

En el cas d'una reacció on inicialment es forma un complex sense barrera d'energia potencial ni adiabàtica i on el sistema després ha de passar per una barrera relativament alta, el coll d'ampolla dinàmic que apareix en formar-se el complex no té cap efecte en la constant de velocitat global. Això és el que ja s'ha vist en l'article anterior. Si a més a més aquesta reacció té lloc únicament per activació tèrmica (és a dir sense túnel), aleshores la formació del complex no tindrà cap mena d'efecte en la cinètica de la reacció a pressions baixes (en el cas de pressions elevades les col·lisions podrien estabilitzar el complex tèrmicament i el mecanisme global podria passar a ser un mecanisme indirecte on el complex fos un intermedi).

Cal tenir en compte, però, que moltes de les reaccions atmosfèriques impliquen la transferència d'un àtom d'hidrogen i, per tant, tenen una alta probabilitat d'efecte túnel. D'altra banda, com que les molècules implicades en aquestes reaccions sovint tenen enllaços polaritzats és freqüent que es formin complexos per interacció per pont d'hidrogen o de Van der Waals entre els dos reactius o entre els dos productes³⁶. En aquesta situació, tal i com s'ha apuntat en l'article anterior, la formació d'un o més complexos sí que afecta a la constant de velocitat de la reacció ja que modifica el perfil del potencial efectiu de túnel ($V_a^G(s)$).

L'objectiu d'aquest treball és veure la importància de la formació d'aquests complexos en el càlcul de la correcció de túnel i, per tant, de la constant de velocitat, dels efectes cinètics isotòpics i dels paràmetres d'Arrhenius. És evident que si el seu efecte és gran serà molt important identificar si es formen complexos al llarg del camí de reacció i tenir-los en compte, com a mínim, en el càlcul de la constant de velocitat de la transferència de l'àtom lleuger. Això implica que la Teoria Convencional no podrà reproduir bé el seu efecte i que en la Teoria Variacional s'haurà de calcular un MEP molt llarg ja que aquests complexos acostumen a estar a una distància considerable del punt sella (per exemple, -6,28 i 6,28 bohr en al cas de C i C', respectivament).

Mètode de càlcul i Resultats

Per fer aquest estudi vam crear hipotètics perfils de reacció a partir del perfil d'energia de la reacció $\text{HO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOH} + \text{OH}$ ((1a) en l'article anterior). Es van simular dos tipus

diferents de reaccions: un sense formació de complexos i un altre amb la formació d'un complex en el canal d'entrada i d'un en el canal de sortida. Igual que en la reacció original (1a) els perfils simulats corresponen a reaccions simètriques i termoneutres. En tots els casos la barrera d'energia adiabàtica (V_a^G) s'ha mantingut a 11.72 kcal/mol, que és el valor obtingut en l'article anterior per a la reacció (1a). Els hipotètics perfils de reacció els hem modelat utilitzant alguns dels esquemes d'interpolació explicats en el punt 3.2.5.

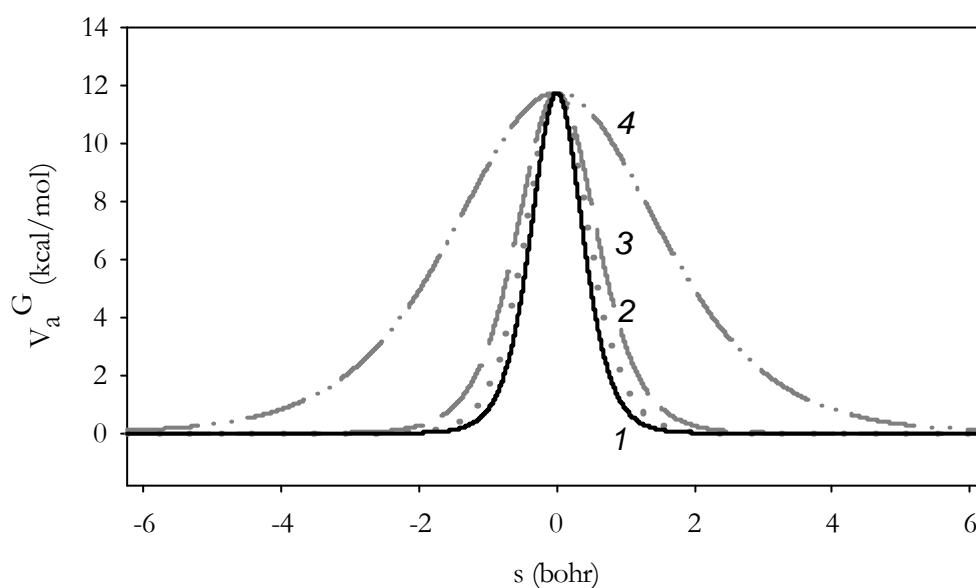


Figura 26. Corbes d'energia adiabàtica per a reaccions hipotètiques que tenen lloc sense la formació de complexos. El zero d'energia està situat als reactius a distància infinita.

Per construir els perfils d'energia en el cas de les reaccions sense complexos hem utilitzat una funció Eckart tal i com fan els mètodes d'interpolació IVTST⁴⁹ (equacions de 3a a 6b en l'article 2). La funció Eckart per al perfil d'energia adiabàtica depèn d'un paràmetre l que està relacionat amb la seva amplada: com major és l més ampla és la funció. Variant aquest paràmetre hem modelat els quatre perfils d'energia adiabàtica que es mostren a la Figura 26. La corba 1 correspon al valor de l obtingut en ajustar una funció Eckart a quatre punts del perfil adiabàtic original de la reacció (1a). Aquests punts són els reactius, els productes, el màxim de la corba adiabàtica (en aquest cas a $s=0$) i un punt situat a $s=-0.032$ bohr. En les altres corbes s'ha augmentat arbitràriament el valor de l de manera que el perfil de reacció

cada cop sigui més ample. Com era d'esperar, com més ample és el perfil d'energia potencial menys probabilitat de túnel hi ha i, per tant, més baixes són les constants de velocitat i més alts són els valors dels paràmetres d'Arrhenius (Taula I i II d'aquest article).

No ens aturarem a parlar més d'aquests resultats ja que no aporten gaire de nou i la seva presència aquí és per poder fer algunes comparacions. L'objectiu del nostre treball és veure com el mateix efecte es pot produir naturalment degut a l'existència d'un complex al llarg del camí de reacció.

Per modelar perfils d'energia de reaccions amb un complex en el canal d'entrada (C) i un en el de sortida (C') vam utilitzar l'esquema d'interpolació de correccions amb optimització (IOC)^{51,52}. En el nostre cas, però, l'única correcció que vam fer va ser de l'energia potencial dels complexos C i C'. Els perfils d'energia adiabàtica obtinguts es mostren a la Figura 27. Els límits de la coordenada de reacció d'aquesta figura corresponen al valor de s al qual es troben els dos complexos.

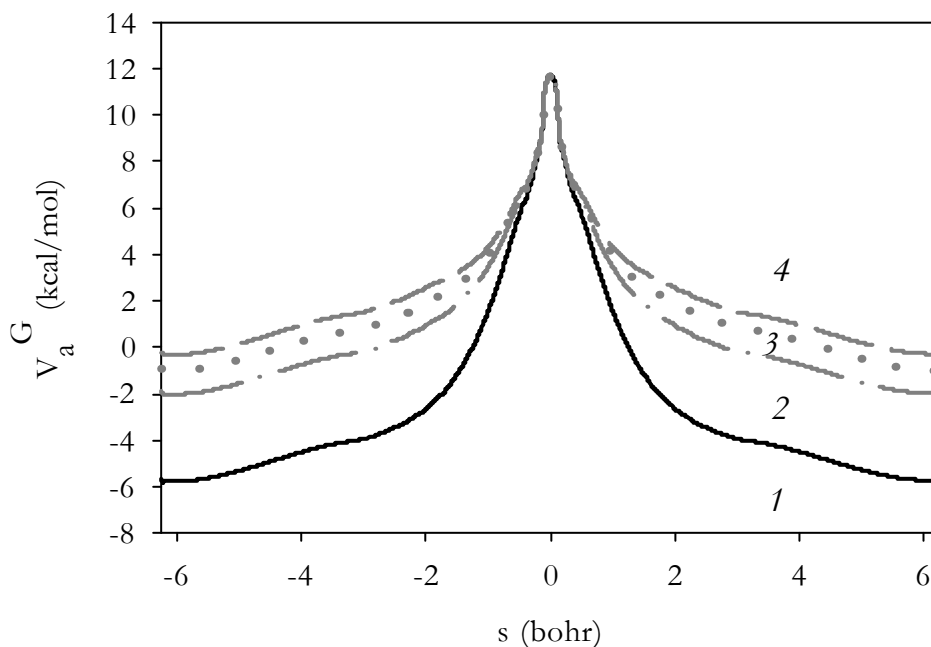


Figura 27. Corbes d'energia adiabàtica per a reaccions hipotètiques que presenten un complex en el canal d'entrada i un en el de sortida. El zero d'energia està situat als reactius a distància infinita.

Cal recordar que estem suposant que la formació del complex té lloc sense passar per una barrera d'energia potencial i que l'energia del punt sella de la transferència de l'àtom lleuger és relativament elevada. Per tant, tal i com hem vist en l'article anterior la constant de velocitat global de la reacció ve donada per la constant de velocitat de la transferència.

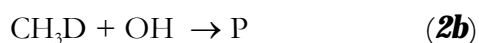
La corba número 1 és la corresponent a la superfície d'energia potencial original de la reacció (1a). En les altres tres s'ha anat reduint l'estabilitat dels complexos. Efectivament, el resultat és que el perfil adiabàtic es va eixamplant i, per tant, la probabilitat de túnel baixa. Com s'aprecia a la figura, la zona de $V_a^G > 6$ kcal/mol s'ha mantingut constant en tots els casos. Probablement, a mesura que els complexos es fan menys estables (corba 1 cap a 4) aquesta zona d'energies altes s'hauria de fer més ampla igual com passa a energies menors. Per tant, mantenint-la fixa hem subestimat l'efecte del canvi d'energia del complex en el coeficient de transmissió. Tot i així, el canvi en les magnituds calculades no és gens menyspreable. En la Taula III d'aquest article es donen les constants de velocitat, els coeficients de transmissió i l'efecte cinètic isotòpic k_{1a}/k_{1d} (tot a 300 K) per als quatre perfils de la Figura 27. La Taula IV conté els corresponents paràmetres d'Arrhenius a diferents temperatures. Però com que aquests resultats pretenen descriure unes tendències generals no els discutirem aquí sinó que seran comentats a l'apartat 4.2.

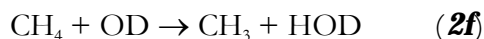
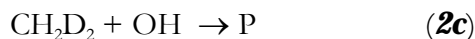
4.1.3 Article 3.

"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).

Introducció

Aquest és el primer de tres articles basats en l'estudi de les següents reaccions:





En el Capítol 2 ja s'ha parlat de la importància del metà en la química troposfèrica, del seu paper com a gas hivernacle i de les implicacions que té en la química estratosfèrica. Això ha fet que en els darrers trenta anys la seva reacció amb el radical hidroxil hagi estat objecte de molts estudis experimentals⁶⁶⁻⁷³. Un cop establertes les constants de velocitat per a la reacció (2a) els estudis també han inclòs les reaccions (2b)-(2f).

Des del punt de vista teòric la reacció (2a) també ha estat àmpliament estudiada^{51,74-80}. Degut a la seva simplicitat (si més no aparent) ha estat utilitzada per posar a prova els mètodes teòrics de càlcul de constants de velocitat. Una visió històrica de quins treballs s'han fet es dona en la introducció d'aquest article.

A aquesta reacció s'hi havien aplicat diversos nivells de càlcul electrònic i dinàmic, i s'havia determinat que els efectes variacionals eren importants i que la curvatura del camí afectava considerablement la probabilitat de transmissió per túnel^{51,74-76,80}. Per tant, semblava que la manera correcta de determinar-ne les constants de velocitat havia de passar per un càlcul CVT/MT. Però llegint la bibliografia, al final hom quasi arribava a la conclusió que la millor manera de calcular-ne les constants de velocitat era amb la Teoria Convencional i amb una correcció per al túnel del tipus Eckart (TST/Eckart) o Wigner (TST/W). Aquesta reacció no és l'únic cas en què això passa. En general, tot i l'augment en la capacitat de càlcul encara es fan molts estudis teòrics de constants de velocitat amb TST/W o TST/Eckart. Moltes vegades aquests càlculs donen bastant bé però sovint són en un interval de temperatures petit i/o amb la barrera i la freqüència imaginària en el punt sella ajustades a dades experimentals.