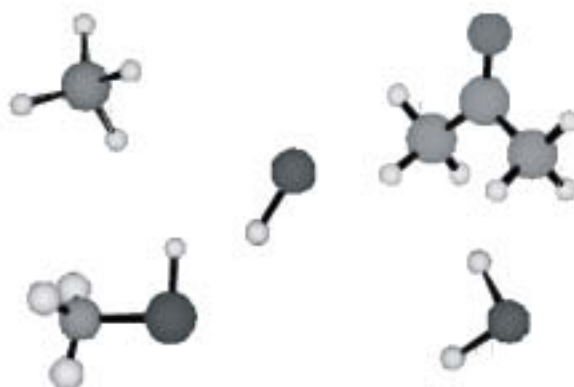
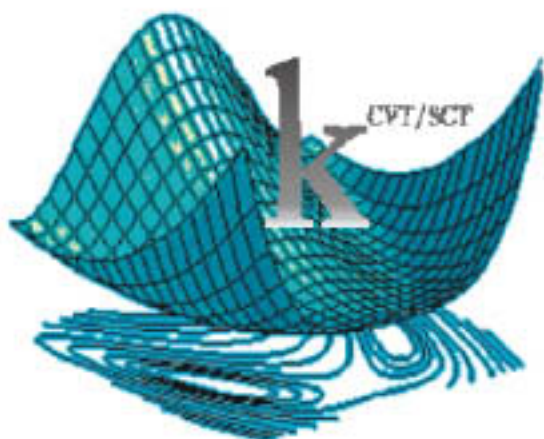


Determinació teòrica de constants de velocitat: el radical hidroxil com a iniciador de processos d'oxidació atmosfèrica



Laura Masgrau i Fontanet

**Determinació teòrica de constants de velocitat:
el radical hidroxil com a iniciador
de processos d'oxidació atmosfèrica**

Laura Masgrau i Fontanet

Universitat Autònoma de Barcelona

JOSEP MARIA LLUCH I LÓPEZ I ÀNGELS GONZÁLEZ LAFONT,
PROFESSORS CATEDRÀTIC I TITULAR, RESPECTIVAMENT,
DEL DEPARTAMENT DE QUÍMICA
DE LA UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA,
CERTIFIQUEN QUE:

Na Laura Masgrau i Fontanet, llicenciada en Química per la Universitat Autònoma de Barcelona, ha realitzat sota la seva direcció, en el Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona, el treball d'investigació titulat:

**Determinació teòrica de constants de velocitat:
el radical hidroxil com a iniciador
de processos d'oxidació atmosfèrica**

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

I perquè consti als efectes escaients, signen aquest certificat a Bellaterra, 24 de juliol de 2002:

Josep Maria Lluch i López

Àngels González Lafont

AGRAÏMENTS

En primer lloc vull donar les gràcies als meus directors de tesi, Josep M. Lluch i Àngels González, per tot el que m'han ensenyat aquests anys i, sobretot, per les hores extres que m'han dedicat sempre que ha estat necessari. A l'Àngels en especial per la disponibilitat i l'ajuda en el dia a dia, cosa que ha fet el meu treball molt més motivant, agradable i gratificant. Tot i que sembla inevitable que el doctorand passi per diferents estats d'ànim durant la tesi, vull que sapiguen que estic satisfeta de la feina que hem fet i que començo aquesta nova etapa amb molta il·lusió.

Agraïco al Professor Donald G. Truhlar el tracte rebut durant la meva estada en el seu grup, i la confiança que posteriorment va dipositar en mi en encomanar-me una tasca científicament molt afalagadora. Espero haver acomplert mínimament amb el que s'esperava de mi.

També vull donar les gràcies a tota la gent, la majoria de la qual no conec, que dedica la seva investigació i el seu treball al desenvolupament i a la implementació de mètodes i algorismes de càlcul que, després, la gent com jo apliquem. Igualment a tots els tècnics informàtics i super-users de la Unitat que s'han ocupat i s'ocupen de les nostres màquines.

Gràcies a tota la Unitat de Química Física per l'entorn de treball (i no treball) tan agradable que formem. A tots als "matxaques" per totes les coses que dia rera dia hem compartit i compartim. Especialment al Jordi Villà per tot el que em va ensenyar i els consells i comentaris rebuts. També especialment a l'Oriol Vendrell per la visió de la ciència, la motivació, l'estil i l'actitud de treball que m'ha transmès en aquests darrers anys. I a la Mireia Garcia per ser un model de constància i per totes les xerrades que vam tenir.

Al Josep i al Micky, per ser-hi.

A la Ruth, el Xavier i el Lluís pels moments inoblidables que hem compartit i gaudit junts durant tants anys.

Al Manel i a la Montse per la seva comprensió quan els hem hagut “d’abandonar” per afrontar l’etapa final d’aquesta tesi.

Als meus pares i germans per l’amor que m’han donat sempre, per acceptar les meves decisions i per fer-me costat en tot moment.

I finalment a tu JeanDi, per infinitat de coses en el terreny professional: el suport, l’ajuda, les xerrades científiques, l’empenta per continuar en la investigació . . .

. . . i perquè tu sol ja dones un sentit a aquesta tesi.

A tota la meva família.

Taula de continguts

LAURA MASGRAU I FONTANET	III
---------------------------------------	------------

Universitat Autònoma de Barcelona.....	iii
--	-----

AGRAÏMENTS	VII
-------------------------	------------

Taula de continguts.....	xi
--------------------------	----

I. INTRODUCCIÓ	XV
-----------------------------	-----------

CAPÍTOL 1. Introducció	3
-------------------------------------	----------

1.1 L'estudi de la Química Atmosfèrica.....	4
---	---

1.2 La determinació teòrica de constants de velocitat.....	7
--	---

1.2.1 La Teoria de l'Estat de Transició. Els postulats.....	8
---	---

1.2.2 La Teoria Convencional de l'Estat de Transició.....	11
---	----

1.2.3 Teoria Variacional de l'Estat de Transició.....	12
---	----

1.3 Objectius.....	17
--------------------	----

1.4 Publicacions.....	18
-----------------------	----

II. FONAMENTS QUÍMICS I	19
--------------------------------------	-----------

METODOLÒGICS	19
---------------------------	-----------

CAPÍTOL 2. La Química Atmosfèrica	21
--	-----------

2.1 L'atmosfera terrestre. Descripció general.....	22
--	----

2.1.1 Composició química de l'atmosfera.....	22
--	----

2.1.2 Aspectes físics de l'atmosfera.....	23
---	----

2.1.3 Cicles biogeoquímics.....	27
---------------------------------	----

2.2 Química de l'estratosfera.....	29
------------------------------------	----

2.2.1 Cicles catalítics de destrucció de l'ozó.....	29
---	----

2.2.2 Processos cíclics de l'estratosfera.....	30
--	----

2.2.3 Química heterogènia en l'estratosfera.....	33
--	----

2.3 Química de la troposfera.....	35
-----------------------------------	----

2.3.1 El rol de la troposfera.....	35
2.3.2 Capacitat oxidant de la troposfera.	36
2.3.3 L'oxidació del monòxid de carboni i del metà.	37
2.3.4 Altres processos d'oxidació.	40
2.3.5 La química de la capa de mescla i de la troposfera lliure.	43
CAPÍTOL 3.....	47
Aplicació de la Teoria Variacional.....	47
de l'Estat de Transició	47
3.1 Els punts estacionaris.....	49
3.1.1 La localització.	49
3.1.2 Les funcions de partició.	51
3.1.3 Definicions.....	56
3.2 El camí de reacció.....	58
3.2.1 El camí de mínima energia.	58
3.2.2 El camí de la coordenada distingida.....	60
3.2.3 Localització de l'estat de transició variacional.	60
3.2.4 Reorientació de la superfície de divisió (RODS).....	62
3.2.5 Interpolació al llarg del camí.....	66
3.3 Efectes quàntics a la coordenada de reacció.....	70
3.3.1 En la Teoria Convencional de l'Estat de Transició.	70
3.3.2 En la Teoria Variacional de l'Estat de Transició.	71
3.4 Teoria Estadística Unificada.....	75
3.4.1 Model estadístic unificat canònic (CUS).	75
3.4.2 Model estadístic unificat canònic per a reaccions competitives (CCUS).....	76
III. RESULTATS	79
I DISCUSSIÓ	79
CAPÍTOL 4.....	81
Resultats i discussió.....	81
4.1 Resum dels articles.....	83
4.1.1 Article 1.	83
4.1.1 Article 2.	89
4.1.3 Article 3.	93

4.1.4 Article 4.....	99
4.1.5 Article 5.....	102
4.1.6 Article 6.....	105
4.2 Consideracions generals.....	109
4.2.1 Barreres d'energia experimentals.....	109
4.2.2 La formació d'un complex.....	112
4.2.3 L'elecció del mètode electrònic: barreres d'energia i energies de reacció....	114
4.2.4 L'elecció del mètode electrònic: resultats obtinguts.....	122
4.2.5 Mètodes d'interpolació: ISPE i <i>intermediate</i> -IOC.....	124
4.3 Aplicació a mecanismes competitiu.....	128
4.3.1 Càlcul de les constants de velocitat CVT/SCT per a la reacció.....	129
CH ₃ COCH ₃ + OH → productes.....	129
4.3.2 Càlcul de les constants de velocitat CVT per a la reacció.....	133
CH ₃ SH + OH → productes.....	133
4.3.3 Exemple de la influència del tractament de les rotacions internes en les constants de velocitat.....	137
CONCLUSIONS	139
CONCLUSIONS ESPECÍFIQUES	141
CONCLUSIONS GENERALS	143
REFERÈNCIES	145
ANNEX	153

I. INTRODUCCIÓ

[AB][‡]

CAPÍTOL 1. Introducció.

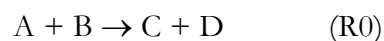
Gran part de la Química es centra en entendre la transformació de la matèria, ja sigui per interacció amb més matèria o amb energia. És l'estudi de la reactivitat química. La determinació dels productes que s'obtenen en aquestes transformacions, del mecanisme que segueixen i de la velocitat a la que tenen lloc són objectius no sempre fàcils d'assolir. La Química Atmosfèrica estudia els factors que controlen les concentracions de les espècies químiques presents en l'atmosfera. Per fer-ho, s'han d'identificar quines són aquestes espècies, cal conèixer les seves vies de formació i de desaparició, i la velocitat a la qual es dona cadascuna d'elles. Els processos atmosfèrics es caracteritzen per tenir mecanismes complexos que consten de moltes reaccions elementals on sovint hi intervenen espècies radicalàries (amb l'alta reactivitat que això comporta). Si a més a més s'afegeix el gran nombre d'espècies que hi ha a l'atmosfera i les dimensions del sistema, la dificultat és encara major.

Aquesta és una tesi de Química Teòrica en la qual s'estudien els mecanismes i les constants de velocitat de quatre reaccions atmosfèriques en fase gas (algunes també amb substitució isotòpica) en les quals intervé el radical hidroxil. El treball es basa en l'aplicació de la Teoria Variacional de l'Estat de Transició (amb introducció de l'efecte túnel quan és necessari). L'estudi d'aquests processos també ha permès analitzar alguns factors que afecten tant als càlculs de les constants de velocitat, com a les observacions que es fan a nivell macroscòpic de la cinètica d'aquest tipus de reaccions.

La tesi està estructurada en quatre Capítols i un Annex. El primer Capítol és una introducció per situar el nostre treball en el seu context científic, tan des del punt de vista químic com metodològic. Els dos Capítols següents (2 i 3) són un complement per a qui no estigui familiaritzat amb la Química Atmosfèrica i/o amb la metodologia emprada. I el Capítol 4 és un resum global dels resultats i la discussió dels mateixos. Després d'aquests quatre capítols es presentaran les conclusions. Finalment, en l'Annex s'han recollit els sis articles publicats fruit d'aquesta tesi i tres textos on s'expliquen altres estudis que s'han fet.

1.1 L estudi de la Química Atmosfèrica.

Des del punt de vista cinètic, en el cas d'una reacció química elemental bimolecular del tipus



la velocitat de la reacció, v , s'expressa en funció de les concentracions dels reactius, n_A i n_B , i de la constant de velocitat depenent de la temperatura, $k(T)$:

$$v = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = k(T)n_A n_B \quad (\text{Eq.1})$$

El mecanisme d'una reacció atmosfèrica pot arribar a presentar molts passos elementals com el que acabem d'escriure. En ell hi poden intervenir reaccions químiques i fotoquímiques, i acostuma a haver-hi un fort acoblament entre les diferents reaccions que trenca la linealitat del procés global. Conseqüentment, la cinètica associada als mecanismes atmosfèrics és extremadament complexa.

L'única manera d'entendre aquests processos i de poder avaluar la concentració de les diferents substàncies és amb la modelització per ordinador^{1,2}. En aquest sentit, existeixen varis programes que permeten la integració numèrica de les equacions diferencials que descriuen la cinètica d'aquests mecanismes. Una aproximació que s'acostuma a fer per disminuir el temps de càlcul, especialment en els models troposfèrics on el nombre d'espècies químiques és molt elevat, és formar famílies. El procediment consisteix en identificar molècules fortament acoblades, és a dir, que s'interconverteixen les unes amb les altres molt ràpidament comparat amb la velocitat de variació de les concentracions de les altres espècies. Les famílies més importants són NO_x ($x=1,2$), HO_x ($x=0,1,2$), ClO_x ($x=0,1,2$) o la formada per l'àtom d'oxigen i l'ozó.

La construcció d'aquests models passa per identificar totes les reaccions possibles: fotoquímiques, químiques, en fase gas, en dissolució, gas-líquid, gas-sòlid, etc. A més a més, pot ser necessari incloure-hi l'efecte de la radiació i del transport. Com a exemples d'àrees

d'aplicació d'aquests models dins de la Química Atmosfèrica podem trobar l'estudi de la capa d'ozó, l'estudi de la contaminació urbana, la predicció d'un canvi de la temperatura global de la Terra, el paleoclima, l'estudi de l'evolució de l'atmosfera terrestre des de la seva formació, la determinació de la contribució de diferents fonts d'emissió a la concentració atmosfèrica d'una espècie, o l'estudi de la capacitat de reacció de l'atmosfera davant d'una pertorbació. Aquests tipus de models també s'utilitzen en el camp de la química estel·lar i dels processos de combustió.

Les concentracions de les espècies químiques predites en la modelització es comparen amb dades experimentals per tal de validar i millorar els models utilitzats³. La identificació de les espècies presents a l'atmosfera i la mesura de les seva concentració, principalment dels components traça de la troposfera, ha estat fins fa poc una gran barrera per a l'estudi de la química de l'atmosfera. La millora de les tècniques analítiques i la possibilitat de prendre mesures des dels satèl·lits ha representat un gran avanç en aquest camp.

Un dels factors imprescindibles per obtenir bons resultats amb aquests models és disposar de valors acurats de constants de velocitat i, moltes vegades, de la seva variació amb la temperatura. Les constants de velocitat que s'utilitzen en els models atmosfèrics s'obtenen d'experiments al laboratori. Les espècies que hi intervenen acostumen a ser molt reactives, fet que fa necessaris mètodes especials per generar els reactius i per mesurar la seva concentració. Per a aquests estudis cinètics la puresa de les espècies reaccionants és molt important, cal evitar les reaccions secundàries, o identificar-les i conèixer la seva cinètica en el cas que es produeixin. També és necessari que alguna de les espècies que intervé en la reacció sigui "visible" a alguna tècnica d'anàlisi que tingui suficient resolució per fer un seguiment rigorós del canvi de concentració en funció del temps. Un nombre considerable dels treballs experimentals que es troben en la bibliografia són mesures relatives de constants de velocitat respecte a una reacció de referència, i això pot introduir un factor més d'error. En alguns experiments és necessari derivar un dels productes de la reacció que s'està estudiant per tal de poder fer el seguiment temporal. I en d'altres casos, la realització del propi experiment ha d'anar acompanyada de l'elaboració d'un model per tal de poder interpretar quines reaccions estan tenint lloc.

Introducció.

En les últimes dècades, les noves tècniques analítiques han representat una gran millora en la cinètica experimental. No obstant, la determinació experimental de constants de velocitat continua requerint un treball de laboratori molt delicat i, a vegades, excessivament elaborat. Les dades que són utilitzades en els models atmosfèrics són avaluades, revisades i recollides per organismes com la *NASA*, el *National Institute of Science and Technology* i el *Committee for Data Analysis*.

Des del punt de vista de la Química Teòrica la pregunta és clara: què es pot aportar? És possible calcular constants de velocitat suficientment acurades? Es pot ajudar a establir els mecanismes d'aquestes reaccions?

1.2 La determinació teòrica de constants de velocitat.

A nivell molecular una reacció com l'escripta anteriorment es veuria com:



on α , β , γ i δ representen estats quàntics determinats definits per un conjunt de nombres quàntics. Aleshores, es pot definir el coeficient del flux monodireccional (k), és a dir, el nombre de molècules d'A que reaccionen amb B per donar els productes per unitat de volum i de temps, com:

$$k = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha}^A P_{\beta}^B k_{\alpha\beta} \quad (\text{Eq.2})$$

on P_i^I és la probabilitat que la molècula I estigui en l'estat quàntic i , i $k_{\alpha\beta}$ és la constant de velocitat de la reacció entre A i B en els seus estats quàntics α i β , respectivament, que es pot definir en termes de seccions eficaces^{4,5}.

Si l'objectiu, com és el cas, és calcular constants de velocitat en funció de la temperatura s'haurà d'assumir una distribució d'estats per als reactius a la temperatura d'interès. En aquest punt, el criteri de qui pretén fer el càlcul de la constant de velocitat entra en joc. El més habitual és considerar una distribució d'equilibri de Maxwell-Boltzmann ($P_i^{I,eq}$). Això implica que la transferència interna d'energia en els reactius es suposa molt més ràpida que la velocitat de la reacció química. Considerant que aquesta aproximació d'equilibri local és vàlida es pot assimilar el coeficient del flux monodireccional d'equilibri (k^{eq}) a la constant de velocitat tèrmica que s'observa macroscòpicament ($k(T)$ en l'Eq. 1):

$$k(T) = k^{eq} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha}^{A,eq} P_{\beta}^{B,eq} k_{\alpha\beta} \quad (\text{Eq.3})$$

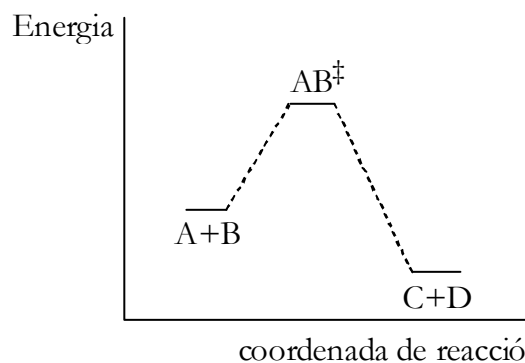
Per determinar la constant de velocitat, $k(T)$, segons aquesta expressió la dificultat prové del càlcul de $k_{\alpha\beta}$. Els estudis dinàmics requereixen, com a primer pas, el coneixement de la

superfície d'energia potencial ($3N-6$)-dimensional (on N és el nombre d'àtoms del sistema) la qual, dins de l'aproximació de Born-Oppenheimer, és el potencial pel qual es mouen els nuclis. El segon pas consisteix en resoldre les equacions del moviment nuclear pel sistema a estudiar, generant trajectòries i avaluant quines són reactives, o bé propagant la funció d'ona nuclear. I això per a cada parella d'estats quàntics dels dos reactius. A més a més, aquest càlcul nuclear hauria de ser quàntic, si més no en aquelles reaccions on hi intervenen àtoms lleugers. A nivell pràctic el càlcul de $k(T)$ seguint aquest procediment presenta un gran problema: el cost computacional, tant en l'obtenció de la superfície d'energia potencial com en el càlcul de suficients valors de $k_{\alpha\beta}$ per poder fer la mitjana estadística. Per tant, per a un ús més extensiu seria interessant disposar d'un mètode el més realista possible però computacionalment més accessible. Aquesta oportunitat l'ofereix la **Teoria de l'Estat de Transició**^{4,6-12}.

1.2.1 La Teoria de l'Estat de Transició. Els postulats.

Els seus orígens es remunten a l'any 1935 quan Henry Eyring¹⁰ la va formular en la seva versió més coneguda: la del *quasiequilibri entre els reactius i un complex activat (AB[‡])*, o estat de transició (TS), que representa la barrera energètica que el sistema reactiu ha de superar per arribar a productes. Des d'aleshores, aquesta imatge tan senzilla que la teoria dona de la reacció química ha estat utilitzada en gairebé totes les discussions sobre cinètica química.

Figura 1. Esquema d'una reacció química segons la Teoria de l'Estat de Transició.



La idea de quasiequilibri permet formular una expressió de la constant de velocitat tèrmica, $k(T)$, en funció de l'estructura molecular dels reactius i de l'estat de transició. Aquest

formulisme ha estat el més utilitzat durant molts anys. Probablement ha estat aquesta aparent simplicitat, que d'altra banda la fa una teoria molt atractiva, la causa d'algunes crítiques i de cert escepticisme.

Tot i que l'any 1938 Wigner¹³ ja l'havia relacionat amb les teories dinàmiques i havia dit que es tractava d'un model basat en la mecànica clàssica, no va ser fins als anys setanta que la seva derivació a partir de la dinàmica clàssica va guanyar terreny⁸. Això va ajudar, per un costat, a entendre millor quines eren les aproximacions que la teoria requeria i, per un altre, a donar-li credibilitat. Cal destacar, a més a més, que la visió dinàmica de la Teoria de l'Estat de Transició ha permès desenvolupar millores considerables en la seva aplicació.

La Teoria requereix dues **condicions** per tal de poder ser aplicada:

- Que es compleixi l'aproximació de Born-Oppenheimer.
- Que els reactius estiguin equilibrats en un col·lectiu canònic (temperatura fixa) o microcanònic (energia total fixa). Aquest requisit implica la mateixa situació que s'ha vist en un context general per arribar a una expressió de la constant de velocitat en funció de la temperatura (Eq.3). Així doncs, la Teoria Canònica de l'Estat de Transició està orientada a avaluar la constant de velocitat d'equilibri.

I es basa en dos **postulats** que, amb un llenguatge de mecànica clàssica, són:

- I. *Postulat fonamental*. Existeix un estat de transició que es defineix com una hipersuperfície en l'espai de les fases* que:
 - a) Divideix l'espai en una regió de reactius i en una de productes.
 - b) Les trajectòries que la travessen en sentit productes, provenen de reactius i la creuen una sola vegada abans d'arribar a productes. Aquest segon punt rep el nom de postulat del *no-recreuament* o del *coll d'ampolla dinàmica*.

* L'espai de les fases es defineix, per a un sistema de N àtoms, com l'espai 6N-dimèsional format per les 3N coordenades i els 3N moments.

- II. El grau de llibertat corresponent a la coordenada de reacció (camí que porta de reactius a productes passant per l'estat de transició) es considera separable de la resta de graus de llibertat i es tracta com una translació clàssica. Per tant l'estat de transició compta amb un grau de llibertat menys.

La Teoria de l'Estat de Transició evita el càlcul de $k_{\alpha\beta}$ a nivell de col·lisions entre les partícules i no requereix conèixer tota la superfície d'energia potencial. És una aproximació estadística a la dinàmica o, vist des de la seva derivació dinàmica, és una teoria de dinàmica local (doncs es centra en la dinàmica en l'estat de transició)¹². Es perd la informació microscòpica que una dinàmica global donaria, però el nostre objectiu aquí és calcular constants de velocitat tèrmiques i això és el que la Teoria de l'Estat de Transició permet fer.

Un cop vistos els postulats en què es basa es pot dir que originàriament la Teoria de l'Estat de Transició, englobant sota aquest nom qualsevol teoria que es basi en el postulat fonamental, és una teoria inherentment aproximada i clàssica des del punt de vista dinàmic. La seva capacitat de reproduir la realitat dependrà de la mesura en què el sistema a estudiar s'ajusti a les condicions imposades per aquests postulats. De fet, en aquells sistemes en equilibri on la mecànica clàssica sigui vàlida la Teoria de l'Estat de Transició donarà un límit superior de la constant de velocitat, ja que l'aplicació del postulat del no-recreuament porta a una sobreestimació del nombre de trajectòries reactives.

No s'entrarà aquí en la discussió de la validesa de la seva aplicació en els diferents sistemes químics que hom pot estudiar¹². Però s'ha de comentar que ha estat aplicada principalment en l'estudi de reaccions en fase gas (bimoleculares i unimoleculares), però que també s'ha utilitzat i s'està utilitzant en sistemes en dissolució, reaccions en sòlids i en sistemes enzimàtics¹⁴.

En aquesta tesi s'han estudiat **reaccions bimoleculares en fase gas** i per això, d'ara en endavant, ens centrarem només en l'aplicació de la teoria en aquest tipus de sistemes. A més a més, s'ha considerat sempre una distribució d'equilibri tèrmic, dins d'un col·lectiu **canònic**. En general, es considera que les desviacions de la distribució d'equilibri a reactius en una reacció bimolecular en fase gas són petites, ja que les col·lisions no reactives són suficients

per mantenir els reactius en una distribució d'equilibri.

1.2.2 La Teoria Convencional de l'Estat de Transició.

La Teoria de l'Estat de Transició es pot derivar a partir de la visió de quasiequilibri o de la visió de no-recreuament (dinàmica clàssica)⁸. Tots dos formulismes són equivalents i porten a la següent expressió per a la constant de velocitat tèrmica ($k^{\text{TST}}(T)$):

$$k^{\text{TST}}(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{\Phi^R(T)} \exp\left(-V^\ddagger/k_B T\right) \quad (\text{Eq.4})$$

on k_B i h són la constant de Boltzmann i la de Planck, respectivament, T indica la temperatura, V^\ddagger és l'energia potencial de l'estat de transició respecte a l'energia potencial de reactius, $\Phi^R(T)$ és la funció de partició¹⁵ dels reactius per unitat de volum, i $Q^\ddagger(T)$ és la funció de partició interna de l'estat de transició avaluada amb el zero d'energia situat a V^\ddagger , i sense el grau de llibertat corresponent a la coordenada de reacció. S'han extret els nombres rotacionals de simetria de totes les funcions de partició, els quals estan contemplats en σ , que és el factor de simetria¹⁶, i també s'ha eliminat la contribució de la translació global a les funcions de partició, tant del numerador com del denominador.

Com s'ha comentat en el punt anterior, la Teoria de l'Estat de Transició en la seva base és clàssica. Un primer pas que es fa per introduir-hi la quantització de l'energia, especialment l'energia de punt zero, és substituir les funcions de partició clàssiques (integrals en l'espai de les fases) per les funcions de partició quàntiques (sumatoris sobre els diferents estats), si més no per a aquells graus de llibertat on es considera necessari. Però havent fet això el tractament de la coordenada de reacció continua essent clàssic, doncs s'ha extret de la funció de partició de l'estat de transició. La correcció pels efectes quàntics a la coordenada de reacció, com per exemple l'efecte túnel, es pot fer en un segon pas mitjançant un coeficient que multiplica la $k^{\text{TST}}(T)$. És l'anomenat coeficient de transmissió quàntic⁷ ($\kappa^{\ddagger/Y}$, on Y indica el mètode utilitzat per calcular-lo, que també depèn de com s'ha calculat la constant de velocitat). En el Capítol 3 s'aprofundirà més en aquests dos punts.

La Teoria de l'Estat de Transició postula l'existència de la hipersuperfície de divisió, l'estat de transició, però no diu on s'ha de situar. Sovint es col·loca en el punt sella de la reacció, que és el màxim d'energia potencial del camí de mínima energia (també potencial) que uneix reactius i productes. En aquest cas parlarem de la **Teoria Convencional de l'Estat de Transició**, i s'utilitzarà la notació de l'Eq.4 (TST i ‡) per identificar-la. Aquesta localització té els seus fonaments, doncs el punt sella representa una barrera energètica, però també és una qüestió pràctica: amb la Teoria Convencional la informació necessària per calcular la constant de velocitat es limita als reactius i al punt sella. Com es veurà en el Capítol 3, però, disposar només d'aquesta informació limita els tipus de correccions que es poden fer per tenir en compte els efectes quàntics al llarg de la coordenada de reacció, a part d'altres consideracions que cal tenir en compte i que s'expliquen en el punt següent.

1.2.3 Teoria Variacional de l'Estat de Transició.

Un dels problemes inherents a la Teoria de l'Estat de Transició, conseqüència del postulat fonamental, és el recreuament. Això porta a una sobreestimació del nombre de col·lisions reactives i, sense considerar efectes quàntics al llarg de la coordenada de reacció, a una sobreestimació de la constant de velocitat. La **Teoria Canònica Variacional de l'Estat de Transició (CVT)**¹⁷⁻²¹ incideix en aquest punt: s'escull un paràmetre que variï al llarg del camí de reacció, normalment la mateixa coordenada de reacció (s); es construeixen hipersuperfícies de divisió al llarg del camí de reacció (i ortogonals a aquest), anomenades estats de transició generalitzats (GT); s'avalua el flux en cadascuna d'elles ($k^{GT}(T,s)$); i es busca la que, donada una temperatura, sigui travessada per un nombre menor de trajectòries. Això equival a minimitzar el flux de trajectòries en funció de s.

$$k^{CVT}(T) = \min_s [k^{GT}(T,s)] = \min_s \left\{ \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{GT}(T,s)}{\Phi^R(T)} \exp(-V(s)/RT) \right\} \quad (\text{Eq.5})$$

L'expressió definitiva per a la constant de velocitat variacional ($k^{CVT/Y}$), en la seva versió canònica, i inclosa la correcció pels efectes quàntics al llarg de la coordenada de reacció és:

$$k^{CVT/Y}(T, s_*) = \kappa^{CVT/Y}(T) \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{GT}(T, s_*)}{\Phi^R(T)} \exp(-V(s_*)/RT) \quad (\text{Eq.6})$$

on s_* indica la localització de l'estat de transició variacional, és a dir, aquell pel qual el flux de trajectòries és mínim i que, per tant, minimitza el recreuament.

En la figura següent es mostra d'una forma esquemàtica la diferència entre la Teoria Convencional i la Teoria Variacional pel que fa al tractament del recreuament.

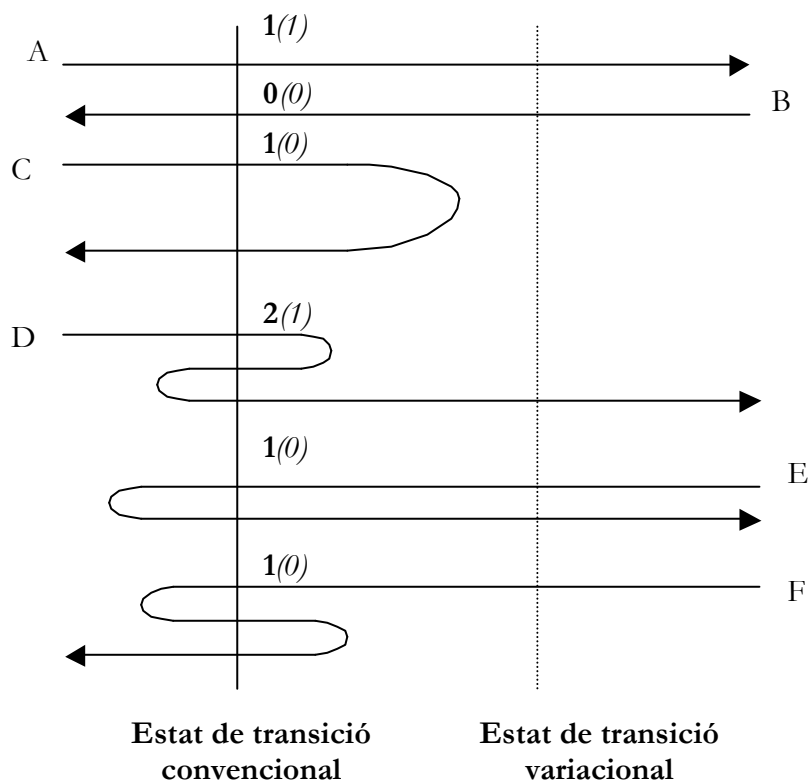


Figura 2. Recreuament en la Teoria Convencional i en la Teoria Variacional.

Les fletxes representen diferents trajectòries possibles. La línia contínua indica la localització de l'estat de transició en la Teoria Convencional (que coincideix amb el punt sella). Els números en negreta indiquen les trajectòries que aquesta teoria quantifica com a reactives, i

els números en cursiva són les que realment s'haurien de comptar. La línia discontinua representa l'estat de transició variacional, on el recreuament és menor però encara present.

És interessant veure que les equacions que s'acaben de donar, tant per a la Teoria Convencional com per a la Variacional, també es poden escriure amb una nomenclatura quasitermodinàmica. El quocient entre les funcions de partició de productes i reactius d'una reacció (aquest cop amb els nombres rotacionals de simetria inclosos), és el que en termodinàmica es coneix com la constant d'equilibri de la reacció. En l'Eq.4 de la Teoria Convencional, el quocient de funcions de partició junt amb la σ i el terme exponencial (que prové de fixar un zero d'energia diferent per avaluar les diferents funcions de partició) es pot assimilar a una constant de quasiequilibri (K^\ddagger). Llavors, per analogia amb una veritable constant d'equilibri, es pot definir una energia lliure estàndard d'activació ($\Delta G^{\ddagger,0}$):

$$\Delta G^{\ddagger,0} = -RT \ln \frac{K^\ddagger}{K^0} \quad (\text{Eq.7})$$

on R és la constant dels gasos, i K^0 és el quocient de concentracions (estat de transició/reactius) avaluat a l'estat estàndard. En el cas d'una reacció bimolecular, aquest quocient correspondrà a la inversa de la concentració estàndard (en cinètica l'estat estàndard es defineix com 1 mol litre^{-1}).

Si es combinen les equacions Eq.4 i Eq.7 i s'afegeix el coeficient de transmissió, s'arriba a **l'expressió termodinàmica** (o quasitermodinàmica) de la Teoria Convencional de l'Estat de Transició:

$$k^{\text{TST}/Y}(T) = \kappa^{\ddagger/Y} \frac{k_B T}{h} K^0 \exp(-\Delta G^{\ddagger,0}/k_B T) \quad (\text{Eq.8})$$

Dins d'aquesta formulació, la millora que representa la Teoria Variacional és molt més clara. Intuïtivament ja es podia pensar que si la Teoria de l'Estat de Transició parla d'una barrera energètica per a la reacció, aquesta ho ha de ser en termes d'energia lliure de Gibbs i no d'energia potencial. Precisament, la minimització del flux que la Teoria Variacional fa (Eq.5), equival a la maximització de la barrera d'energia lliure.

$$\min_s [k^{GT}(T, s)] \equiv \max_s [\Delta G^{GT}(T, s)] \quad (\text{Eq.9})$$

Aleshores, podem rescriure l'Eq.6 com:

$$k^{CVT/Y}(T, s_*) = \kappa^{CVT/Y}(T) \frac{k_B T}{h} K^O \exp(-\Delta G^{GT,O}(T, s_*)/k_B T) \quad (\text{Eq.10})$$

on l'estat de transició variacional (s_*) és, a cada temperatura, el màxim de l'energia lliure de Gibbs al llarg del camí de reacció.

De les equacions Eq.6 i Eq.10 es desprèn que la Teoria Variacional no és només una minimització del recreuament. També contempla el fet que la localització de l'estat de transició pot variar amb la temperatura, i permet el càlcul de la constant de velocitat per a aquelles reaccions que no presenten un punt sella, però sí una barrera d'energia lliure (situació freqüent en les associacions).

A més a més, dins del marc de la Teoria Variacional es troba la Teoria Estadística Unificada (CUS^{7,22,23}, en la seva versió canònica), que permet avaluar l'efecte de l'existència de més d'un màxim d'energia lliure al llarg del camí de reacció sobre el flux total. I també s'ha desenvolupat la seva aplicació a mecanismes competitius (CCUS²³, de "Competitive Canonical Unified Statistical Theory"). Aquest punt es tractarà amb més detall en el Capítol 3.

L'aplicació de la Teoria Variacional ja no és tan pràctica com la de la Teoria Convencional. Requereix informació no només dels reactius i del punt sella, sinó també de punts al llarg del camí de reacció, com a mínim de la regió propera al punt sella. De totes maneres, com es veurà en el Capítol 3, si es volen introduir correccions multidimensionals per als efectes quàntics en la coordenada de reacció es necessitarà, com a mínim, informació al llarg de tot el camí de reacció. Per tant, un càlcul acurat de la constant de velocitat dins de la Teoria Canònica de l'Estat de Transició, i per això entenem un càlcul variacional amb correcció

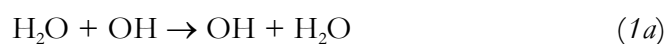
multidimensional per a l'efecte túnel (CVT/MT), requereix un volum considerable d'informació al llarg de tot el camí de reacció (com a mínim). Evidentment, un càlcul d'aquest tipus té un cost computacional molt més elevat que un càlcul dins la Teoria Convencional, i acostumen a sorgir més complicacions en la seva realització.

Per acabar aquest punt, és important citar que en els darrers anys s'han fet varis tests²⁴⁻²⁶ de la Teoria de l'Estat de Transició comparant les constants de velocitat obtingudes amb els resultats de dinàmiques quàntiques. En tots ells, els càlculs CVT/MT són els que millor reproduïxen les constants de velocitat quàntiques. En el darrer treball²⁵, on es tracta un sistema de sis àtoms, la desviació mitjana dels càlculs CVT/MT en l'interval 200-1000K és d'un 13% i la desviació màxima es produeix a 200 K i és del 23%.

1.3 Objectius.

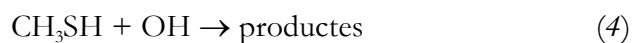
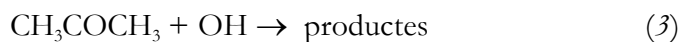
El nostre objectiu principal en aquesta tesi és aplicar la Teoria Variacional Canònica de l'Estat de Transició, amb una correcció multidimensional per a l'efecte túnel i amb el Model Estadístic Unificat quan sigui necessari, a la determinació de constants de velocitat i a l'estudi de mecanismes de reaccions en fase gas d'interès per a la Química Atmosfèrica, especialment d'aquelles que des del punt de vista experimental presentin dificultats per ser estudiades.

El primer pas consistirà en estudiar dues de les reaccions atmosfèriques més senzilles en les què intervé el radical hidroxil:



A part de l'interès químic d'aquestes reaccions, el seu estudi ens servirà per analitzar alguns factors que cal tenir en compte per determinar constants de velocitat en aquest tipus de sistemes, provar diferents mètodes de càlcul, conèixer millor les limitacions i els punts forts dels nostres resultats i crear-nos unes pautes de treball (un protocol) per a l'estudi posterior de reaccions amb mecanismes més complexos.

Un cop establerts aquests criteris preliminars els aplicarem a l'estudi de dues reaccions, el mecanisme de les quals no està del tot establert:



Així, es tracta de començar estudiant en detall reaccions senzilles per tal d'anar adquirint coneixements que ens serveixin de base per evolucionar cap a l'estudi de reaccions més complexes, sobre les quals creiem que la Teoria Variacional de l'Estat de Transició pot aportar informació de gran utilitat.

1.4 Publicacions.

Són sis els articles publicats amb resultats d'aquesta tesi, els quals es poden trobar a l'Annex.

Article 1: "Mechanism of the gas-phase $\text{HO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ reaction and several associated isotope exchange reactions: a Canonical Variational Transition State Theory plus multidimensional tunneling calculation." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1044 (1999).

Article 2: "Effect of a complex formation on the calculated low-pressure rate constant of a bimolecular gas-phase reaction governed by tunneling." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *J. Comp. Chem.*, **20**, 1685 (1999).

Article 3: "The reactions $\text{CH}_n\text{D}_{4-n} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$ and $\text{CH}_4 + \text{OD} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HOD}$ as a test of current direct dynamics computational methods to determine variational transition-state rate constants. I." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2154 (2001).

Article 4: "The reactions $\text{CH}_n\text{D}_{4-n} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$ and $\text{CH}_4 + \text{OD} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HOD}$ as a test of current direct dynamics multicoefficient methods to determine variational transition-state rate constants. II." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *J. Chem. Phys.*, **115**, 4515 (2001).

Article 5: "Test of variational transition state theory with multidimensional tunneling contributions against experimental kinetic isotope effects for the $\text{CH}_n\text{D}_{4-n} + \text{OH} \rightarrow \text{P}$ ($n=0,4$) reactions." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *Theor. Chem. Act.*, **XXX**, XXX (2002).

Article 6: "On the evaluation of quasi-thermodynamic magnitudes from rate constant values. Influence of the variational and tunnelling contributions." L. Masgrau, A. González-Lafont i J.M. Lluch, *Chem. Phys. Lett.*, **353**, 154 (2002).

A part dels articles ja publicats, durant els dos darrers anys d'aquesta tesi s'han fet tres estudis més que en el moment d'escriure aquestes línies estan pendents de ser acceptats, els resultats dels quals també s'explicaran breument. En l'Annex hem adjuntat un text detallat per a cadascun d'ells.