per tal d'assegurar-nos de que aquest era el TS que buscavem, es va realitzar un càlcul IRC i es comprovà que el TS connectava els reactius i productes corresponents.

Entalpies i energies lliures de reacció i activació

Les Taules 4.2 i 4.3 mostren les entalpies i energies lliures de reacció a 298,15 K respecte a reactius per a tots els alquens estudiats. En un estudi anterior fet per un coautor d'aquest treball¹²¹, es va comparar el resultat per a l'etè, coincident amb el nostre valor, amb l'única mesura experimental¹²², mostrant una bona correspondència.

Taula 4.2. Entalpies de reacció ($\Delta H_{r,298,15}^{\circ}$) d'etè, propè, isobutè, i cloroetè amb radical OH calculades a diferents nivells de teoria. Energies expressades en kcal/mol. La base 6-31G* és substituïda per b.

	Etè		Propè		Isobutè			Cloroetè		
	α	β	β	$\Delta(\beta-\alpha)$	α	β	$\Delta(\beta-\alpha)$	α	β	$\Delta(\beta-\alpha)$
HF/b	-15,95	-16,13	-14,75	(1,38)	-15,68	-14,04	(1,64)	-20,81	-17,19	(3,62)
MP2/b	-29,63	-30,73	-29,13	(1,60)	-31,54	-28,46	(3,08)	-34,50	-30,86	(3,64)
B3LYP/b	-29,27	-28,80	-29,57	(-0,77)	-27,78	-30,03	(-2,25)	-35,36	-31,33	(4,03)
CBS-Q	-28,10	-29,56	-28,24	(1,32)	-30,68	-27,94	(2,74)	-33,53	-30,97	(2,56)
G2	-27,65	-29,16	-27,59	(1,57)	-29,91	-27,25	(2,66)	-32,91	-30,52	(2,39)
G3	-27,10	-28,57	-26,96	(1,61)	-29,42	-26,50	(2,92)	-32,32	-29,71	(2,61)

Taula 4.3. Energies lliures de reacció ($\Delta G_{r,298,15}^{\circ}$) d'etè, propè, isobutè, i cloroetè amb radical OH calculades a diferents nivells de teoria. Energies expressades en kcal/mol. La base 6-31G* és substituïda per b.

	Etè		Propè			Isobutè			Cloroetè		
	α	β	β	$\Delta(\beta-\alpha)$	α	β	$\Delta(\beta-\alpha)$	α	β	$\Delta(\beta-\alpha)$	
HF/b	-7,46	-6,40	-6,17	(0,23)	-5,96	-5,70	(0,26)	-11,18	-7,84	(3,34)	
MP2/b	-20,98	-20,82	-20,78	(0,04)	-21,61	-20,01	(1,60)	-24,73	-21,40	(3,33)	
B3LYP/b	-20,69	-19,08	-20,41	(-1,33)	-18,38	-21,39	(-3,01)	-25,78	-22,03	(3,75)	
CBS-Q	-19,60	-19,81	-19,64	(0,17)	-20,94	-19,77	(1,17)	-23,87	-21,59	(2,28)	
G2	-19,21	-19,48	-19,05	(0,43)	-20,23	-19,11	(1,83)	-23,33	-21,20	(2,13)	
G3	-18,66	-18,88	-18,42	(0,46)	-19,75	-18,36	(1,39)	-22,73	-20,40	(2,33)	

Els efectes entròpics disminueixen la diferència entre l'energia de l'adducte α i β , com es pot veure al comparar les Taules 4.2 i 4.3, especialment en el propè i isobutè (i si no considerem els resultats B3LYP/b per al propè i l'isobutè, on la major estabilitat de l'adducte β encara es veu més reforçada pels efectes entròpics). En el cloroetè l'efecte és menor, gràcies a la menor grandària d'aquest àtom front al grup metil. Des del punt de vista entròpic, l'atac al carboni menys substituït del doble enllaç és afavorit, com era d'esperar.

En les Taules 4.4 i 4.6 es mostren les entalpies i energies lliures a 298,15 K dels complexos prerreactius tipus van der Waals relatives a reactius. En la Taula 4.4 s'observa que l'efecte de la substitució amb metils és l'estabilització (a nivell entàlpic) del complex prerreactiu a causa de la interacció atractiva entre l'oxigen i els metils. L'efecte del clor és just el contrari, desestabilitzant (a nivell entàlpic) el complex per a la repulsió Cl-O.

En la Taula 4.4 es veu que per a tots els casos excepte en un, el complex es troba afavorit entàlpicament respecte a reactius. L'únic cas discordant és el complex del cloroetè a nivell MP2/6-31G*. Precisament la localització d'aquesta espècie va ser molt difícil, ja que la superfície d'energia

Taula 4.4. Entalpies del complex de van der Waals ($\Delta H_{\text{vdw},298.15}^{\circ}$) relatives als reactius de la reacció d'etè, propè, isobutè, i cloroetè amb el radical OH calculades a diferents nivells de teoria. Energies expressades en kcal/mol. La base 6-31G* és substituïda per b.

	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
HF/b	-1,72	-3,12	-2,11	-0,51
MP2/b	-2,39	-2,73	-4,71	2,15
B3LYP/b	-2,62	-3,24	-3,65	-1,44
CBS-Q	-1,93	-2,45	-3,00	--
G2	-2,07	-2,55	-3,23	-1,40
G3	-1,88	-2,38	-3,08	-1,27

potencial en els voltants del mínim és molt plana. Els passos d'optimització del càlcul amb el programa GAUSSIAN produïen canvis molt menuts en l'energia del sistema. Es realitzaren optimitzacions des de diferents geometries inicials sense arribar a satisfer els criteris de convergència del programa. Finalment, s'obtingué un punt estacionari en la superfície d'energia potencial corresponent a un complex tipus de van der Waals amb les freqüències més menudes de 2 i 25 cm^{-1} a nivell MP2/6-31G*. La freqüència de 2 cm^{-1} és molt baixa i poc habitual en altres tipus de molècules. No obstant això, en els complexes de van der Waals, les freqüències baixes són habituals, ja que precisament aquestes interaccions de van der Waals, dominades pel terme de dispersió, són interaccions febles.

Per a entendre millor el que està passant a aquest nivell de càlcul, es dugué a terme una anàlisi tenint en compte l'anomenat error de superposició de conjunt de base (BSSE), que sol afectar a sistemes on hi ha interaccions a llarga distància. Per a estimar el BSSE, s'han fet càlculs amb el mètode de balanceig (CP)⁵², com es veu a la Taula 4.5. El mètode de balanceig dóna tan sols una estimació de l'error BSSE, i no un límit superior a aquest^{32, 123}. En el mètode, s'utilitzen geometries congelades, amb la qual cosa, s'afegeix un error addicional al no fer cap optimització de geometries.

Taula 4.5. Energia electrònica relativa dels complexos de van der Waals de les reaccions d'etè, propè, isobutè, i cloroetè amb el radical OH calculada amb ($\Delta E_{corr,1}^{CP}$, $\Delta E_{corr,2}^{CP}$) i sense (ΔE_{AB}) el mètode de counterpoise a nivell MP2/6-31G*. En $\Delta E_{corr,1}^{CP}$, s'ha suposat que els reactius tenen la mateixa geometria que al complex, mentre que en $\Delta E_{corr,2}^{CP}$, el complex de van der Waals és fixat amb la geometria dels reactius per separat. Les energies són en kcal/mol.

	ΔE_{AB}	$\Delta E_{corr,1}^{CP}$	$\Delta E_{corr,2}^{CP}$
Etè	-3,72	-2,40	-2,29
Propè	-4,53	-2,27	-2,23
Isobutè	-5,04	-2,48	-2,43
Cloroetè	-2,50	-1,29	-1,27

Per a avaluar l'efecte de la congelació de la geometria sobre el BSSE, hem fet dues sèries de càlculs. En el primer càlcul ($\Delta E_{corr,1}^{CP}$), els reactius tenen la mateixa geometria que al complex. En el segon càlcul ($\Delta E_{corr,2}^{CP}$), la geometria del complex es modifica per a que els fragments tinguin la mateixa geometria que la dels reactius per separat però mantenint la distància i orientació relativa entre els fragments del complex optimitzat. Com es pot intuir dels nombres presentats a la taula 4.5, les energies obtingudes amb les dues maneres d'avaluar el BSSE són molt semblants entre sí, però es diferencien entre 1,2 i 2,6 kcal/mol de les energies electròniques relatives sense considerar el BSSE. Per tant, es pot concloure que l'error fet per utilitzar geometries congelades és menyspreable front a l'error BSSE. Tanmateix, ja que el mètode *counterpoise* proporciona només una estimació de l'error, el que es recomana sempre que existeix BSSE és augmentar la base emprada per tal de reduir-lo. Els mètodes

CBS i *Gn* tendeixen a millorar els resultats, ja que inclouen càlculs puntuals d'energia amb bases prou grans. Malgrat això, les geometries en què es basen els mètodes *multilevel* estan calculades amb bases molt més xicotetes, afectant d'alguna manera el resultat final obtingut.

Taula 4.6. Energies lliures del complex de van der Waals ($\Delta G_{\text{vdw},298,15}^{\circ}$) relatives als reactius, de la reacció d'etè, propè, isobutè, i cloroetè amb el radical OH calculades a diferents nivells de teoria. Energies expressades en kcal/mol.

	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
HF/b	3,59	2,83	3,63	3,26
MP2/b	3,80	4,28	1,08	5,64
B3LYP/b	2,99	3,79	3,44	4,19
CBS-Q	3,43	3,63	2,81	--
G2	3,17	3,46	2,45	2,30
G3	3,36	3,62	2,60	2,44

Els valors de les energies lliures dels complexos de van der Waals relatives a reactius i presentades a la Taula 4.6, indiquen que cap d'aquests complexos és estable a 298,15 K segons els càlculs realitzats en el present treball. A aquesta temperatura, només hi haurà un coll d'ampolla a la reacció corresponent a l'etapa d'addició del radical OH, i per tant, només es calcularà la constant de velocitat d'aquest procés.

Cinètica de la reacció

Les energies lliures de Gibbs d'activació a 298,15 K corresponents a les reaccions de l'etè, propè, isobutè i cloroetè apareixen a la Taula 4.7. S'observa que els valors depenen molt del mètode emprat. Respecte a la regioselectivitat, en el cas del propè i l'isobutè no s'observa una diferència important entre els dos atacs. De fet, el signe de la diferència d'energia depèn del nivell de càlcul,

sent aquesta diferència menor de 0,5 kcal/mol, i per tant, entra dins de l'error inherent als mètodes. En canvi, en el cloroetà sí trobem una regioselectivitat més clara, resultant l'addició més afavorida la del carboni terminal o β , és a dir, el carboni menys substituït.

Taula 4.7. Energies lliures de Gibbs d'activació corresponents al punt de sella ($\Delta G^{\ddagger}_{298.15}$) de la reacció d'età, propè, isobutè, i cloroetà amb el radical OH, calculades a diferents nivells de teoria. Energies expressades en kcal/mol.

	Etè		Propè			Isobutè			Cloroetà		
	α	β	β	$\Delta(\alpha-\beta)$	α	β	$\Delta(\alpha-\beta)$	α	β	$\Delta(\alpha-\beta)$	
HF/6-31G*	15,85	18,15	18,14	(0,01)	18,56	18,08	(0,48)	20,69	17,84	(2,85)	
MP2/6-31G*	6,58	8,48	8,62	(-0,14)	8,14	8,03	(0,11)	11,11	9,00	(2,11)	
CBS-Q	3,69	3,68	3,59	(0,09)	2,39	2,07	(0,32)	6,30	4,00	(2,30)	
G2	5,52	6,23	6,29	(-0,06)	4,87	4,94	(-0,07)	8,70	6,88	(1,82)	
G3	5,34	6,06	6,04	(0,02)	4,65	4,65	(0,00)	8,66	6,79	(1,87)	

Per a obtenir l'energia d'activació de les reaccions estudiades, s'ha utilitzat la següent expressió, que apareix de la comparació entre la constant de velocitat TST (sense correcció per efecte túnel) en termes de $\Delta H^{\ddagger 0}$ i $\Delta S^{\ddagger 0}$, i l'expressió d'Arrhenius:

$$E_a = \Delta H^{\ddagger 0} + 2RT \quad (4.1.1)$$

Les energies d'activació apareixen a la Taula 4.8, on es comparen amb resultats experimentals extrets de la bibliografia^{8, 33}. Les energies d'activació a nivell HF/6-31G* i MP2/6-31G* són positives, mentre que a nivell experimental es troben energies d'activació negatives. Els càlculs MP2 sobreestimen les barreres d'energia a causa de la contaminació d'*spin*. Entre els mètodes compostos, CBS-Q dona valors massa negatius, però G2 i G3 s'ajusten més als resultats experimentals. Les dades experimentals no troben cap diferència entre l'energia d'activació del propè i l'isobutè, encara que sembla lògic que hi haja entre dues espècies diferents. Als nostres càlculs sí que trobem diferència, com

també Álvarez-Idaboy et al.¹²⁴, que front a un desacord similar, proposen que les energies d'activació d'aquestes reaccions haurien de ser revisades.

Taula 4.8. Energies d'activació calculades i experimentals per a l'addició d'OH a etè, propè, isobutè, i cloroetè. Les energies d'activació teòriques han estat calculades a 298,15 K. Les energies són expressades en kcal/mol. La base 6-31G* és substituïda per b.

		HF/b	MP2/b	CBS-Q	G2	G3	Experimental
Etè		10,23	0,94	-2,70	-0,05	-0,23	-0,87 ^a
Propè	α	10,53	0,40	-4,09	-1,34	-1,51	-1,00 ^a
	β	10,74	0,88	-3,79	-1,07	-1,32	
Isobutè	α	11,12	0,03	-5,13	-2,52	-2,75	-1,00 ^a
	β	11,28	0,75	-4,68	-1,80	-2,10	
Cloroetè	α	12,64	2,80	-1,75	0,70	0,65	-0,67 ^b
	β	10,09	1,15	-3,74	-0,82	-0,91	

^a Ref. [8], interval de temperatures ~250-425 K.

^b Ref. [33], interval de temperatures 293-560 K.

Per a la reacció de cloroetè, es troben a la bibliografia dos valors diferents. Recentment, Yamada et al.³³ han mesurat l'energia d'activació de la reacció entre cloroetè i OH per a l'interval de temperatures 293-560 K, proporcionant el valor $-0,67 \pm 0,08$ kcal/mol, el qual resulta una mica més alt que el valor mesurat prèviament en el interval de temperatures 299-426 K ($-1,0 \pm 0,3$ kcal/mol)¹⁰⁹, tot i que entra dins de l'interval d'error d'aquest resultat. En tot cas, els nostres valors G2 i G3 cauen entre els dos resultats experimentals.

Les constants de velocitat han estat calculades amb la teoria de l'estat de transició convencional (TST):

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^0} e^{-\Delta G_{298,15}^{\ddagger,0} / RT} \quad (4.1.2)$$

on $k(T)$ és la constant de velocitat, k_B és la constant de Boltzmann, h és la constant de Plank, c^0 és la concentració de referència amb un valor d'1 mol/L

(encara que per uniformitat amb la resta de la tesi les constants de velocitat es donen en unitats de $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$), R és la constant dels gasos, i $\Delta G_{298,15}^{\ddagger,0}$ és l'energia lliure de Gibbs d'activació corresponent a l'estructura del punt de sella. El nombre de simetria que té en compte la rotació s'inclou dins de la funció de partició rotacional emprada en el càlcul de les energies lliures, ja que aquest càlcul es va realitzar amb el programa GAUSSIAN. Aquest paràmetre es defineix com "el nombre de valors diferents de les coordenades de rotació que corresponen a una orientació de la molècula, recordant que els àtoms idèntics no es poden distingir"¹²⁵ (o el nombre de configuracions d'una molècula interconvertibles per rotació). L'etè és una molècula amb simetria D_{2h} , i per tant, amb nombre de simetria 4; l'isobutè és una molècula C_{2v} , i té simetria 2. La resta de molècules tenen simetria C_1 . A banda, s'ha fet servir un factor de 2 per tal de multiplicar totes les constants de velocitat, que és el nombre d'isòmers òptics, és a dir, el nombre d'estructures de l'estat de transició equivalents que no són interconvertibles per rotació.

Les constants apareixen a la Taula 4.9, on es veu que experimentalment els substituents metil augmenten la constant de velocitat, i l'àtom de clor la disminueix. Aquest comportament és ben reproduït amb els mètodes MP2/6-31G*, CBS-Q, G2 i G3, excepte per a l'etè. El millor acord quantitatiu es troba per als mètodes G2 i G3, mentre que a nivell qualitatiu, CBS-Q coincideix millor amb el mesurat experimentalment.

Respecte a la regioselectivitat de la reacció, per a l'isobutè i el propè, les constants de velocitat dels atacs als carbonis central i terminal són massa semblants en general, especialment amb el mètode G3, i prediuen resultats discordants, de manera que no és possible concloure quin carboni és més afavorit. Tanmateix, en el cas del cloroetè, al menys un 95% de la reacció té lloc mitjançant l'addició al carboni terminal amb tots els mètodes emprats a l'estudi.

Taula 4.9. Constants de velocitat teòriques i experimentals per a l'addició d'OH a etè, propè, isobutè, i cloroetè. Les constants de velocitat teòriques han estat calculades a 298,15 K i 1 atm. Els valors són expressats en cm³/molècula s. La base 6-31G* és substituïda per b.

	k(HF/b)×10 ²⁰			k(MP2/b)×10 ¹³			k(CBS-Q)×10 ¹⁰			k(G2)×10 ¹²			k(G3)×10 ¹²			k _{expt} ×10 ^{12a}
	α	β	total	α	β	total	α	β	total	α	β	total	α	β	total	
Etè	--	--	121,5	--	--	75,9	--	--	10,0	--	--	45,5	--	--	61,5	8,5 ^b
Propè	2,5	2,5	5,0	3,1	2,4	5,5	10,2	11,7	21,9	13,6	12,4	26,0	18,2	18,9	37,1	26,3 ^b
Isobutè	1,3	2,8	4,1	5,4	6,5	11,9	89,3	153,7	243,0	135,0	120,0	255,0	198,4	195,5	393,9	51,3 ^b
Cloroetè	0,0	4,2	4,2	0,0	1,3	1,3	0,1	6,0	6,1	0,2	4,1	4,3	0,2	5,3	5,5	8,4 ^c

^a Calculat emprant l'expressió $k=Ae^{-E_a/RT}$ amb valors experimentals d'A i E_a

^b Ref. [8]

^c Ref. [33]

D) Conclusions

Aquest treball és l'estudi del primer pas de la reacció entre el radical OH i quatre alquens (etè, propè, isobutè i cloroetè). S'han obtingut les energies i estructures dels punts estacionaris amb els mètodes HF i MP2 amb el conjunt de base 6-31G*, i amb els mètodes *multilevel* G2, G3 i CBS-Q. En total, s'han estudiat cinc punts estacionaris de la superfície d'energia potencial de l'etè, i set punts en la resta d'alquens.

Es descriu la termodinàmica (barreres energètiques i entalpies de reacció) i les propietats cinètiques (energies d'activació i constants de velocitat). La cinètica s'ha comparat amb valors experimentals. En el cas de l'energia d'activació, només els mètodes compostos (G2, G3 i CBS-Q) reproduïen amb fidelitat els valors negatius trobats experimentalment.

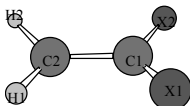
Respecte a les constants de velocitat, tant MP2/6-31G*, com G2, G3 i CBS-Q reproduïen la tendència de la sèrie a nivell experimental, és a dir, l'augment de la constant amb major nombre de grups metils, i disminució amb clor. G2 i G3 proporcionen constants dins de l'ordre de les obtingudes amb l'experiment. L'etè es desvia de la tendència experimental en el cas de MP2, G2 i G3.

S'ha discutit la regioselectivitat de l'OH front al propè, isobutè i cloroetè. En el cas del propè i l'isobutè, la diferència entre magnituds de les dues possibles addicions és menor que l'error del mètode, i no podem ser concloents al respecte. Amb tot, per al cas del cloroetè, queda clar que l'addició es produirà majoritàriament sobre el carboni β , és a dir, el menys substituït dels dos, al menys en un 95% de la reacció.

E) Annex de Resultats 4.1.

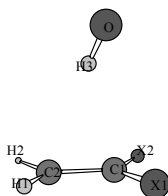
Taula 4.1.A. Paràmetres geomètrics per a reactius, estructures d'estat de transició i productes radicalaris corresponents a les reaccions d'OH i etè, propè, isobutè i cloroetè. Dades calculades a nivell HF/6-31G* , distàncies d'enllaç en Å i angles en graus. Dades experimentals de la Ref. (126) entre parèntesi ().

Reactius



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
r(C ₁ -C ₂)	1,317 (1,339)	1,318 (1,341)	1,321 (1,342)	1,311 (1,342)
r(C ₂ -H ₁)	1,076 (1,087)	1,077 (1,104)	1,076 (1,10)	1,074 (1,09)
r(C ₂ -H ₂)	1,076 (1,087)	1,076	1,076 (1,10)	1,074 (1,09)
r(C ₁ -X ₁)	1,076 (1,087)	1,503 (1,506)	1,508 (1,508)	1,737 (1,730)
r(C ₁ -X ₂)	1,076 (1,087)	1,079	1,508 (1,508)	1,071 (1,09)
θ(H ₁ -C ₂ -H ₂)	116,4	116,5	116,4 (118,5)	117,9
θ(H ₁ -C ₂ -C ₁)	121,8 (121,3)	121,9 (121,3)	121,8 (121)	122,5 (121,1))
θ(X ₁ -C ₁ -X ₂)	116,4	115,9	115,5 (115,6)	112,8
θ(C ₂ -C ₁ -X ₁)	121,8 (121,3)	125,3 (124,3)	122,3 (122,2)	123,3 (122,5)
X ₁	H	CH ₃	CH ₃	Cl
X ₂	H	H	CH ₃	H

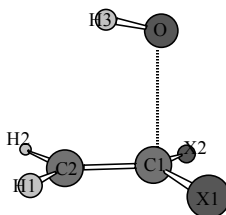
Complexes de van der Waals



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
r(C ₁ -C ₂)	1,320	1,322	1,325	1,314
r(C ₂ -H ₁)	1,076	1,077	1,076	1,074
r(C ₂ -H ₂)	1,076	1,076	1,076	1,075

$r(C_1-X_1)$	1,076	1,503	1,508	1,736
$r(C_1-X_2)$	1,076	1,079	1,508	1,072
$r(H_3-C_1)$	2,688	2,616	2,608	2,936
$r(O-H_3)$	0,960	0,960	0,960	0,959
$r(H_3-C_2)$	2,688	2,667	2,617	2,796
$\theta(H_1-C_2-H_2)$	116,4	116,6	116,5	117,9
$\theta(H_1-C_2-C_1)$	121,8	121,8	121,7	122,5
$\theta(H_3-C_1-C_2)$	75,8	77,7	75,7	70,8
$\theta(X_1-C_1-X_2)$	116,4	115,9	115,5	112,9
$\theta(O-H_3-C_1)$	165,8	147,5	142,4	170,3
$\theta(C_2-C_1-X_1)$	121,8	125,4	122,2	123,3
$\theta(C_2-C_1-X_2)$	121,8	118,8	122,3	123,7
$\phi(X_2-C_1-C_2-X_1)$	-179,1	-179,9	-179,9	-179,4
$\phi(H_1-C_2-C_1-X_2)$	-179,1	-179,1	179,4	-179,1
$\phi(H_1-C_2-C_1-H_2)$	-179,1	-178,7	178,3	-179,3
$\phi(O-H_3-C_1-C_2)$	180,0	-168,2	-173,9	8,2

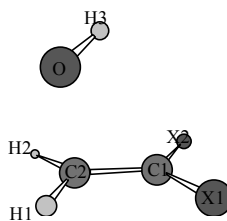
Estat de transició α -addició



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetà
$r(C_1-C_2)$	1,393	1,394	1,396	1,390
$r(C_2-H_1)$	1,075	1,076	1,076	1,073
$r(C_2-H_2)$	1,075	1,075	1,076	1,073
$r(C_1-X_1)$	1,073	1,506	1,511	1,746
$r(C_1-X_2)$	1,073	1,075	1,511	1,069
$r(O-H_3)$	0,954	0,954	0,954	0,955
$r(O-C_1)$	1,925	1,948	1,968	1,928
$\theta(H_1-C_2-H_2)$	117,3	117,4	117,4	118,9
$\theta(H_1-C_2-C_1)$	121,2	121,1	121,1	121,5

$\theta(\text{H}_2\text{-C}_2\text{-C}_1)$	121,2	121,1	121,1	119,0
$\theta(\text{X}_1\text{-C}_1\text{-X}_2)$	115,5	115,7	115,6	112,3
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	119,2	121,5	119,1	118,6
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	119,2	116,8	119,1	112,3
$\theta(\text{C}_1\text{-O-H}_3)$	100,7	101,7	102,5	99,4
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	106,1	102,9	100,0	103,6
$\phi(\text{X}_2\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-X}_1)$	151,2	-151,6	151,0	146,7
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-H}_2)$	-173,6	173,7	-173,8	-171,4
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	-86,8	89,4	-86,9	-97,5
$\phi(\text{H}_3\text{-O-C}_1\text{-C}_2)$	0,1	6,1	0,0	54,6

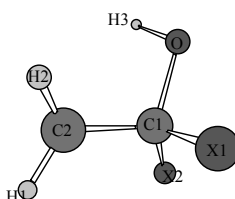
Estat de transició β -addició



	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1,391	1,392	1,386
$r(\text{C}_2\text{-H}_1)$	1,073	1,073	1,072
$r(\text{C}_2\text{-H}_2)$	1,074	1,074	1,072
$r(\text{C}_1\text{-X}_1)$	1,501	1,505	1,733
$r(\text{C}_1\text{-X}_2)$	1,079	1,507	1,070
$r(\text{O-H}_3)$	0,954	0,954	0,955
$r(\text{O-C}_2)$	1,938	1,942	1,934
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	115,4	115,2	116,5
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1)$	119,4	119,3	119,6
$\theta(\text{H}_2\text{-C}_2\text{-C}_1)$	119,1	119,3	117,3
$\theta(\text{X}_1\text{-C}_1\text{-X}_2)$	117,2	116,8	114,1
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	123,8	121,2	121,5
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	118,7	121,3	123,6
$\theta(\text{C}_2\text{-O-H}_3)$	99,5	99,1	99,5

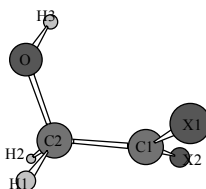
$\theta(\text{C}_1\text{-C}_2\text{-O})$	106,1	106,6	106,1
$\phi(\text{X}_2\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-X}_1)$	-172,7	172,5	-169,6
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	151,2	-150,8	150,5
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	-101,5	107,7	-107,7
$\phi(\text{H}_3\text{-O-C}_2\text{-C}_1)$	37,3	42,9	-45,8

Producte α -addició



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1,497	1,501	1,507	1,475
$r(\text{C}_2\text{-H}_1)$	1,075	1,075	1,076	1,073
$r(\text{C}_2\text{-H}_2)$	1,075	1,076	1,076	1,073
$r(\text{C}_1\text{-X}_1)$	1,086	1,525	1,530	1,859
$r(\text{C}_1\text{-X}_2)$	1,089	1,090	1,531	1,079
$r(\text{O-C}_1)$	1,403	1,409	1,415	1,365
$r(\text{O-H}_3)$	0,947	0,947	0,948	0,948
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	118,2	118,1	118,1	119,9
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1)$	120,3	120,4	120,6	119,3
$\theta(\text{H}_2\text{-C}_2\text{-C}_1)$	119,1	118,9	118,7	118,4
$\theta(\text{X}_1\text{-C}_1\text{-X}_2)$	106,7	108,3	110,7	102,2
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	110,8	112,6	110,9	109,4
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	110,1	108,8	110,8	112,7
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	112,6	111,1	109,6	109,9
$\theta(\text{C}_1\text{-O-H}_3)$	109,0	109,2	109,1	110,4
$\phi(\text{X}_2\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	117,9	-120,1	123,3	-112,9
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	162,2	161,4	-161,4	162,4
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	-160,0	-157,8	158,0	-167,4
$\phi(\text{H}_3\text{-O-C}_1\text{-C}_2)$	59,8	56,6	-57,4	-178,9

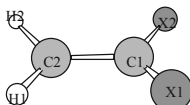
Producte β -addició



	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(C_1-C_2)$	1,500	1,499	1,498
$r(C_2-H_1)$	1,084	1,088	1,085
$r(C_2-H_2)$	1,087	1,088	1,081
$r(C_1-X_1)$	1,499	1,503	1,734
$r(C_1-X_2)$	1,078	1,503	1,072
$r(O-C_2)$	1,413	1,414	1,402
$r(O-H_3)$	0,947	0,947	0,948
$\theta(H_1-C_2-H_2)$	107,5	107,8	108,2
$\theta(H_1-C_2-C_1)$	110,3	110,1	109,8
$\theta(H_2-C_2-C_1)$	110,4	110,1	108,4
$\theta(X_1-C_1-X_2)$	118,6	118,2	113,7
$\theta(C_2-C_1-X_1)$	120,2	117,8	117,6
$\theta(C_2-C_1-X_2)$	118,8	117,8	121,8
$\theta(C_1-C_2-O)$	113,1	108,7	112,9
$\theta(C_1-O-H_3)$	109,1	109,4	109,5
$\phi(X_2-C_2-C_1-X_1)$	-162,3	-151,7	-149,0
$\phi(H_1-C_1-C_2-H_2)$	118,7	118,7	118,0
$\phi(H_1-C_2-C_1-O)$	-117,1	-120,6	-124,6
$\phi(H_3-O-C_1-C_2)$	61,7	180,0	-67,5

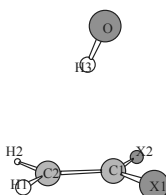
Taula 4.2A. Paràmetres geomètrics per a reactius, estructures d'estat de transició i productes radicalaris corresponents a les reaccions d'OH i etè, propè, isobutè i cloroetè. Dades calculades a nivell MP2/6-31G* , distàncies d'enllaç en Å i angles en graus. Dades experimentals de la Ref. (126) entre parèntesi ().

Reactius



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
r(C ₁ -C ₂)	1,336 (1,339)	1,338 (1,341)	1,341 (1,342)	1,333 (1,342)
r(C ₂ -H ₁)	1,085 (1,087)	1,087 (1,104)	1,086 (1,10)	1,084 (1,09)
r(C ₂ -H ₂)	1,085 (1,087)	1,085	1,086 (1,10)	1,084 (1,09)
r(C ₁ -X ₁)	1,085 (1,087)	1,499 (1,506)	1,504 (1,508)	1,733 (1,730)
r(C ₁ -X ₂)	1,085 (1,087)	1,089	1,504 (1,508)	1,084 (1,09)
θ(H ₁ -C ₂ -H ₂)	116,6	116,8	116,7 (118,5)	118,3
θ(H ₁ -C ₂ -C ₁)	121,7 (121,3)	121,5 (121,3)	121,6 (121)	122,2 (121,1))
θ(X ₁ -C ₁ -X ₂)	116,6	116,5	115,8 (115,6)	113,2
θ(C ₂ -C ₁ -X ₁)	121,7 (121,3)	124,5 (124,3)	122,1 (122,2)	123,2 (122,5)
X ₁	H	CH ₃	CH ₃	Cl
X ₂	H	H	CH ₃	H

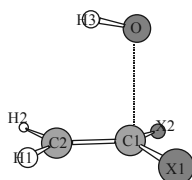
Complexes de van der Waals



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
r(C ₁ -C ₂)	1,339	1,340	1,344	1,322
r(C ₂ -H ₁)	1,085	1,087	1,086	1,084
r(C ₂ -H ₂)	1,085	1,085	1,087	1,084
r(C ₁ -X ₁)	1,085	1,499	1,504	1,731
r(C ₁ -X ₂)	1,085	1,090	1,504	1,084

r(H ₃ -C ₁)	2,504	2,412	2,398	2,654
r(O-H ₃)	0,981	0,982	0,983	0,980
r(H ₃ -C ₂)	2,504	2,516	2,443	2,505
θ(H ₁ -C ₂ -H ₂)	116,7	116,8	116,8	118,1
θ(H ₁ -C ₂ -C ₁)	121,7	121,5	121,6	122,4
θ(H ₃ -C ₂ -C ₁)	74,5	70,0	72,0	81,5
θ(X ₁ -C ₁ -X ₂)	116,7	116,4	115,8	113,0
θ(O-H ₃ -C ₁)	164,5	144,0	142,4	176,7
θ(C ₂ -C ₁ -X ₁)	121,7	124,7	122,0	123,5
θ(C ₂ -C ₁ -X ₂)	121,7	118,8	122,1	123,5
φ(X ₂ -C ₁ -C ₂ -X ₁)	179,1	179,1	-179,3	-179,1
φ(H ₁ -C ₂ -C ₁ -X ₂)	-179,1	-179,2	179,7	-179,2
φ(H ₁ -C ₂ -C ₁ -H ₂)	179,1	-178,4	178,1	-179,5
φ(O-H ₃ -C ₁ -C ₂)	180,0	-172,1	-172,5	7,7

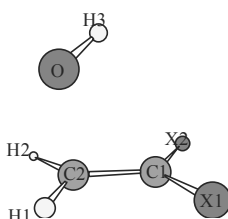
Estat de transició α-addició



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
r(C ₁ -C ₂)	1,340	1,340	1,343	1,335
r(C ₂ -H ₁)	1,084	1,086	1,085	1,073
r(C ₂ -H ₂)	1,084	1,083	1,084	1,073
r(C ₁ -X ₁)	1,082	1,499	1,504	1,746
r(C ₁ -X ₂)	1,082	1,086	1,503	1,073
r(O-H ₃)	0,979	0,979	0,979	0,979
r(O-C ₁)	2,053	2,064	2,072	2,016
θ(H ₁ -C ₂ -H ₂)	116,9	117,1	117,1	118,6
θ(H ₁ -C ₂ -C ₁)	121,6	121,3	121,4	122,0
θ(H ₂ -C ₂ -C ₁)	121,5	121,6	121,4	119,4
θ(X ₁ -C ₁ -X ₂)	116,2	116,2	115,6	113,0

$\theta(C_2-C_1-X_1)$	121,2	123,8	121,3	121,7
$\theta(C_2-C_1-X_2)$	121,2	118,5	121,3	123,2
$\theta(C_1-O-H_3)$	101,3	102,4	104,7	100,7
$\theta(C_2-C_1-O)$	99,5	94,3	89,9	94,6
$\phi(X_2-C_1-C_2-X_1)$	165,9	-165,5	164,4	162,5
$\phi(H_1-C_2-C_1-H_2)$	-177,7	177,9	-178,1	-176,8
$\phi(H_1-C_2-C_1-O)$	-87,3	95,9	-92,9	-100,6
$\phi(H_3-O-C_1-C_2)$	-9,4	-27,2	35,7	50,6

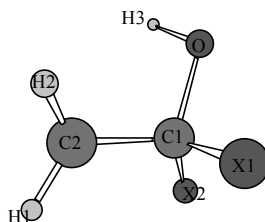
Estat de transició β -addició



	Propè	Isobutè	Cloroetà
$r(C_1-C_2)$	1,337	1,337	1,332
$r(C_2-H_1)$	1,083	1,083	1,082
$r(C_2-H_2)$	1,083	1,084	1,082
$r(C_1-X_1)$	1,495	1,499	1,728
$r(C_1-X_2)$	1,089	1,502	1,082
$r(O-H_3)$	0,978	0,978	0,978
$r(O-C_2)$	2,061	2,063	2,049
$\theta(H_1-C_2-H_2)$	116,2	116,1	117,5
$\theta(H_1-C_2-C_1)$	121,1	121,3	121,8
$\theta(H_2-C_2-C_1)$	121,4	121,2	119,0
$\theta(X_1-C_1-X_2)$	116,8	116,1	113,5
$\theta(C_2-C_1-X_1)$	124,1	122,1	122,9
$\theta(C_2-C_1-X_2)$	119,0	122,1	123,5
$\theta(C_2-O-H_3)$	99,6	98,6	99,7
$\theta(C_1-C_2-O)$	97,3	97,0	99,7
$\phi(X_2-C_1-C_2-X_1)$	-177,0	-177,0	-176,1

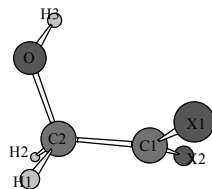
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-H}_2)$	166,2	165,9	164,7
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	-91,7	-91,6	-101,3
$\phi(\text{H}_3\text{-O-C}_2\text{-C}_1)$	41,6	50,1	-39,0

Producte α -addició



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetà
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1,489	1,492	1,496	1,469
$r(\text{C}_2\text{-H}_1)$	1,083	1,083	1,084	1,081
$r(\text{C}_2\text{-H}_2)$	1,083	1,084	1,084	1,081
$r(\text{C}_1\text{-X}_1)$	1,100	1,525	1,528	1,855
$r(\text{C}_1\text{-X}_2)$	1,098	1,102	1,528	1,094
$r(\text{O-C}_1)$	1,430	1,435	1,442	1,390
$r(\text{O-H}_3)$	0,972	0,973	0,974	0,974
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	118,4	118,3	118,2	118,3
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1)$	120,9	120,9	120,9	119,7
$\theta(\text{H}_2\text{-C}_2\text{-C}_1)$	118,8	118,5	118,6	118,3
$\theta(\text{X}_1\text{-C}_1\text{-X}_2)$	106,7	108,6	110,8	102,4
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	110,4	112,8	111,2	109,3
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	111,4	109,2	111,2	112,8
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	112,4	110,9	109,5	108,9
$\theta(\text{C}_1\text{-O-H}_3)$	106,4	106,7	106,4	108,3
$\phi(\text{X}_2\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	118,3	-120,8	124,0	-113,3
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-H}_2)$	164,3	162,2	-162,4	163,8
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	-157,7	-156,6	156,5	-166,7
$\phi(\text{H}_3\text{-O-C}_1\text{-C}_2)$	57,2	54,0	-56,0	-179,8

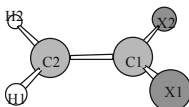
Producte β-addició



	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(C_1-C_2)$	1,490	1,493	1,490
$r(C_2-H_1)$	1,096	1,094	1,097
$r(C_2-H_2)$	1,098	1,099	1,092
$r(C_1-X_1)$	1,491	1,494	1,719
$r(C_1-X_2)$	1,085	1,496	1,083
$r(O-C_2)$	1,441	1,446	1,433
$r(O-H_3)$	0,973	0,972	0,973
$\theta(H_1-C_2-H_2)$	107,6	108,0	108,5
$\theta(H_1-C_2-C_1)$	110,7	110,8	109,9
$\theta(H_2-C_2-C_1)$	111,0	110,8	109,0
$\theta(X_1-C_1-X_2)$	119,7	118,3	114,3
$\theta(C_2-C_1-X_1)$	119,5	117,4	117,4
$\theta(C_2-C_1-X_2)$	119,9	119,1	121,9
$\theta(C_1-C_2-O)$	112,5	112,4	112,7
$\theta(C_1-O-H_3)$	106,4	106,5	106,8
$\phi(X_2-C_2-C_1-X_1)$	-168,8	-154,0	-150,4
$\phi(H_1-C_2-C_1-H_2)$	119,5	119,9	118,8
$\phi(H_1-C_2-C_1-O)$	-114,9	-116,1	-124,5
$\phi(H_3-O-C_1-C_2)$	59,3	63,5	-65,0

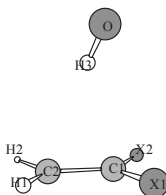
Taula 4.3A. Paràmetres geomètrics per a reactius, estructures d'estat de transició i productes radicalaris corresponents a les reaccions d'OH i etè, propè, isobutè i cloroetè. Dades calculades a nivell B3LYP/6-31G* , distàncies d'enllaç en Å i angles en graus. Dades experimentals de la Ref. (126) entre parèntesi ().

Reactius



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(C_1-C_2)$	1,331 (1,339)	1,333 (1,341)	1,336 (1,342)	1,327 (1,342)
$r(C_2-H_1)$	1,087 (1,087)	1,089 (1,104)	1,087 (1,10)	1,085 (1,09)
$r(C_2-H_2)$	1,087 (1,087)	1,087	1,087 (1,10)	1,086 (1,09)
$r(C_1-X_1)$	1,087 (1,087)	1,503 (1,506)	1,509 (1,508)	1,751 (1,730)
$r(C_1-X_2)$	1,087 (1,087)	1,091	1,509 (1,508)	1,084 (1,09)
$\theta(H_1-C_2-H_2)$	116,3	116,5	116,5 (118,5)	118,0
$\theta(H_1-C_2-C_1)$	121,8 (121,3)	121,7 (121,3)	121,7 (121)	122,6 (121,1))
$\theta(X_1-C_1-X_2)$	116,3	115,8	115,8 (115,6)	112,4
$\theta(C_2-C_1-X_1)$	121,8 (121,3)	125,3 (124,3)	122,1 (122,2)	123,4 (122,5)
X_1	H	CH ₃	CH ₃	Cl
X_2	H	H	CH ₃	H

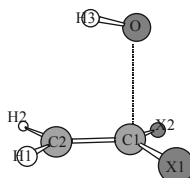
Complexes de van der Waals



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(C_1-C_2)$	1,335	1,337	1,341	1,331
$r(C_2-H_1)$	1,087	1,089	1,088	1,085
$r(C_2-H_2)$	1,087	1,087	1,088	1,086
$r(C_1-X_1)$	1,087	1,502	1,509	1,748
$r(C_1-X_2)$	1,087	1,091	1,509	1,085

$r(\text{H}_3\text{-C}_1)$	2,465	2,383	2,372	2,721
$r(\text{O-H}_3)$	0,986	0,987	0,988	0,985
$r(\text{H}_3\text{-C}_2)$	2,465	2,527	2,484	2,407
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	116,3	116,6	116,6	117,9
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1)$	121,8	121,6	121,7	122,5
$\theta(\text{H}_3\text{-C}_2\text{-C}_1)$	74,3	68,3	69,4	88,6
$\theta(\text{X}_1\text{-C}_1\text{-X}_2)$	116,3	115,9	115,7	112,6
$\theta(\text{O-H}_3\text{-C}_1)$	164,3	140,7	135,9	163,0
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	121,8	125,5	122,1	123,5
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	121,8	118,7	122,1	124,0
$\phi(\text{X}_2\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-X}_1)$	179,2	-179,4	-178,9	179,3
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	-179,2	179,3	179,7	179,0
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	179,2	178,7	178,3	178,8
$\phi(\text{O-H}_3\text{-C}_1\text{-C}_2)$	180,0	170,9	180,0	-54,3

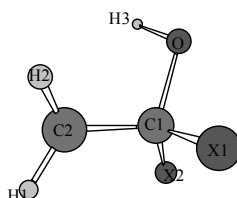
Estat de transició α -addició



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	-	-	-	1,350
$r(\text{C}_2\text{-H}_1)$	-	-	-	1,085
$r(\text{C}_2\text{-H}_2)$	-	-	-	1,084
$r(\text{C}_1\text{-X}_1)$	-	-	-	1,748
$r(\text{C}_1\text{-X}_2)$	-	-	-	1,081
$r(\text{O-H}_3)$	-	-	-	0,979
$r(\text{O-C}_1)$	-	-	-	2,168
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	-	-	-	118,6
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1)$	-	-	-	122,2
$\theta(\text{H}_2\text{-C}_2\text{-C}_1)$	-	-	-	119,2
$\theta(\text{X}_1\text{-C}_1\text{-X}_2)$	-	-	-	112,9

$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	-	-	-	122,0
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	-	-	-	124,0
$\theta(\text{C}_1\text{-O-H}_3)$	-	-	-	95,5
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	-	-	-	88,3
$\phi(\text{X}_2\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-X}_1)$	-	-	-	167,5
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	-	-	-	-177,3
$\phi(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	-	-	-	-101,7
$\phi(\text{H}_3\text{-O-C}_1\text{-C}_2)$	-	-	-	74,7

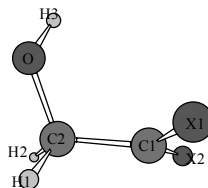
Productes α -addició



	Etè	Propè	Isobutè	Cloroetà
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1,488	1,492	1,498	1,447
$r(\text{C}_2\text{-H}_1)$	1,085	1,086	1,086	1,083
$r(\text{C}_2\text{-H}_2)$	1,086	1,087	1,086	1,084
$r(\text{C}_1\text{-X}_1)$	1,104	1,534	1,538	1,996
$r(\text{C}_1\text{-X}_2)$	1,102	1,104	1,537	1,092
$r(\text{O-C}_1)$	1,428	1,435	1,446	1,368
$r(\text{O-H}_3)$	0,970	0,970	0,971	0,971
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-H}_2)$	118,5	118,5	118,5	119,9
$\theta(\text{H}_1\text{-C}_2\text{-C}_1)$	121,3	121,5	122,0	119,8
$\theta(\text{H}_2\text{-C}_2\text{-C}_1)$	119,3	119,1	119,1	119,1
$\theta(\text{X}_1\text{-C}_1\text{-X}_2)$	106,1	108,0	110,7	97,9
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	110,3	113,0	111,3	106,4
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-X}_2)$	111,3	109,0	111,4	115,3
$\theta(\text{C}_2\text{-C}_1\text{-O})$	112,9	111,1	109,4	112,2
$\theta(\text{C}_1\text{-O-H}_3)$	106,7	106,9	106,7	108,9
$\phi(\text{X}_2\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-X}_1)$	117,5	-120,1	124,1	-107,3

$\phi(\text{H1-C1-C2-H2})$	169,6	168,4	-172,7	167,8
$\phi(\text{H1-C2-C1-O})$	-151,5	-148,0	139,2	-166,6
$\phi(\text{H3-O-C1-C2})$	54,5	51,2	-53,8	-177,7

Productes β -addició

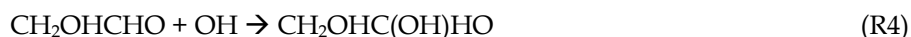
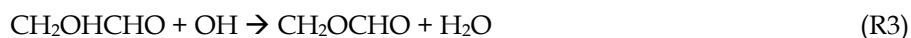
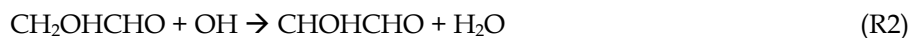
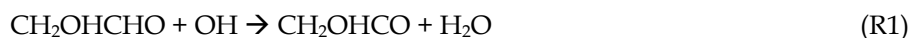


	Propè	Isobutè	Cloroetè
$r(\text{C1-C2})$	1,495	1,500	1,491
$r(\text{C2-H1})$	1,102	1,103	1,099
$r(\text{C2-H2})$	1,102	1,103	1,095
$r(\text{C1-X1})$	1,492	1,496	1,738
$r(\text{C1-X2})$	1,088	1,497	1,084
$r(\text{O-C2})$	1,432	1,430	1,433
$r(\text{O-H3})$	0,971	0,971	0,971
$\theta(\text{H1-C2-H2})$	106,5	106,4	108,1
$\theta(\text{H1-C2-C1})$	110,2	111,5	110,2
$\theta(\text{H2-C2-C1})$	111,4	109,9	108,7
$\theta(\text{X1-C1-X2})$	119,0	119,1	113,8
$\theta(\text{C2-C1-X1})$	121,3	119,5	118,6
$\theta(\text{C2-C1-X2})$	118,1	118,7	122,6
$\theta(\text{C1-C2-O})$	113,3	113,6	113,1
$\theta(\text{C1-O-H3})$	106,6	106,5	107,1
$\phi(\text{X2-C2-C1-X1})$	165,6	161,5	-153,5
$\phi(\text{H1-C1-C2-H2})$	-118,0	117,7	118,3
$\phi(\text{H1-C2-C1-O})$	-116,8	-117,1	-125,2
$\phi(\text{H3-O-C1-C2})$	56,0	55,2	-64,0

4.2. Aplicació de la teoria de l'estat de transició variacional a reaccions entre molècules parcialment oxigenades i radical OH: el cas del glicolaldehid

A) Introducció

El glicolaldehid (CH_2OHCHO) és el sucre més senzill que existeix. La seua presència en la troposfera l'ocasiona principalment l'oxidació de l'etè i l'isoprè, com vérem a la Figura 1.1 de la Introducció, tot i que també és emès en la crema de biomassa^{6,127}. La degradació del glicolaldehid en la baixa troposfera s'inicia durant les hores de radiació solar pel radical OH. Els processos que pot patir el glicolaldehid davant l'atac de l'OH són l'abstracció de qualsevol dels tres tipus d'hidrogen presents en la molècula, (de R1 a R3), o bé l'addició del radical al carboni insaturat (R4):



Fins al moment en que començarem a estudiar l'oxidació del glicolaldehid pel radical OH, aquest sistema havia estat escassament estudiat a nivell experimental^{6,127}, i no existia cap estudi teòric. Per tant, el nostre va ser el primer treball teòric publicat sobre aquest sistema. Després aparegueren altres articles, tant experimentals com teòrics^{7, 128-130}, però al ser posteriors, no els esmentem a aquest apartat. Els dos treballs experimentals en els que es basem, estan realitzats tenint en compte una única temperatura i pressió, 298,15 K i vora 1 atm. El treball de Niki et al.¹²⁷ mostra que només les abstraccions R1 i R2 tenen importància a l'hora de descriure l'oxidació. A més, proposen una relació entre R1 i R2 de 80%:20%. En les seues mesures fan servir l'espectroscopia de FTIR, i obtenen una constant de velocitat de desaparició de radical OH amb el següent valor: $(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, relatiu a la velocitat d'OH front l'acetaldehid. Bacher et al.⁶ estudiaren també la reacció glicolaldehid-OH amb la tècnica d'espectrometria d'absorció FTIR en una cambra ambiental, obtenint

una constant de velocitat de $(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, relativa a les constants del mateix radical front propè i acetaldehid. La coincidència entre els dos valors experimentals de la constant de velocitat és remarcable.

El nostre interès en aquesta reacció es centra, per una banda, en la descripció del mecanisme mitjançant l'estudi de l'estructura electrònica, i per altra banda, ens interessa determinar el percentatge de productes, ja que aquesta és una dada bastant complicada de mesurar experimentalment. A més, amb la teoria es pot preveure la dependència de la constant de velocitat amb la temperatura. Finalment, estudiem aquest tipus de reacció mitjançant l'ús de la teoria d'estat de transició variacional, ja que és fonamental per tal de descriure els processos associatius que tenen lloc abans de donar-se l'abstracció d'hidrogen.

B) Metodologia i resultats

En aquest apartat s'expliquen l'elecció de la metodologia junt amb els resultats que s'han obtingut, i que han ajudat a la tria de mètodes.

a.- Càlculs electrònics:

L'estudi s'inicià amb el càlcul electrònic de tots els punts estacionaris de les reaccions R1-R4. S'optimitzà la geometria i mitjançant el càlcul de les segones derivades de l'energia, s'identificaren els mínims i punts de sella de la superfície d'energia potencial (0 o 1 freqüències imaginàries, respectivament). Es triaren diversos mètodes per tal de fer una comparació entre els diferents resultats: els mètodes *ab initio* HF i MP2(FC), i el funcional B3LYP, tots amb la base 6-31G*, i els mètodes *multilevel* CBS-Q, G2, i G3. Els resultats obtinguts es mostren en la Taula 4.10. En ella apareixen les energies potencials clàssiques de reacció i les energies lliures de reacció a 298,15 K dels diferents productes de la reacció, així com les barreres d'energia potencial clàssica i les energies lliures de Gibbs d'activació a 298,15 K, calculades a les estructures de punt de sella trobades. S'ha d'aclarir que l'estat estàndard per a les energies lliures de reacció és aquell que correspon a una pressió d'1 atm, mentre que per a les energies

lliures d'activació l'estat estàndard correspon a una concentració d'1 mol/L¹⁷. En la Taula 4.10 podem observar que totes les reaccions són exoèrgiques i exoergòniques en el següent ordre: R2>R1>R4>R3. A més també vegem que les barreres d'energia potencial clàssica dels punts de sella depenen molt del mètode emprat. Per a R1 i R2 a nivell HF i MP2(FC)/6-31G* es troben barreres d'energia potencial majors que zero, mentre que amb la resta de mètodes, les energies són negatives. Com s'ha vist al primer apartat dels resultats, les barreres clàssiques negatives dels punts de sella són molt habituals en reaccions radicalàries de la química atmosfèrica. Un altre punt interessant que es descobreix a la Taula 4.10 és que no apareixen els valors per als punts de sella de les reaccions R1 i R2 a nivell B3LYP/6-31G*. No es pogué localitzar cap espècie que connectara els reactius amb els productes amb aquest funcional. A l'estudi dels alquens i OH que s'han presentat a l'apartat anterior existeix el mateix problema. En la bibliografia es poden trobar casos semblants amb diferents funcionals de la densitat, sempre amb punts de sella on són importants les forces de van der Waals, i on participen radicals d'escassa grandària (com són l'OH o el H) ¹¹⁸⁻¹²⁰.

De la Taula 4.10 es pot deduir fàcilment que només les reaccions R1 i R2 tenen importància a l'hora de descriure el procés global de consum de radical OH. Aquest fet coincideix amb el què els químics experimentals proposen, per la qual cosa d'ara endavant només estudiarem aquestes dues reaccions. Respecte als valors obtinguts, els mètodes *multilevel* són necessaris per a explicar correctament les reaccions, principalment perquè en les optimitzacions de les geometries s'està emprant un conjunt de base molt menut, i aquest modest resultat s'ha de millorar amb els càlculs puntuals d'energia que fan els mètodes *mutilevel*.

Taula 4.10. Energia potencial clàssica de reacció (ΔV), energia lliure de reacció (ΔG^0), barrera d'energia potencial clàssica (V^\ddagger), i energia d'activació ($\Delta G^{\ddagger 0}$) en kcal/mol a 298 K. La base 6-31G* es representa com a b.

Mètode	R1				R2				R3				R4			
	ΔV	ΔG^0	V^\ddagger	$\Delta G^{\ddagger 0}$	ΔV	ΔG^0	V^\ddagger	$\Delta G^{\ddagger 0}$	ΔV	ΔG^0	V^\ddagger	$\Delta G^{\ddagger 0}$	ΔV	ΔG^0	V^\ddagger	$\Delta G^{\ddagger 0}$
HF/b	-4,71	-5,12	25,41	28,80	-17,94	-18,36	23,87	28,20	-2,53	-3,10	33,46	37,32	-16,67	-4,56	16,13	24,68
MP2(FC)/b	-23,25	-23,89	6,09	10,03	-32,90	-30,89	4,28	9,71	-2,54	-2,79	9,30	14,97	-19,43	-7,38	5,85	15,01
B3LYP/b	-19,97	-19,54	--	--	-36,39	-34,87	--	--	-7,52	-8,46	-1,60	3,41	-25,18	-14,42	-0,32	8,56
CBS-Q	-27,64	-27,87	-2,47	1,05	-40,02	-39,99	-2,76	1,64	-6,49	-6,96	7,27	11,69	-21,96	-9,78	2,95	11,67
G2	-27,28	-27,69	-0,13	3,26	-38,39	-38,53	-0,08	4,25	-6,30	-6,87	8,84	13,32	-21,03	-9,03	5,28	13,77
G3	-26,77	-27,18	-0,04	3,35	-38,78	-38,92	-0,15	4,19	-5,93	-6,51	9,05	13,53	-20,98	-8,99	5,48	13,97
G3S	-28,06	-28,71	-1,69	2,22	-40,65	-39,82	-1,84	3,60	--	--	--	--	--	--	--	--
MMCG3	-28,32	-28,97	-2,06	1,85	-40,99	-40,15	-2,00	3,45	--	--	--	--	--	--	--	--

Taula 4.11. Constants de velocitat (en $\text{cm}^3 \text{molècula}^{-1} \text{s}^{-1}$) a 298,15 K per a les reaccions R1 i R2 emprant la formulació TST (potències de 10 entre parèntesi).

	k^{TST}	
	R1	R2
CBS-Q	3,48(-09)	1,31(-09)
G2	8,45(-11)	1,59(-11)
G3	7,24(-11)	1,77(-11)
G3S	4,83(-10)	4,69(-11)
MMCG3	9,01(-10)	6,05(-11)

Per a decidir quin mètode *multilevel* era el més adequat per a descriure aquest sistema, es féu un càlcul de la constant mitjançant la teoria de l'estat de transició convencional (TST) a nivell CBS-Q, G2 i G3. Els valors de les constants són a la Taula 4.11, i es pot veure que en els casos G2 i G3, l'ordre de magnitud és el mateix que a nivell experimental, mentre que amb CBS-Q, les constants són massa altes. Aquest resultat coincideix amb la tendència de les constants de velocitat en l'estudi que s'ha presentat sobre els alquens i l'OH. Per aquest motiu, es trià la família *Gn* per a fer els càlculs electrònics. Entre G2 i G3, tot i que els resultats són molt semblants, es trià el mètode G3, ja que es tracta d'una versió del mètode més recent, que aconsegueix més rapidesa en el càlcul i que corregeix algunes deficiències anteriors. Amb l'objectiu d'afinar l'elecció de mètode, s'afegiren dues noves variacions de G3: el mètode G3 escalat (G3S)⁵⁸, i el mètode G3 multicoeficient (MMCG3)⁵⁹. El mètode G3S substitueix la correcció d'alt nivell (HLC) emprada en G3 per uns factors que multipliquen cada terme de la suma que dona l'energia global. El mètode MMCG3 va en la mateixa direcció que el G3S, però l'ús de bases més menudes i una manera diferent de dividir les energies fa que siga més ràpid. El contrapunt és que ha estat testejat amb un conjunt de prova més xicotet que G3S. L'avantatge principal d'aquests dos mètodes front al G3 original és que poden ser emprats

per a calcular superfícies d'energia potencial, ja que l'energia és funció contínua de la geometria, a l'haver desaparegut d'aquestes formulacions el sumand de la correcció d'alt nivell (HLC). Aquest aspecte els fa interessants des del punt de vista dinàmic.

L'optimització de geometria emprada a G3S es realitza a nivell MP2(full)/6-31G* segons el plantejament original del mètode. Per tal de comparar, també hem fet servir la mateixa optimització amb el mètode MMCG3. Per altra banda, en la formulació original del mètode G3S, l'energia de punt zero (ZPE) s'extrau del càlcul HF/6-31G* inicial, mentre que nosaltres hem fet servir el valor MP2(full)/6-31G* (escalat per 0,9661), ja que aquest valor és més acurat, i resulta computacionalment assequible.

Els resultats obtinguts amb G3S i MMCG3 per a R1 i R2 apareixen en les Taules 4.10 i 4.11. La diferència entre els dos mètodes és molt menuda, i els resultats són semblants als obtinguts amb el mètode G3, tot i que les constants són ara una mica més altes. Finalment, la decisió va ser emprar el mètode G3S, ja que ha estat més testejat que el MMCG3 i presenta avantatges front al mètode G3.

En la família de mètodes G_n l'optimització de la geometria es considera part del mètode, ja que aquest ha estat testejat amb les geometries obtingudes amb un determinat nivell. Tanmateix, altres mètodes *multilevel* admeten geometries calculades amb diferents mètodes. S'ha seguit aquesta última estratègia amb el mètode G3S, fent servir geometries optimitzades a nivell QCISD/6-31G*, per tal de comparar amb el càlcul a partir de geometries MP2(full)/6-31G*. El motiu pel qual s'ha triat un nou mètode d'optimització de geometries ha estat l'intent de millorar els resultats respecte a la possible contaminació d'*spin*. És conegut el fet de què una petita contaminació d'*spin* a nivell de la funció d'ona UHF pot afectar molt les freqüències vibracionals calculades amb UMP2⁴⁶. Amb QCISD millora el tractament del problema. En aquest cas, s'ha fet l'optimització a nivell QCISD/6-31G* i s'han escalat les energies de punt zero amb el factor 0,9776⁵³.

Una vegada obtinguts els punts de sella corresponents a l'abstracció d'hidrogen per a les reaccions R1 i R2, es realitzà el càlcul del camí de mínima energia (MEP) a nivell MP2(full)/6-31G* amb l'algorisme del camí de reacció en coordenades internes ponderades per la massa de Gonzalez-Schlegel⁷². Es trià una grandària de pas, δs (on s indica la distància al llarg del MEP) de 0,00529 Å en un sistema de coordenades internes ponderades isoinercial^{68, 131} amb una massa per a escalar de 1 uma. Per a la reacció R1, es calculà el camí de reacció des de $s=-2,0$ bohr fins a $s=2,43$ bohr, sent $s=0$ el punt de sella, les s positives la regió de productes, i els valors negatius, la regió de reactius. Per a R2, el càlcul anà des de $s=-2,84$ bohr fins a $s=2,99$ bohr. Amb la fi de preparar el posterior estudi amb VTST, es realitzà un càlcul al llarg del perfil d'energia adiabàtica (energia potencial clàssica més l'energia de punt zero, ZPE) de les matrius hesssianes de 98 i 55 punts no estacionaris per a R1 i R2, respectivament. Després, s'aplicà l'anàlisi de modes normals generalitzats amb coordenades internes redundants emprant l'aproximació harmònica i amb un factor d'escala de 0,9661 per a les freqüències vibracionals⁵³. A una sèrie de punts no estacionaris del camí de reacció es realitzà un càlcul d'energia G3S.

En l'anàlisi del camí de mínima energia es pogué apreciar que els estats de transició d'abstracció de les dues reaccions R1 i R2 connectaven amb un complex d'entrada entre els reactius, i un complex d'eixida entre els productes (Figura 4.3). Com ja explicarem més endavant, només l'etapa associativa del complex d'entrada té importància a l'hora de descriure la reacció. Per als complexos d'entrada es construï un camí amb una coordenada de reacció distingida (DCP), ja que no hi havia cap punt de sella entre els reactius i els complexos. En el nostre cas fixàrem per a cada canal la distància R(H-O) entre l'oxigen del glicolaldehid i l'hidrogen del radical OH (mirar la Figura 4.4) i relaxàrem la resta de graus de llibertat a nivell MP2(full)/6-31G*. Calculàrem 25 i 33 punts no estacionaris des de R(H-O)=2,101 i 4,001 Å, i R(H-O)=2,003 i 4,653 Å per a R1 i R2, respectivament. Per a tots aquests punts es calculà la primera i segona derivada de l'energia MP2(full)/6-31G*, així com l'energia G3S. L'anàlisi

de modes normals generalitzats es realitzà amb coordenades cartesianes i s'aplicà un factor d'escala de 0,9661 a les freqüències vibracionals⁵³.

L'esquema de reacció per a R1 i R2 es pot observar en les Figures 4.3 i 4.4, en les quals veiem que totes dues reaccions segueixen un mateix patró. Inicialment es forma un complex d'entrada en un procés associatiu sense punt de sella, i és aquest complex el que connecta amb l'estat de transició del procés d'abstracció. Els productes d'abstracció formen un complex d'eixida abans de separar-se.

A la Figura 4.4 apareixen les geometries detallades calculades a nivell MP2(full)/6-31G* i QCISD/6-31G* per a tots els punts estacionaris de les reaccions R1 i R2, que com hem comentat, són els únics processos rellevants. Els valors són molt semblants, trobant una diferència màxima de 0,042Å per a la distància intermolecular entre l'hidrogen de l'OH i el glicolaldehid en el complex d'entrada de R2, i de 7,0° per a l'angle intermolecular entre els productes que formen el complex d'eixida en R1. L'estructura dels estats de transició de les abstraccions són més semblants als reactius per separat que als productes, com era d'esperar d'una reacció exoèrgica. El component principal del vector propi de l'estat de transició corresponent a la freqüència imaginària està relacionat amb l'acostament de l'oxigen del radical OH a l'hidrogen que serà abstrèct, tant en el cas R1 com en R2. La magnitud de la freqüència imaginària és de 2077,2i i de 1952,3i cm⁻¹ per a les reaccions R1 i R2 a nivell MP2(full)/6-31G*, i de 1396,7i i 1640,2i cm⁻¹ per a R1 i R2 a nivell QCISD/6-31G*. La diferència significativa entre els valors obtinguts amb els dos mètodes està causada probablement, com comentàvem adés, per l'error introduït en les freqüències vibracionals a nivell UMP2 a causa de la funció d'ona lleugerament contaminada UHF⁴⁶.

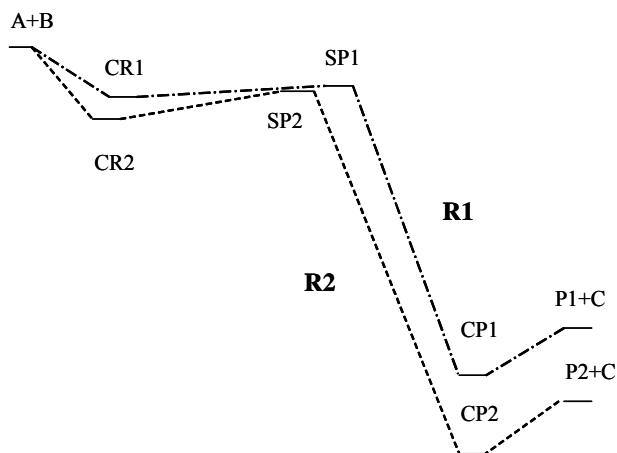


Figura 4.3. Representació esquemàtica dels perfils d'energia corresponents a les reaccions R1 i R2. A i B són glicolaldehid i OH; CR1 i CR2 són els complexos d'entrada de les reaccions 1 i 2, respectivament; SP1 i SP2 són les estructures dels punts de sella de les dues reaccions; CP1 i CP2 són els corresponents complexos d'eixida; P1 i P2 són els productes radicalaris formats en les reaccions R1 i R2, mentre C és la molècula d'aigua formada en les dues reaccions.

En les Taules 4.12 i 4.13 apareixen els valors energètics corresponents als punts estacionaris de les reaccions R1 i R2. Com s'ha comentat abans, en l'estudi del camí de mínima energia s'observà la formació de complexos d'entrada i d'eixida. A les Taules es veu que els complexos de reactius de R1 i R2 es troben a una distància $s=-14,6$ i $-9,2$ bohr respectivament, mentre que els complexos de productes apareixen a una distància $s=9,8$ i $18,5$ bohr. Tots els complexos es troben bastant lluny de l'estructura de l'estat de transició però suposen una important estabilització respecte a reactius i productes, a causa de la formació de ponts d'hidrogen. En tots els casos, l'estabilització disminueix en afegir la ZPE. Respecte als punts de sella, les energies G3S i G3S//QCISD/6-31G* són negatives, mentre que es troben valors positius als nivells baixos (*low level*, LL, MP2(full)/6-31G* i QCISD/6-31G*). Les energies ZPE estabilitzen les barreres al voltant d'1 kcal/mol.

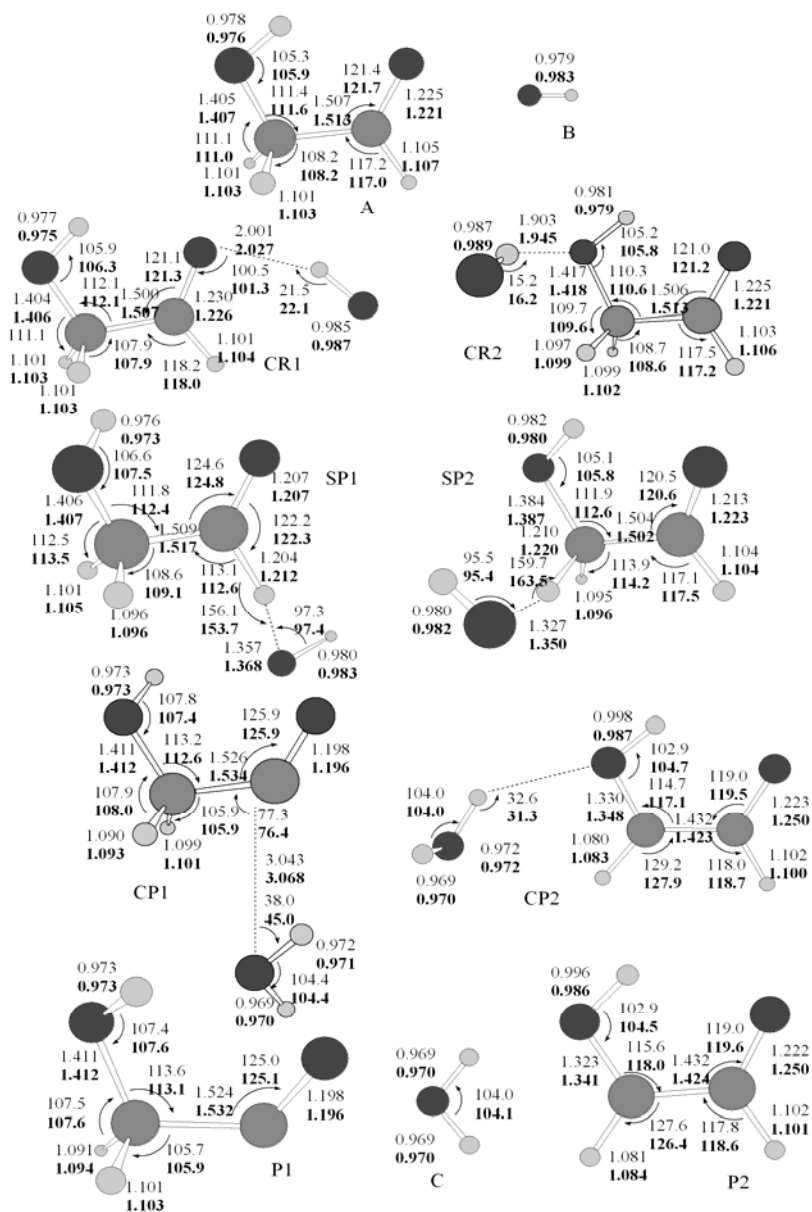


Figura 4.4. Geometries dels punts estacionaris de les reaccions R1 i R2. Mirar al peu de la Taula 4.3 l'explicació de la nomenclatura emprada. Els nombres en lletra normal i en negreta corresponen a les geometries MP2(full)/6-31G* i QCISD/6-31G*, respectivament.

Taula 4.12. Energies (en kcal/mol) dels punts estacionaris per a la reacció R1. V_{RC} és l'energia potencial clàssica del complex de reactius; $(\Delta V_{aG})_{RC}$ és la fondària adiabàtica del complex de reactius; V^\ddagger és la barrera d'energia potencial clàssica; $(\Delta V_{aG})^\ddagger$ és la barrera d'energia potencial adiabàtica; V_{PC} és l'energia potencial clàssica del complex de producte; $(\Delta V_{aG})_{PC}$ és la fondària adiabàtica del complex de producte; ΔV és l'energia potencial clàssica de reacció. Totes les energies són relatives a reactius.

Mètode	V_{RC}	$(\Delta V_{aG})_{RC}$	V^\ddagger	$(\Delta V_{aG})^\ddagger$	V_{PC}	$(\Delta V_{aG})_{PC}$	ΔV
MP2(full)/6-31G*	-7,03	-5,19	8,01	6,66	-27,66	-26,10	-22,79
QCISD/6-31G*	-6,65	-4,81	5,43	4,10	-22,64	-21,16	-18,38
G3S	-4,71	-2,87	-1,69	-3,04	-31,18	-29,62	-28,06
G3S//QCISD/6-31G*	-4,75	-2,91	-1,54	-2,87	-31,40	-29,92	-28,06

Taula 4.13. Energies (en kcal/mol) dels punts estacionaris per a la reacció R2 (mirar la Taula 4.12 pel significat de la notació emprada).

Mètode	V_{RC}	$(\Delta V_{aG})_{RC}$	V^\ddagger	$(\Delta V_{aG})^\ddagger$	V_{PC}	$(\Delta V_{aG})_{PC}$	ΔV
MP2(full)/6-31G*	-8,62	-6,41	7,16	6,83	-34,48	-31,65	-28,56
QCISD/6-31G*	-7,93	-5,69	5,51	4,29	-35,48	-33,18	-29,97
G3S	-6,09	-3,87	-1,84	-2,17	-44,55	-41,72	-40,65
G3S//QCISD/6-31G*	-6,13	-3,89	-1,72	-2,94	-45,01	-42,71	-41,07

A la Taula 4.14 es veuen els càlculs puntuals G3S realitzats sobre les geometries obtingudes al MEP a nivell MP2(full)/6-31G*. El màxim d'energia potencial clàssica es desplaça cap a reactius, com és habitual quan s'utilitza un camí calculat amb un nivell baix (LL) per a obtenir valors d'energia amb un nivell alt (HL), ja que els camins de reacció no tenen perquè coincidir. A més, amb el mètode G3S llegint la geometria del punt de sella LL s'obté un valor negatiu d'energia potencial, però quan s'estudien més valors al llarg del camí, s'observa un valor positiu (V_{max} a la Taula 4.14) tant per a R1 com per a R2. Les barreres adiabàtiques (energia potencial clàssica més ZPE, V^{AG} a la Taula 4.14)

són encara valors més alts i més semblants a reactius. Malgrat que V_{\max} és més gran per a l'abstracció d'hidrogen de R1 que de R2, al tenir en compte l'energia ZPE, es reverteix la relació (V^{AG} a la Taula 4.14).

Taula 4.14. Energies G3S (en kcal/mol) per a les reaccions R1 i R2. D'esquerra a dreta: energia potencial clàssica a l'estructura de punt de sella MP2(Full)/6-31G*; valor s al màxim d'energia potencial clàssica; barrera d'energia clàssica G3S; energia adiabàtica al màxim d'energia potencial clàssica; valor s pel màxim d'energia adiabàtica; barrera d'energia adiabàtica. Totes les energies són relatives a reactius. Els valors de s són en bohr.

	$V(s=0)$	$s(V_{\max})$	V_{\max}	$V_a^G(V_{\max})$	$s(V^{\text{AG}})$	V^{AG}
Reacció R1	-1,69	-0,54	0,81	1,92	-0,69	1,97
Reacció R2	-1,84	-0,37	0,52	2,16	-0,47	2,19

b. Càlculs dinàmics

Els dos processos majoritaris en la reacció entre el radical OH i el glicolaldehid són els canals R1 i R2. Els dos processos són competitiu, i per tant, s'ha aplicat la teoria estadística unificada canònica per a reaccions competitives (CCUS)⁹¹, on la constant global $k^{\text{CCUS}}(T)$ ve donada per l'expressió:

$$k^{\text{CCUS}}(T) = k_1(T) + k_2(T) \quad (4.2.1)$$

on $k_1(T)$ i $k_2(T)$ són les constants de velocitat de les reaccions R1 i R2, respectivament. Per a calcular aquestes constants es fa ús de la teoria estadística unificada canònica (CUS)^{23, 89, 90} ja que apareixen diversos colls d'ampolla dinàmics al llarg de cada canal. L'expressió CUS de la constant genèrica $k_i(T)$ ($i=1,2$) és la següent:

$$\frac{1}{k_i(T)} = \frac{1}{k_{AS_i}(T)} - \frac{1}{k_{CR_i}(T)} + \frac{1}{k_{H_i}(T)} \quad (4.2.2)$$

on $k_{AS_i}(T)$ i $k_{H_i}(T)$ ($i=1,2$) són les constants de velocitat de flux unidireccional per a les regions d'associació i d'abstracció d'hidrogen respectivament, tant per a R1 com per a R2. La constant de velocitat $k_{CR_i}(T)$ ($i=1,2$) correspon al flux unidireccional avaluat en cada mínim d'energia lliure al llarg del camí de reacció relacionat amb la formació del complex en l'entrada del canal. La funció de partició del reactiu per a totes aquestes constants de velocitat del flux unidireccional és la mateixa, i correspon a la funció de partició asimptòtica dels reactius, com enuncia la teoria CUS. S'ha de ressaltar que no s'ha tingut en compte la dissociació dels complexos dels productes a l'avaluar $k_i(T)$ ($i=1,2$), ja que s'espera que aquest procés no tinga especial importància, a causa de què les reaccions són altament exoèrgiques. Per altra banda, els complexos de productes s'inclouen en el càlcul de la constant $k_{H_i}(T)$ ($i=1,2$) perquè la seua existència modifica la forma del perfil energètic a la regió d'abstracció. Tots els càlculs s'han realitzat suposant que el sistema es troba en el límit de baixes pressions on les col·lisions bimoleculares no són interrompudes per col·lisions amb terceres molècules.

Les fraccions dels productes formats per control cinètic corresponents a les abstraccions de R1 i R2 es defineixen segons l'expressió:

$$\frac{k_i(T)}{k_1(T) + k_2(T)} \times 100 \quad i=1,2 \quad (4.2.3)$$

Totes les constants de velocitat de flux unidireccional han estat calculades amb la teoria d'estat de transició variacional canònica (CVT)^{68, 69, 131-133} incloent-hi les contribucions d'efecte túnel multidimensional (MT) quan ha estat necessari, mitjançant el model d'efecte túnel de curvatura xicoteta (SCT)^{47, 134} amb l'aproximació d'estat fonamental adiabàtic semiclàssic. L'expressió de la constant de velocitat CVT/SCT ha sigut emprada entre 100 i 350 K:

$$k^{CVT/SCT}(T) = \kappa^{SCT}(T) \frac{\sigma k_B T}{h} \frac{Q^{GT}(T, s_*)}{Q^R(T)} \exp(-V_{RP}(s_*)/k_B T) \quad (4.2.4)$$

on $\kappa^{SCT}(T)$ és el coeficient de transmissió SCT, s_* representa el valor d' s al valor màxim d'energia lliure al llarg del camí de reacció (DCP en la regió d'associació i MEP en la regió d'abstracció d'hidrogen) a temperatura T , σ és el factor de simetria, k_B és la constant de Boltzmann, h és la constant de Planck, $V_{RP}(s_*)$ és l'energia potencial clàssica a s_* agafant com zero l'energia total clàssica de reactius, $Q^R(T)$ és la funció de partició dels reactius per unitat de volum, agafant també com zero l'energia de reactius, i $Q^{GT}(T, s_*)$ és la funció de partició de l'estat de transició generalitzat a s_* amb el zero d'energia a $V_{RP}(s_*)$, excloent la coordenada de reacció. Els nombres de simetria rotacional són eliminats de les funcions de partició, ja que s'inclouen dins de σ . Per a calcular els nombres de simetria per a cada regió, s'ha emprat la següent expressió⁸⁸:

$$\sigma(s) = \frac{n^\ddagger \sigma^R}{n \sigma^{GT}(s)} \quad (4.2.5)$$

on n^\ddagger i n es refereixen al nombre d'estats de transició i reactius equivalents des del punt de vista cinètic, σ^R és el nombre de simetria rotacional per a reactius (en el cas de que hi hagen dos reactius, és el producte dels seus nombres de simetria), i $\sigma^{GT}(s)$ correspon al nombre de simetria rotacional usual de l'estat de transició generalitzat en s . Com que ací considerem l'aproximació que σ^{GT} és independent de s , $\sigma(s)$ passa a ser un valor constant σ . En tots els casos estudiats $\sigma^R=1$, $\sigma^{GT}=1$ $n=1$. Tanmateix, $n^\ddagger=1$ per a l'associació i l'abstracció d'hidrogen de R1, però $n^\ddagger=2$ per a les dues regions de R2. Això dóna un nombre de simetria d'1 i 2 per a les dues regions de R1 i R2, respectivament. Respecte al radical OH, l'estat excitat ${}^2\Pi_{1/2}(140\text{cm}^{-1})$ s'ha inclòs en el càlcul de la funció de partició electrònica.

Per a descriure aquest sistema, s'han emprat dues estratègies que s'inclouen dins dels càlculs denominats de dinàmica directa amb dos nivells (*dual level direct dynamics*). En la primera estratègia, es necessita conèixer el camí de reacció calculat amb un nivell baix i corregit a diferents punts, tant

estacionaris com no estacionaris, amb un nivell alt, mentre que en la segona, només cal corregir els punts estacionaris amb un nivell alt de càlcul.

b.1. Constants d'abstracció d'hidrogen

b.1.1. Esquema ISPE

En les regions on existeix un punt de sella (les abstraccions d'hidrogen) s'ha aplicat un càlcul d'energia puntual interpolada (ISPE)^{81, 135}, on el MEP calculat a nivell baix (*low level*, LL) (MP2(full)/6-31G*) és corregit amb càlculs puntuals fets amb un nivell alt (*high level*, HL). En aquest cas, s'ha corregit amb les energies potencials clàssiques G3S calculades als punts estacionaris i a una sèrie de punts no estacionaris al llarg del MEP. A la Taula 4.15 es mostren les constants de velocitat variacionals canòniques emprant la correcció de túnel SCT ($k_{H_i}(T)$ ($i=1,2$)). S'han comparat les constants de velocitat obtingudes amb CVT i amb TST, observant que els efectes variacionals augmenten amb la temperatura per a R1, i disminueixen per a R2. L'efecte túnel és més important per a R2 que per a R1 ja que el perfil d'energia adiabàtica és més ample per a R1 (els coeficients de transmissió SCT són de 1,21 i 2,01 per a R1 i R2, respectivament, per a T=298K). La velocitat final CVT/SCT per a l'abstracció d'hidrogen és més alta per al procés R2 que per a R1 en el interval de baixes temperatures (fins uns 200 K), mentre que a temperatures més altes, és R1 qui domina la relació de velocitats. Si es comparen els resultats ISPE calculats a 298,15 K amb els valors experimentals, aquest esquema està proporcionant constants de velocitat massa menudes. Aquesta infravaloració de la constant de velocitat s'ocasiona perquè la metodologia ISPE proporciona un màxim del perfil d'energia potencial adiabàtica amb l'HL massa elevat. El grup del professor Truhlar^{81, 135} ha atribuït aquest tipus de resultats a una deficiència de la metodologia ISPE. Quan el camí de reacció corresponent al nivell alt és molt diferent que el calculat amb el nivell baix, els càlculs puntuals d'energia fets amb el nivell alt al llarg del camí corresponent al nivell baix no coincideixen amb el fons de la vall d'aquest nivell alt, sinó amb les parets de la vall. Aquests resultats amb ISPE són una primera indicació de què el mètode *multilevel* G3S

basant-se en geometries MP2(full)/6-31G* pot no ser tan adequat per a càlculs dinàmics emprant dos nivells com ho és per a anàlisis termoquímiques.

Taula 4.15. Constants d'abstracció d'hidrogen (en $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, potència de deu entre parèntesi) calculades amb l'esquema ISPE per a les reaccions R1 i R2.

$T(K)$	k_{H1}	k_{H2}
100	3,80(-16)	5,29(-15)
150	3,47(-15)	8,64(-15)
200	1,33(-14)	1,60(-14)
250	3,35(-14)	2,80(-14)
298	6,43(-14)	4,49(-14)
350	1,11(-13)	6,67(-14)

b.1.2. Esquema IOC

S'han fet els càlculs dinàmics amb l'esquema IOC amb l'objecte de millorar l'algorisme d'interpolació^{84, 86, 136-139}. El procediment d'interpolació IOC es basa només en la informació dels reactius, productes i punt de sella (o el complex entre reactius, complex entre productes, i punt de sella) obtinguda amb el nivell alt; en aquests punts es realitza una optimització de la geometria amb el nivell alt, en lloc d'un càlcul puntual d'energia. A causa de limitacions computacionals, com és el fet de què no es disposa dels gradients G3S, no s'ha pogut fer una optimització amb el nivell alt. Per tant, s'ha hagut d'emprar un esquema d'interpolació IOC intermedi. El que s'ha fet ha sigut reoptimitzar els punts estacionaris del perfil de reacció i obtenir les freqüències amb el mètode intermedi QCISD/6-31G* per a corregir geometries i freqüències calculades a nivell MP2(Full)/6-31G*. Després, les geometries QCISD/6-31G* són utilitzades per a fer el càlcul puntual d'energia G3S, amb l'objectiu de què les geometries del nivell intermedi i alt siguin més semblants que les calculades a nivell baix.

Altre motiu per a preferir la interpolació IOC a ISPE és el fet de què s'està corregint en part l'ús del mètode MP2(Full)/6-31G*, que en el càlcul de freqüències dóna valors més elevats de l'esperat a causa de la contaminació d'*spin* inherent a sistemes de capa oberta. El principal desavantatge de l'enfocament IOC respecte a l'esquema ISPE és que en el primer cas es fa ús d'escassa informació HL per a la interpolació de la PES. Les geometries dels punts estacionaris QCISD/6-31G* es mostren en la Figura 4.4, on vegem poca diferència respecte a les estructures MP2(Full)/6-31G*. A les Taules 4.12 i 4.13 els valors G3S i G3S//QCISD/6-31G* de les energies potencials clàssiques i adiabàtiques poden ser contrastats per als diferents punts estacionaris de R1 i R2. Els dos esquemes donen valors molt semblants, amb diferències menors d'1 kcal/mol.

Taula 4.16. Constants d'abstracció d'hidrogen (en $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, potència de deu entre parèntesi) calculades amb l'esquema IOC per a les reaccions R1 i R2.

T(K)	k_{H1}	k_{H2}
100	3,37(-08)	7,52(-08)
150	8,10(-10)	1,42(-09)
200	1,36(-10)	2,05(-10)
250	5,03(-11)	6,73(-11)
298	2,78(-11)	3,42(-11)
350	1,85(-11)	2,11(-11)

A la Taula 4.16 es poden analitzar les constants de velocitat CVT per al procés d'abstracció d'hidrogen ($k_{H_i}(T)$ ($i=1,2$)) emprant l'esquema d'interpolació IOC intermedi. Com les barreres adiabàtiques IOC per a aquest procés són negatives (-2,14 i -2,25 kcal/mol per a R1 i R2 respectivament) no hi ha efecte túnel a aquest nivell de càlcul. Les constants de velocitat amb l'esquema IOC indiquen efectes variacionals molt marcats que fan disminuir la

constant TST amb factors tan grans com 73,6 a 100 K i 7,2 a 350 K per a R1. Les constants de velocitat IOC per al procés d'abstracció d'hidrogen presenten una dependència negativa amb la temperatura. L'abstracció d'hidrogen R2 és més ràpida que R1 per a tot l'interval estudiat, tot i que la diferència disminueix en augmentar la temperatura. La dependència amb la temperatura de la relació entre R1 i R2 es pot justificar des del punt de vista entròpic. A la Figura 4.4 es pot observar que l'estat de transició de l'abstracció d'hidrogen R1 sofreix menys impediment estèric que el punt de sella de R2, ja que en R1, el radical OH ataca un carboni amb hibridació sp^2 , mentre que en R2 ataca un carboni sp^3 . A més, en R2, el grup hidroxil és molt proper a la posició d'atac del radical i pot rotar quan la temperatura augmenta. Per tant, el punt de sella per a l'abstracció d'hidrogen de la reacció R2 és menys afavorit entròpicament que el de la reacció R1.

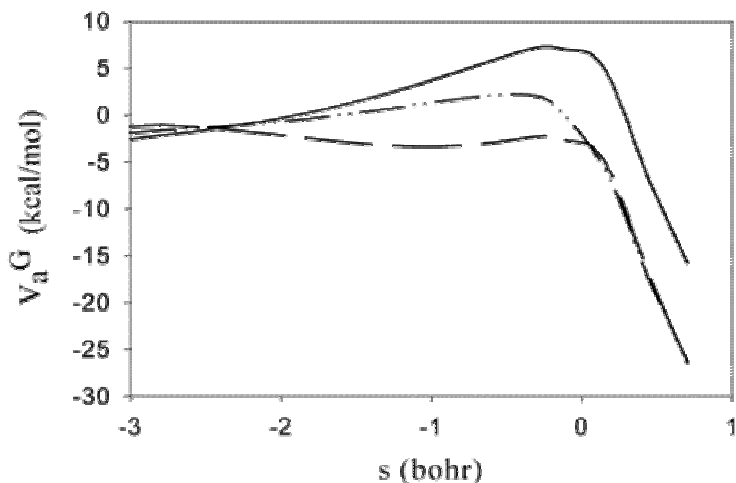


Figura 4.5. Corba d'energia adiabàtica al nivell baix MP2(full) /6-31G* (-), perfil d'energia adiabàtica amb el mètode *dual-level* ISPE (- · -), i perfil adiabàtic *dual-level* IOC (- -) al llarg del camí de reacció per a R2. Totes les energies són relatives als reactius.

Les corbes d'energia potencial adiabàtica calculades amb el nivell alt per als processos d'abstracció d'hidrogen de R1 i R2 emprant el mètode IOC d'interpolació donen un mínim cadascuna que correspon a un artefacte causat

per la forma en que la interpolació IOC té lloc. Al procediment IOC d'interpolació s'assumeix que l'amplada del perfil d'energia potencial clàssica obtingut amb el LL (MP2(Full)/6-31G*) és molt similar a l'amplada HL (G3S//QCISD/6-31G*). Tanmateix, la forma dels perfils HL i LL són en realitat molt diferents tant per a R1 com per a R2 (en la Figura 4.5 es mostra la corba d'energia potencial adiabàtica feta amb les interpolacions ISPE i IOC, i amb el nivell baix per a R2). L'energia adiabàtica LL disminueix 12,46 kcal/mol en R1 i 13,7 kcal/mol en R2 des del màxim d'energia potencial adiabàtica fins al complex de reacció. En contrast, els perfils adiabàtics HL només disminueixen 0,77 kcal/mol per a R1 i 1,64 kcal/mol per a R2. Aquestes diferències tan grans no es poden salvar emprant un algorisme d'interpolació que només es basa en la informació dels punts estacionaris, i és el motiu pel qual apareixen oscil·lacions artificials a les corbes interpolades amb l'esquema IOC. Les correccions de l'energia potencial clàssica a les estructures de punt de sella presenten valors de 9,55 i 8,88 kcal/mol per a R1 i R2, respectivament, mentre que la mateixa correcció als complexos de reactius és de -2,28 i -2,49 kcal/mol per a R1 i R2, respectivament. El valor tan gran de la correcció de l'energia potencial clàssica a l'estructura de punt de sella, i el canvi de signe d'aquesta correcció al llarg del camí de reacció introdueix dificultats addicionals al esquema *dual-level* quan es basa només en la informació dels punts estacionaris. En particular, la reacció que hem estudiat a aquest apartat de la tesi, on les barreres d'energia potencial clàssica són negatives i on apareixen importants efectes variacionals, suposa un repte per als mètodes dinàmics de dos nivells. Recentment s'ha demostrat que la PES obtinguda amb el nivell baix es fonamental per a obtenir constants de velocitat acurades amb els mètodes de dos nivells. Ja hem comentat que possiblement l'optimització amb el nivell MP2(Full)/6-31G* dins de l'esquema emprat al mètode G3S no siga un bon punt de partida per a aquests tipus d'interpolacions amb un nivell alt.

b.1.3. Correcció a l'esquema IOC

Com hem comentat a l'últim paràgraf, la interpolació IOC queda afectada perquè l'amplada de les barreres corregides ve determinada pel càlcul amb el nivell baix. Quan la topologia de la PES amb nivell baix i alt són molt diferents, apareixen errors importants en els càlculs variacionals i de túnel. Per evitar aquesta deficiència, hem emprat l'esquema SIL-1, on el paràmetre que determina l'amplada del perfil d'energia potencial clàssica corregida, s'obté amb un càlcul fet a un nivell intermedi^{86, 138}. Per a obtenir el valor corresponent al nou paràmetre d'amplada hem fet servir el perfil d'energia potencial clàssica G3S al llarg del camí de reacció LL obtingut prèviament amb la formulació ISPE. S'ha d'aclarir que el esquema SIL-1 original va ser desenvolupat per a esquemes de dos nivells basats en funcions de correcció tipus Eckart. No obstant això, en aquest treball hem adaptat la metodologia al cas on les funcions de correcció són *cutoff gaussian*, com passa quan la interpolació es fa a partir de càlculs d'alt nivell per a dos pous amb un punt de sella, en lloc de per a reactius i productes separats a distància infinita. Les noves corbes adiabàtiques corregides corresponents a l'abstracció d'hidrogen mostren diferències respecte als perfils IOC a valors grans de s , mentre que aquesta diferència és molt menuda al voltant de $s=0$, on tenen lloc els efectes variacionals. Les barreres adiabàtiques amb el nou esquema d'interpolació són de -2,22 i -2,32 kcal/mol per a R1 i R2, respectivament. Les constants IOC corregides $k_{H_i}(T)$ ($i=1,2$) apareixen a la Taula 4.17 (segona i tercera columna). Els valors són una mica més alts que amb l'esquema IOC original, però mostren un comportament molt semblant respecte als efectes variacionals i la dependència amb la temperatura.

Taula 4.17. Constants de velocitat en $\text{cm}^3 \text{molècula}^{-1} \text{s}^{-1}$ (potència de 10 entre parèntesi), i fracció de productes de R1 formats per control cinètic.

T(K)	k_{H1}	k_{H2}	k_{AS1}	k_{AS2}	k_1	k_2	k_{CCUS}	Fracció de productes de R1 ^a
100	4,92(-08)	1,08(-07)	9,07(-10)	1,15(-09)	8,91(-10)	1,14(-09)	2,03(-09)	43,9
150	1,04(-09)	1,80(-09)	1,18(-10)	2,01(-10)	1,06(-10)	1,81(-10)	2,87(-10)	37,0
200	1,64(-10)	2,42(-10)	4,94(-11)	9,57(-11)	3,82(-11)	6,87(-11)	1,07(-10)	35,8
250	5,79(-11)	7,67(-11)	3,21(-11)	6,71(-11)	2,12(-11)	3,61(-11)	5,73(-11)	37,0
298	3,12(-11)	3,80(-11)	2,60(-11)	5,70(-11)	1,50(-11)	2,33(-11)	3,83(-11)	39,3
350	2,03(-11)	2,30(-11)	2,33(-11)	5,28(-11)	1,19(-11)	1,66(-11)	2,85(-11)	41,6

^a Mirar eq. 4.2.3.

b.2. Constants globals de reacció

Ja hem comentat que el processos associatius transcorren sense estructura de punt de sella. Per tant, no existeix cap màxim d'energia adiabàtica al llarg del DCP per a R1 i R2, tant a nivell MP2(Full)/6-31G*, com G3S. En aquest cas, les contribucions entròpiques són les responsables de l'aparició de barreres d'energia lliure, les quals associem amb l'estat de transició variacional canònic. Les constants $k_{AS_i}(T)$ ($i=1,2$) són a les columnes quarta i cinquena de la Taula 4.17. Totes dues constants disminueixen en augmentar la temperatura, com s'espera d'un procés on l'energia lliure d'activació està determinada per l'entropia d'activació, sent aquest terme entròpic negatiu. $k_{AS_2}(T)$ resulta ser una mica més gran que $k_{AS_1}(T)$, augmentant la diferència amb la temperatura. Això ocorre a causa de que l'estat de transició variacional canònic en la regió d'associació per a R1 és menys semblant a reactius que per a R2, és a dir, la distància H—O és lleugerament menor. Per tant, la contribució entàlpica és més negativa per a l'estat de transició variacional de R1 que el de R2, mentre que l'estat de transició variacional de R1 presenta una barrera entròpica més negativa que el de R2. D'aquesta manera, el quocient $k_{AS_2}(T) / k_{AS_1}(T)$ creix en augmentar la temperatura i en fer-se la contribució entròpica més important.

Les constants per a les reaccions R1 i R2 han estat calculades amb l'equació 4.2.2 i apareixen a les columnes sisena i setena de la Taula 4.17. La constant $k_{CR_i}(T)$ ha estat calculada variacionalment a cada mínim d'energia lliure del canal d'entrada. Es pot observar a la Taula que a baixes temperatures el coll d'ampolla és l'associació, mentre que l'abstracció presenta una velocitat molt més gran (2 ordres de magnitud a 100 K). Això es produeix a causa de les barreres adiabàtiques negatives a la zona d'abstracció. Tanmateix, els efectes entròpics en els processos d'abstracció, on els dos fragments són molt més a prop que en els processos associatius, fan que les constants $k_{H_i}(T)$ siguin comparables o més menudes que $k_{AS_i}(T)$ al augmentar la temperatura. Entre

250 i 350 K ambdós processos contribueixen significativament a la constant global. Per altra banda, les constants k_1 i k_2 presenten una dependència inversa respecte a la temperatura a l'interval de temperatures estudiat.

Finalment, s'ha calculat la constant global de reacció k^{CCUS} per a l'oxidació del glicolaldehid pel radical OH, i la fracció de productes de R1 formats per control cinètic, tot seguint les equacions 4.2.1 i 4.2.3, respectivament (les dues últimes columnes de la Taula 4.17). Encara que l'abstracció dels dos hidrogens del carboni no carbonílic (reacció R2) és el procés predominant a totes les temperatures, l'abstracció de l'hidrogen aldehídic (reacció R1) contribueix considerablement a la constant global. Els resultats experimentals amb els que podem comparar són limitats a una única temperatura, 298K. Tenint en compte tots els factors dels que depén la constant de velocitat, arribem a un bon acord entre el valor experimental ($\sim 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i el teòric ($3,83 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A aquest treball prediem un dependència inversa de la constant global de velocitat amb la temperatura a l'interval entre 100-350K.

C) Conclusions

En aquest treball, hem combinat càlculs electrònics d'alt nivell amb la teoria variacional de l'estat de transició incloent correccions multidimensionals de túnel quan ha estat necessari, per a estudiar la reacció d'oxidació del glicolaldehid pel radical OH. L'energia potencial clàssica a nivell alt ha estat calculada amb el mètode *multilevel* G3S. En la regió d'abstracció d'hidrogen dels dos camins estudiats, les geometries dels punts estacionaris han estat calculades a nivell QCISD/6-31G* en lloc de MP2(Full)/6-31G*, que és el mètode que per defecte empra el càlcul G3S. Respecte als càlculs dinàmics, el nostre millor resultat correspon al mètode intermedi d'interpolació emprant correccions optimitzades (IOC) per a les regions d'abstracció d'hidrogen. A més, en aquests casos hem adaptat l'esquema SIL-1 per a tenir en compte i corregir el fet de que

l'amplada de la corba d'energia potencial clàssica calculada amb el nivell baix resulta bastant diferent de la que s'obté amb el nivell alt.

De les quatre reaccions que poden ocórrer entre el glicolaldehid i l'OH, els càlculs electrònics ens mostren que només les abstraccions d'hidrogen del grup carbonil i de l'hidrogen enllaçat al carboni del grup hidroxil són rellevants cinèticament, coincidint amb les mesures experimentals. Aquestes dues reaccions comencen amb una associació entre els reactius sense màxim d'energia adiabàtica que dona lloc a un complex enllaçat feblement per pont d'hidrogen. Les reaccions continuen amb un procés d'abstracció d'hidrogen amb barrera adiabàtica negativa, que dona lloc a la formació d'un segon complex entre el radical format i la molècula d'aigua. Aquest pas no té rellevància cinètica, ja que el procés és marcadament exotèrmic. A temperatures baixes, les constants de velocitat de les dues reaccions vénen determinades principalment pel coll d'ampolla del procés associatiu, mentre que els efectes entròpics fan que entre 250 i 350 K també el procés d'abstracció contribueixi de manera significativa. Les dues reaccions mostren una dependència inversa amb la temperatura en tot l'interval de temperatures estudiat (100-350 K).

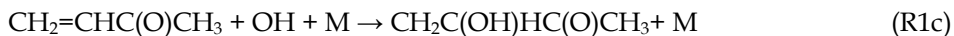
Tot i que Niki et al. trobaren experimentalment que a 298 K aproximadament el 80 % del procés total corresponia a la reacció d'abstracció de l'hidrogen del grup carbonil, els resultats teòrics presentats en aquest treball apunten a que el pes de l'abstracció de l'hidrogen enllaçat al carboni unit al grup hidroxil és fins i tot més important. Finalment, s'ha de destacar la semblança del resultat teòric obtingut ($3,83 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i l'experimental ($1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a 298 K per a la reacció global d'oxidació del glicolaldehid pel radical OH. Aquest acord entre tots dos valors és bastant engrescador si es té en compte, d'una banda, el nombre de factors introduïts acuradament amb l'objectiu de calcular els valors teòrics, i d'altra banda, el fet de que els resultats experimentals corresponen a velocitats relatives, que agafen com a referència altres reaccions similars.

4.3. Estudi dels sistemes reactius metil vinil cetona + OH i metacroleïna + OH

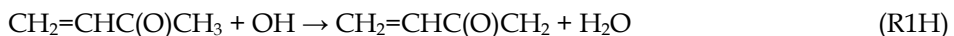
L'isoprè és l'hidrocarbur no metànic (NMHC) biogènic més abundant a la troposfera^{1,2}. A la Taula 1.1 de la introducció apareix la quantitat de diferents NMHC que són emesos a l'atmosfera al llarg d'un any, sent l'emissió d'isoprè la més alta, de 500 TgC. Aquest hidrocarbur participa en el fenomen d'*smog* fotoquímic, i per tant, l'estudi del seu procés de degradació resulta fonamental per a modelitzar les reaccions químiques contaminants en la troposfera.

Els dos subproductes de la degradació inicial de l'isoprè en presència d'òxids de nitrogen (NO_x) són la metil vinil cetona (CH₂=CHC(CH₃)O, MVK) i la metacroleïna (CH₂=C(CH₃)CHO, MACR), com s'observa a la Figura 1.1 de la introducció. Aquestes espècies reaccionen en la troposfera amb els oxidants presents, principalment amb el radical OH durant les hores de radiació solar. El procés iniciat per l'OH en presència de NO_x porta a la formació d'aldeïds, ozó, radicals lliures, el tòxic peroxi acetil nitrat (PAN) i els seus derivats^{2,5,140-142}.

La reactivitat de la MVK front l'OH ve determinada per l'addició del radical a un dels carbonis del doble enllaç:

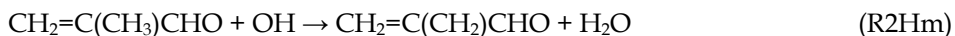
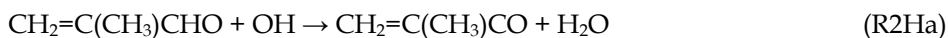
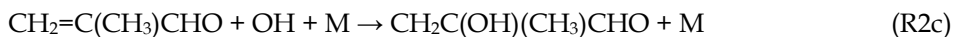


Experimentalment s'obté un rendiment de l'addició terminal de més del 70 %¹⁴². Les reaccions d'abstracció dels hidrògens, tant els dos tipus d'hidrogen metílic com els adjacents al doble enllaç, són desestimades pels treballs experimentals, a causa de la fortalesa que es suposa per a aquests enllaços C-H. No obstant això, a la tesi s'ha volgut calcular la força de l'enllaç C-H metílic, ja que a vegades (i depenent del grup annex) pot arribar a ser bastant làbil. El grup metil es situa amb un hidrogen sobre un pla de simetria, i per tant, les altres dues posicions són equivalents:



El radical OH reacciona amb la MACR principalment mitjançant la seua addició a un dels carbonis del doble enllaç, o bé mitjançant l'abstracció de

l'hidrogen del grup CHO, encara que també amb menor probabilitat, pot abstraure els hidrògens metílics:



Experimentalment s'obté un rendiment de 50:50 % (Tuazon i Atkinson)¹⁴² i 55:45 % (Orlando et al.)² per als processos d'addició i d'abstracció del grup CHO, respectivament. Entre les dues addicions, la terminal suposa al menys un 85 % del total.

Les molècules de MVK i MACR presenten dues estructures de mínima energia a la superfície d'energia potencial, corresponents a dos confòrmers, que es diferencien pel valor de l'angle diedre (0° o 180°) que formen els dos carbonis del doble enllaç C=C i el grup C=O. Aquests confòrmers reben el nom de *antiperiplanar* (*ap*, 180°) i *synperiplanar* (*sp*, 0°), com es veu a la Figura 4.6. Per a la MVK, experimentalment s'ha trobat una relació de 80:20% per als confòrmers *ap* i *sp*, respectivament¹⁴³. En el cas de la MACR, existeixen més treballs que difereixen lleugerament en el rendiment obtingut. S'obtingueren uns percentatges de 89:11 %, 97,5:2,5 % i 100:0 % per als confòrmers *ap* i *sp*, depenent de l'estudi¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. A la tesi s'ha estudiat la reactivitat tant dels confòrmers *ap* com la dels *sp*, tot i que es suposa que aquestes últimes espècies tindran una importància molt menor en la reacció global.

Un aspecte molt interessant de la química del radical OH amb la MVK i la MACR és el seu comportament amb la pressió. Fins a l'any 2003, no s'havia trobat cap dependència amb la pressió per als dos processos en l'interval de temperatures entre 232-378 K i les pressions 20-300 Torr usant la tècnica de *pulsed laser photolysis-pulsed laser-induced fluorescence*^{2, 5, 8, 141, 142, 147-149} Tanmateix, els investigadors Chuong i Stevens varen mesurar les reaccions MVK+OH i MACR+OH amb la tècnica *discharge flow* acoblada amb detecció d'OH amb fluorescència induïda amb làser i fluorescència de resonància, en l'interval de

pressions 2-5 Torr, i en un bany de gas d'He¹⁴⁰. Per a la MVK trobaren que la reacció era independent de la pressió a 300 K, però entre 328 i 422 K sí variava la constant amb la concentració d'He. En aquest cas, l'explicació de Chuong i Stevens és que el procés global es troba dominat per l'addició d'OH, i que aquesta depèn de la pressió. Respecte a la MACR, no es trobà cap dependència amb la pressió en tot l'interval de temperatures. La justificació dels investigadors és que en aquest cas, l'abstracció està dominant el procés, i no depèn de la pressió.

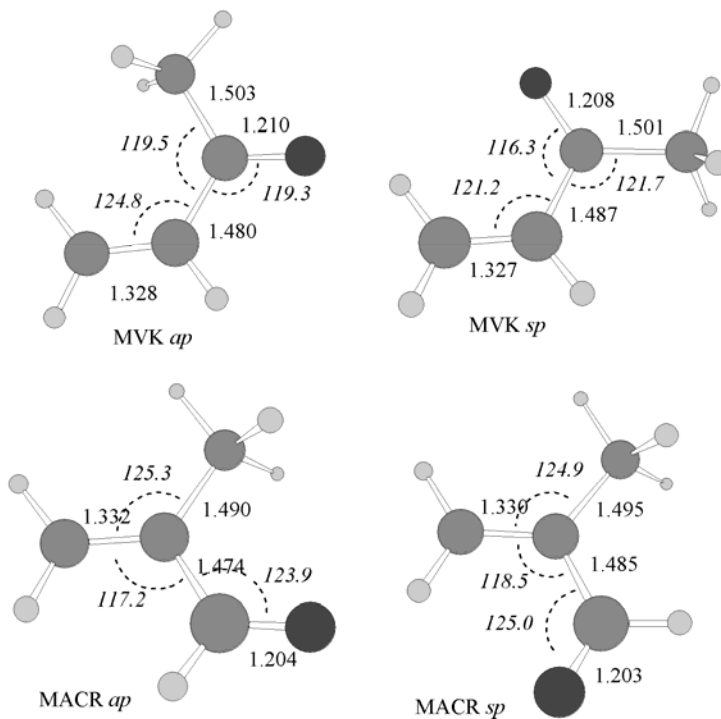


Figura 4.6. Geometries dels conformers *anti*periplanar (*ap*) i *syn*periplanar (*sp*) de la metil vinil cetona (MVK) i la metacroleïna (MACR) calculades amb el mètode MPW1K/6-31+G(d,p). Enllaços en Amstrongs (Å), angles en graus i cursiva.

La gràfica d'Arrhenius que Chuong i Stevens proporcionen sobre l'energia d'activació revelen un entramat més complex (Figura 4.7). En el cas de

la MVK+OH obtenen una dependència negativa de la constant de velocitat amb la temperatura ($E_a / R = - (1170 \pm 80) \text{ K}$) a 5 Torr i entre 300 i 422 K. El grup de Kleindienst obtingué una energia d'activació menys negativa ($E_a / R = - (456 \pm 73) \text{ K}$) a 50 Torr i entre 298 i 424 K¹⁴⁹, així com el grup de Gierczak et al. ($E_a / R = - (612 \pm 49) \text{ K}$) a 16 - 100 Torr, entre 232 i 378 K⁵. La dependència amb la pressió d'aquest procés concorda amb el comportament de l'energia d'activació, ja que a baixes pressions el sistema es trobarà a la regió de caiguda, on l'efecte de la temperatura és més important que quan el sistema ja ha assolit el límit d'alta pressió.

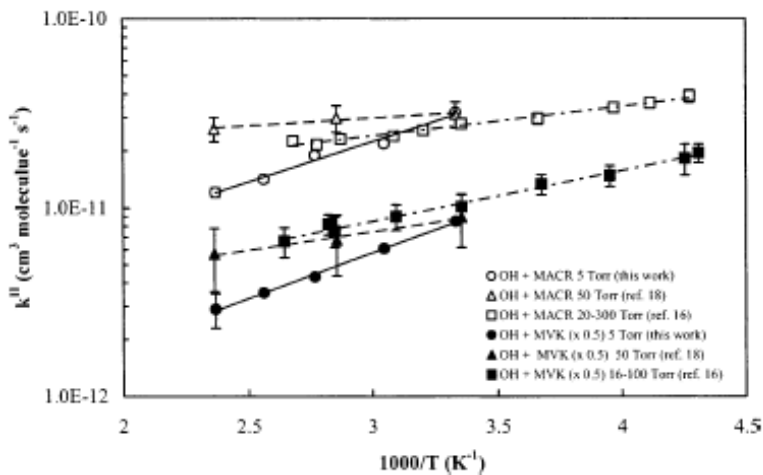


Figura 4.7. Gràfica extreta del treball de Chuong i Stevens on es mostra la dependència de les constants de velocitat per als processos MVK+OH i MACR+OH, tant per al seu treball (*this work* en el gràfic) com pels treballs de Kleindienst et al. i de Gierczak et al. (ref. 18 i 16 en el gràfic)¹⁴⁰.

Quan estudien el comportament amb la temperatura de la reacció MACR+OH, Chuong i Stevens calculen una energia d'activació negativa de ($E_a / R = - (1050 \pm 120) \text{ K}$) a 5 Torr en l'interval de temperatures 300-422 K. Kleindienst et al. obtenen una energia d'activació ($E_a / R = - (175 \pm 52) \text{ K}$) a 50 Torr entre 300 i 423 K¹⁴⁹, mentre que Gierczak et al. obtenen ($E_a / R = - (379 \pm 46) \text{ K}$) a 20 - 100 Torr entre 234 i 373 K⁵. Sorprenentment, les seues energies

d'activació són menys negatives que l'obtinguda per Chuong i Stevens, tot i que en el seu estudi no es troba una dependència del procés amb la pressió. Aquest fenomen ha sigut estudiat des del punt de vista teòric a l'apartat de resultats, amb l'objectiu de donar una explicació al comportament de la constant de velocitat de la reacció entre la MACR i OH front la pressió.

4.3.1. Justificació de la dependència amb la pressió de les reaccions entre metil vinil cetona + OH i metacroleïna + OH mitjançant càlculs electrònics

En aquest estudi es realitzà una primera exploració dels diferents canals reactius mitjançant càlculs d'estructura electrònica per discernir les vies més probables. Un dels principals interessos del treball era comprovar si els resultats obtinguts podien explicar la sorprenent dependència amb la pressió de les reaccions del títol.

A) Metodologia

Tots els punt estacionaris van ser optimitzats i caracteritzats mitjançant l'anàlisi dels valors propis obtinguts de la diagonalització de la matriu hessiana en coordenades cartesianes ponderades, amb el funcional MPW1K/6-31+G(d,p). S'aplicà el factor d'escala de 0,9515 a l'energia de punt zero (ZPE) calculada amb aquest nivell¹⁵⁰.

Sobre les geometries DFT es va calcular l'energia puntual emprant l'estratègia *multilevel*, en concret, el mètode MCCM-UT-CCSD(T) (per a més informació sobre els mètodes de càlcul, consultar l'apartat de Fonaments) sense afegir la correcció *spin*-òrbita a l'energia final. També es va testejar el mètode MCG3, però els resultats obtinguts foren molt semblants. A més, en els casos on apareix la contaminació d'*spin* es preferí el mètode MCCM-UT-CCSD(T) front a MCG3. Aquesta elecció respon a que els nivells de càlcul més alts inclosos als mètodes MCCM-UT-CCSD(T) i MCG3 són CCSD(T) i QCISD(T), respectivament, i es suposa que el mètode *coupled cluster* tracta millor els sistemes contaminats. Per aquests motius, i per senzillesa en l'explicació, només s'inclouen els resultats calculats amb MCCM-UT-CCSD(T).

Les magnituds quasitermodinàmiques s'obteniren mitjançant la formulació termodinàmica estadística. Per al càlcul de les funcions de partició es tingueren en compte les aproximacions del gas ideal, el rotor rígid i el model de l'oscil·lador harmònic. Es suposà una pressió d'1 atm. La freqüència

imaginària de l'estat de transició fou eliminada del càlcul de l'energia ZPE, així com dels càlculs quasitermodinàmics corresponents.

El camí de mínima energia (MEP) va ser calculat a nivell MPW1K/6-31+G(d,p) amb l'algorisme Page-McIver⁷³, utilitzant en aquest cas el programa GAUSSRATE¹⁵¹. La grandària del pas seguint el gradient δ (on s indica la distància al llarg del MEP en coordenades escalades) va ser de 0,05 bohr (0,02646 Å). La massa es va escalar pel valor d'1 uma. El primer pas de camí es féu seguint el mode normal de la freqüència imaginària de l'estructura de punt de sella¹³¹.

En aquest estudi s'ha fet servir el programa GAUSSIAN 03³² per a les optimitzacions i càlcul de freqüències a nivell MPW1K/6-31+G(d,p). S'ha d'assenyalar que la versió del programa GAUSSIAN 98³² proporciona resultats a aquest nivell no reproduïbles amb l'última versió del programa. Això és per causa d'un error en la implementació del funcional d'intercanvi mPW que ha estat corregida en la versió de GAUSSIAN 03⁴⁷.

Les energies MCCM-UT-CCSD(T) i MCG3 es calcularen amb el programa MULTILEVEL 3.0.1⁶¹.

B) Resultats i discussió

Reacció de metil vinil cetona + OH

S'ha comentat que la MVK compta amb dos confòrmers: *antiperiplanar* (*ap*) i *synperiplanar* (*sp*) (Figura 4.6). A nivell MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p), el confòrmer *ap* és 0,33 kcal/mol més estable que el *sp* en termes d'energia lliure de Gibbs a 298,15 K (i 0.5 kcal/mol en termes d'energia potencial clàssica). La constant d'equilibri K_p^0 corresponent és de 0,58, donant una relació *ap:sp* de 63:37 %, en una acceptable concordança amb el resultat experimental (80:20 % a temperatura ambient). La població relativa dels dos confòrmers fa que cap dels dos siga menyspreable, i per tant, s'han de tindre en compte en l'estudi de la reacció MVK+OH.

Respecte a les possibles vies reactives, tal i com es comentà en la introducció d'aquest apartat de resultats, s'estudiaren els processos d'addició al carboni terminal del doble enllaç (R1t), al carboni central (R1c), i l'abstracció d'hidrogen metàlic (R1H). Es trobaren els punts estacionaris relacionats amb tots aquests processos. En el cas de les estructures de punt de sella, es comprovà que connectaven amb els reactius i productes corresponents calculant el camí de mínima energia (MEP). A la Figura 4.8 queden reflectides les energies potencials clàssiques (sense energia de punt zero, ZPE) dels punts estacionaris calculades a nivell MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p).

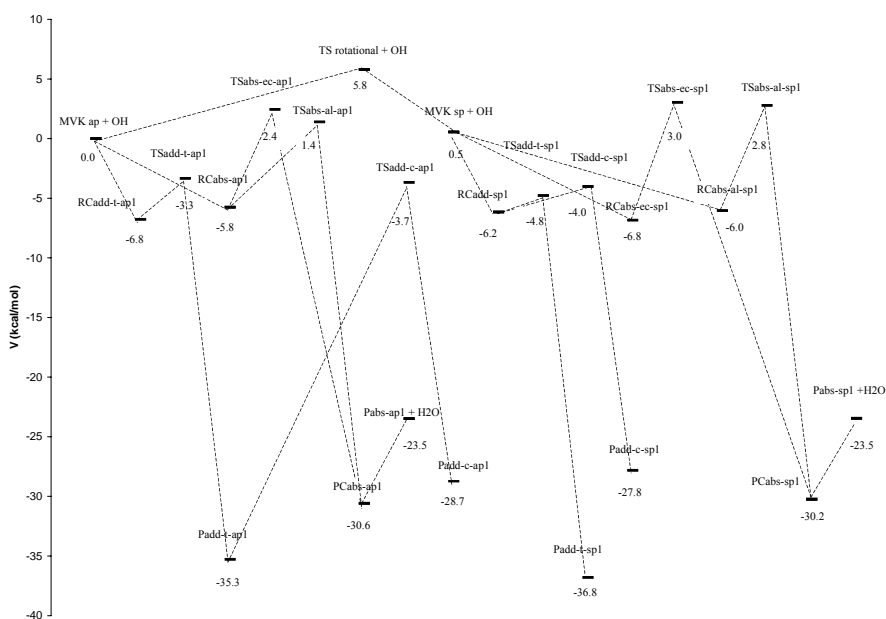


Figura 4.8. Energia potencial clàssica relativa en kcal/mol a nivell MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p) dels punts estacionaris trobats per a les reaccions R1t (add-t), R1c (add-c), i R1H (abs-ec i abs-al, per l'hidrogen eclipsat i alternat, respectivament) de la MVK. Es representen els estats de transició (TS), els complexos de reactius (RC), els complexos de productes (PC), els productes (P) i els reactius. S'ha utilitzat la nomenclatura *antiperiplanar* (ap) i *synperiplanar* (sp) per als confòrmers de la MVK. Les coordenades internes dels punts estacionaris poden ser consultades en la Taula 4.4A de l'annex.

A l'igual que en altres sistemes radical-molècula, diverses estructures de mínims i punts de sella de la superfície d'energia potencial per a la MVK i la MACR sofrien de contaminació d'*spin* en la funció d'ona UHF de referència per a l'expressió d'energia *multilevel*. El valor més alt trobat per a $\langle S^2 \rangle$ fou d'1 en comptes del valor esperat de 0,75 per a una espècie doblet. En aquests casos, es suposà que el càlcul CCSD(T)/cc-pVDZ inclòs en el mètode MCCM-UT-CCSD(T) corregia en part el problema de contaminació d'*spin*. Stanton mostrà al seu treball que emprant el mètode CC, la contaminació d'*spin* era reduïda significativament al passar del mètode UHF a CCSD basat en UHF¹⁵². A més, es provà que els resultats derivats del mètode CC eren prou insensibles a un canvi en els orbitals de referència. Recentment, Truhlar⁸⁶ recomanà incloure més excitacions en el càlcul de l'energia, sent aquesta estratègia més efectiva que eliminar la contaminació d'*spin* emprant funcions d'ona restringides per a capes obertes. Per altra banda, les estructures de punt de sella més contaminades corresponen principalment a les vies menys importants de tot el camí, i per tant, en aquest cas es va suposar que les conclusions a les que arribà el treball eren correctes, tot i que algunes parts de la superfície d'energia potencial mostraren una contaminació alta. En la publicació d'aquest treball s'assenyalava que s'estaven realitzant més proves amb aquests sistemes¹⁷, i les conclusions a les que hem arribat, queden reflectides en el proper apartat de resultats.

Com s'ha comentat, els dos confòrmers de la MVK, *ap* i *sp*, s'han tingut en compte. La isomerització entre les dues espècies té una barrera d'energia potencial clàssica de 5,8 kcal/mol (TS *rotational* en la Figura 4.8) respecte al confòrmer *ap* més OH (l'energia d'aquests reactius és la referència de tots els processos). L'addició del radical OH al confòrmer *ap* de la MVK ocorre en un únic canal en el que inicialment es forma un complex entre els reactius (RCadd-t-*ap*1). Posteriorment, es forma l'adducte d'addició terminal passant per un estat de transició. L'adducte terminal enllaça amb l'adducte d'addició sobre el carboni central del doble enllaç mitjançant un segon estat de transició. Les estructures dels dos estats de transició, TSadd-t-*ap*1 i TSadd-c-*ap*1, mostren una

energia potencial clàssica per sota de reactius (-3,3 i -3,7 kcal/mol, respectivament). No es trobà cap via que anara directament des de reactius a l'adducte d'addició central. Per altra banda, l'addició del radical OH a la MVK *sp* presenta un perfil diferent. Inicialment es forma un complex entre els reactius (RCadd-*sp1*) comú a les addicions central i terminal, que enllaça amb les dues respectives estructures d'estat de transició (TSadd-t-*sp1* i TSadd-c-*sp1*). L'energia potencial clàssica per a aquests estats de transició és de -4,8 i -4,0 kcal/mol. Les quatre addicions de radical OH són altament exoèrgiques (entre 28 i 37 kcal/mol, en termes d'energia potencial clàssica), especialment les addicions al carboni terminal del doble enllaç.

En el cas de l'abstracció dels hidrògens metàlics de la MVK, es diferencià entre les posicions alternades (dues posicions equivalents) i l'eclipsada respecte al grup carbonil, i per tant, s'estudiaren dues vies d'abstracció d'hidrogen per cada confòrmer. Els productes d'abstracció (Pabs-*ap1* o Pabs-*sp1* + H₂O) són comuns a les dues vies, i també el complex previ als productes entre la molècula d'aigua i l'espècie radicalària formada. Per al confòrmer *ap*, inicialment es forma un complex entre els reactius (RCabs-*ap1*), mentre que després, el camí es bifurca per a enllaçar amb les dues estructures d'estat de transició corresponents a les dues possibles abstraccions (TSabs-ec-*ap1* i TSabs-al-*ap1*, amb energia potencial clàssica de 2,4 i 1,4 kcal/mol, respectivament). Respecte al confòrmer *sp*, les abstraccions eclipsada i alternada bifurquen des de la formació dels complexos entre reactius (RCabs-ec-*sp1* i RCabs-al-*sp1*), els quals donen lloc als dos estats de transició TSabs-ec-*sp1* i TSabs-al-*sp1*, amb energia potencial clàssica de 2,8 i 3,0 kcal/mol, respectivament. Les quatre abstraccions d'hidrogen són altament exoèrgiques, sobre 23 kcal/mol.

En la Figura 4.8 s'observa clarament com les barreres d'energia potencial clàssica de les possibles addicions queden per sota de reactius, mentre les barreres d'abstracció d'hidrogen són més altes. La diferència entre barreres disminueix al comparar les energies lliures de Gibbs (Taula 4.18), per causa de

la correcció de l'energia de punt zero (ZPE). No obstant això, els canals d'addició continuen dominant la reacció, mentre que les abstraccions tenen un paper poc rellevant en tot el procés.

Taula 4.18. Energia lliure de Gibbs relativa a reactius (en kcal/mol) dels estats de transició que participen en les reaccions R1t, R1c, i R1H de la MVK a les temperatures: 298,15 i 400 K calculada amb el nivell de càlcul MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p).

	$\Delta G^{\ddagger}_{298.15}$	$\Delta G^{\ddagger}_{400}$
TSadd-t-ap1	4,99	7,67
TSadd-c-ap1	6,03	9,14
TSabs-ec-ap1	8,93	11,98
TSabs-al-ap1	7,12	9,89
TS rotational	5,67	5,96
TSadd-t-sp1	5,02	8,12
TSadd-c-sp1	5,49	8,53
TSabs-ec-sp1	9,00	11,89
TSabs-al-sp1	8,52	11,29

El fet que les vies d'addició siguin les que determinen la reacció entre la MVK i el radical OH permet entendre la seua dependència amb la pressió. L'adducte que es forma en aquests casos, té un excés d'energia vibracional, i pot o bé desactivar-se per col·lisions amb altres molècules, o bé dissociar-se en els reactius. En el límit d'alta pressió a una temperatura determinada, la desactivació domina, mentre que la dissociació no és significativa, i el procés global no depèn de la pressió. Aleshores, segons els resultats experimentals dels que s'ha parlat a la introducció, la reacció entre el radical OH i la MVK estaria en el límit d'alta pressió a 20-300 Torr entre 232 i 378 K, i a 2-5 Torr a temperatura ambient. No obstant això, quan augmente la temperatura, o la pressió disminuisca, la dissociació cap a reactius serà competitiva amb

l'addició, i per tant apareixerà un comportament de regió de caiguda. Els resultats experimentals de Chuong i Stevens mostren que a 2-5 Torr i entre 328 i 422 K la reacció es troba en eixa regió.

Respecte a la dependència negativa de la constant de velocitat front la temperatura, es poden distingir dos factors responsables d'aquest comportament. La teoria d'estat de transició proporciona en el cas d'una reacció bimolecular en fase gas (suposant que no hi ha efecte túnel ni efectes variacionals) la relació entre l'energia d'activació i la barrera d'energia per l'estructura de punt de sella:

$$E_a = \Delta E^{\ddagger,0} + RT \quad (4.3.1)$$

En el cas en que la dissociació no siga important, l'equació (4.3.1) determina l'energia d'activació mesurada. Per tant, en els experiments realitzats en el límit d'alta pressió per Kleindienst et al.¹⁴⁹ (50 Torr) i Gierczak et al.⁵ (16-100 Torr), l'energia d'activació negativa prové de què la barrera de la reacció és negativa i això no es compensa pel factor RT. Tanmateix, a l'experiment de Chuong i Stevens¹⁴⁰ a baixes pressions (5 Torr) la fenomenològica dependència negativa amb la temperatura de la constant de velocitat global es causada tant per la barrera negativa (equació (4.3.1)), com pel fet de que l'addició d'OH es troba a la regió de caiguda, i cada vegada més a mesura que augmenta la temperatura. Aquests dos fets produeixen el mateix efecte de fer l'energia d'activació més negativa que a altes pressions.

Reacció de metacroleïna + OH

Dels dos possibles confòrmers de la MACR, a nivell MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p) l'espècie *ap* és 3,32 kcal/mol més estable que la *sp* en termes d'energia lliure de Gibbs a 298,15 K (3,6 kcal/mol en energia potencial clàssica). La constant d'equilibri K_p^0 corresponent té un valor de 0,004, la qual cosa es tradueix en una relació de la població *ap:sp* de 99,6:0,4 %, en gran concordança amb els resultats experimentals disponibles (89:11 %, 97,5:2,5 % i 100:0 % a temperatura ambient). D'això es pot deduir que el paper del confòrmer *sp* a temperatura ambient serà molt secundari. No obstant això,

amb l'objectiu de donar una visió general i poder comparar amb la reacció de la MVK, s'ha dut a terme el seu estudi.

S'han calculat els punts estacionaris de les reaccions (R2t), (R2c) i (R2H) de la introducció amb el nivell MPW1K/6-31+G(d,p), i s'han trobat els camins de mínima energia (MEP) que connecten aquests punts estacionaris. A la Figura 4.9 es pot observar el perfil de les reaccions en termes d'energia potencial clàssica relativa a la MACR *ap* + OH, calculada a nivell MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p).

Es trobà l'estat de transició de la isomerització entre els confòrmers *ap* i *sp* (TS *rotational*) amb una energia potencial clàssica de 8,7 kcal/mol respecte l'espècie més estable. L'addició electrofílica del radical OH a la MACR segueix el mateix esquema que en la MVK. L'addició d'OH al confòrmer *ap* té lloc en una única via amb dos passos consecutius després de la formació del complex entre reactius (RC-*ap*2) en el canal d'entrada. El primer pas és l'addició al carboni terminal, mentre que en el segon pas l'OH migra de la posició terminal a la central del doble enllaç. L'energia de les estructures de punt de sella en les dues addicions, TSadd-t-*ap*2 i TSadd-c-*ap*2, queda per sota de reactius (energia potencial clàssica de -1,2 i -3,0 kcal/mol, respectivament). En canvi, l'addició d'OH al confòrmer *sp* passa per un complex de reactius (RCadd-*sp*2) comú a les dues vies d'addició central i terminal, cadascuna amb un estat de transició TSadd-t-*sp*2 i TSadd-c-*sp*2 d'energia potencial clàssica de -2,1 i -1,3 kcal/mol, respectivament. Altre vegada, les quatre addicions són fortament exoèrgiques, en especial les addicions terminals.

L'abstracció d'hidrogen aldehídric del confòrmer *ap* també passa pel complex entre reactius (RC-*ap*2), comú a la via d'addició. Després continua per un estat de transició TSabs-*ap*2 amb energia potencial clàssica de -1,6 kcal/mol, i un complex de productes PCabs-*ap*2 que dissocia en el producte radicalari més una molècula d'aigua. Per altra banda, en el cas de la MACR *sp*, la via d'abstracció d'hidrogen aldehídric s'inicia per un complex entre reactius propi (RCabs-*sp*2), que evoluciona cap a l'estat de transició (TSabs-*sp*2, energia

potencial clàssica de 2,1 kcal/mol) i el complex de productes PCabs-*sp*2, que dissocia en els productes finals.

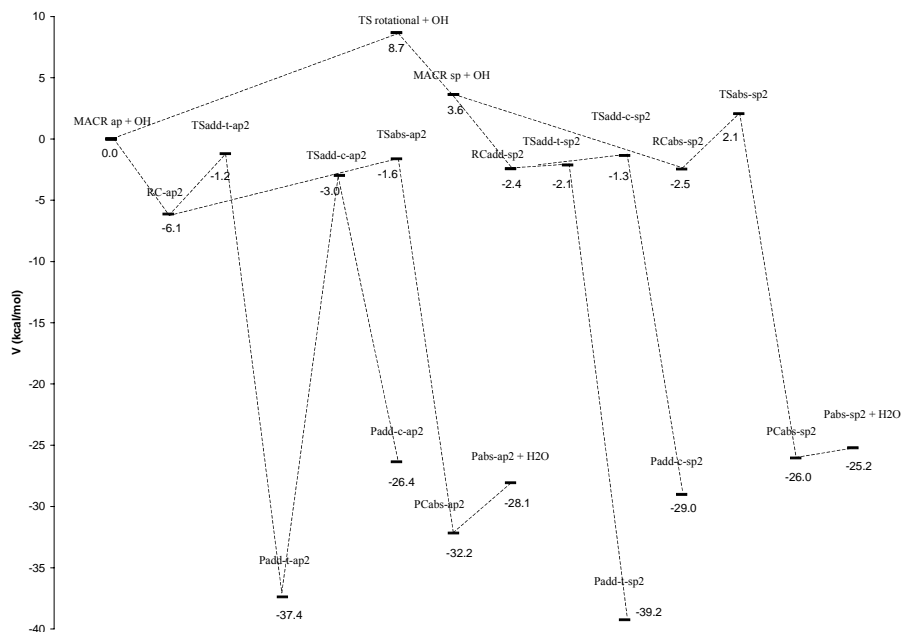


Figura 4.9. Energia potencial clàssica relativa en kcal/mol a nivell MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p) dels punts estacionaris trobats per a les reaccions R2t (add-t), R2c (add-c), i R2H (abs) de la MACR + OH. Es representen els estats de transició (TS), complexos de reactius (RC), complexos de productes (PC), productes (P) i reactius. La nomenclatura *antiperiplanar* (*ap*) i *synperiplanar* (*sp*) s'usa pels conformers de la MACR. Les coordenades internes de tots els punts estacionaris es poden consultar en la Taula 4.5A de l'Annex.

Com ja s'ha comentat, la reacció del conformer *sp* s'espera que siga secundària, i per aquest motiu, es centrarà l'anàlisi en la MACR *ap*. A la Figura 4.9 s'ha pogut observar que els estats de transició de les addicions i abstracció de la MACR *ap* queden per sota de reactius respecte a l'energia potencial clàssica. A la Taula 4.19 es mostra l'energia lliure de Gibbs d'aquestes espècies, on es veu que l'abstracció està lleugerament afavorida respecte a les addicions,

tot i que les addicions poden jugar un important paper en el límit d'alta pressió. El procés d'abstracció d'hidrogen no depèn de la pressió, i per tant, aquest procés és el causant del diferent comportament front a la pressió, de la reacció de la MACR, respecte a la reacció de la MVK. A 20-300 Torr i en l'interval de temperatures entre 232 i 378 K, la constant de velocitat global estaria dominada per l'abstracció d'hidrogen, amb una participació de l'addició d'OH en el límit d'alta pressió (i per tant, no dependent amb la pressió). Les constants de velocitat mesurades a distintes temperatures entre 300 i 422 K a 2-5 Torr, també estarien dominades per l'abstracció d'hidrogen. Tanmateix, en aquest cas, a temperatures baixes la participació de l'addició podria tenir certa importància en trobar-se en el seu límit d'alta pressió, però a l'augmentar la temperatura, l'addició entraria en la regió de caiguda, disminuint el seu pes respecte a l'abstracció. El resultat final és que en cap dels dos casos la reacció depèn de la pressió.

Taula 4.19. Energia lliure de Gibbs relativa a reactius (en kcal/mol) dels estats de transició que participen en les reaccions R2t, R2c, i R2H de la MACR a dues temperatures: 298,15 i 400 K calculada a nivell MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p).

	$\Delta G^{\ddagger}_{298,15}$	$\Delta G^{\ddagger}_{400}$
TSadd-t-ap2	6,00	8,31
TSadd-c-ap2	6,50	9,57
TSabs-ap2	5,52	8,09
TS rotational	8,54	8,82
TSadd-t-sp2	7,27	10,26
TSadd-c-sp2	8,14	11,20
TSabs-sp2	8,93	11,44

Per la part de l'energia d'activació, en els experiments de Kleindienst et al.¹⁴⁹ (50 Torr) i Gierczak et al.⁵ (20-300 Torr), la dependència negativa de la

constant de velocitat amb la temperatura és el resultat de l'abstracció d'hidrogen, amb la participació de l'addició d'OH en el límit d'alta pressió, ambdós processos amb barrera negativa. En canvi, a l'experiment de Chuong i Stevens¹⁴⁰ a baixa pressió (5 Torr) la fenomenològica dependència negativa de la constant amb la temperatura seria a causa tant del valor negatiu de la barrera d'abstracció, com del fet de trobar-se les addicions en la regió de caiguda a mesura que la temperatura augmenta. A l'igual que en el cas de la MVK, l'energia d'activació seria més negativa a 5 Torr que a altes pressions.

C) Conclusions

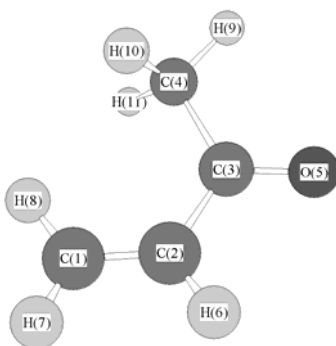
En aquest treball, s'han utilitzat càlculs d'estructura electrònica d'alt nivell per tal d'estudiar el mecanisme de les reaccions entre MVK + OH i MACR + OH. L'exploració de la corresponent superfície d'energia potencial mostra l'existència de diverses vies, amb múltiples punts estacionaris que han estat localitzats i connectats entre sí. Dels resultats obtinguts s'ha pogut entendre la complicada dependència de les reaccions amb la temperatura i la pressió com a conseqüència del balanç entre les addicions d'OH en el límit d'alta pressió, les addicions d'OH en la regió de caiguda, i les reaccions d'abstracció d'hidrogen. Resulta particularment interessant la contribució de la regió de caiguda a la dependència negativa de la constant de velocitat amb la temperatura en les representacions d'Arrhenius. La fàcil abstracció d'hidrogen aldehydic en el cas de la MACR marca la diferent dependència amb la pressió respecte a la MVK.

Finalment, cal dir que aquest treball pretenia remarcar la importància de la dependència de gran part de les reaccions atmosfèriques amb la pressió, i mostrar que els càlculs electrònics poden ser capaços de proporcionar una explicació raonable a aquest comportament.

D) Annex

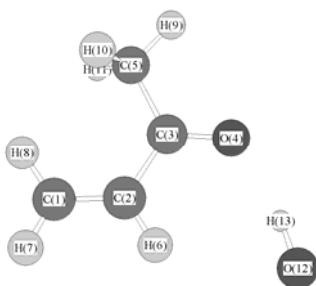
Taula 4.4A. Geometries MPW1K/6-31+G(d,p) expressades com la matriu Z dels punts estacionaris de les reaccions R1t, R1c, i R1H de la MVK. La nomenclatura Pro-R i Pro-S significa que el segon angle utilitzat per a definir la posició de l'àtom és un angle d'enllaç i no un angle diedre. Les llargàries d'enllaç estan mesurades en amstrongs i els angles en graus.

MVK *ap*



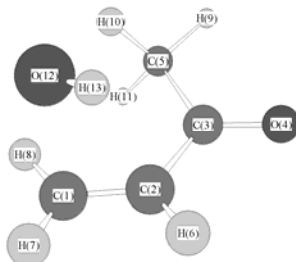
C(1)						
C(2)	C(1)	1,328				
C(3)	C(2)	1,480	C(1)	124,843		
C(4)	C(3)	1,503	C(2)	119,474	C(1)	0,000
O(5)	C(3)	1,210	C(2)	119,352	C(4)	121,175
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	121,146	C(3)	-179,980
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	122,223	H(7)	116,631
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,167	C(3)	113,989
H(9)	C(4)	1,084	C(3)	108,775	C(2)	-180,000
H(10)	C(4)	1,089	C(3)	110,787	H(9)	109,415
H(11)	C(4)	1,089	C(3)	110,788	H(9)	109,416
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R
						Pro-R
						Pro-S

RCadd-t-ap1



C(1)						
C(2)	C(1)	1,329				
C(3)	C(2)	1,476	C(1)	124,133		
C(5)	C(3)	1,499	C(2)	120,079	C(1)	-0,044
O(4)	C(3)	1,216	C(2)	119,593	C(5)	120,328
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	120,963	C(3)	-180,000
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	122,398	H(7)	116,639
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,141	C(3)	114,726
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	108,875	C(2)	179,774
H(10)	C(5)	1,088	C(3)	110,663	H(9)	109,493
H(11)	C(5)	1,089	C(3)	110,647	H(9)	109,479
O(12)	H(6)	2,724	C(2)	131,810	C(1)	-179,723
H(13)	O(12)	0,978	H(6)	61,315	C(2)	-0,364
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-S
						Diedre
						Pro-R
						Pro-S
						Diedre
						Diedre

TSadd-t-ap1



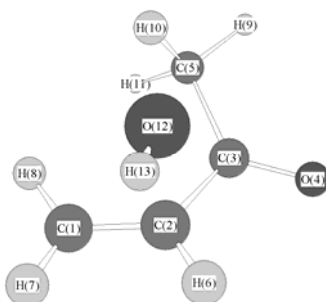
C(1)						
C(2)	C(1)	1,338				
C(3)	C(2)	1,480	C(1)	124,705		
C(5)	C(3)	1,501	C(2)	119,307	C(1)	-0,860
O(4)	C(3)	1,211	C(2)	118,932	C(5)	121,758
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,211	C(3)	179,914
H(8)	C(1)	1,079	C(2)	122,120	H(7)	116,615
H(6)	C(2)	1,082	C(1)	121,094	C(3)	114,197
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	108,867	C(2)	179,121
H(10)	C(5)	1,089	C(3)	110,211	H(9)	109,821
H(11)	C(5)	1,089	C(3)	110,754	H(9)	109,356
O(12)	C(1)	2,402	C(2)	92,099	C(3)	-79,895
H(13)	O(12)	0,965	C(1)	99,425	C(2)	-38,579
						Diedre
						Pro-S
						Diedre
						Pro-R
						Pro-S
						Diedre
						Pro-R
						Pro-S
						Diedre
						Diedre

Padd-t-ap1



C(1)							
C(2)	C(1)	1,491					
C(3)	C(2)	1,443	C(1)	124,141			
C(5)	C(3)	1,502	C(2)	119,516	C(1)	-5,267	Diedre
O(4)	C(3)	1,226	C(2)	119,082	C(5)	121,394	Pro-R
O(12)	C(1)	1,413	C(2)	112,403	C(3)	-64,302	Diedre
H(7)	C(1)	1,090	C(2)	110,230	O(12)	110,889	Pro-R
H(8)	C(1)	1,089	C(2)	110,697	O(12)	105,125	Pro-S
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	120,382	C(3)	115,441	Pro-S
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	109,115	C(2)	170,790	Diedre
H(10)	C(5)	1,087	C(3)	111,131	H(9)	110,494	Pro-R
H(11)	C(5)	1,090	C(3)	109,865	H(9)	108,672	Pro-S
H(13)	O(12)	0,955	C(1)	109,170	C(2)	-62,461	Diedre

TSadd-c-ap1



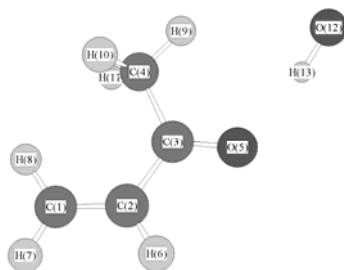
C(1)							
C(2)	C(1)	1,350					
C(3)	C(2)	1,491	C(1)	124,646			
C(5)	C(3)	1,498	C(2)	118,912	C(1)	22,368	Diedre
O(4)	C(3)	1,207	C(2)	118,569	C(5)	122,513	Pro-R
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,081	C(3)	171,178	Diedre
H(8)	C(1)	1,079	C(2)	121,727	H(7)	117,160	Pro-S
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	120,628	C(3)	113,282	Pro-R
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	108,916	C(2)	174,521	Diedre
H(10)	C(5)	1,087	C(3)	110,141	H(9)	110,315	Pro-R
H(11)	C(5)	1,090	C(3)	110,355	H(9)	108,941	Pro-S
O(12)	C(2)	2,137	C(1)	92,287	C(3)	90,605	Pro-S
H(13)	O(12)	0,963	C(2)	97,296	C(1)	77,612	Diedre

Padd-c-ap1



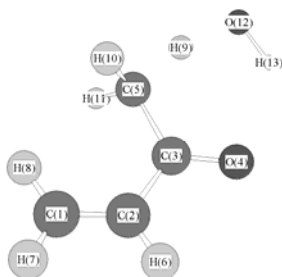
C(1)							
C(2)	C(1)	1,483					
C(3)	C(2)	1,532	C(1)	108,370			
C(5)	C(3)	1,495	C(2)	117,350	C(1)	95,039	Diedre
O(4)	C(3)	1,203	C(2)	119,191	C(5)	123,440	Pro-R
O(12)	C(2)	1,404	C(1)	112,602	C(3)	108,170	Pro-S
H(7)	C(1)	1,078	C(2)	119,969	C(3)	77,702	Diedre
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	119,322	H(7)	119,395	Pro-R
H(6)	C(2)	1,093	C(1)	110,260	C(3)	105,582	Pro-R
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	109,348	C(2)	-171,940	Diedre
H(10)	C(5)	1,088	C(3)	109,393	H(9)	110,338	Pro-R
H(11)	C(5)	1,088	C(3)	110,559	H(9)	110,718	Pro-S
H(13)	O(12)	0,954	C(2)	108,873	C(1)	54,614	Diedre

RCabs-ap1



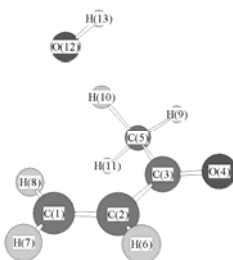
C(1)							
C(2)	C(1)	1,329					
C(3)	C(2)	1,476	C(1)	124,456			
C(4)	C(3)	1,500	C(2)	119,979	C(1)	0,020	Diedre
O(5)	C(3)	1,216	C(2)	118,576	C(4)	121,445	Pro-S
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,077	C(3)	-179,980	Diedre
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	122,271	H(7)	116,651	Pro-S
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,353	C(3)	114,191	Pro-R
H(9)	C(4)	1,084	C(3)	109,597	C(2)	180,000	Diedre
H(10)	C(4)	1,089	C(3)	110,430	H(9)	109,379	Pro-R
H(11)	C(4)	1,089	C(3)	110,427	H(9)	109,379	Pro-S
O(12)	H(9)	2,761	C(4)	135,394	C(3)	0,000	Diedre
H(13)	O(12)	0,978	H(9)	59,497	C(4)	-0,020	Diedre

TSabs-ec-ap1



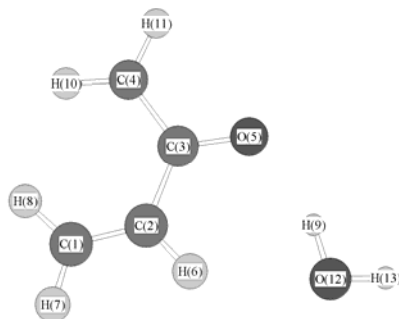
C(1)						
C(2)	C(1)	1,329				
C(3)	C(2)	1,477	C(1)	124,454		
C(5)	C(3)	1,499	C(2)	119,184	C(1)	0,020
O(4)	C(3)	1,212	C(2)	119,469	C(5)	121,348
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,105	C(3)	180,000
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	122,200	H(7)	116,694
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,462	C(3)	114,084
H(10)	C(5)	1,086	C(3)	113,798	C(2)	64,776
H(11)	C(5)	1,086	C(3)	113,795	H(10)	111,774
H(9)	C(5)	1,251	C(3)	106,697	H(10)	104,904
O(12)	H(9)	1,219	C(5)	163,166	C(3)	0,034
H(13)	O(12)	0,967	H(9)	97,229	C(5)	-0,020
						Diedre
						Pro-S
						Diedre
						Pro-R
						Pro-S
						Diedre
						Pro-R
						Pro-S
						Diedre
						Diedre

TSabs-al-ap1



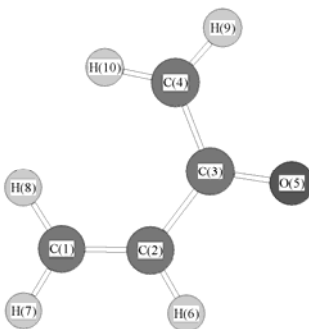
C(1)						
C(2)	C(1)	1,329				
C(3)	C(2)	1,476	C(1)	124,376		
C(5)	C(3)	1,494	C(2)	119,766	C(1)	-10,176
O(4)	C(3)	1,212	C(2)	120,190	C(5)	120,044
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	120,973	C(3)	-178,197
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	122,313	H(7)	116,696
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,423	C(3)	114,163
H(9)	C(5)	1,083	C(3)	111,302	C(2)	-176,418
H(10)	C(5)	1,202	C(3)	108,449	H(9)	107,074
H(11)	C(5)	1,086	C(3)	114,655	H(9)	112,447
O(12)	H(10)	1,320	C(5)	174,562	C(3)	118,396
H(13)	O(12)	0,964	H(10)	99,614	C(5)	-44,340
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-S
						Diedre
						Pro-R
						Pro-S
						Diedre
						Diedre

PCabs-*ap*1



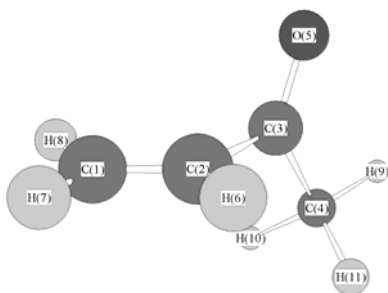
C(1)							
C(2)	C(1)	1,329					
C(3)	C(2)	1,478	C(1)	125,445			
C(4)	C(3)	1,433	C(2)	121,731	C(1)	-0,048	Diedre
O(5)	C(3)	1,235	C(2)	119,386	C(4)	118,882	Pro-R
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	120,535	C(3)	-180,000	Diedre
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	123,166	H(7)	116,299	Pro-S
H(6)	C(2)	1,082	C(1)	120,532	C(3)	114,023	Pro-S
H(10)	C(4)	1,077	C(3)	123,196	C(2)	-0,048	Diedre
H(11)	C(4)	1,078	C(3)	117,584	H(10)	119,220	Pro-R
H(9)	O(5)	1,892	C(3)	118,233	C(2)	0,034	Diedre
O(12)	H(9)	0,964	O(5)	161,810	C(3)	-0,020	Diedre
H(13)	O(12)	0,952	H(9)	106,964	O(5)	179,897	Diedre

Pabs-*ap*1



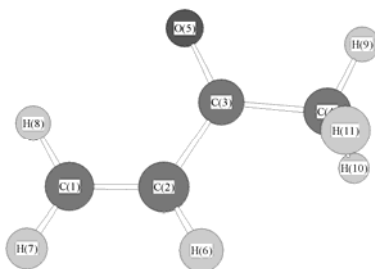
C(1)							
C(2)	C(1)	1,328					
C(3)	C(2)	1,481	C(1)	126,384			
C(4)	C(3)	1,432	C(2)	121,450	C(1)	0,420	Diedre
O(5)	C(3)	1,231	C(2)	118,817	C(4)	119,733	Pro-S
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	120,814	C(3)	179,956	Diedre
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	122,868	H(7)	116,318	Pro-R
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	120,528	C(3)	113,088	Pro-R
H(9)	C(4)	1,078	C(3)	117,586	C(2)	-179,948	Diedre
H(10)	C(4)	1,077	C(3)	123,291	H(9)	119,122	Pro-R

TS rotational



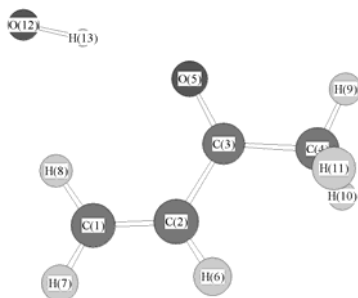
C(1)							
C(2)	C(1)	1,324					
C(3)	C(2)	1,496	C(1)	123,754			
C(4)	C(3)	1,500	C(2)	116,497	C(1)	-90,273	Diedre
O(5)	C(3)	1,205	C(2)	121,022	C(4)	122,474	Pro-R
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,295	C(3)	-178,599	Diedre
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	121,758	H(7)	116,940	Pro-S
H(6)	C(2)	1,084	C(1)	120,739	C(3)	115,502	Pro-S
H(9)	C(4)	1,085	C(3)	110,198	C(2)	-175,674	Diedre
H(10)	C(4)	1,089	C(3)	109,539	H(9)	110,082	Pro-R
H(11)	C(4)	1,089	C(3)	110,123	H(9)	110,206	Pro-S

MVK *sp*



C(1)							
C(2)	C(1)	1,327					
C(3)	C(2)	1,487	C(1)	121,156			
C(4)	C(3)	1,501	C(2)	116,349	C(1)	180,000	Diedre
O(5)	C(3)	1,208	C(2)	121,710	C(4)	121,942	Pro-S
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,797	C(3)	179,980	Diedre
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	119,836	H(7)	118,366	Pro-R
H(6)	C(2)	1,082	C(1)	121,146	C(3)	117,698	Pro-S
H(9)	C(4)	1,084	C(3)	110,076	C(2)	-180,000	Diedre
H(10)	C(4)	1,090	C(3)	110,056	H(9)	109,795	Pro-R
H(11)	C(4)	1,090	C(3)	110,058	H(9)	109,793	Pro-S

RCadd-sp1



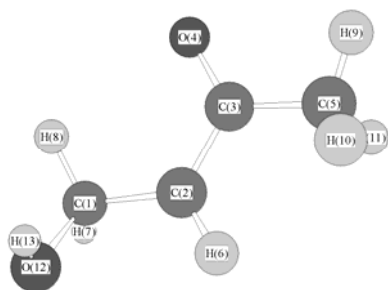
C(1)							
C(2)	C(1)	1,329					
C(3)	C(2)	1,480	C(1)	122,426			
C(4)	C(3)	1,497	C(2)	116,409	C(1)	179,735	Diedre
O(5)	C(3)	1,214	C(2)	122,695	C(4)	120,896	Pro-R
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	120,954	C(3)	-179,972	Diedre
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	121,460	H(7)	117,586	Pro-S
H(6)	C(2)	1,082	C(1)	120,742	C(3)	116,832	Pro-S
H(9)	C(4)	1,084	C(3)	110,180	C(2)	179,750	Diedre
H(10)	C(4)	1,090	C(3)	109,957	H(9)	109,909	Pro-R
H(11)	C(4)	1,090	C(3)	109,906	H(9)	109,877	Pro-S
O(12)	H(8)	2,492	C(1)	158,965	C(2)	1,281	Diedre
H(13)	O(12)	0,977	H(8)	64,114	C(1)	-1,320	Diedre

TSadd-t-sp1



C(1)							
C(2)	C(1)	1,343					
C(3)	C(2)	1,478	C(1)	120,573			
C(5)	C(3)	1,498	C(2)	117,309	C(1)	-159,642	Diedre
O(4)	C(3)	1,213	C(2)	120,631	C(5)	122,054	Pro-R
H(7)	C(1)	1,078	C(2)	121,488	C(3)	-179,248	Diedre
H(8)	C(1)	1,079	C(2)	120,524	H(7)	117,660	Pro-R
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	120,985	C(3)	118,420	Pro-S
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	110,035	C(2)	177,957	Diedre
H(10)	C(5)	1,090	C(3)	109,653	H(9)	109,610	Pro-S
H(11)	C(5)	1,089	C(3)	110,375	H(9)	110,059	Pro-R
O(12)	C(1)	2,248	C(2)	90,112	C(3)	-80,436	Diedre
H(13)	O(12)	0,968	C(1)	89,276	C(2)	68,906	Diedre

Padd-t-sp1



C(1)						
C(2)	C(1)	1,483				
C(3)	C(2)	1,438	C(1)	122,272		
C(5)	C(3)	1,504	C(2)	118,312	C(1)	-176,135
O(4)	C(3)	1,227	C(2)	120,521	C(5)	121,160
O(12)	C(1)	1,406	C(2)	112,344	C(3)	-145,760
H(7)	C(1)	1,092	C(2)	109,516	O(12)	105,694
H(8)	C(1)	1,090	C(2)	109,750	O(12)	112,462
H(6)	C(2)	1,082	C(1)	117,636	C(3)	120,061
H(9)	C(5)	1,085	C(3)	109,479	C(2)	-167,742
H(10)	C(5)	1,088	C(3)	111,445	H(9)	109,853
H(11)	C(5)	1,090	C(3)	109,846	H(9)	108,731
H(13)	O(12)	0,954	C(1)	109,060	C(2)	70,798
						Diedre
						Pro-S
						Diedre
						Pro-R
						Pro-S
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R
						Diedre

TSadd-c-sp1



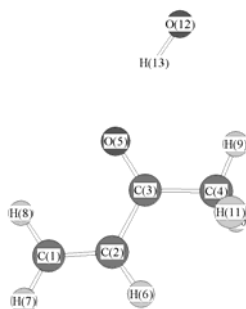
C(1)						
C(2)	C(1)	1,344				
C(3)	C(2)	1,494	C(1)	120,749		
C(5)	C(3)	1,496	C(2)	116,317	C(1)	-171,841
O(4)	C(3)	1,208	C(2)	120,903	C(5)	122,779
H(7)	C(1)	1,078	C(2)	121,418	C(3)	177,155
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	119,819	H(7)	118,755
H(6)	C(2)	1,080	C(1)	120,820	C(3)	117,950
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	110,086	C(2)	-179,745
H(10)	C(5)	1,089	C(3)	109,206	H(9)	110,153
H(11)	C(5)	1,090	C(3)	110,103	H(9)	109,804
O(12)	C(2)	2,202	C(1)	99,306	C(3)	91,012
H(13)	O(12)	0,965	C(2)	96,937	C(1)	-47,401
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R
						Diedre

Padd-c-sp1



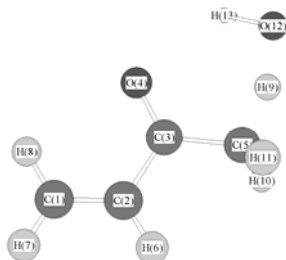
C(1)							
C(2)	C(1)	1,479					
C(3)	C(2)	1,530	C(1)	111,861			
C(5)	C(3)	1,496	C(2)	117,412	C(1)	144,675	Diedre
O(4)	C(3)	1,204	C(2)	119,660	C(5)	122,885	Pro-S
O(12)	C(2)	1,407	C(1)	113,106	C(3)	112,775	Pro-S
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	118,856	C(3)	-170,906	Diedre
H(8)	C(1)	1,077	C(2)	119,924	H(7)	120,289	Pro-R
H(6)	C(2)	1,099	C(1)	109,739	C(3)	103,977	Pro-R
H(9)	C(5)	1,084	C(3)	109,329	C(2)	170,032	Diedre
H(10)	C(5)	1,089	C(3)	109,863	H(9)	109,671	Pro-S
H(11)	C(5)	1,088	C(3)	110,619	H(9)	111,088	Pro-R
H(13)	O(12)	0,955	C(2)	108,694	C(1)	-39,547	Diedre

RCabs-ec-sp1



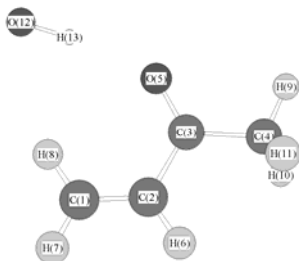
C(1)							
C(2)	C(1)	1,328					
C(3)	C(2)	1,481	C(1)	121,106			
C(4)	C(3)	1,497	C(2)	116,815	C(1)	-180,000	Diedre
O(5)	C(3)	1,215	C(2)	121,075	C(4)	122,110	Pro-S
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,695	C(3)	180,000	Diedre
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	119,995	H(7)	118,310	Pro-R
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,340	C(3)	117,554	Pro-S
H(9)	C(4)	1,084	C(3)	110,836	C(2)	-180,000	Diedre
H(10)	C(4)	1,090	C(3)	109,699	H(9)	109,820	Pro-R
H(11)	C(4)	1,090	C(3)	109,702	H(9)	109,821	Pro-S
O(12)	H(9)	2,795	C(4)	133,091	C(3)	-0,020	Diedre
H(13)	O(12)	0,978	H(9)	59,282	C(4)	0,000	Diedre

TSabs-ec-sp1



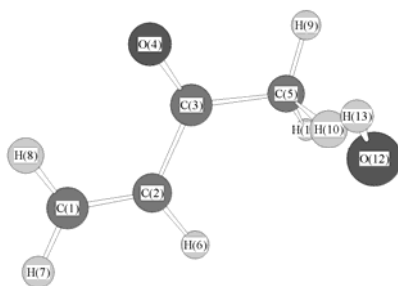
C(1)							
C(2)	C(1)	1,328					
C(3)	C(2)	1,483	C(1)	120,916			
C(5)	C(3)	1,496	C(2)	116,236	C(1)	180,000	Diedre
O(4)	C(3)	1,211	C(2)	121,870	C(5)	121,894	Pro-R
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,627	C(3)	180,000	Diedre
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	120,027	H(7)	118,346	Pro-S
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,342	C(3)	117,743	Pro-R
H(10)	C(5)	1,087	C(3)	113,197	C(2)	63,847	Diedre
H(11)	C(5)	1,087	C(3)	113,193	H(10)	111,259	Pro-R
H(9)	C(5)	1,253	C(3)	107,372	H(10)	105,573	Pro-S
O(12)	H(9)	1,217	C(5)	162,041	C(3)	0,059	Diedre
H(13)	O(12)	0,967	H(9)	97,367	C(5)	-0,028	Diedre

RCabs-al-sp1



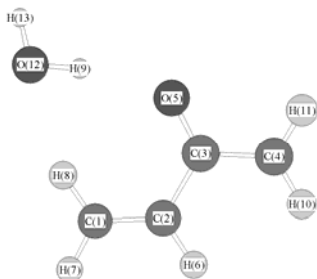
C(1)							
C(2)	C(1)	1,328					
C(3)	C(2)	1,481	C(1)	122,204			
C(4)	C(3)	1,497	C(2)	116,481	C(1)	179,544	Diedre
O(5)	C(3)	1,213	C(2)	122,419	C(4)	121,100	Pro-R
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,387	C(3)	-179,966	Diedre
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	121,100	H(7)	117,513	Pro-S
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	120,760	C(3)	117,036	Pro-S
H(9)	C(4)	1,084	C(3)	110,178	C(2)	-179,744	Diedre
H(10)	C(4)	1,090	C(3)	109,900	H(9)	109,871	Pro-R
H(11)	C(4)	1,090	C(3)	109,958	H(9)	109,902	Pro-S
O(12)	H(8)	2,698	C(1)	157,008	C(2)	4,812	Diedre
H(13)	O(12)	0,975	H(8)	61,066	C(1)	-5,230	Diedre

TSabs-al-sp1



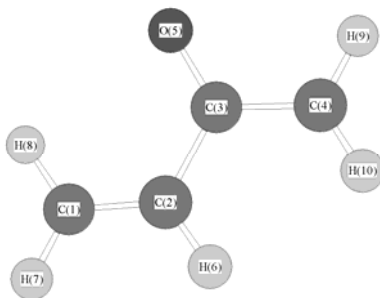
C(1)							
C(2)	C(1)	1,327					
C(3)	C(2)	1,482	C(1)	120,990			
C(5)	C(3)	1,490	C(2)	116,937	C(1)	-176,805	Diedre
O(4)	C(3)	1,211	C(2)	122,303	C(5)	120,752	Pro-R
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,678	C(3)	179,905	Diedre
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	120,005	H(7)	118,318	Pro-R
H(6)	C(2)	1,081	C(1)	121,349	C(3)	117,661	Pro-R
H(9)	C(5)	1,083	C(3)	112,531	C(2)	168,358	Diedre
H(10)	C(5)	1,201	C(3)	106,514	H(9)	106,729	Pro-S
H(11)	C(5)	1,087	C(3)	114,855	H(9)	113,113	Pro-R
O(12)	H(10)	1,323	C(5)	172,546	C(3)	-81,415	Diedre
H(13)	O(12)	0,964	H(10)	99,628	C(5)	13,974	Diedre

PCabs-sp1



C(1)							
C(2)	C(1)	1,329					
C(3)	C(2)	1,478	C(1)	122,963			
C(4)	C(3)	1,433	C(2)	117,903	C(1)	-178,910	Diedre
O(5)	C(3)	1,234	C(2)	122,880	C(4)	119,217	Pro-S
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	120,431	C(3)	179,960	Diedre
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	122,102	H(7)	117,466	Pro-R
H(6)	C(2)	1,082	C(1)	120,432	C(3)	116,605	Pro-R
H(10)	C(4)	1,079	C(3)	121,941	C(2)	-0,148	Diedre
H(11)	C(4)	1,078	C(3)	118,532	H(10)	119,528	Pro-R
H(9)	O(5)	1,882	C(3)	134,832	C(2)	2,617	Diedre
O(12)	H(9)	0,963	O(5)	166,463	C(3)	-2,973	Diedre
H(13)	O(12)	0,952	H(9)	106,817	O(5)	-156,337	Diedre

Pabs-sp1



C(1)						
C(2)	C(1)	1,327				
C(3)	C(2)	1,483	C(1)	121,466		
C(4)	C(3)	1,430	C(2)	118,282	C(1)	179,960
O(5)	C(3)	1,231	C(2)	121,537	C(4)	120,181
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,630	C(3)	-180,000
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	120,041	H(7)	118,329
H(6)	C(2)	1,082	C(1)	120,922	C(3)	117,612
H(9)	C(4)	1,078	C(3)	118,521	C(2)	-180,000
H(10)	C(4)	1,079	C(3)	122,025	H(9)	119,454
						Diedre
						Pro-S
						Diedre
						Pro-S
						Pro-S
						Diedre
						Pro-S

Taula 4.5A, Geometries MPW1K/6-31+G(d,p) expressades com la matriu Z dels punts estacionaris de les reaccions R2t, R2c, i R2H de la MACR. La nomenclatura Pro-R i Pro-S significa que el segon angle utilitzat per a definir la posició de l'àtom és un angle d'enllaç i no un angle diedre. Les llargàries d'enllaç estan mesurades en amstrongs i els angles en graus.

MACR *ap*



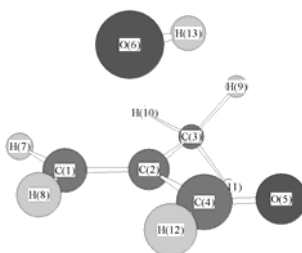
C(1)							
C(2)	C(1)	1,333					
C(3)	C(2)	1,490	C(1)	125,339			
C(4)	C(2)	1,474	C(1)	117,244	C(3)	117,417	Pro-R
O(10)	C(4)	1,204	C(2)	123,944	C(1)	180,000	Diedre
H(5)	C(1)	1,080	C(2)	122,101	C(3)	0,000	Diedre
H(6)	C(1)	1,081	C(2)	120,926	H(5)	116,974	Pro-R
H(7)	C(3)	1,086	C(2)	111,271	C(1)	0,000	Diedre
H(8)	C(3)	1,088	C(2)	110,440	H(7)	109,033	Pro-R
H(9)	C(3)	1,088	C(2)	110,441	H(7)	109,031	Pro-S
H(11)	C(4)	1,103	C(2)	115,267	O(10)	120,789	Pro-R

RC-*ap2*



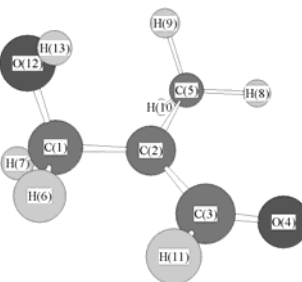
C(1)							
C(2)	C(1)	1,334					
C(3)	C(2)	1,490	C(1)	125,463			
C(4)	C(2)	1,468	C(1)	116,806	C(3)	117,730	Pro-R
O(10)	C(4)	1,210	C(2)	123,531	C(1)	-179,980	Diedre
H(5)	C(1)	1,080	C(2)	122,001	C(3)	-0,044	Diedre
H(6)	C(1)	1,081	C(2)	121,046	H(5)	116,953	Pro-R
H(7)	C(3)	1,086	C(2)	111,148	C(1)	0,136	Diedre
H(8)	C(3)	1,088	C(2)	110,508	H(7)	108,962	Pro-R
H(9)	C(3)	1,088	C(2)	110,520	H(7)	108,962	Pro-S
H(11)	C(4)	1,100	C(2)	116,000	O(10)	120,469	Pro-S
O(12)	O(10)	2,827	C(4)	113,073	C(2)	179,831	Diedre
H(13)	O(12)	0,977	O(10)	7,170	C(4)	179,903	Diedre

TSadd-t-ap2



C(1)						
C(2)	C(1)	1,334				
C(3)	C(2)	1,491	C(1)	125,262		
C(4)	C(2)	1,474	C(1)	117,133	C(3)	117,599
O(5)	C(4)	1,206	C(2)	123,655	C(1)	-174,221
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	122,035	C(3)	-0,327
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	120,876	H(7)	117,085
H(9)	C(3)	1,088	C(2)	110,742	C(1)	122,221
H(10)	C(3)	1,086	C(2)	111,220	H(9)	108,974
H(11)	C(3)	1,089	C(2)	110,466	H(9)	106,378
H(12)	C(4)	1,101	C(2)	115,438	O(5)	120,901
O(6)	H(12)	3,047	C(4)	83,350	C(2)	-73,233
H(13)	O(6)	0,967	H(12)	85,769	C(4)	-41,291
						Diedre

Padd-t-ap2



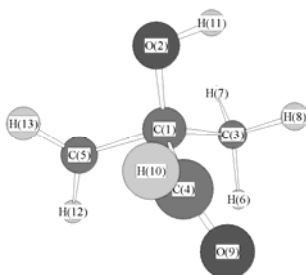
C(1)						
C(2)	C(1)	1,493				
C(3)	C(2)	1,426	C(1)	119,732		
O(4)	C(3)	1,226	C(2)	123,887	C(1)	178,377
C(5)	C(2)	1,479	C(1)	119,365	C(3)	120,888
O(12)	C(1)	1,407	C(2)	112,803	C(3)	126,575
H(6)	C(1)	1,093	C(2)	110,389	O(12)	111,266
H(7)	C(1)	1,091	C(2)	109,611	O(12)	105,263
H(11)	C(3)	1,100	C(2)	116,357	O(4)	119,755
H(8)	C(5)	1,085	C(2)	110,815	C(1)	171,379
H(9)	C(5)	1,089	C(2)	110,651	H(8)	110,281
H(10)	C(5)	1,093	C(2)	110,015	H(8)	108,466
H(13)	O(12)	0,955	C(1)	109,232	C(2)	-66,635
						Diedre

TSadd-c-ap2



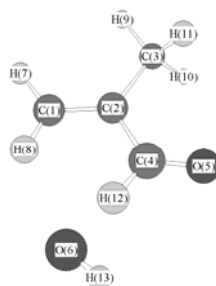
C(1)							
C(2)	C(1)	1,356					
C(3)	C(2)	1,488	C(1)	117,056			
O(4)	C(3)	1,200	C(2)	123,190	C(1)	160,523	Diedre
C(5)	C(2)	1,488	C(1)	124,146	C(3)	117,222	Pro-S
H(6)	C(1)	1,080	C(2)	121,596	C(3)	-172,439	Diedre
H(7)	C(1)	1,081	C(2)	120,780	H(6)	117,620	Pro-R
H(11)	C(3)	1,101	C(2)	115,170	O(4)	121,624	Pro-R
H(8)	C(5)	1,086	C(2)	111,147	C(1)	21,448	Diedre
H(9)	C(5)	1,089	C(2)	109,545	H(8)	109,016	Pro-R
H(10)	C(5)	1,085	C(2)	110,175	H(8)	109,367	Pro-S
O(12)	C(2)	2,139	C(1)	94,988	C(3)	86,889	Pro-R
H(13)	O(12)	0,964	C(2)	103,871	C(1)	-9,496	Diedre

Padd-c-ap2



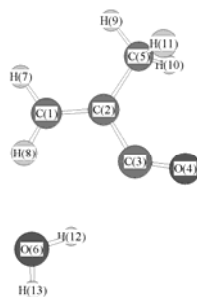
C(1)							
O(2)	C(1)	1,410					
C(3)	C(1)	1,516	O(2)	112,583			
C(4)	C(1)	1,530	O(2)	108,100	C(3)	111,218	Pro-S
C(5)	C(1)	1,482	O(2)	107,211	C(3)	112,929	Pro-R
O(9)	C(4)	1,199	C(1)	124,718	O(2)	-146,738	Diedre
H(11)	O(2)	0,955	C(1)	109,289	C(3)	-46,412	Diedre
H(6)	C(3)	1,086	C(1)	110,445	O(2)	178,546	Diedre
H(7)	C(3)	1,087	C(1)	109,707	H(6)	109,519	Pro-S
H(8)	C(3)	1,090	C(1)	110,604	H(6)	107,338	Pro-R
H(10)	C(4)	1,103	C(1)	113,199	O(9)	122,072	Pro-R
H(12)	C(5)	1,078	C(1)	119,777	O(2)	168,556	Diedre
H(13)	C(5)	1,078	C(1)	119,380	H(12)	120,246	Pro-S

TSabs-ap2



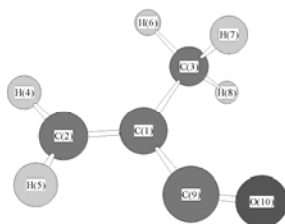
C(1)						
C(2)	C(1)	1,333				
C(3)	C(2)	1,491	C(1)	125,965		
C(4)	C(2)	1,472	C(1)	116,692	C(3)	117,343
O(5)	C(4)	1,197	C(2)	125,822	C(1)	-179,980
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	121,607	C(3)	0,000
H(8)	C(1)	1,081	C(2)	120,785	H(7)	117,607
H(9)	C(3)	1,086	C(2)	110,962	C(1)	0,143
H(10)	C(3)	1,088	C(2)	110,596	H(9)	108,910
H(11)	C(3)	1,088	C(2)	110,589	H(9)	108,918
H(12)	C(4)	1,140	C(2)	113,241	O(5)	120,938
O(6)	H(12)	1,598	C(4)	179,536	C(2)	-17,113
H(13)	O(6)	0,965	C(4)	95,761	O(5)	0,234
						Diedre

PCabs-ap2



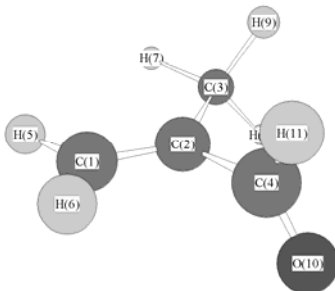
C(1)						
C(2)	C(1)	1,333				
C(3)	C(2)	1,472	C(1)	117,113		
O(4)	C(3)	1,180	C(2)	129,138	C(1)	179,009
C(5)	C(2)	1,497	C(1)	125,709	C(3)	117,178
H(7)	C(1)	1,081	C(2)	120,782	C(3)	-179,907
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	121,259	H(7)	117,958
H(9)	C(5)	1,086	C(2)	110,727	C(1)	-0,069
H(10)	C(5)	1,088	C(2)	110,707	H(9)	108,771
H(11)	C(5)	1,088	C(2)	110,708	H(9)	108,751
O(6)	H(8)	2,365	C(1)	146,984	C(2)	4,799
H(12)	O(6)	0,959	H(8)	76,856	C(1)	-4,624
H(13)	O(6)	0,953	H(12)	106,551	C(3)	156,877
						Diedre

Pabs-ap2



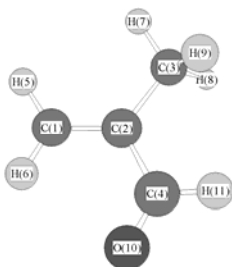
C(1)							
C(2)	C(1)	1,332					
C(3)	C(1)	1,495	C(2)	125,594			
C(9)	C(1)	1,476	C(2)	116,895	C(3)	117,511	Pro-R
O(10)	C(9)	1,180	C(1)	128,342	C(2)	180,000	Diedre
H(4)	C(2)	1,080	C(1)	121,562	C(3)	0,000	Diedre
H(5)	C(2)	1,079	C(1)	120,559	H(4)	117,879	Pro-R
H(6)	C(3)	1,087	C(1)	110,940	C(2)	0,000	Diedre
H(7)	C(3)	1,088	C(1)	110,566	H(6)	108,839	Pro-S
H(8)	C(3)	1,088	C(1)	110,565	H(6)	108,845	Pro-R

TS rotational



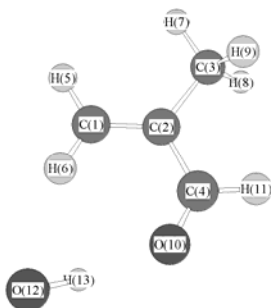
C(1)							
C(2)	C(1)	1,326					
C(3)	C(2)	1,495	C(1)	124,893			
C(4)	C(2)	1,494	C(1)	120,040	C(3)	115,065	Pro-S
O(10)	C(4)	1,200	C(2)	123,817	C(1)	92,680	Diedre
H(5)	C(1)	1,081	C(2)	121,101	C(3)	0,427	Diedre
H(6)	C(1)	1,080	C(2)	121,810	H(5)	117,086	Pro-S
H(7)	C(3)	1,086	C(2)	110,893	C(1)	1,939	Diedre
H(8)	C(3)	1,089	C(2)	110,312	H(7)	108,739	Pro-R
H(9)	C(3)	1,091	C(2)	111,256	H(7)	108,339	Pro-S
H(11)	C(4)	1,104	C(2)	116,000	O(10)	120,166	Pro-S

MACR *sp*



C(1)						
C(2)	C(1)	1,330				
C(3)	C(2)	1,495	C(1)	124,875		
C(4)	C(2)	1,485	C(1)	118,536	C(3)	116,590 Pro-S
O(10)	C(4)	1,203	C(2)	124,975	C(1)	0,000 Diedre
H(5)	C(1)	1,080	C(2)	121,782	C(3)	0,000 Diedre
H(6)	C(1)	1,080	C(2)	119,918	H(5)	118,300 Pro-R
H(7)	C(3)	1,086	C(2)	111,292	C(1)	0,000 Diedre
H(8)	C(3)	1,090	C(2)	111,145	H(7)	108,037 Pro-R
H(9)	C(3)	1,090	C(2)	111,144	H(7)	108,038 Pro-S
H(11)	C(4)	1,104	C(2)	115,055	O(10)	119,970 Pro-S

RCadd-*sp*2



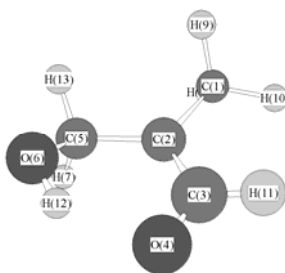
C(1)						
C(2)	C(1)	1,332				
C(3)	C(2)	1,496	C(1)	124,505		
C(4)	C(2)	1,478	C(1)	119,419	C(3)	116,077 Pro-R
O(10)	C(4)	1,208	C(2)	126,000	C(1)	-0,063 Diedre
H(5)	C(1)	1,080	C(2)	121,064	C(3)	0,000 Diedre
H(6)	C(1)	1,080	C(2)	121,376	H(5)	117,560 Pro-R
H(7)	C(3)	1,086	C(2)	111,124	C(1)	-0,207 Diedre
H(8)	C(3)	1,090	C(2)	111,233	H(7)	107,974 Pro-R
H(9)	C(3)	1,090	C(2)	111,226	H(7)	107,979 Pro-S
H(11)	C(4)	1,101	C(2)	115,120	O(10)	118,880 Pro-R
O(12)	H(6)	2,530	C(1)	161,059	C(2)	0,346 Diedre
H(13)	O(12)	0,975	H(6)	63,468	C(1)	-0,348 Diedre

TSadd-t-sp2



C(1)						
C(2)	C(1)	1,343				
C(3)	C(2)	1,477	C(1)	117,944		
O(4)	C(3)	1,207	C(2)	123,908	C(1)	-22,003
C(5)	C(2)	1,492	C(1)	124,664	C(3)	117,386
H(6)	C(1)	1,079	C(2)	121,516	C(3)	179,765
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	120,586	H(6)	117,710
H(11)	C(3)	1,102	C(2)	116,011	O(4)	120,073
H(8)	C(5)	1,086	C(2)	111,192	C(1)	-4,119
H(9)	C(5)	1,090	C(2)	110,936	H(8)	108,245
H(10)	C(5)	1,090	C(2)	110,965	H(8)	107,993
O(12)	C(1)	2,330	C(2)	88,851	C(3)	81,146
H(13)	O(12)	0,967	C(1)	88,238	C(2)	-73,655
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R
						Pro-R
						Pro-S
						Pro-S
						Diedre

Padd-t-sp2



C(1)						
C(2)	C(1)	1,482				
C(3)	C(2)	1,422	C(1)	120,647		
O(4)	C(3)	1,232	C(2)	123,706	C(1)	-174,869
C(5)	C(2)	1,495	C(1)	118,380	C(3)	120,793
O(6)	C(5)	1,391	C(2)	115,639	C(1)	-151,380
H(8)	C(1)	1,092	C(2)	110,960	C(3)	124,416
H(9)	C(1)	1,092	C(2)	110,517	H(8)	106,472
H(10)	C(1)	1,087	C(2)	112,163	H(8)	108,211
H(11)	C(3)	1,098	C(2)	116,772	O(4)	119,517
H(7)	C(5)	1,101	C(2)	107,060	O(6)	111,340
H(13)	C(5)	1,090	C(2)	109,118	O(6)	107,257
H(12)	O(6)	0,961	C(5)	107,714	C(2)	-43,148
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R
						Pro-S
						Pro-S
						Pro-S
						Diedre

TSadd-c-sp2



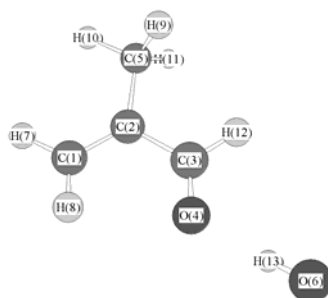
C(1)							
C(2)	C(1)	1,347					
C(3)	C(2)	1,491	C(1)	118,366			
O(4)	C(3)	1,203	C(2)	124,253	C(1)	1,439	Diedre
C(5)	C(2)	1,492	C(1)	124,315	C(3)	116,912	Pro-S
H(6)	C(1)	1,079	C(2)	121,417	C(3)	-178,638	Diedre
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	119,942	H(6)	118,637	Pro-R
H(11)	C(3)	1,101	C(2)	114,962	O(4)	120,785	Pro-R
H(8)	C(5)	1,085	C(2)	111,168	C(1)	17,579	Diedre
H(9)	C(5)	1,090	C(2)	110,316	H(8)	108,309	Pro-R
H(10)	C(5)	1,087	C(2)	110,716	H(8)	108,229	Pro-S
O(12)	C(2)	2,239	C(1)	93,923	C(3)	87,239	Pro-R
H(13)	O(12)	0,965	C(2)	100,853	C(1)	47,658	Diedre

Padd-c-sp2



C(1)							
O(2)	C(1)	1,394					
C(3)	C(1)	1,525	O(2)	110,149			
C(4)	C(1)	1,520	O(2)	108,929	C(3)	109,112	Pro-S
C(5)	C(1)	1,491	O(2)	110,844	C(3)	111,854	Pro-R
O(9)	C(4)	1,202	C(1)	121,750	O(2)	4,350	Diedre
H(11)	O(2)	0,963	C(1)	107,213	C(3)	-123,054	Diedre
H(6)	C(3)	1,089	C(1)	111,402	O(2)	-179,966	Diedre
H(7)	C(3)	1,087	C(1)	108,855	H(6)	108,587	Pro-S
H(8)	C(3)	1,087	C(1)	110,209	H(6)	109,186	Pro-R
H(10)	C(4)	1,099	C(1)	116,531	O(9)	121,709	Pro-S
H(12)	C(5)	1,079	C(1)	121,161	O(2)	159,869	Diedre
H(13)	C(5)	1,077	C(1)	118,774	H(12)	119,890	Pro-S

Rcabs-sp2



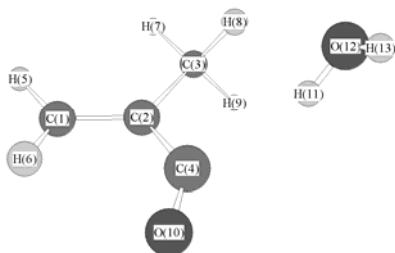
C(1)						
C(2)	C(1)	1,332				
C(3)	C(2)	1,478	C(1)	118,323		
O(4)	C(3)	1,209	C(2)	124,630	C(1)	-0,114
C(5)	C(2)	1,495	C(1)	124,985	C(3)	116,693
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	121,684	C(3)	-180,000
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	120,092	H(7)	118,224
H(12)	C(3)	1,101	C(2)	115,589	O(4)	119,781
H(9)	C(5)	1,090	C(2)	111,188	C(1)	120,381
H(10)	C(5)	1,086	C(2)	111,158	H(9)	107,997
H(11)	C(5)	1,090	C(2)	111,200	H(9)	107,124
O(6)	O(4)	2,850	C(3)	124,590	C(2)	-179,783
H(13)	O(6)	0,976	O(4)	3,415	C(3)	-179,510

TSabs-sp2



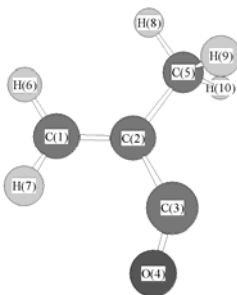
C(1)						
C(2)	C(1)	1,331				
C(3)	C(2)	1,484	C(1)	117,914		
O(4)	C(3)	1,196	C(2)	126,586	C(1)	-0,185
C(5)	C(2)	1,493	C(1)	125,460	C(3)	116,626
H(7)	C(1)	1,080	C(2)	121,445	C(3)	-179,980
H(8)	C(1)	1,080	C(2)	120,358	H(7)	118,196
H(12)	C(3)	1,140	C(2)	113,271	O(4)	120,144
H(9)	C(5)	1,089	C(2)	111,031	C(1)	120,609
H(10)	C(5)	1,086	C(2)	110,995	H(9)	108,472
H(11)	C(5)	1,089	C(2)	111,043	H(9)	106,671
O(6)	H(12)	1,596	C(3)	177,810	C(2)	-173,393
H(13)	O(6)	0,966	H(12)	95,914	C(3)	-6,267

PCabs-sp2



C(1)						
C(2)	C(1)	1,333				
C(3)	C(2)	1,492	C(1)	125,777		
C(4)	C(2)	1,478	C(1)	116,923	C(3)	117,084
O(10)	C(4)	1,177	C(2)	131,299	C(1)	30,034
H(5)	C(1)	1,081	C(2)	120,938	C(3)	-0,172
H(6)	C(1)	1,079	C(2)	121,268	H(5)	117,785
H(7)	C(3)	1,086	C(2)	110,611	C(1)	-1,843
H(8)	C(3)	1,088	C(2)	110,973	H(7)	109,118
H(9)	C(3)	1,089	C(2)	110,741	H(7)	108,267
H(11)	C(4)	2,327	C(2)	106,822	O(10)	121,591
O(12)	H(11)	0,959	C(4)	153,050	C(2)	1,023
H(13)	O(12)	0,953	H(11)	106,355	C(4)	161,575
						Pro-S
						Diedre
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R
						Pro-R
						Diedre
						Diedre

Pabs-sp2



C(1)						
C(2)	C(1)	1,333				
C(3)	C(2)	1,477	C(1)	117,459		
O(4)	C(3)	1,177	C(2)	130,932	C(1)	33,889
C(5)	C(2)	1,492	C(1)	125,419	C(3)	116,841
H(6)	C(1)	1,081	C(2)	121,098	C(3)	173,465
H(7)	C(1)	1,079	C(2)	121,120	H(6)	117,772
H(8)	C(5)	1,086	C(2)	110,849	C(1)	-3,442
H(9)	C(5)	1,089	C(2)	110,723	H(8)	108,773
H(10)	C(5)	1,089	C(2)	110,896	H(8)	108,312
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-R
						Diedre
						Pro-S
						Pro-R

4.3.2. Resolució de l'equació *master* per a les reaccions entre metil vinil cetona + OH i metacroleïna + OH

A) Metodologia

Càlculs d'estructura electrònica

L'optimització i la caracterització mitjançant l'anàlisi dels valors propis, obtinguts diagonalitzant la matriu hessiana en coordenades cartesianes ponderades, de tots els punts estacionaris de la superfície d'energia potencial en estudi, han estat realitzades amb el nivell de teoria MPW1K/6-31+G(d,p). S'ha aplicat un factor d'escala de 0.9515 a l'energia de punt zero (ZPE) calculada a nivell MPW1K/6-31+G(d,p).

En dos casos, s'han realitzat l'optimització i la caracterització amb el nivell de càlcul MP2/6-31+G(d,p): en l'addició terminal d'OH als confòrmers *ap* dels dos sistemes MVK + OH i MACR + OH ((R1t) i (R2t)). El motiu d'utilitzar un nivell de càlcul diferent és que la geometria del punt de sella trobada a nivell MPW1K/6-31+G(d,p) és inapropiada per a descriure correctament la constant de velocitat en aquests dos casos. Una vegada caracteritzades aquestes dues addicions, el càlcul de freqüències a partir de la geometria MP2/6-31+G(d,p) s'ha realitzat a nivell MPW1K/6-31+G(d,p), amb l'objectiu de millorar la descripció de les freqüències vibracionals. Està comprovat que amb MP2, les freqüències vibracionals es veuen prou afectades pel problema de la contaminació d'*spin*, i algunes de les espècies de capa oberta implicades estan contaminades⁴⁶. S'ha aplicat a la ZPE el mateix factor d'escala (0,9515) que en la resta de reaccions.

S'han realitzat càlculs puntuals d'energia per a totes les geometries MPW1K/6-31+G(d,p) i MP2/6-31+G(d,p), a nivell CCSD(T)/cc-pVTZ, per a obtenir energies amb un nivell de càlcul més elevat, i també per a tractar de solucionar el problema de la contaminació d'*spin* trobat per a alguns punts estacionaris¹⁵². Existeix tota una controvèrsia sobre si els sistemes de capa oberta amb contaminació d'*spin* són millor descrits amb el formalisme restringit

o el no restringit per al mètode de *coupled cluster* ⁸⁶. Amb l'objectiu de decidir-nos per una d'aquestes formulacions, s'han realitzat diverses proves amb *coupled cluster* restringit (RCC) i sense restringir (UCC), sent la funció d'ona de referència Hartree-Fock restringida (RHF) o sense restringir (UHF). En concret, s'han utilitzat els mètodes UHF-UCCSD(T), RHF-UCCSD(T), i RHF-RCCSD(T)¹⁵³⁻¹⁵⁶. Finalment, s'ha triat el mètode UHF-UCCSD(T) per a calcular tota la superfície d'energia potencial, i per tant, sempre que no s'especifique, quan parlem del mètode CCSD(T) ens referim al formalisme no restringit.

S'ha fet servir la correcció del conjunt de base recomanada per Lei et al.⁵¹ en l'estudi de compostos orgànics volàtils (VOCs) d'interès atmosfèric. Aquesta correcció inclou un càlcul MP2 projectat (PMP2) amb les bases cc-pVTZ i cc-pVQZ, i el resultat final s'aproxima a un càlcul CCSD(T)/cc-pVQZ. D'ací endavant, la base cc-pVTZ corregida serà denominada cc-pVTZ(Q).

Per a tots els càlculs realitzats, excepte en les proves amb RHF-UCCSD(T) i RHF-RCCSD(T), els formalismes d'*spin* restringit i d'*spin* no restringit han estat utilitzats per a les molècules de capa tancada i oberta, respectivament.

El programa GAUSSIAN 03³² ha estat emprat per a realitzar tots els càlculs d'estructura electrònica, excepte les proves amb RHF-UCCSD(T) i RHF-RCCSD(T), que s'han realitzat amb el programa MOLPRO³⁸.

L'equació master

L'equació *master* ha estat descrita a l'apartat de Fonaments i ací només especificarem quines variables s'han fet servir.

Els programes THERMO, MOMINERT i DENSUM inclosos en el paquet de programes MULTIWELL²⁴ han estat utilitzats per calcular les constants d'equilibri, els moments d'inèrcia i les constants microcanòniques, respectivament.

Per a obtenir la constant de velocitat microcanònica, $k(E)$, s'ha fet servir la següent fórmula:

$$k(E) = \sigma \frac{1}{h} \frac{G^\ddagger(E - E_0)}{\rho(E)} \quad (4.3.2)$$

on σ és considerada 1 per a totes les reaccions, excepte per a l'abstracció d'hidrogen de la MACR (R2H), on s'han considerat dos isòmers òptics del complex de productes de la reacció, a causa de l'existència d'un hidrogen fora del pla de simetria, i la σ és considerada aleshores igual a $\frac{1}{2}$ (mirar eq. (3.2.44)). Les densitats i les sumes d'estat s'han calculat, acceptant l'aproximació harmònica, a partir de les freqüències vibracionals DFT escalades, i els moments d'inèrcia obtinguts amb el programa MOMINERT. L'espaiat d'energies utilitzat a l'algorisme d'Stein-Rabinovitch³⁸ per al comptatge d'estats és de 10 cm^{-1} .

S'ha considerat l'aproximació del *K-rotor* en el càlcul de la constant microcanònica, i s'han aplicat correccions centrífugues per a la conservació del moment angular total, sobre l'energia de la barrera E_0 :

$$E_0 = E_0 - k_B T \left\{ 1 - \frac{I_A}{I_A^\ddagger} \right\} \quad (4.3.3)$$

La transferència de l'energia col·lisional és determinada en l'equació *master* pel càlcul de la freqüència de col·lisions inelàstiques (ω), i per l'elecció d'una funció de distribució *step-size* de les col·lisions ($P(E, E')$). Ací, la freqüència de les col·lisions inelàstiques s'ha calculat a partir dels paràmetres de Lennard-Jones, els quals s'estimen a partir de les propietats crítiques de la molècula¹⁵⁷⁻¹⁵⁹. Les propietats crítiques s'han obtingut mitjançant fórmules empíriques aproximades, per a les quals només es necessita conèixer el nombre d'enllaços de cada tipus que conté la molècula¹⁶⁰. El gas circumdant que s'ha triat ha estat l'heli, ja que molts dels experiments trobats per a aquests sistemes, utilitzen aquest gas. La funció de distribució *step-size* de les col·lisions escollida ací és una versió generalitzada del model exponencial³⁴:

$$P(E, E') = \frac{1}{N(E')} \exp \left[- \left(\frac{E' - E}{\alpha} \right)^\gamma \right], \quad \text{sent } E' > E \quad (4.3.4)$$

on els paràmetres de transferència d'energia α and γ han estat extrets de les propietats de transferència d'energia del toluè mesurades amb el mètode d'ionització selectiva controlada cinèticament (KCSI)¹⁶¹. Aquests valors són $\gamma = 0,7$, i $\alpha(E') = 43,5 + 0,0042 \cdot E'$ (en cm^{-1}), i els recomanen Barker et al. per a molècules no rígides¹⁰⁰.

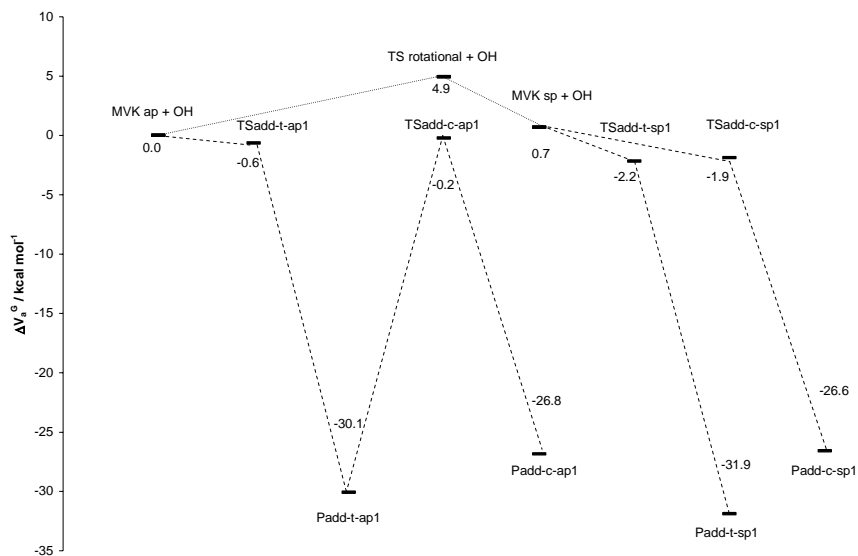


Figura 4.10. Superfície d'energia potencial corregida amb l'energia de punt zero per al sistema MVK + OH a nivell CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)//MPW1K/6-31+G(d,p), excepte el camí per a formar l'adducte Padd-t-ap1, que ha estat calculat a nivell CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)//MP2/6-31+G(d,p), i l'energia del punt de sella per a aquesta via s'ha rebaixat 1,5 kcal/mol. Les energies en kcal/mol, són relatives a l'energia de MVK ap + OH. Es representen les reaccions R1t (add-t) i R1c (add-c), amb els corresponents estats de transició (TS) i productes (P). S'ha emprat la nomenclatura *antiperiplanar* (ap) i *synperiplanar* (sp).

El programa MULTIWELL ha estat emprat per a resoldre estocàsticament l'equació *master*. El nombre de proves estocàstiques realitzades, 10^4 , ha estat testejat per a proporcionar un error estadístic acceptable. L'equació

master s'ha resolt en els intervals de 298,15 – 425 K i 2 – 100 Torr de temperatura i pressió, respectivament.

B) Resultats

En les Figures 4.10 i 4.11 es mostren les superfícies d'energia potencial incloent l'energia de punt zero (energia adiabàtica) per als sistemes MVK + OH i MACR + OH, respectivament. En els dos casos, i a diferència de l'apartat 4.3.1 de Resultats, només s'han tingut en compte els principals canals reactius amb rellevància cinètica, segons el que ja es va veure a eixe apartat.

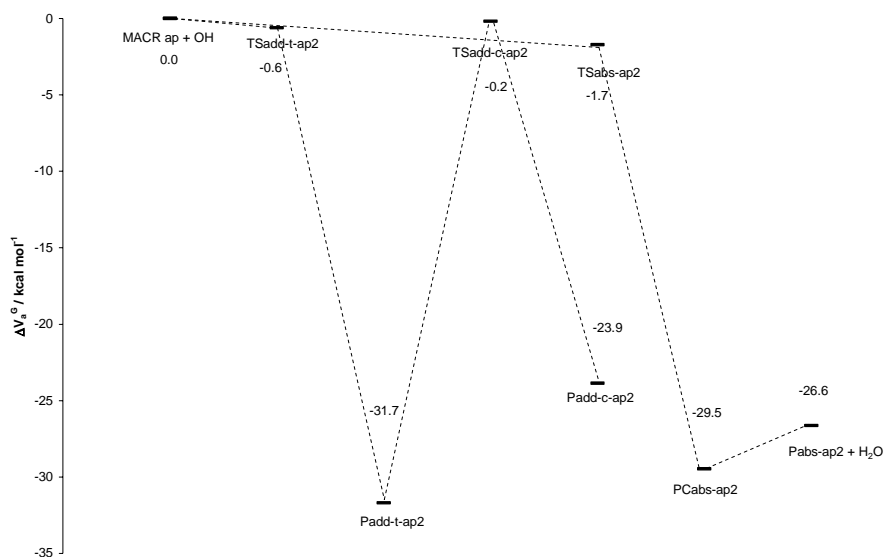


Figura 4.11. Superfície d'energia potencial corregida amb l'energia de punt zero per al sistema MACR + OH a nivell CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)//MPW1K/6-31+G(d,p), excepte el camí per a formar l'adducte Padd-t-ap2, que ha estat calculat a nivell CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)//MP2/6-31+G(d,p), i l'energia del punt de sella per a aquesta via s'ha rebaixat 1,5 kcal/mol. Les energies en kcal/mol, són relatives a l'energia de MACR ap + OH. Es representen les reaccions R2t (add-t), R2c (add-c), i R2H (abs) amb els corresponents estats de transició (TS), complex de producte (PC), i productes (P). S'ha emprat la nomenclatura *antiperiplanar* (ap).

Sistema MVK + OH

Per a la MVK s'han calculat les vies reactives partint dels dos confòrmers *ap* i *sp*, com es pot observar a la Figura 4.10. A l'apartat 4.3.1 de Resultats, ja es va comentar que aquests confòrmers apareixen a causa de la rotació interna al voltant de l'enllaç senzill C-C entre el grup vinil i el grup cetona. A l'apartat anterior, proporcionàvem una relació entre les poblacions dels dos confòrmers amb el mètode que feiem servir en eixe moment (MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p)). Ara, amb el mètode de càlcul CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)//MPW1K/6-31+G(d,p), les poblacions són només lleugerament diferents, obtenint una relació *ap:sp* que varia des de 61:39 % per a una temperatura de 298,15 K, fins a 56:44 % per a una temperatura de 425 K. Novament, la conclusió és que els camins de reacció del confòrmer *sp* de la MVK, han de ser inclosos en la nostra anàlisi.

L'elecció del mètode CCSD(T)/cc-pVTZ(Q) per als càlculs puntuals d'energia a partir de les geometries DFT o MP2, front al mètode *multilevel* MCCM-UT-CCSD(T) que feiem servir a l'apartat anterior, respon a un intent de solucionar el problema de la contaminació d'*spin*. Diverses espècies de capa oberta al llarg de la superfície d'energia potencial, presenten un valor de $\langle S^2 \rangle$ al voltant d'1, en front del valor esperat de 0,75. El mètode *multilevel* MCCM-UT-CCSD(T) inclou un càlcul CCSD(T)/cc-pVDZ, i per tant, millora el tractament de la contaminació d'*spin* front a altres mètodes *multilevel* que no inclouen càlculs *coupled cluster*. Tanmateix, també inclou un càlcul MP2/cc-pVTZ, on l'energia MP2 no està projectada⁶⁰. Les energies MP2 es veuen considerablement afectades per la contaminació d'*spin*, com ja s'ha vist a altres apartats de resultats, i a més, en aquest cas no es fa ús de la projecció de l'energia, que tendeix a disminuir el problema de la contaminació³⁵. Per altra banda, en el càlcul puntual d'energia CCSD(T)/cc-pVTZ(Q), s'està fent servir una base més acurada que en el càlcul més alt del mètode *multilevel* MCCM-UT-CCSD(T).

Taula 4.20. Barreres d'energia potencial clàssica per als punts de sella del sistema MACR+OH. En tots els casos s'ha emprat la base cc-pVDZ.

	RHF-RCCSD(T)	RHF-UCCSD(T)	UHF-UCCSD(T)
TSadd-t- <i>ap</i> 2	-1,47	-1,18	-1,18
TSadd-c- <i>ap</i> 2	0,80	0,36	0,70
TSabs- <i>ap</i> 2	0,75	0,35	0,36

Prèviament a l'estudi de tota la superfície d'energia potencial amb el mètode CCSD(T), realitzarem una prova per tal de determinar si la descripció dels sistemes variava molt dependent de si el tractament era restringit o no restringit per a les molècules de capa oberta. A la Taula 4.20 es mostren les barreres d'energia potencial clàssica per a la MACR, i es pot observar que les diferències d'energia són molt menudes (menys de 0,5 kcal/mol) entre els resultats obtinguts. Aquesta comprovació coincideix amb el que constataren Chuang et al⁸⁶. Finalment, triarem el mètode UHF-UCCSD(T).

La localització de l'estat de transició de l'addició terminal *ap*, TSadd-t-*ap*1, suposà un repte des del punt de vista dels càlculs d'estructura electrònica. El nivell de càlcul utilitzat (MPW1K/6-31+G(d,p)) proporcionà una distància d'enllaç entre el radical OH i la MVK massa llarga (C-O de 3,1 Å). Com a conseqüència, la barrera d'energia resultà massa baixa, i la freqüència corresponent a la coordenada de reacció, molt xicoteta. Aquest error del mètode MPW1K ha estat prèviament descrit¹⁶², i es recomana emprar una geometria on els fragments estiguen més a prop. En el nostre cas, férem ús d'un càlcul MP2/6-31+G(d,p) per al mateix estat de transició. No obstant això, la nova distància entre els fragments (C-O de 2,1 Å) és ara probablement massa curta, ja que la barrera d'aquesta addició resulta excessivament alta. La barrera CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)//MP2/6-31+G(d,p) es va abaixar 1,5 kcal/mol, amb el propòsit d'obtenir una constant de velocitat corresponent a l'addició terminal *ap* de l'ordre de magnitud de la resta de reaccions involucrades en el sistema MVK

+ OH. Aquesta correcció es considera que queda dins de la precisió del mètode. A més, l'ajust de barreres d'energia potencial per a obtenir resultats consistents amb l'experiment, és una pràctica comuna, especialment quan es fa ús de models realistes on s'inclouen efectes com la dependència amb la pressió^{160, 163, 164}.

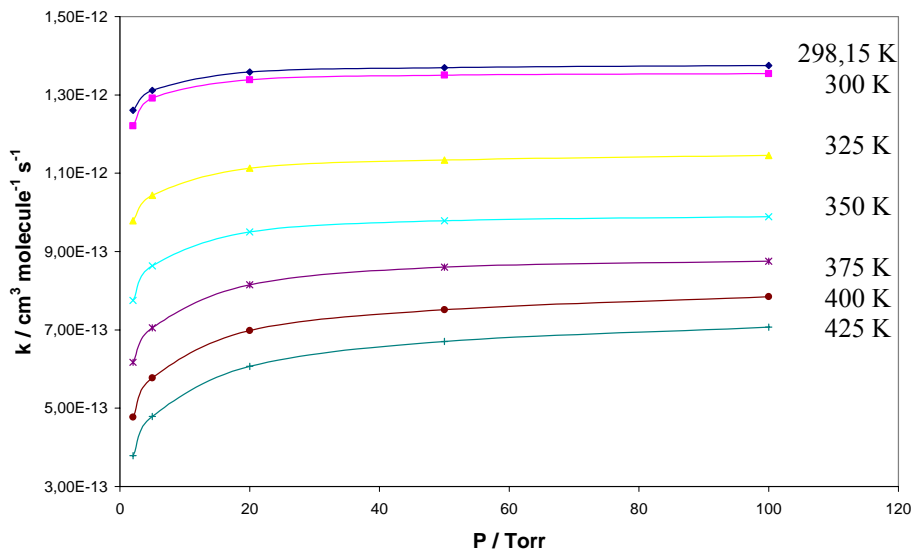


Figura 4.12. Constants de velocitat de la reacció add-t-ap1 de la MVK front a la pressió a diferents temperatures en heli. Les línies són simplement per facilitar la comprensió del gràfic.

Taula 4.21. Percentatge de les poblacions dels productes de les addicions terminal (Padd-t-ap1) i central (Padd-c-ap1) per a la MVK ap, en l'interval de pressions 2-100 Torr, i a 300 i 425 K.

Pressió (Torr)	% a 300 K		% a 425 K	
	Padd-t-ap1	Padd-c-ap1	Padd-t-ap1	Padd-c-ap1
2	96,3	3,7	70,9	29,1
5	98,2	1,8	79,3	20,7
20	99,3	0,7	88,7	11,3
50	99,7	0,3	93,5	6,5
100	99,7	0,3	95,7	4,3

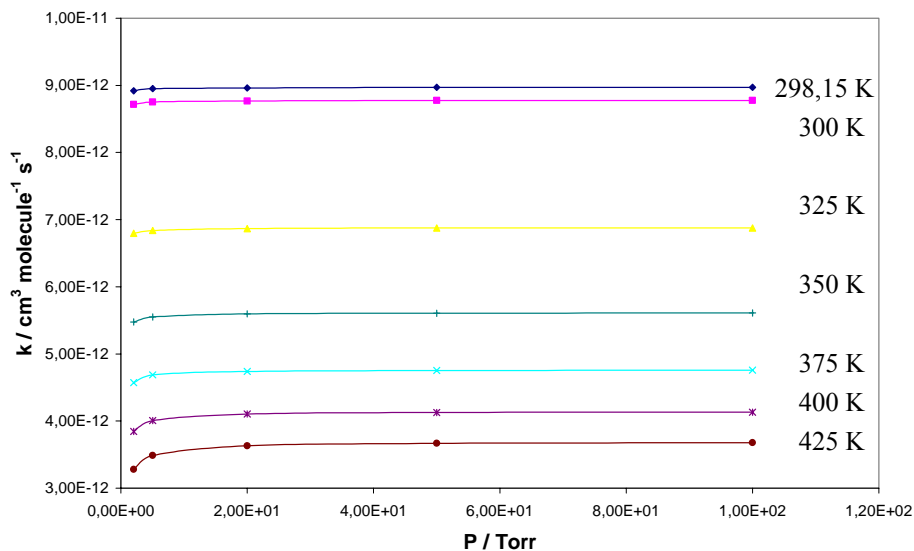


Figura 4.13. Constants de velocitat de la reacció add-t-sp1 de la MVK front a la pressió a diferents temperatures en heli. Les línies són simplement per facilitar la comprensió del gràfic.

El sistema MVK + OH és un cas *multichannel* i *multiwell*, molt interessant des del punt de vista de la dependència amb la pressió. El camí de reacció *ap* comença amb l'addició d'OH a l'àtom de carboni terminal de l'enllaç C=C, i segueix amb la isomerització cap a un adducte format per l'addició d'OH a l'àtom de carboni central del doble enllaç. El camí *multiwell* de la MVK *ap*, tal i com es descriu amb els càlculs electrònics, s'espera que depenga de la pressió, ja que l'adducte terminal, Padd-t-*ap*1, restarà estabilitzat a altes pressions, mentre que només a baixes pressions, la població de l'adducte central, Padd-c-*ap*1, serà significant. Aquestes idees foren corroborades després d'un estudi de la dependència amb la pressió de la població de les diferents espècies, utilitzant el programa MULTIWELL. Del càlcul es pot extraure que la població de Padd-c-*ap*1 és major a temperatures més altes, i que cau a mesura que la pressió augmenta (Taula 4.21). En general, la formació de l'adducte Padd-c-*ap*1 pot ser menyspreada front a l'estabilització col·lisional de l'adducte

Padd-t-*ap*1. En la Figura 4.12 es representa la dependència de la constant de velocitat per a l'addició del radical OH a la MVK *ap*. Es pot observar com en augmentar la temperatura, la dependència amb la pressió és major, mentre que la constant es fa més xicoteta. Això és a causa del desplaçament de les corbes de caiguda cap a pressions més altes a mesura que la temperatura augmenta.

Els camins de reacció *sp* del sistema MVK + OH consisteixen en dos processos competitius, en concret, les addicions terminal i central del radical OH al doble enllaç C=C. La barrera d'energia adiabàtica de l'addició terminal, és més baixa que la barrera de l'addició central (-2,2 vs -1,9 kcal/mol). Les constants de velocitat corresponents estan representades a les Figures 4.13 i 4.14. Com es pot observar, la constant de velocitat de l'addició central a la MVK *sp*, mostra una variació més forta amb la pressió que l'addició terminal. Com a exemple, a la temperatura més alta estudiada, 425 K, el quocient entre les constants de velocitat a 100 i 2 Torr, k_{100}/k_2 , per a l'addició central és de 2,2, mentre que per a l'addició terminal, és igual a 1,1. En general, la dependència amb la pressió d'una reacció de recombinació tipus $A + B \leftrightarrow AB^*$, està íntimament relacionada amb la profunditat del pou del producte AB^* . En el cas de l'addició terminal a la MVK *sp*, l'energia adiabàtica del producte és de -31,9 kcal/mol front a les -26,6 kcal/mol de l'addició central. Per a poder explicar aquesta dependència de la constant de velocitat amb la profunditat del pou, hem de fer referència a l'expressió de la funció de distribució *step-size* per a les col·lisions desactivadores que hem fet servir. En aquesta funció (mirar l'eq. 4.3.4), el paràmetre $\alpha(E')$ és una funció lineal de l'energia vibracional inicial E' , de la següent manera:

$$\alpha(E') = a + bE' \quad (4.3.5)$$

De manera general, es pot observar que per a dues reaccions R1 i R2 amb energies inicials E'_1 i E'_2 , respectivament (sent $E'_1 > E'_2$), si es considera una col·lisió desactivadora que produeix un canvi d'energia $\Delta E = E'_1 - E_1 = E'_2 - E_2$ en l'expressió (4.3.4), $\alpha(E')$ serà major per a la reacció amb el pou més profund,

E_1' . La funció $P(E, E')$ també serà major per a la reacció amb el pou més profund, i per tant, la probabilitat de que es produïsquen col·lisions desactivadores serà major en aquest cas, i es necessitaran pressions més baixes per a estabilitzar el producte.

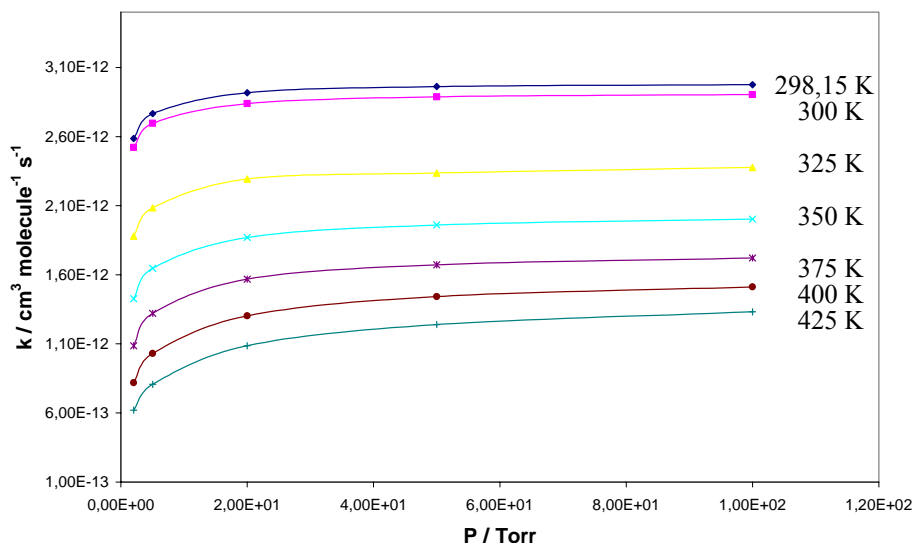


Figura 4.14. Constants de velocitat de la reacció add-c-sp1 de la MVK front a la pressió a diferents temperatures en heli. Les línies són simplement per facilitar la comprensió del gràfic.

La Figura 4.15 representa la constant de velocitat global de formació dels productes d'addició del sistema MVK + OH, definida com:

$$k_{global} = k_{t-ap} \cdot ap + (k_{t-sp} + k_{c-sp}) \cdot sp \quad (4.3.6)$$

on k_{i-jp} són les constants de velocitat per als confòrmers ap o sp ($j = a$ o s , respectivament) de l'addició terminal o central ($i = t$ o c , respectivament); ap i sp fan referència a les poblacions relatives dels dos confòrmers. La constant de velocitat global per al sistema MVK + OH depèn de la pressió perquè tots els processos implicats en la suma de l'eq. 4.3.6 depenen de la pressió. Per tal de comparar quantitativament aquesta dependència amb la pressió del sistema

MVK + OH respecte al sistema MACR + OH, definim el percentatge de baixada de la corba com la relació:

$$\% \text{ baixada} = (k_{100} - k_2) / k_{100} \quad (4.3.7)$$

Sent k_{100} i k_2 les constants de velocitat a 100 i 2 Torr, respectivament. En el cas del sistema MVK + OH, el percentatge de baixada és de 4,4 a 298,15 K, i de 25,8 a 425 K.

Les constants de velocitat obtingudes teòricament i representades en la Figura 4.15, són més baixes que els valors mesurats experimentalment, tot i que aquesta diferència no arriba en cap cas a un ordre de magnitud. Per exemple, a 300 K i 5 Torr, Chuong i Stevens¹⁴⁰ proporcionen un valor de la constant de velocitat de $(1,73 \pm 0,21) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mentre que la constant de velocitat calculada teòricament amb les mateixes condicions, va ser de $0,53 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

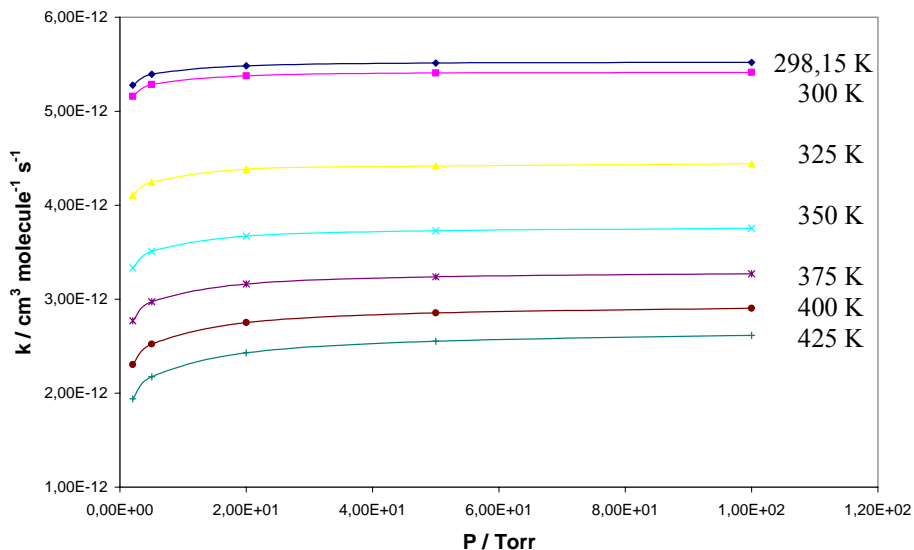


Figura 4.15. Constants de velocitat globals del sistema MVK + OH front a la pressió a diferents temperatures en heli. Les línies són simplement per facilitar la comprensió del gràfic.

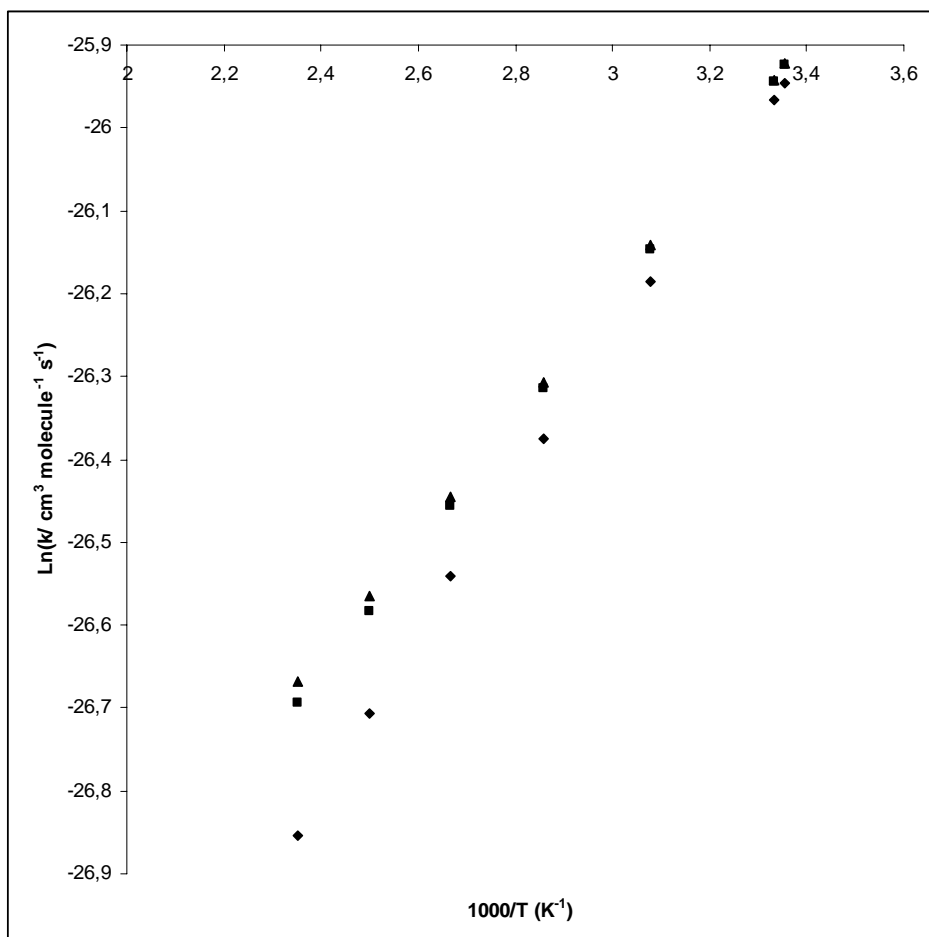


Figura 4.16. Constant de velocitat global del sistema MVK + OH front a la temperatura a diferents pressions (rombes, 5 Torr, quadrats, 50 Torr, triangles 100 Torr).

La gràfica d'Arrhenius, és a dir, la representació del logaritme neperià de la constant de velocitat front a $1000/T$, es mostra en la Figura 4.16, on es veu com la constant de velocitat disminueix quan augmenta la temperatura. La pendent de les diferents línies representades en la Figura 4.16 es fa més xicoteta (energia d'activació menys negativa) a mesura que la pressió creix. L'explicació d'aquest comportament es pot entendre mirant la Figura 4.15, on es veu que a baixes pressions, el sistema es troba en la regió de caiguda, (la constant de velocitat és més xicoteta que a altes pressions), i que aquesta regió de caiguda és

més ampla a altes temperatures. Per tant, la diferència entre les constants de velocitat per a tot l'interval de temperatures, és més marcada a pressions baixes, on a cada temperatura ens trobem en un punt de la regió de caiguda. Veiem d'aquesta manera, que es confirma la hipòtesi inicial, on es suggeria que el comportament de l'energia d'activació venia marcat per la dependència amb la pressió.

Les pendents de les corbes d'Arrhenius, entre 298,15 i 425 K, per a les tres pressions calculades, 5, 50 i 100 Torr, són les següents: ($E_a / R = - 897$ K), ($E_a / R = - 767$ K) i ($E_a / R = - 746$ K), respectivament. A la introducció general l'apartat 4.3 es presentaren els valors de les pendents experimentals: ($E_a / R = - (1170 \pm 80)$ K) a 5 Torr i entre 300 i 422 K¹⁴⁰, ($E_a / R = - (456 \pm 73)$ K) a 50 Torr i entre 298 i 424 K¹⁴⁹, i ($E_a / R = - (612 \pm 49)$ K) a 16 - 100 Torr, entre 232 i 378 K⁵. Tot i que no es reproduïxen exactament les pendents experimentals, sí s'observa la mateixa tendència, és a dir, en augmentar la pressió, la pendent es fa més xicoteta.

Sistema MACR + OH

En la Figura 4.11, es representen els principals canals reactius del sistema MACR + OH. A diferència de la MVK, ara només estudiem el confòrmer *ap*, ja que la població del confòrmer *sp* és menyspreable a totes les temperatures en estudi, d'acord amb els resultats experimentals¹⁴⁴⁻¹⁴⁶.

La localització de l'estat de transició de l'addició terminal a la MACR, TSadd-t-*ap*2, torna a ser difícil, ja que amb DFT es troba una distància C - O massa llarga entre els fragments (3,2 Å), i amb MP2, massa curta (2,1 Å). Hem fet servir la mateixa estratègia que amb l'espècie TSadd-t-*ap*1 de la MVK, abaixant 1,5 kcal/mol la barrera obtinguda del càlcul puntual d'energia CCSD(T)/cc-pVTZ(Q)//MP2/6-31+G(d,p).

Tot i que les vies *sp* han estat excloses de l'estudi, el sistema MACR + OH presenta un perfil *multichannel* i *multiwell* bastant complex. L'addició del radical OH al doble enllaç C=C de la MACR és anàleg al mateix procés per al

confòrmer *ap* del sistema MVK + OH. L'OH s'addiciona al carboni terminal per a produir un adducte, Padd-t-*ap*2, que pot isomeritzar cap al producte d'addició central, Padd-c-*ap*2. El càlcul realitzat amb el programa MULTIWELL de la variació de les poblacions de Padd-t-*ap*2 i Padd-c-*ap*2 amb la pressió, mostra que la formació d'aquesta última espècie és menyspreable en totes les condicions. A la Taula 4.22 es mostren els percentatges de les poblacions dels dos productes d'addició. Al igual que en el cas de la MVK, s'observa que a l'augmentar la pressió, disminueix la formació del producte d'addició central. Per altra banda, la dependència amb la pressió de la constant de velocitat de l'addició terminal es mostra a la Figura 4.17, on es veu el comportament típic de la regió de caiguda a baixes pressions.

Taula 4.22. Percentatge de les poblacions dels productes de les addicions terminal (Padd-t-*ap*2) i central (Padd-c-*ap*2) per a la MACR *ap*, en l'interval de pressions 2-100 Torr, i a 300 i 425 K.

Pressió (Torr)	% a 300 K		% a 425 K	
	Padd-t- <i>ap</i> 1	Padd-c- <i>ap</i> 1	Padd-t- <i>ap</i> 1	Padd-c- <i>ap</i> 1
2	99,0	1,0	87,3	12,7
5	99,7	0,3	92,0	8,0
20	99,8	0,2	96,4	3,6
50	99,9	0,1	97,9	2,1
100	100,0	0,0	98,8	1,2

A diferència del sistema MVK + OH, ara l'addició del radical OH al doble enllaç C=C competeix amb l'abstracció d'hidrogen del grup aldehydic (-CHO) de la MACR. En la Figura 4.11 es mostra que la barrera d'energia adiabàtica de l'abstracció és 1,1 kcal/mol més baixa que la d'addició terminal. En l'abstracció, es forma un complex entre el producte radicalari i la molècula d'aigua, PCabs-*ap*2, i aquest complex es pot dissociar en els productes Pabs-*ap*2 i H₂O, o revertir cap a reactius. La dissociació del complex en els productes, es produeix sense barrera, i a més, els productes finals són només 2,9 kcal/mol menys estables que el complex PCabs-*ap*2. Per tant, s'espera que a mesura que

es forme el complex, aquest es dissocia irreversiblement cap a productes. Aquesta dissociació irreversible faria que la reacció d'abstracció fóra independent de la pressió. El càlcul MULTIWELL de les poblacions de les diferents espècies amb la pressió mostra que per a totes les condicions, la població dels productes per separat és del 100%.

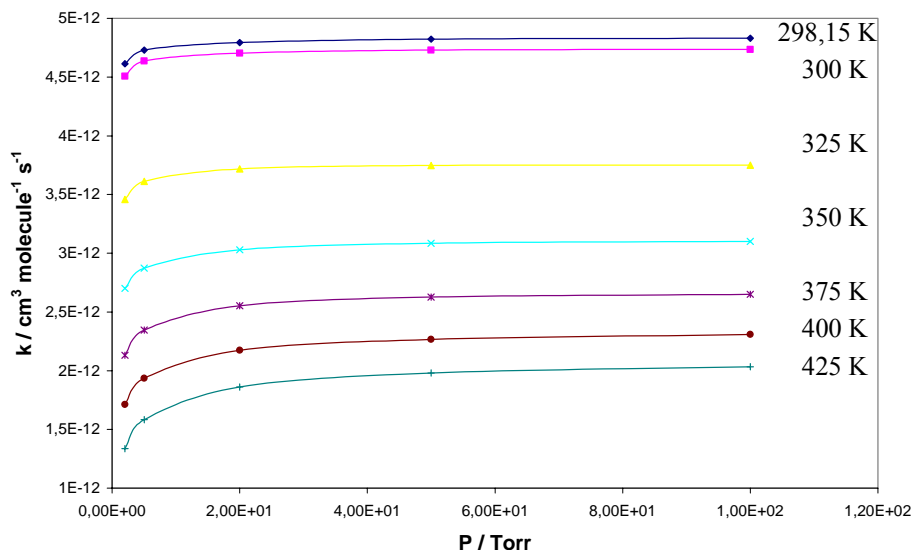


Figura 4.17. Constants de velocitat de la reacció add-t-ap2 de la MACR front a la pressió a diferents temperatures en heli. Les línies són simplement per facilitar la comprensió del gràfic.

En la Taula 4.23, apareixen les constants de velocitat de l'abstracció de la MACR front a la temperatura. La constant de velocitat disminueix amb la temperatura en tot l'interval estudiat, i per tant, l'energia d'activació corresponent a aquest procés és negativa.

Taula 4.23. Constants de velocitat de la reacció d'abstracció de la MACR front a la temperatura.

T (K)	$k_{\text{abs-ap2}} \cdot 10^{-11}$ ($\text{cm}^3\text{molècula}^{-1}\text{s}^{-1}$)
298,15	1,7
300	1,7
325	1,5
350	1,3
375	1,2
400	1,2
425	1,1

La constant de velocitat global de formació dels productes del sistema MACR+ OH, s'ha calculat com a suma de les constants d'abstracció i d'addició terminal:

$$k_{\text{global}} = k_{t\text{-ap}} + k_{\text{abs-ap}} \quad (4.3.8)$$

i la variació d'aquesta constant de velocitat global amb la pressió per a diferents temperatures, es representa a la Figura 4.18. La reacció d'addició terminal determina la lleugera dependència amb la pressió reflectida a la Figura 4.18, ja que el valor de la constant de velocitat de l'abstracció és el mateix per a totes les pressions a una temperatura donada. No obstant això, tot i que s'observa una certa dependència amb la pressió, aquesta és molt menys important que al sistema MVK + OH. Aquest fet resulta més clar al calcular el percentatge de baixada del sistema MACR + OH, segons l'expressió (4.3.7): 1,0 a 298,15 K i 5,3 a 425 K. Aquests valors són més xicotets que els obtinguts per al sistema MVK + OH, confirmant la corresponent menor dependència amb la pressió.

Una altra vegada, les constants de velocitat teòriques són més baixes que les obtingudes als treballs experimentals, tot i que els valors són molt semblants. Com a exemple, comparem la constant de velocitat a 300 K i 5 Torr obtinguda experimentalment per Chuong i Stevens¹⁴⁰, $(3,23 \pm 0,36) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, amb el valor teòric de $2,18 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molècula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

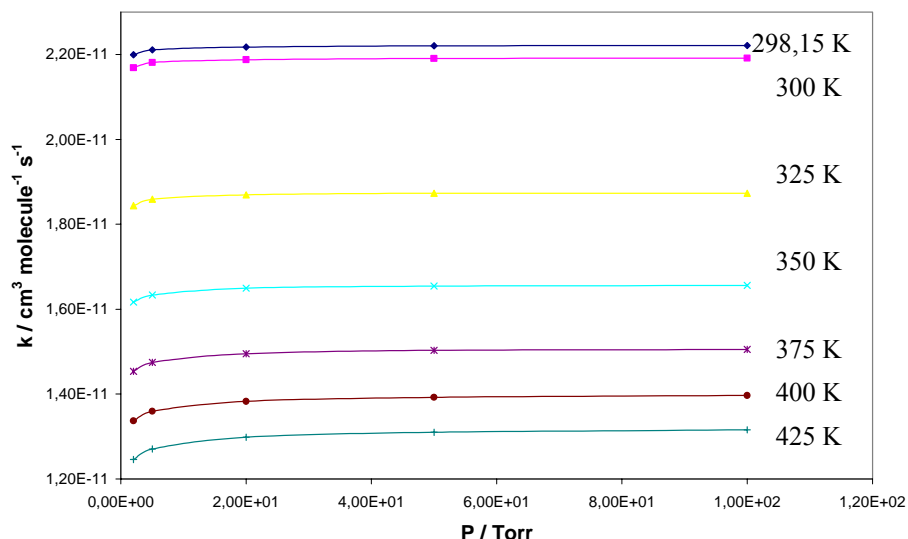


Figura 4.18. Constants de velocitat globals del sistema MACR + OH front a la pressió a diferents temperatures en heli. Les línies són simplement per facilitar la comprensió del gràfic.

A la Figura 4.19 es mostren la gràfica d'Arrhenius de la constant de velocitat (logaritme neperià front a la inversa de la temperatura). Es pot observar que, de nou, el comportament de la constant de velocitat front a la temperatura és lineal, com al sistema MVK + OH. Per altra banda, a la Figura 4.19 es veu que la variació de la constant global de velocitat amb la temperatura, depèn lleugerament de la pressió, i això és causat per la contribució del procés d'addició, ja que la constant de velocitat d'abstracció no varia amb la pressió. Aquest resultat concorda amb el comportament de les gràfiques d'Arrhenius experimentals per al sistema MACR + OH¹⁴⁰, tot i que a nivell experimental es troba una major dependència de la corba d'Arrhenius amb la pressió. Això pot ser a causa d'una major contribució del procés d'addició terminal sobre la reacció global que la que hem trobat amb els càlculs teòrics. No obstant això, si la contribució de l'addició terminal fòra més gran, les

corbes de la Figura 4.18 també presentarien una regió de caiguda més ampla, fet que no s'observa experimentalment.

Les pendents de les corbes d'Arrhenius, entre 298,15 i 425 K, per a les tres pressions calculades, 5, 50 i 100 Torr, són les següents: ($E_a / R = -560$ K), ($E_a / R = -534$ K) i ($E_a / R = -531$ K), respectivament. A la introducció general de l'apartat 4.3 es presentaren els valors de les pendents experimentals: ($E_a / R = -(1050 \pm 120)$ K) a 5 Torr i entre 300 i 422 K¹⁴⁰, ($E_a / R = -(175 \pm 52)$ K) a 50 Torr i entre 300 i 423 K¹⁴⁹, i ($E_a / R = -(379 \pm 46)$ K) a 20 - 100 Torr, entre 234 i 373 K⁵. Tal i com es va observar en el sistema MVK + OH, els valors teòrics no reproduïxen exactament les pendents experimentals, encara que sí s'observa la mateixa tendència, és a dir, en augmentar la pressió, la pendent es fa més xicoteta.

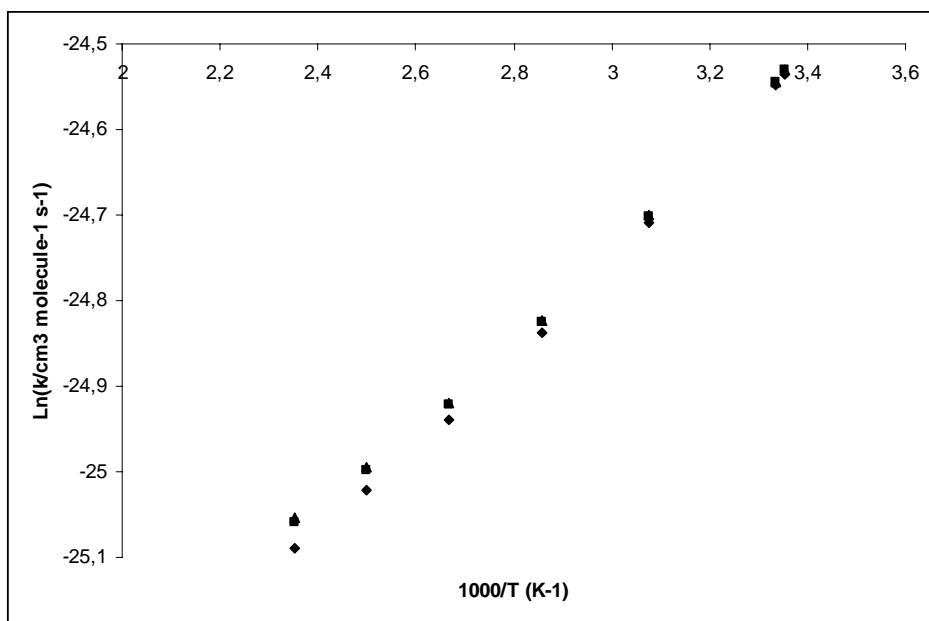


Figura 4.19. Representació del logaritme neperià de la constant de velocitat global del sistema MACR + OH front a la inversa de la temperatura a diferents pressions (rombes, 5 Torr, quadrats, 50 Torr, triangles 100 Torr).

C) Conclusions

S'han estudiat les principals vies reactives dels sistemes *multiwell* i *mutichannel* metil vinil cetona + OH i metacroleïna + OH, mitjançant càlculs d'estructura electrònica d'alt nivell. S'han obtingut les corresponents constants de velocitat microcanòniques, introduint aquestes, junt amb el model col·lisional, en l'equació *master*. La resolució de l'equació *master* ha proporcionat la dependència de les constants de velocitat amb la temperatura i la pressió. S'ha demostrat que la complicada dependència de cada reacció per a les diferents condicions, és conseqüència del balanç subtil entre les addicions d'OH al límit d'alta pressió, les addicions d'OH al límit de la regió de caiguda i de baixa pressió, i la reacció d'abstracció d'hidrogen, independent de la pressió. En particular, s'ha demostrat que la regió de caiguda de les addicions d'OH està contribuint a la dependència amb la temperatura de les constants de velocitat en les gràfiques d'Arrhenius. Altres aspectes interessants que s'han vist reflectits al nostre estudi són la dependència amb la pressió de la població de les diferents espècies per a un camí amb més d'un pou, i també, la influència de la profunditat del pou d'energia del producte en el procés de desactivació col·lisional.

La dependència amb la pressió de les reaccions en fase gas (per exemple, reaccions atmosfèriques) està sent cada vegada més estudiada, i la seua determinació teòrica mitjançant l'equació *master* serà amb probabilitat, un càlcul rutinari en el futur. Nosaltres ací hem presentat un exemple on resulta necessària una descripció completa del sistema a diferents temperatures i pressions per a poder interpretar correctament el comportament complex de les reaccions.

4.3.3. Entalpies de formació de la metil vinil cetona, la metacroleïna, i els seus productes d'oxidació

A) Introducció

La química teòrica ofereix la possibilitat d'obtenir valors bastant acurats per a magnituds que es mesuren experimentalment amb dificultat. Aquest és el cas de les entalpies de formació ($\Delta_f H_{298,15}^0$) i les energies de dissociació d'enllaç ($DH_{298,15}^0$, BDE) calculades mitjançant l'ús de reaccions isodèsmiques. En aquesta part del treball de tesi es volgué testejar els mètodes amb els que s'havia començat a treballar (el funcional MPW1K/6-31+G(d,p) i el *multilevel* MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p)) per obtenir per primera vegada els valors teòrics d'entalpies de formació per a la MVK i la MACR. A més, un aspecte interessant era mostrar la BDE dels diferents enllaços C-H de les dues molècules, proporcionant informació sobre la fortalesa de l'enllaç, que indicaria quin és l'àtom d'hidrogen que es pot abstraure més fàcilment. Altra informació que es pot desprendre d'aquest treball és la BDE dels diferents enllaços formats entre el radical OH i els carbonis del doble enllaç per a les dues molècules.

B) Metodologia

L'optimització i caracterització mitjançant l'anàlisi de les derivades segones de l'energia per a les diferents espècies investigades fou realitzat amb el funcional de la densitat MPW1K i el conjunt de base 6-31+G(d,p). A més, s'aplicà un factor d'escala de 0,9515 al càlcul de la ZPE obtinguda amb el mateix funcional.

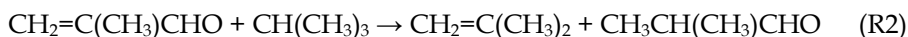
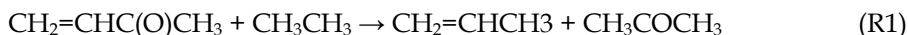
Per a millorar l'energia que s'obtingué amb el funcional, es realitzaren càlculs puntuals d'energia amb el mètode *multilevel* anomenat Utah, en concret, la versió del mètode que inclou un càlcul CCSD(T) com a nivell més alt (MCCM-UT-CCSD(T), per a més detall, llegir la part de Fonaments sobre càlculs electrònics). S'ha d'ementar que en l'aplicació del mètode no s'han afegit

a l'energia final les correccions sobre la interacció *spin*-òrbita que sí s'inclouen en la formulació original del mètode.

L'optimització i el càlcul de freqüències a nivell MPW1K/6-31+G(d,p) fou realitzat amb el programa GAUSSIAN 03, mentre que l'energia MCCM-UT-CCSD(T) va ser obtinguda utilitzant el programa MULTILEVEL 3.0.1.

C) Resultats

Com va ser explicat a la part de Fonaments, una de les maneres més esteses de calcular entalpies de formació és mitjançant l'establiment de reaccions de treball isodèsmiques. Per a la MVK i la MACR es proposaren aquestes reaccions de treball:



Taula 4.24. Valors experimentals de les entalpies de formació per a totes les espècies involucrades en els càlculs de $\Delta_f H_{298,15}^0$ i BDE (excepte els valors de glicolaldehid i hidroxiacetona, que provenen de càlculs teòrics). Quan es disposa de més d'un valor, s'ha calculat la mitjana. Unitats en kcal/mol.

	$\Delta_f H_{\text{gas}}^0$		$\Delta_f H_{\text{gas}}^0$		$\Delta_f H_{\text{gas}}^0$
H	52,1 ^a	Età	-20,1 ^h	Propè	4,9 ^k
OH	9,3 ^b	Radical tert-butil	11,5 ⁱ	Acetona	-52,0 ^l
Isobutà	-32,2 ^c	Glicolaldehid	-75,6 ^j	MACR	-25,4 ± 0,5 ^m
Isobutè	-4,3 ^d	Radical isobutil	16,7 ⁱ	MVK	-27,5 ± 2,6 ⁿ
2-methylpropanal	-51,7 ^e	Radical isopropil	21,5 ⁱ	Radical Alil	40,9 ⁱ
Propanal	-45,3 ^f	Hidroxiacetona	-89,1 ^j	Radical acetil	-2,9 ⁱ
Acetaldehid	-40,8 ^g	Radical n-propil	23,9 ⁱ		

^a Ref. 147; ^b Ref. 165; ^c Ref. 166; ^d Ref. 167; ^e Ref. 167; ^f Ref. 168-170; ^g Ref. 168-171; ^h Ref. 168; ⁱ Ref. 166, 172; ^j Ref.

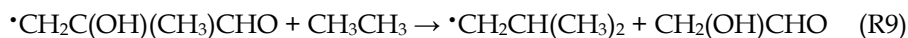
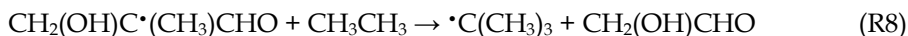
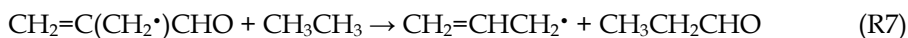
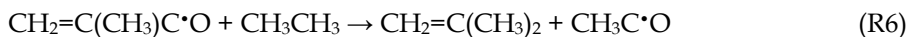
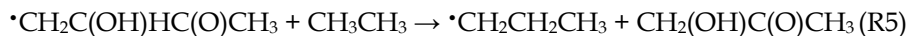
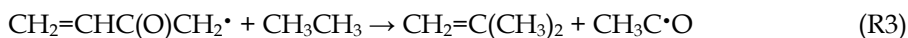
29; ^k Ref. 128; ^l Ref. 173, 174; ^m Ref. 168, 171, 175, 176; ⁿ Ref. 177; ^o Ref. 178

Els valors calculats de les entalpies de reacció ($\Delta_{\text{rxn}} H_{298,15}^0$) dels processos R1 i R2 es combinaren amb les entalpies de formació experimentals de les espècies involucrades (Taula 4.24) per obtenir l'entalpia de formació incògnita (MVK o MACR, depenent del cas, Taula 4.25) dels isòmers *ap* i *sp*. S'obtingué el valor mitjà de $\Delta_f H_{298,15}^0$ emprant els rendiments experimentals dels isòmers *ap* i *sp* (80:20% per la MVK i 89:11% per la MACR) per al càlcul més acurat MCCM-UT-CCSD(T). Això va proporcionar una entalpia de formació de -27.2 kcal/mol per la MVK, i de -26.2 kcal/mol per la MACR. Els resultats teòrics mostren una gran concordança amb les entalpies de formació experimentals per a les mateixes espècies (Taula 4.24). També resaltem que no hi ha gran diferència entre els resultats obtinguts amb el funcional MPW1K/6-31+G(d,p) i el *multilevel* MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p).

Taula 4.25. Entalpies de formació calculades ($\Delta_f H_{298,15}^0$) per a la MVK, la MACR i els seus productes d'oxidació a nivell MPW1K/6-31+G(d,p) i MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p) (MPW1K i MCCM, respectivament, en la Taula). Unitats en kcal/mol.

MVK	MACR						
		MPW1K	MCCM		MPW1K	MCCM	
CH ₂ =CHC(O)CH ₃	<i>ap</i>	-26,5	-27,3	CH ₂ =C(CH ₃)CHO	<i>ap</i>	-26,3	-26,6
	<i>sp</i>	-26,5	-26,8		<i>sp</i>	-23,2	-23,0
CH ₂ =CHC(O)CH ₂ •	<i>ap</i>	14,4	14,7	CH ₂ =C(CH ₃)C•O	<i>ap</i>	12,6	12,1
	<i>sp</i>	13,5	14,7		<i>sp</i>	14,9	14,8
CH ₂ (OH)C•HC(O)CH ₃	<i>ap</i>	-49,1	-50,4	CH ₂ =C(CH ₂ •)CHO	<i>ap</i>	13,2	12,0
	<i>sp</i>	-51,3	-52,0		<i>sp</i>	13,2	12,0
•CH ₂ C(OH)HC(O)CH ₃	<i>ap</i>	-44,5	-45,3	CH ₂ (OH)C•(CH ₃)CHO	<i>ap</i>	-52,1	-53,0
	<i>sp</i>	-44,0	-44,4		<i>sp</i>	-54,1	-54,8
				•CH ₂ C(OH)(CH ₃)CHO	<i>ap</i>	-41,7	-42,8
					<i>sp</i>	-44,3	-45,3

Respecte als productes d'oxidació de la MVK i la MACR pel radical OH, es proposaren les següents reaccions de treball isodèsmiques o de tipus isodèsmiques (R3), on els errors del càlcul electrònic als dos costats de la reacció tendeixen a cancel·lar-se:



A l'hora de plantejar les reaccions de treball, s'ha posat especial atenció en intentar localitzar l'electró desaparellat en un entorn semblant als dos costats de la reacció amb la intenció de compensar els errors, encara que no sempre s'ha aconseguit a causa de l'escassetat de valors experimentals de referència. Al igual que en el cas de la MVK i la MACR, s'han combinat les entalpies de reacció ($\Delta_{\text{rxn}}H_{298,15}^{\circ}$) calculades teòricament amb les entalpies de formació experimentals o teòriques de referència de la Taula 4.24. Les entalpies de formació calculades pels productes d'oxidació es proporcionen a la Taula 4.25. De nou sembla existir una concordança entre els dos mètodes de càlcul emprats.

Taula 4.26. Energies de dissociació d'enllaç ($DH_{298,15}^{\circ}$) calculades amb els mètodes MPW1K/6-31+G(d,p) i MCCM-UT-CCSD(T)//MPW1K/6-31+G(d,p) (MPW1K i MCCM respectivament en la Taula). Unitats en kcal/mol.

Enllaç C-H	$DH_{298,15}^{\circ}$		Enllaç C-O	$DH_{298,15}^{\circ}$	
	MPW1K	MCCM		MPW1K	MCCM
$\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2-\text{H}$ <i>ap</i>	94,0	94,3	$\text{CH}_2(-\text{OH})\text{CHCOCH}_3$ <i>ap</i>	30,9	32,3
$\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_2-\text{H}$ <i>sp</i>	93,1	94,3	$\text{CH}_2(-\text{OH})\text{CHCOCH}_3$ <i>sp</i>	33,2	33,9
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{H}$ <i>ap</i>	90,1	89,6	$\text{CH}_2\text{C}(-\text{OH})\text{HCOCH}_3$ <i>ap</i>	26,3	27,1
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{H}$ <i>sp</i>	92,4	92,3	$\text{CH}_2\text{C}(-\text{OH})\text{HCOCH}_3$ <i>sp</i>	25,8	26,3
$\text{CH}_2\text{C}(\text{H}-\text{CH}_2)\text{CHO}$ <i>ap</i>	90,8	89,5	$\text{CH}_2(-\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{H}$ <i>ap</i>	36,0	36,9
$\text{CH}_2\text{C}(\text{H}-\text{CH}_2)\text{CHO}$ <i>sp</i>	90,8	89,5	$\text{CH}_2(-\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{H}$ <i>sp</i>	38,0	38,7
			$\text{CH}_2\text{C}(-\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{H}$ <i>ap</i>	25,5	26,7
			$\text{CH}_2\text{C}(-\text{OH})(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{H}$ <i>sp</i>	28,2	29,2

En el càlcul de l'energia de dissociació d'enllaç (BDE) dels diferents enllaços C-H s'ha fet ús de l'entalpia de formació de l'H, OH, MVK i MACR (Taula 4.24). El mètode de càlcul d'aquesta magnitud està explicat amb detall a la part de Fonaments. Els resultats es mostren en la Taula 4.26. Segons s'observa, el mètode de càlcul emprat influeix bastant en alguns casos. Per una banda, el funcional MPW1K mostra l'hidrogen aldehydic del confòrmer *ap* de la MACR com el més feble, tot i que l'hidrogen del grup metil per a la mateixa espècie té un valor de $DH_{298.15}^0$ molt semblant. Quan es comparen els confòrmers *sp*, l'àtom H del grup metil de la MACR és el més fàcil d'abstraure. La BDE dels hidrògens metílics de la MVK és més alta que en els altres casos. Amb el mètode *multilevel* MCCM-UT-CCSD(T), la posició preferida per l'abstracció d'hidrogen és l'àtom H del grup metil de la MACR, però aquest valor de BDE difereix més d'1 kcal/mol respecte al resultat obtingut amb el DFT. A banda d'aquest resultat perturbador que s'intenta explicar més avall, el càlcul MCCM-UT-CCSD(T) proporciona una BDE menor que amb DFT per l'abstracció de l'H aldehydic del confòrmer *ap* de la MACR. A més, ara les diferències entre els resultats dels confòrmers *ap* i *sp* de la MVK desapareixen.

La diferència entre els resultats MPW1K i MCCM-UT-CCSD(T) per l'àtom d'hidrogen metílic de la MACR i el fet de que la formació del consegüent radical siga obviada pels treballs experimentals, fan que els resultats derivats de la reacció (R7) es prenguen amb cautela. L'anàlisi de la contaminació d'*spin* per a totes les espècies mostrà que en el cas de la reacció (R7), les molècules involucrades sofrien una alta contaminació. Per al radical $CH_2=C(CH_2^{\bullet})CHO$ el valor de $\langle S^2 \rangle$ és de 0,83 a nivell de la funció d'ona DFT de referència, i de 1,06 per a la funció d'ona UHF de referència per a l'expressió d'energia del mètode MCCM-UT-CCSD(T), en lloc del valor esperat de 0,75 per a una espècie doblet. Per al radical alil, es trobaren els valors 0,81 i 0,95 amb els mateixos nivells de càlcul. Tot i que el problema de la contaminació d'*spin* està afectant als dos costats de la reacció (R7), no es pot determinar en quina mesura ocorre, ni si es compensa mitjançant l'ús d'una reacció isodèsmica. D'aquesta manera, no és

possible extraure cap conclusió al respecte de la reacció (R7) i del radical $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\cdot)\text{CHO}$.

Finalment, també apareixen a la Taula 4.26 els valors de la BDE per als enllaços que es formen entre el radical OH i les molècules de MVK i MACR. Els dos mètodes donen valors i relacions entre productes similars. S'ha d'esmentar que la força de l'enllaç C-O per als adductes *sp* és semblant o fins i tot major que pels anàlegs *ap*, tot suggerint que el seu estudi pot ser interessant a l'hora de descriure els sistemes MVK+OH i MACR+OH, especialment el primer. Un altre fet que es pot extraure dels resultats, és que l'enllaç format amb el carboni terminal del doble enllaç és més estable que el central. Això suggereix que l'atac al carboni terminal és afavorit, com s'observa experimentalment.

D) Conclusions

S'han calculat les entalpies de formació de la MVK i la MACR i s'han comparat amb el resultats experimentals, obtenint una bona concordança. Els mateixos mètodes teòrics han sigut utilitzats per determinar per primera vegada les entalpies de formació dels productes radicalaris d'oxidació amb OH de la MVK i la MACR. Les entalpies de formació teòriques s'han emprat en el càlcul de l'energia de dissociació d'enllaç (BDE) dels hidrògens que poden ser abstrerts, així com dels enllaços C-O que es formen en l'addició d'OH als reactius. L'hidrogen aldehídic de la MACR sembla ser el que s'abstrau més fàcilment, mentre que el grup metil de la MVK mostra l'enllaç C-H més fort. Amb els mètodes emprats, no es pot concloure res respecte a l'enllaç C-H del grup metil de la MACR, ja que la corresponent espècie radicalària pateix una alta contaminació d'*spin* que segurament no està sent corregida mitjançant l'ús de reaccions isodèmiques. L'enllaç C-O més fort es forma a l'addició terminal d'OH, mentre que els confòrmers *sp* semblen tenir un paper important en aquest tipus de reaccions d'addició.

Bibliografia

1. Wayne, R. P., *Chemistry of atmospheres : an introduction to the chemistry of the atmospheres of earth, the planets, and their satellites*. 3rd ed.; Oxford University Press: New York, 2000.
2. Brasseur, G.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S., *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University Press: New York, 2000.
3. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N., *Atmospheric chemistry : Fundamentals and experimental techniques*. Wiley: New York ; Chichester, 1986.
4. Sander, S. P.; Friedl, R. R.; DeMore, W. B.; Ravishankara, A. R.; Golden, D. M.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Hampson, R. F.; Huie, R. E.; Molina, M. J.; Moortgat, G. K., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*. En Evaluation No. 13, Jet Propulsion Laboratory, 2000.
5. Gierczak, T.; Burkholder, J. B.; Talukdar, R. K.; Mellouki, A.; Barone, S. B.; Ravishankara, A. R., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **1997**, 110, 1.
6. Bacher, C.; Tyndall, G. S.; Orlando, J. J., *J. Atmos. Chem.* **2001**, 39, 171.
7. Magneron, I.; Mellouki, A.; Le Bras, G.; Moortgat, G. K.; Horowitz, A.; Wirtz, K., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4552.
8. Aschmann, S. M.; Arey, J.; Atkinson, R., *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 3998.
9. Arrhenius, S., *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1889**, 4, 226.
10. Gilbert, R. G.; Smith, S. C., *Theory of unimolecular and recombination reactions*. Blackwell Scientific, 1990.
11. Corchado, J. C.; Chuang, Y. Y.; Fast, P. L.; Villa, J.; Hu, W. P.; Liu, Y. P.; Lynch, G. C.; Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Melissas, V. S.; Lynch, B. J.; Rossi, I.; Coitiño, E. L.; Fernandez-Ramos, A.; Pu, J.; Albu, T. V.; Steckler, R.; Garrett, B. C.; Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G., *POLYRATE*, version 9.3; University of Minnesota: Minneapolis, 2002.
12. Eyring, H., *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
13. Evans, M. G.; Polanyi, M., *Trans. Faraday Soc.* **1935**, 31, 875.

14. Pelzer, H.; Wigner, E., *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1932**, 15, 203.
15. Laidler, K. J.; King, M. C., *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2657.
16. Pollak, E.; Talkner, P., *Chaos* **2005**, 15.
17. Ochando-Pardo, M.; Nebot-Gil, I.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M., *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1567.
18. Truhlar, D. G.; Isaacson, A. D.; Garrett, B. C., Generalized Transition State Theory. En *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Baer, M., Ed. CRC Press, Boca Raton: FL, 1985.
19. Barker, J. R.; Golden, D. M., *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4577.
20. Troe, J.; Golden, D. M.; Hippler, H.; Barker, J. en *Pressure-Dependent Reactions*, Workshop on Laboratory Studies of Upper Troposphere/Lower Stratosphere Processes, Breckenridge, Colorado, USA, 2001.
21. Troe, J., *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4565.
22. Wikipedia, T. F. E., Wikipedia, The Free Encyclopedia
http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page.
23. Hu, W. P.; Truhlar, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10726.
24. Barker, J. R., *MultiWell Program Suite, version 1.3.2*, Ann Arbor, MI, 2003.
25. Barker, J. R., *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, 33, 232.
26. Gilbert, R. G.; Jordan, M. J. T.; Smith, S. C., *UNIMOL Program Suite*, Sydney, Australia, 1990.
27. Vereecken, L.; Huyberechts, G.; Peeters, J., *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 6564.
28. Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Robertson, S. H.; Dunbar, R.; Wardlaw, D. M., *VariFlex Software, version 1.0*, 1999.
29. Mokrushin, V.; Tsang, W., *CHEMRATE. A Computational Data Base for Unimolecular Reactions*, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2000.
30. Vakhtin, A. B.; Lee, S.; Heard, D. E.; Smith, I. W. M.; Leone, S. R., *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7889.
31. Troe, J., *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4745.

32. Frisch, M. J.; Delbene, J. E.; Binkley, J. S.; Schaefer, H. F., *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 2279.
33. Yamada, T.; Siraj, M.; Taylor, P. H.; Peng, J. P.; Hu, X. H.; Marshall, P., *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 9436.
34. Reed, A. E.; Weinhold, F., *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
35. Sosa, C.; Schlegel, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4193.
36. Dunning, T. H., *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9062.
37. Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J., *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons: Chichester, 2000.
38. Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Schütz, M.; Lindh, R.; Celani, P.; Korona, T.; Rauhut, G.; Manby, F. R.; Amos, R. D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hetzer, G.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklaß, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Schumann, U.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T., *MOLPRO, version 2002.6*, Birmingham, UK, 2003.
39. Lee, T. J.; Taylor, P. R., *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1989**, *23*, 199.
40. Lee, T. J.; Scuseria, G. E., Achieving Chemical Accuracy With Coupled-Cluster Theory. En *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Langhoff, S. R., Ed. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, the Netherlands, 1995.
41. Jayatilaka, D.; Lee, T. J., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9734.
42. Rienstra-Kiracofe, J. C.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F., *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9823.
43. Pople, J. A.; Headgordon, M.; Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
44. Scuseria, G. E.; Schaefer, H. F., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700.
45. Lee, T. J.; Rendell, A. P.; Taylor, P. R., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5463.
46. Jensen, F., *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 519.

47. Lu, D. H.; Truong, T. N.; Melissas, V. S.; Lynch, G. C.; Liu, Y. P.; Garrett, B. C.; Steckler, R.; Isaacson, A. D.; Rai, S. N.; Hancock, G. C.; Lauderdale, J. G.; Joseph, T.; Truhlar, D. G., *Comput. Phys. Commun.* **1992**, 71, 235.
48. Adamo, C.; Barone, V., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 664.
49. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
50. Foresman, J. B.; Frisch, Æ., *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2nd ed.; Gaussian: Pittsburgh, PA, 1996.
51. Lei, W. F.; Derecskei-Kovacs, A.; Zhang, R. Y., *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 5354.
52. Boys, S. F.; Bernardi, F., *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
53. Scott, A. P.; Radom, L., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.
54. Pople, J. A.; Scott, A. P.; Wong, M. W.; Radom, L., *Isr. J. Chem.* **1993**, 33, 345.
55. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 7764.
56. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7221.
57. Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A., *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2598.
58. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 1125.
59. Fast, P. L.; Sanchez, M. L.; Truhlar, D. G., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 306, 407.
60. Fast, P. L.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4143.
61. Rodgers, J. M.; Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Zhao, Y.; Pu, J.; Chuang, Y. Y.; Truhlar, D. G., *MULTILEVEL*, version 3.1/G03; University of Minnesota: Minneapolis, 2002.
62. Blanksby, S. J.; Ellison, G. B., *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 255.

63. Villa, J.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Corchado, J. C.; Espinosa-Garcia, J., *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 7266.
64. Hehre, W. J.; Ditchfie.R; Radom, L.; Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4796.
65. Ponomarev, D. A.; Takhistov, V. V., *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 201.
66. Sebbar, N.; Bockhorn, H.; Bozzelli, J. W., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2233.
67. Fukui, K., *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363.
68. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 1593.
69. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 1079.
70. Truhlar, D. G.; Gao, J. L.; Garcia-Viloca, M.; Alhambra, C.; Corchado, J.; Sanchez, M. L.; Poulsen, T. D., *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, 100, 1136.
71. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154.
72. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523.
73. Page, M.; Mciver, J. W., *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 922.
74. Villa, J.; Truhlar, D. G., *Theo. Chem. Acc.* **1997**, 97, 317.
75. Gonzalez-Lafont, A.; Villa, J.; Lluch, J. M.; Bertran, J.; Steckler, R.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 3420.
76. Nguyen, K. A.; Jackels, C. F.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6491.
77. Chuang, Y. Y.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 83.
78. Corchado, J. C.; Coitino, E. L.; Chuang, Y. Y.; Fast, P. L.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem.* **1998**, 102, 2424.
79. Gonzalez-Lafont, A.; Villa, J.; Lluch, J. M.; Bertran, J.; Steckler, R.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3420.
80. Gonzalez-Lafont, A.; Truong, T. N.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4618.
81. Chuang, Y. Y.; Corchado, J. C.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 1140.
82. Chuang, Y. Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8741.

83. Chuang, Y. Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 3808.
84. Hu, W. P.; Liu, Y. P.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 1715.
85. Huang, C. H.; You, R. M.; Lian, P. Y.; Hu, W. P., *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 7200.
86. Chuang, Y. Y.; Coitiño, E. L.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 446.
87. Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 2314.
88. Villa, J.; Corchado, J. C.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5061.
89. Miller, W. H., *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 2216.
90. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1853.
91. Hu, W. P.; Truhlar, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 860.
92. Forst, W., *Theory of unimolecular reactions*. Academic Press: New York ; London, 1973.
93. Baer, T.; Hase, W. L., *Unimolecular reaction dynamics : theory and experiments*. Oxford University Press: New York ; Oxford, 1996.
94. Forst, W., *Unimolecular reactions : a concise introduction*. Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
95. Robinson, P. J.; Holbrook, K. A., *Unimolecular reactions*. Wiley-Interscience: London, 1972.
96. Beyer, T.; Swinehar, D. F., *Commun. Acm* **1973**, 16, 379.
97. Astholz, D. C.; Troe, J.; Wieters, W., *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 5107.
98. Tardy, D. C.; Rabinovitch, B. S., *Chem. Rev.* **1977**, 77, 369.
99. Hirschfelder, J. O.; Bird, R. B.; Curtiss, C. F., *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Chapman & Hall ; New York : John Wiley & Sons: London, 1954.
100. Barker, J. R.; Yoder, L. M.; King, K. D., *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 796.
101. Gillespie, D. T., *J. Comput. Phys.* **1976**, 22, 403.
102. Gillespie, D. T., *J. Comput. Phys.* **1978**, 28, 395.
103. Barker, J. R., *Chem. Phys.* **1983**, 77, 301.

104. Gillespie, D. T., *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 2340.
105. Hoyermann, K.; Sievert, R., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1027.
106. Howard, C. J., *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 4771.
107. Klein, T.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Fink, E. H.; Zabel, F., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5020.
108. Hu, W. P.; Liu, Y. P.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 1715.
109. Perry, R. A.; Atkinson, R.; Pitts, J. N., *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 458.
110. Tully, F. P., *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 96, 148.
111. Tully, F. P.; Goldsmith, J. E. M., *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 116, 345.
112. Zellner, R.; Lorenz, K., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 984.
113. Mozurkewich, M.; Lamb, J.; Benson, S. W., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1984**, 187, 36.
114. Singleton, D. L.; Cvetanovic, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6812.
115. Donovan, W. H.; Famini, G. R., *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7811.
116. Tedder, J. M., *Angew. Chem.* **1982**, 21, 401.
117. Tedder, J. M.; Walton, J. C., *Tetrahedron* **1980**, 36, 701.
118. Bottoni, A.; Della Casa, P.; Poggi, G., *THEOCHEM* **2001**, 542, 123.
119. Caballol, R.; Solà, M., Métodos de la química cuántica. En *Química teórica y computacional*, Andrés, J.; Beltrán, J., Eds. Publicacions de la Universitat Jaume I: Castelló de la Plana, 2000.
120. Jursic, B. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 637.
121. Piqueras, M. C.; Crespo, R.; Nebot-Gil, I.; Tomas, F., *THEOCHEM* **2001**, 537, 199.
122. Diau, E. W. G.; Lee, Y. P., *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 377.
123. Schwenke, D. W.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 2418.
124. Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3715.
125. Herzberg, G., *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. Van Nostrand: New York, 1945.

126. Lide, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics, 1999-2000*. 80th ed.; CRC Press: Boca Raton, 1999.
127. Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Hurley, M. D., *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2174.
128. Espinosa-Garcia, J.; Dobe, S., *THEOCHEM* **2005**, 713, 119.
129. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Ruiz-Santoy, M. E.; Vivier-Bunge, A., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 169.
130. Senent, M. L., *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6286.
131. Isaacson, A. D.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1380.
132. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5207.
133. Garrett, B. C.; Truhlar, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4534.
134. Liu, Y. P.; Lu, D. H.; Gonzalezlafont, A.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7806.
135. Duncan, W. T.; Bell, R. L.; Truong, T. N., *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1039.
136. Chuang, Y. Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 3808.
137. Chuang, Y. Y.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 8741.
138. Huang, C. H.; Tsai, L. C.; Hu, W. P., *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 9945.
139. Lien, P. Y.; You, R. M.; Hu, W. P., *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 2391.
140. Chuong, B.; Stevens, P. S., *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2185.
141. Pimentel, A. S.; Arbilla, G., *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 483.
142. Atkinson, R.; Tuazon, E. C.; Carter, W. P. L., *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, 17, 725.
143. Desmedt, J.; Vanhouteghem, F.; Vanalsenoy, C.; Geise, H. J.; Vanderveken, B.; Coppens, P., *J. Mol. Struct.* **1989**, 195, 227.
144. Durig, J. R.; Qiu, J.; Dehoff, B.; Little, T. S., *Spectrochim. Acta, Part A* **1986**, 42, 89.
145. Suzuki, M.; Kozima, K., *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 38, 314.
146. Wang, Y.; Desmedt, J.; Coucke, I.; Vanalsenoy, C.; Geise, H. J., *J. Mol. Struct.* **1993**, 299, 43.

147. Cox, R. A.; Derwent, R. G.; Williams, M. R., *Environ. Sci. Technol.* **1980**, 14, 57.
148. Edney, E. O.; Kleindienst, T. E.; Corse, E. W., *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, 18, 1355.
149. Kleindienst, T. E.; Harris, G. W.; Pitts, J. N., *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 844.
150. Lynch, B. J.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 2936.
151. Corchado, J. C.; Chuang, Y. Y.; Coitiño, E. L.; Truhlar, D. G., *GAUSSRATE*, version 9.1; University of Minnesota: Minneapolis, 2003.
152. Stanton, J. F., *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 371.
153. Knowles, P. J.; Hampel, C.; Werner, H. J., *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 5219.
154. Peterson, K. A.; Dunning, T. H., *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6280.
155. Rittby, M.; Bartlett, R. J., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3033.
156. Scuseria, G. E., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176, 27.
157. Halkiadakis, E. A.; Bowrey, R. G., *Chem. Eng. Sci.* **1975**, 30, 53.
158. Mourits, F. M.; Rummens, F. H. A., *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 3007.
159. Stiel, L. I.; Thodos, G., *J. Chem. Eng. Data* **1962**, 7, 234.
160. Greenwald, E. E.; North, S. W.; Georgievskii, Y.; Klippenstein, S. J., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6031.
161. Lenzer, T.; Luther, K.; Reihs, K.; Symonds, A. C., *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 4090.
162. Saeys, M.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M., *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 9147.
163. Choi, Y. M.; Lin, M. C., *ChemPhysChem* **2004**, 5, 225.
164. Senosiain, J. P.; Klippenstein, S. J.; Miller, J. A., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6045.
165. Chase, M. W., *NIST-JANAF thermochemical tables*. 4. ed.; 1998.
166. Pittam, D. A.; Pilcher, G., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I* **1972**, 68, 2224.
167. Prosen, E. J.; Maron, F. W.; Rossini, F. D., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1951**, 46, 106.

168. Wiberg, K. B.; Crocker, L. S.; Morgan, K. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3447.
169. Connett, J. E., *J. Chem. Thermodyn.* **1975**, 7, 1159.
170. Tjebbes, J., *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 953.
171. Buckley, E.; Heringto.Ef, T. *Faraday Soc.* **1965**, 61, 1618.
172. Prosen, E. J.; Rossini, F. D., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1945**, 34, 263.
173. Furuyama, S.; Golden, D. M.; Benson, S. W., *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4713.
174. Lacher, J. R.; Walden, C. H.; Lea, K. R.; Park, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 331.
175. Chao, J. Z., B.J., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1976**, 5, 319.
176. Pennington, R. E.; Kobe, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 300.
177. Van-chin-syan, Y. Y.; Kochubei, V. V.; Sergeev, V. V.; Raevskii, Y. A.; Gerasimchuk, S. I.; Kotovich, K. Z., *Sov. J. Chem. Phys. (Engl. Transl.)* **1996**, 70, 1789.
178. Guthrie, J. P., *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 962.