

Per a la reacció (2a) a 200 K la constant calculada és un factor de 2,7 menor que l'experimental, i a 1500 K un factor d'1,1. I per a la reacció (2e) continuen essent una mica altes. En ambdues reaccions els millors resultats s'han obtingut a temperatures altes.

Els efectes variacionals continuen essent importants en totes sis reaccions. A 0 K, el màxim de l'energia lliure en el MEP sense substitució isotòpica té una energia lleugerament inferior que en el treball anterior (5,53 kcal/mol) i correspon a una estructura 0,03 bohr més cap a productes. El quocient entre la constant de velocitat TST i la CVT a 200 K continua essent d'uns dos ordres de magnitud i la tendència general és la mateixa que la vista en l'article anterior. Igualment els efectes quàntics al llarg del camí de reacció, tot i alguna petita diferència numèrica, són iguals que en els resultats anteriors ($\kappa_{2a}^{SCT}=8,4$ i $\kappa_{2e}^{SCT}=5,6$ a 200 K).

Amb aquests dos treballs hem vist que els efectes variacionals i el túnel eren importants en aquestes reaccions, i hem obtingut constants de velocitat molt properes als valors experimentals per a la reacció (2a) i/o molt properes als valors experimentals de (2e), i això amb varis mètodes de càlcul. La dificultat recau en trobar un mètode de càlcul que reproduïxi igual de bé les dues reaccions i per tant les sis reaccions estudiades. Com a conseqüència d'això, els quocients k_{2a}/k_i obtinguts (on $i= 2b, 2c, 2d, 2e$ i $2f$) només reproduïxen la tendència experimental però no els valors quantitativs.

4.1.5 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.*, publicat a la pàgina web de la revista el 4 de juliol de 2002.

Introducció

Encara que cronològicament aquest article vindria després del següent, pel seu contingut hem cregut oportú presentar-lo primer.

Aquest és el darrer treball dedicat a intentar reproduir les constants de velocitat i els efectes cinètics isotòpics de la reacció del metà amb el radical hidroxil sense i amb substitució isotòpica. Després dels dos treballs anteriors, i en vista dels resultats obtinguts, havíem decidit reprendre el fil de la nostra recerca. Semblava clar que per tal d'obtenir més informació sobre aquest tema es requeria un treball laboriós i sistemàtic que analitzés els múltiples factors i petits detalls que afecten el càlcul de les constants de velocitat i dels efectes cinètics isotòpics. I això era una feina que escapava les nostres prioritats. D'altra banda, la dispersió de resultats mostrada pels diferents nivells de càlcul electrònic tampoc encoratjava gaire. Però al cap i a la fi potser ja no podíem demanar més ni als mètodes electrònics ni als càlculs variacionals que estàvem fent. No sense certa recança i encara amb moltes idees i proves per realitzar a dins del cap vam decidir retornar al nostre objectiu d'estudiar mecanismes més complexos, especialment aquell tipus de mecanismes on la Teoria Convencional no hi podia arribar*. Amb els dos treballs anteriors havíem après fins a on podíem arribar quantitativament amb la metodologia que empràvem, havíem provat diferents nivells de càlcul electrònic i diferents mètodes d'interpolació i, essent conscients que encara quedaven detalls per polir, teníem clar quin "protocol" seguiríem en els treballs posteriors.

Aquest tercer treball va sorgir com a resultat d'un problema en el càlcul del coeficient de transmissió de túnel en la versió del programa que havíem utilitzat en els treballs anteriors (POLYRATE 8.5.1)⁹¹. Com que això havia d'afectar d'alguna manera els resultats obtinguts en el darrer treball vam decidir repetir els càlculs, aquest cop dirigint-nos directament a l'efecte cinètic isotòpic de la reacció (2e).

Mètode de càlcul i Resultats

Com que la millora del càlcul de la κ^{SCT} podia fer canviar el mètode de càlcul electrònic que reproduï a millor els resultats experimentals, en aquest treball vam fer els càlculs amb tres dels

* El fet que moltes vegades un càlcul TST/W o TST/Eckart doni constants de velocitat més properes a les experimentals que un càlcul CVT/MT pot fer que ens preguntem fins a quin punt val la pena tot aquest esforç i temps de càlcul extra. És evident que nosaltres pensem que sí que cal fer-lo. En l'apartat 4.2 farem un breu comentari sobre aquesta qüestió.

mètodes utilitzats en l'article anterior: MCCM-CCSD(T)- $1s_c$, MCCM-CCSD(T)- $2s_c$, i MCCM-CCSD(T)- $2m$ ⁸⁶⁻⁹⁰.

En la Taula 1 d'aquest article es donen els efectes cinètics isotòpics calculats amb els tres mètodes. Respecte als obtinguts en el treball anterior milloren en un factor de 2,04 a 200 K i 1,03 a 1000 K. En general el mètode MCCM-CCSD(T)- $2m$ dona valors més propers als experimentals. Tot i així, continua subestimant-los en tot l'interval de temperatures (un factor de 2,1 i de 1,5 a 200 i 704 K, respectivament).

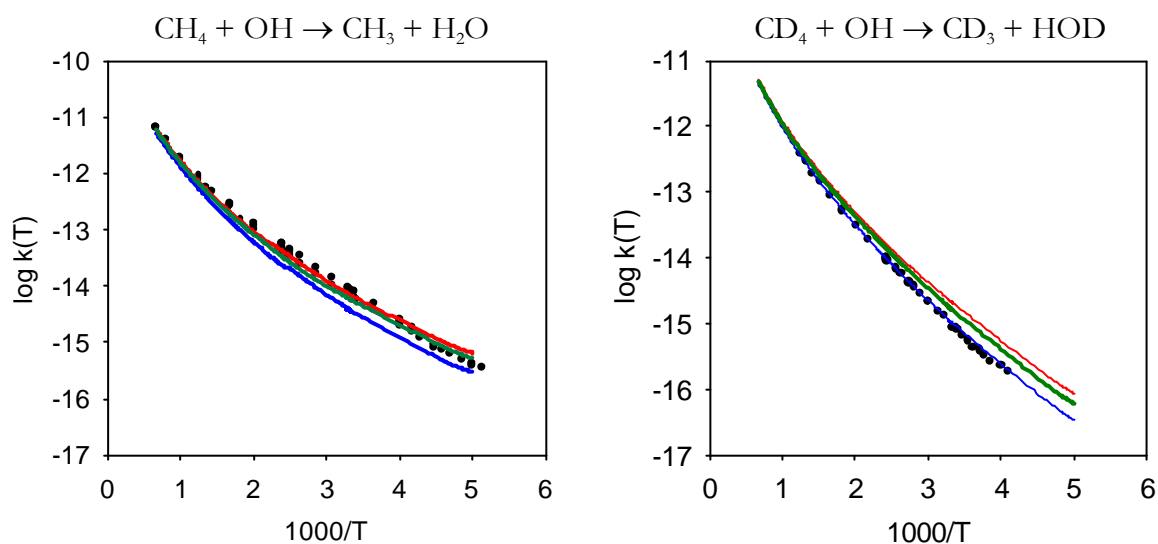


Figura 31. Corbes d'Arrhenius per a les constants de velocitat de les reaccions (2a) i (2e). Els triangles indiquen els valors experimentals i les línies els calculats: MCCM-CCSD(T)- $1s_c$ (vermell), MCCM-CCSD(T)- $2s_c$ (verd) i MCCM-CCSD(T)- $2m$ (blau). Les unitats són $\text{cm}^3\text{molècula}^{-1}\text{s}^{-1}$ per a les constants de velocitat i K per a les temperatures.

Com es pot veure a la Figura 31 no està gaire clar quin dels mètodes reproduïx millor les constants de velocitat. Continua essent impossible que el mateix mètode reproduïxi del tot bé les dues reaccions.

Per a la reacció (2a) en l'interval 200-1500 K, els mètodes MCCM-CCSD(T)- $1s_c$ i MCCM-CCSD(T)- $2s_c$ tenen un error absolut mitjà que entra dins del marge d'error del càlcul

variacional (en un treball recent²⁴ en què es fa una comparació sistemàtica entre càlculs quàntics nuclears acurats i càlculs CVT/ μ OMT amb un tractament harmònic dels modes normals per a 231 reaccions l'error absolut mitjà del càlcul variacional és del 25%). Amb el mètode MCCM-CCSD(T)-*1sc* l'error és lleugerament inferior i, de fet, només és d'un 3% en l'interval 300-420 K. L'error és major pel mètode MCCM-CCSD(T)-*2m* que subestima les constants de velocitat experimentals, especialment a temperatures baixes.

Com ja hem vist en els treballs anteriors sobre aquestes reaccions el comportament dels diferents mètodes en el cas de la reacció (2e) és l'invers. El mètode MCCM-CCSD(T)-*2m* reproduïx quasi exactament els valors experimentals (error del 10 % en l'interval 298-700 K), i els altres dos mètodes donen constants de velocitat massa altes, especialment a temperatures baixes.

Amb aquest treball, i uns resultats que tot i la nostra obstinació per millorar-los hem de reconèixer que ja són molt bons, donem per conclòs l'estudi de les constants de velocitat i dels efectes cinètics isotòpics de la reacció del metà amb el radical hidroxil.

4.1.6 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).

Introducció

Novament a partir del treball fet sobre una reacció química en concret vam voler fer un estudi de caràcter més general. Per aquest motiu els resultats seran discutits en l'apartat 4.2 i aquí només s'explicarà l'objectiu d'aquest treball i quins càlculs s'han realitzat.

En buscar les dades experimentals de les constants de velocitat per a la reacció del metà amb el radical hidroxil ens vam adonar que aquestes sovint es representen amb ajustos de tipus

Arrhenius. Però com que en aquest tipus de reaccions la representació de $\ln(k(T))$ vs. $1/T$ no acostuma a donar una recta, s'utilitzen ajustos analítics del tipus^{4,68,92,93}:

$$k(T) = BT^n \exp(-E/T) \quad (\text{Eq.55})$$

on B , n i E són els paràmetres que s'ajusten per reproduir les constants de velocitat obtingudes. Només en el cas que n sigui zero, B serà el factor pre-exponencial d'Arrhenius i E l'energia d'activació dividida per la constant dels gasos⁴.

Ja hem vist en els treballs anteriors la dificultat de calcular barreres d'energia, si més no per al tipus de reaccions estudiades, i poder-les obtenir de dades experimentals seria una gran ajuda. Però ja és sabut que degut als efectes variacionals i a l'efecte túnel la comparació entre la barrera d'entalpia que es pot obtenir de les constants de velocitat (o de l'energia d'activació) i la barrera d'entalpia calculada en el punt sella de la reacció és errònia⁴¹. Tot i així no és estrany veure aquest tipus de comparacions.

Per un costat, el nostre objectiu era posar de manifest novament que aquesta comparació no és correcta. I d'altra banda volíem veure fins a quin punt aquest tipus d'ajust permet fer una descomposició coherent entre barrera entàlpica i entròpica, ja que són dues magnituds de molta utilitat per analitzar la naturalesa de l'estat de transició, el mecanisme d'una reacció i per comparar reaccions.

Mètode de càlcul i Resultats

Hi ha dues maneres diferents d'obtenir una aproximació a la barrera d'entalpia i d'entropia a partir de les constants de velocitat experimentals. Totes dues es basen en una modificació de l'equació quasitermodinàmica de la Teoria Convencional de l'Estat de Transició (Eq.8 del punt 1.2.3 de la Introducció d'aquesta tesi):

$$\begin{aligned} k(T) &= \frac{k_B T}{h} K^o \exp(-\Delta G^{\text{tot},o}/RT) \\ &= \frac{k_B T}{h} K^o \exp(\Delta S^{\text{tot},o}/R) \exp(-\Delta H^{\text{tot},o}/RT) \end{aligned} \quad (\text{Eq.56})$$

on el superíndex “tot” indica que són magnituds totals, és a dir, que contenen implícites les contribucions de la barrera en el punt sella (com hem vist en el punt 3.1.3 contribució denominada *substantial*), dels efectes variacionals i de l'efecte túnel. Són valors aparents d'aquestes magnituds. A partir de l'Eq.56 i amb les dades experimentals es poden fer dues coses:

- A. Considerar que la barrera d'entalpia i d'entropia no depenen de la temperatura.** Un simple ajust per mínims quadrats del logaritme neperià de les constants de velocitat en front de l'invers de la temperatura ens donarà els valors de les barreres totals (aplicar logaritmes neperians a l'Eq.56). És important remarcar que aquest procediment es basa en una condició que normalment no es compleix i, per tant, el procediment ja és erroni des del principi.
- B. Tenir en compte que depenen de la temperatura.** En aquest cas la barrera total d'energia lliure en funció de la temperatura s'obté de l'Eq.56, i les barreres totals d'entalpia i d'entropia segons:

$$\Delta H^{\text{tot,o}}(T) = -T^2 \frac{d(\Delta G^{\text{tot,o}}(T)/T)}{dT} - RT \quad (\text{Eq.57})$$

$$\Delta S^{\text{tot,o}}(T) = \frac{\Delta H^{\text{tot,o}}(T) - \Delta G^{\text{tot,o}}(T)}{T} \quad (\text{Eq.58})$$

En aquest cas la barrera total d'entalpia implica el càlcul d'una derivada numèrica. Com que normalment experimentalment no es disposa de constants de velocitat mesurades a temperatures suficientment properes per poder avaluar la derivada, cal utilitzar un dels ajustos dels que hem parlat (Eq.55).

En el cas dels càlculs teòrics les barreres totals es poden avaluar seguint el procediment **B**; només cal calcular les constants de velocitat a temperatures molt properes. Però en aquest cas també podem descomposar aquestes barreres totals en les seves contribucions *substantial*

(indicada per ‡, ja que correspon al seu valor en el punt sella de la reacció), variacional i de túnel⁴¹. En aquest cas s'avaluaran seguint el procediment **C**.

C. Descomposició de la barrera entàlpica i entròpica.

$$\begin{aligned}\Delta H^{\text{tot},o}(T) &= \Delta H^{\ddagger,o}(T) + \Delta H^{\text{var},o}(T) + \Delta H^{\text{tun},o}(T) \\ &= \Delta H^{\ddagger,o}(T) + RT^2 \frac{d \ln \kappa^{\text{var}}(T)}{dT} + RT^2 \frac{d \ln \kappa^{\text{tun}}(T)}{dT}\end{aligned}\quad (\text{Eq.59})$$

on κ^{var} és el quocient $k^{\text{CVT}}/k^{\text{TST}}$ i κ^{tun} és el quocient $k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{CVT}}$.

$$\begin{aligned}\Delta S^{\text{tot},o} &= \Delta S^{\ddagger,o}(T) + \Delta S^{\text{var},o}(T) + \Delta S^{\text{tun},o}(T) \\ &= \Delta S^{\ddagger,o}(T) + RT \frac{d \ln \kappa^{\text{var}}(T)}{dT} + R \ln \kappa^{\text{var}}(T) \\ &\quad + RT \frac{d \ln \kappa^{\text{tun}}(T)}{dT} + R \ln \kappa^{\text{tun}}(T)\end{aligned}\quad (\text{Eq.60})$$

En aquest article hem aplicat aquests tres procediments a les dades experimentals i teòriques de la reacció $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. El mètode de càlcul teòric és l'ISPE-5 a nivell MCCM-CCSD(T)-1*sc* descrit en el segon article dedicat a aquesta reacció. Tot seguit es presentaran els resultats en l'apartat 4.2.