

Capítulo II.1

Introducción teórica

II.1.1. Cálculos mecanocuánticos

La química computacional permite simular numéricamente estructuras moleculares y reacciones químicas, basándose total o parcialmente en las leyes fundamentales de la física. Algunos métodos pueden utilizarse no solo para modelar moléculas estables, sino también estados de transición o intermediarios de vida corta imposibles de observar experimentalmente. De manera que la química computacional resulta una herramienta muy útil como complemento de los estudios químicos experimentales.

La química computacional está compuesta por dos grandes áreas, dedicadas a las estructuras de las moléculas y a su reactividad, basadas en principios físicos diferentes [1]. Una de ellas es la **mecánica molecular** (MM) que se basa en la mecánica clásica. Por otro lado, están los **métodos de estructura electrónica** (MEE) que se basan en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares. Ambas permiten calcular un conjunto de propiedades moleculares, como por ejemplo: la **energía** de un determinado arreglo de átomos, la **geometría óptima** de un sistema molecular (es decir, el arreglo geométrico de los núcleos considerados que brinde la energía más baja con el método de cálculo empleado) y otras **propiedades moleculares** (no todas ellas para todos los métodos) como pueden ser las **frecuencias vibracionales** y el **momento dipolar**.

Existen distintos métodos de MM, cada uno caracterizado por su campo de fuerza, es decir por las ecuaciones que definen como varía la energía potencial de una molécula con la geometría, por el tipo de átomos que forman la molécula y por el conjunto de parámetros que ajustan las ecuaciones. La MM no trata explícitamente a los electrones, sino que sus efectos están incluidos en los campos de fuerza a través de la parametrización, de manera que estos métodos permiten estudiar sistemas con miles de átomos con un costo computacional bajo. Los MEE, como se dijo anteriormente, emplean la mecánica cuántica para estudiar el tratamiento de núcleos y electrones, que se consideran como partículas puntuales con carga y masa fijas e invariables, que interactúan según la ley de Coulomb. Los MEE se dividen en tres grupos: **ab initio**, **funcional de la densidad** y **semiempíricos**, en función que no usen más que las constantes atómicas fundamentales (los dos primeros) o que empleen datos experimentales para parametrizar parte de los cálculos (semiempíricos). Todos los MEE se basan en el planteo y solución aproximada de la Ecuación de Schrödinger.

Los métodos semiempíricos son de bajo costo computacional y dan una buena descripción cualitativa de los sistemas moleculares. Para los sistemas que están parametrizados pueden obtenerse resultados cuantitativos aceptables. Por otro lado, los métodos *ab initio* dan predicciones de alta calidad y

cuantitativas, aunque con un costo computacional superior. Los métodos de los funcionales de la densidad (DFT) son similares a los métodos *ab initio* en algunos aspectos. Los DFT incluyen efectos de la correlación electrónica y dan resultados comparables con los mejores métodos *ab initio*, con un costo computacional menor que estos.

Los modelos químicos se caracterizan por la combinación de un procedimiento teórico para la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger y un conjunto de bases. Este último está relacionado con los orbitales moleculares. Estos pueden expresarse como combinaciones lineales de un grupo de funciones pre-definidas de un electrón, conocidas como funciones base. Estas últimas están compuestas por combinaciones lineales de funciones gaussianas, llamadas primitivas.

En este trabajo se utilizaron principalmente las bases 6-31G(d) y 6-311+G(3df). El primer caso corresponde al grupo de bases 6-31G [2-6] considerando orbitales d sobre los átomos que no son hidrógeno, resultando así grupos de bases polarizadas. En el caso de la base 6-311+G(3df), el signo + representa funciones difusas, lo cual indica que los orbitales ocuparían una mayor región del espacio. Además, esta nomenclatura indica que el grupo de bases considera tres funciones d y una f sobre los átomos pesados. En el caso de moléculas que presentan átomos de hidrógeno se utilizó generalmente la base 6-311++G(3df,3pd), la cual considera funciones difusas sobre los átomos pesados y los hidrógenos (++), tres funciones d y una f sobre los átomos pesados y tres funciones p y una d sobre los átomos de hidrógeno.

A. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

En la teoría de Hartree-Fock, la energía tiene la forma:

$$E^{\text{HF}} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - 1/2 \langle PK(P) \rangle$$

Donde V corresponde a la energía de repulsión nuclear, P es la matriz densidad electrónica, $\langle hP \rangle$ es la energía (potencial y cinética) de un electrón, $1/2 \langle PJ(P) \rangle$ es la repulsión coulombica clásica de los electrones y $-1/2 \langle PK(P) \rangle$ es la energía de intercambio resultante de la naturaleza cuántica de los electrones (fermiones).

En la teoría del funcional de la densidad [7-10], el último término de la expresión anterior es reemplazado por otro más general, el funcional de intercambio y correlación, E^{XC} . Este considera la energía de intercambio y la correlación de los electrones, que eran omitidas en la teoría de Hartree-Fock:

$$E^{\text{KS}} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle + E^{\text{X}}[P] + E^{\text{C}}[P]$$

donde $E^X[P]$ es el funcional de intercambio y $E^C[P]$ es el funcional de correlación. Los funcionales usados normalmente son integrales de alguna función de la densidad electrónica y posiblemente del gradiente de la misma:

$$E^X[P] = \int f(\rho\alpha(r), \rho\beta(r), \rho\alpha(r), \rho\beta(r)) dr$$

Los métodos DFT puros se definen combinando un funcional de intercambio con uno de correlación. Por ejemplo, el funcional BLYP combina el funcional de intercambio de Becke, B, [11] con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr, LYP [12,13].

Además de los métodos DFT puros, existen los métodos híbridos en los que el funcional de intercambio es una combinación lineal del intercambio de Hartree-Fock, un funcional de intercambio de DFT y uno de correlación de DFT. Por ejemplo, el funcional híbrido B3LYP [14] utilizado principalmente en este trabajo, corresponde al funcional de intercambio de tres parámetros de Becke, B3, combinado con el funcional de correlación de LYP:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C)$$

Donde c_0 permite una mezcla entre los funcionales de intercambio de hartree-Fock y LDA, Además, la corrección del gradiente al intercambio de LDA se incluye en el parámetro de escala c_X . En forma similar, se usa el funcional de correlación local VWN3. Los parámetros tres fueron determinados por ajustes de las energías de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas y energías atómicas del grupo de moléculas G1 [14 -16]. Estos valores son $c_0=0.80$, $c_X=0.72$ y $c_C=0.81$.

B. Métodos *ab initio*. Teoría Gaussian-3.

La teoría Gaussian-3 (G3) [17] es una técnica compuesta, en la cual se efectúan una secuencia de cálculos bien definidos de orbitales moleculares *ab initio* para determinar la energía total de una especie molecular dada. En este trabajo se utilizó principalmente el método G3(MP2)B3 [18] derivado del G3. Este método realiza una optimización de la geometría de la molécula al nivel de teoría B3LYP con la base 6-31G(d) (B3LYP/6-31G(d)) y la energía del punto cero, calculada con este mismo nivel de teoría, es escalada con el factor 0,96. Luego hay una serie de cálculos de la energía a distintos niveles de teoría: Interacción de configuraciones cuadrática con el grupo de bases 6-31G(d) (QCISD(T,FC)/6-31G(d)) y Møller-Plesset de segundo orden con una base extendida (MP2(FC)/G3MP2Large). La expresión de la energía a 0 K está dada por:

$$E_0 = \text{QCISD(T)/6-31G(d)} + E[\text{MP2/G3MP2Large}] - E[\text{MP2/6-31G(d)}] + \Delta E(\text{SO}) + E(\text{HLC}) + E(\text{ZPE})$$

Donde $\Delta E(\text{SO})$ es la corrección spín-órbita, $E(\text{HLC})$ es una corrección que considera las deficiencias en los cálculos de la energía y $E(\text{ZPE})$ es la energía del punto cero.

La geometría de la mayor parte de las moléculas estudiadas en este trabajo se calculó al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd), de manera que en el cálculo de la energía con el método G3(MP2)B3 se prefirió usar esta última en lugar de la que comúnmente se emplea (B3LYP/6-31G(d)). Puesto que la primera, por haber sido calculada con un conjunto de bases mayor, se aproxima mejor a la estructura real de la molécula. Por lo tanto se utilizaron las fórmulas anteriormente descritas, pero con la energía del punto cero correspondiente al cálculo B3LYP/6-311++G(3df,3pd). La nomenclatura usada para describir este método es G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Otro método derivado del G3 que también se utilizó es el G3S(MP2) [19].

En este trabajo se empleó el programa computacional Gaussian 98 [20] para llevar a cabo todos los cálculos de las geometrías moleculares y estados de transición, frecuencias vibracionales, potenciales radiales y torsionales y espectros de absorción electrónica. Además, se utilizó el programa computacional HyperChem 4 para observar las estructuras de las moléculas y realizar la asignación aproximada de los modos vibracionales.

II.1.2. Modelos cinéticos teóricos empleados.

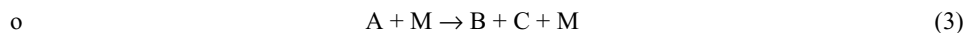
Teoría de reacciones unimoleculares.

En este Capítulo se presentan los fundamentos necesarios utilizados en los análisis cinéticos teóricos realizados. Se considera con cierto detalle la teoría de reacciones unimoleculares de disociación o isomerización. Las primeras vinculadas mediante el balance detallado con las reacciones inversas de recombinación o asociación. Estas reacciones tienen importancia en el campo de la cinética de reacciones en fase gaseosa, tanto a altas como a bajas temperaturas. Por ejemplo, los mecanismos de combustión o pirólisis a menudo se inician por la fisión unimolecular de un enlace y finalizan con la recombinación entre un átomo y un radical liberando gran parte del calor de la reacción. El balance de los radicales en los ciclos de la química atmosférica están gobernados principalmente por reacciones de asociación termoleculares de radicales.

Particularmente en este capítulo se tratan brevemente las reacciones uni- y termoleculares en condiciones de reacción térmica. Las reacciones de disociación térmica se inician por procesos intermoleculares de transferencia de energía dependientes de la presión, mientras que las reacciones de recombinación térmicas terminan por la desactivación por colisiones dependiente de la presión. Por lo tanto, las velocidades de reacción tienen una dependencia compleja tanto con la temperatura T como con la presión P .

Los efectos de la temperatura sobre la constante de velocidad de pseudo primer orden k_{uni} de una reacción térmica unimolecular

$$k_{uni} = -\frac{1}{[A]} \frac{d[A]}{dt} \quad (1)$$



y sobre el coeficiente de velocidad de pseudo segundo orden k_{rec} de una reacción térmica termolecular de recombinación

$$k_{rec} = -\frac{1}{[B][C]} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{[B][C]} \frac{d[C]}{dt} \quad (4)$$



pueden ilustrarse por medio de los diagramas de energía potencial de la Figura 1.

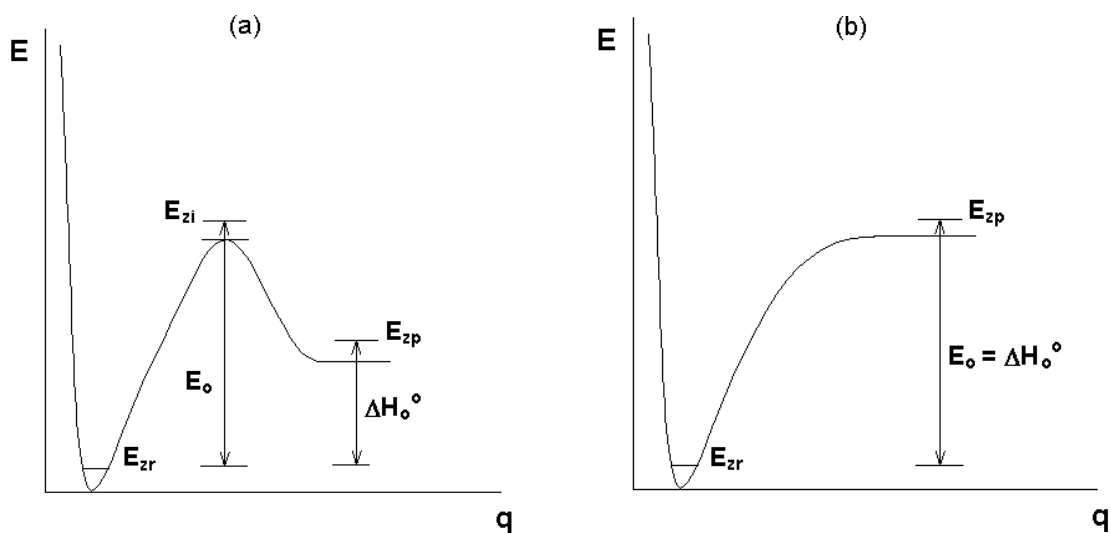


Figura 1. Diagramas de energía potencial para reacciones unimoleculares. E es la energía, q representa la coordenada de reacción y E_z corresponde a las energías vibracionales del punto cero. (a) Reacción compleja de eliminación o isomerización (“potencial rígido”); (b) reacción simple de fisión de enlace o recombinación (“potencial no rígido”).

La Figura 1(a) corresponde a reacciones unimoleculares de isomerización o de fisión compleja de un enlace o de eliminación, las cuales presentan barreras de energía pronunciadas en las direcciones directa e inversa de la reacción. La energía umbral a 0 K para la reacción directa está representada por E_0 y para la reacción inversa por $E_0 - \Delta H_0^0$. Estas diferencias de energía tienen en cuenta las energías vibracionales del punto cero de los reactivos (E_{zr}), de los productos (E_{zp}) y de las estructuras de transición (E_{zi}). La Figura 1(b) corresponde a reacciones unimoleculares de fisión simple de un enlace en la dirección directa y a reacciones de recombinación sin barrera en la dirección inversa. Existen también casos intermedios que presentan pequeñas barreras de energía para las recombinaciones a 0 K.

Las reacciones térmicas unimoleculares y termoleculares (reacciones (3) y (5)) son procesos complementarios que presentan las mismas etapas elementales. Por lo tanto estas reacciones se estudian conjuntamente. Bajo condiciones de estado estacionario y para el mismo gas agregado, las constantes de velocidad de pseudo primer orden, k_{uni} , y pseudo segundo orden, k_{rec} , están relacionados por la constante de equilibrio K_{eq}

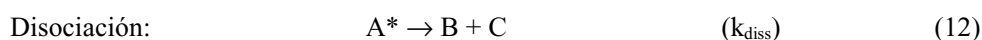
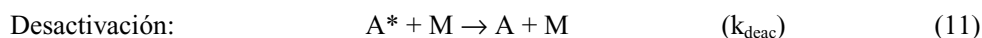
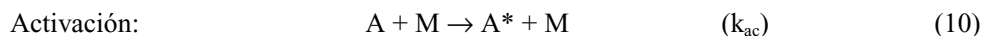
$$\frac{k_{uni}}{k_{rec}} = K_{eq} = \left(\frac{[B][C]}{[A]} \right)_{eq} \quad (8)$$

donde $[X]$ con $X=A, B$ y C representa las concentraciones de cada especie. Además

$$K_{eq} = \frac{Q_B Q_C}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^0}{RT}\right) \quad (9)$$

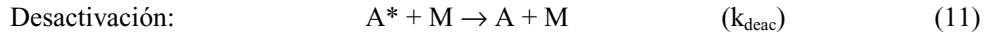
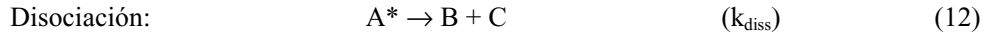
donde las funciones de partición Q_B , Q_C y Q_A por unidad de concentración se calculan relativas a las energías vibracionales del punto cero de B, C y A.

Como se mencionó anteriormente, las constantes de velocidad dependen de la temperatura T y de la concentración del gas agregado $[M]$. En una forma simple, el problema se puede aproximar con el modelo de Lindemann-Hinshelwood para reacciones unimoleculares [21]:



o para reacciones termoleculares:





En estado estacionario el mecanismo (10)- (12) conduce a una constante de velocidad de pseudo primer orden de la forma

$$k_{\text{uni}} = k_{\text{ac}} [M] \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{diss}} + k_{\text{deac}} [M]} \quad (14)$$

En el límite de baja presión, donde $k_{\text{deac}} [M] \ll k_{\text{diss}}$,

$$k_{\text{uni},0} = k_{\text{ac}} [M] \quad (15)$$

y en el límite de alta presión, donde $k_{\text{deac}} [M] \gg k_{\text{diss}}$,

$$k_{\text{uni},\infty} = k_{\text{diss}} \frac{k_{\text{ac}}}{k_{\text{deac}}} \quad (16)$$

Es posible derivar expresiones análogas para las reacciones termoleculares relacionando k_{uni} y k_{rec} por

$$\frac{k_{\text{uni}}}{k_{\text{rec}}} = K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{diss}} k_{\text{ac}}}{k_{\text{ass}} k_{\text{deac}}} \quad (17)$$

Debido a la compleja dependencia de la constante de velocidad con $[M]$ (ecuación (14)), la dependencia con la temperatura de k_{uni} o k_{rec} variará con $[M]$ entre las respectivas a k_0 y k_{∞} .

Un análisis de la dependencia con la temperatura de k , k_0 y k_{∞} requiere de un detallado análisis de las propiedades de transferencia de energía intermolecular, indicado formalmente por las constantes de velocidad aparentes k_{ac} y k_{deac} , y de la dinámica intramolecular, indicado por las constantes de velocidad aparentes k_{diss} y k_{ass} . Existen numerosas investigaciones al respecto, pero aun quedan algunos detalles sin ser conocidos. Se han desarrollado expresiones de gran utilidad práctica que permiten realizar predicciones cuantitativas a partir de parámetros moleculares conocidos y factores empíricos que incluyen

las partes desconocidas del sistema. En este capítulo se discutirá la teoría de reacciones unimoleculares en el marco del modelo estadístico de canales adiabáticos (SACM) [22].

A. Teoría de reacciones unimoleculares a bajas presiones

De acuerdo a las investigaciones realizadas por Troe [23,24] la constante de velocidad de una reacción unimolecular térmica en el rango de bajas presiones $k_{\text{uni},0}$ se puede expresar como el producto de una constante de velocidad para colisiones fuertes $k_{\text{uni},0}^{\text{SC}}$ y una eficiencia de colisión β_c

$$k_{\text{uni},0} = \beta_c k_{\text{uni},0}^{\text{SC}} \quad (18)$$

A su vez $k_{\text{uni},0}^{\text{SC}}$ puede expresarse como el producto de varios factores, de manera que resulta una expresión sencilla y de uso práctico. Se explicará aquí de manera breve la teoría desarrollada por Troe. Para más detalles se recomiendan principalmente las referencias [23,24-27].

Globalmente la constante de velocidad en el límite de baja presión puede expresarse como

$$k_{\text{uni},0}^{\text{SC}} = [\text{M}] Z_{\text{LJ}} \int_0^\infty dJ \int_{E_0(J)}^\infty f(E, J) dE \quad (21)$$

Donde E es la energía total, J es el momento angular total, $E_0(J)$ es la energía umbral de reacción dependiente del momento angular y Z_{LJ} es la frecuencia de colisión entre las moléculas de reactivo y del gas agregado M, los cuales interactúan bajo un potencial de Lennard-Jones.

La ecuación anterior se la expresa normalmente en forma factorizada en la forma

$$k_{\text{uni},0}^{\text{SC}} \equiv [\text{M}] \beta_c Z_{\text{LJ}} \frac{\rho_{\text{vib,h}}(E_0) kT}{Q_{\text{vib}}} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ + \Delta E_{0Z}}{kT}\right) F_E F_{\text{anh}} F_{\text{rot}} F_{\text{rot int}} F_{\text{corr}} \quad (25)$$

Aquí $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ es la densidad de estados vibracionales armónicos a la energía E_0 ; Q_{vib} es la función de partición vibracional de la molécula de reactivo; F_E tiene en cuenta la dependencia de $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ con la energía; F_{anh} considera la anarmonicidad; F_{rot} considera los efectos de la rotación externa sobre la densidad de estados y la energía umbral; $F_{\text{rot int}}$ describe los rotadores internos y F_{corr} es un factor de corrección que tiene en cuenta el acoplamiento entre los diferentes tipos de grados de libertad y,

usualmente, se toma como igual a uno. Debe tenerse en cuenta que para reacciones de fisión simple de un enlace con el potencial de la Figura 1 (b), donde $E_0 = \Delta H_0^0$ es la entalpía de la reacción a 0 K, la energía vibracional del punto cero de algunos osciladores desaparece “adiabáticamente” durante la reacción. Esto puede crear una pequeña barrera “adiabática” del punto cero, ΔE_{0Z} , la cual puede influir en la energía umbral a bajas temperaturas.

A continuación se describen los distintos factores de la ecuación (24). La frecuencia de colisión de Lennard-Jones está dada por las expresiones

$$Z_{LJ} = \pi \sigma_{A-M}^2 \sqrt{8kT / \pi \mu_{A-M}} \Omega_{A-M}^{(2,2)*} \quad (26)$$

donde $\mu_{A-M} = m_A m_M / (m_A + m_M)$ es la masa molar reducida de las moléculas de reactivo A y las del gas agregado M; $\sigma_{A-M} = (\sigma_A + \sigma_M) / 2$ es el diámetro de colisión de Lennard-Jones y $\Omega_{A-M}^{(2,2)*}$ es la integral reducida de colisión la cual puede ser aproximada por la expresión

$$\Omega_{A-M}^{(2,2)*} \cong [0,697 + 0,5185 \log(kT / \varepsilon_{A-M})]^{-1} \quad (27)$$

donde $\varepsilon_{A-M} = (\varepsilon_{A-A} \varepsilon_{M-M})^{1/2}$ es la profundidad del pozo del potencial de Lennard-Jones. Los valores de $\Omega_{A-M}^{(2,2)*}$, σ y ε pueden estimarse a partir de temperaturas de ebullición y constantes críticas (tabulados en las referencias [28,29]), sin embargo para la integral reducida de colisión una buena aproximación es la ecuación (27).

La densidad de estados vibracionales armónicos $\rho_{vib,h}(E_0)$ puede determinarse de manera exacta, por conteo directo empleando el algoritmo de Beyer-Swinehart-Stein-Rabinovitch [30]. No obstante, una excelente estimación se obtiene con la aproximación semiclásica dada por la ecuación (29).

$$\rho_{vib,h}(E_0) \cong \frac{[E_0 + a(E_0)E_Z]^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s (h\nu_i)} \quad (29)$$

Aquí h es la constante de Planck, E_Z es la energía del punto cero de s osciladores con frecuencias ν_i

$$E_Z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i \quad (30)$$

y $a(E_0)$ es la corrección empírica de Whitten-Rabinovitch [31,32], la cual para $0,1 \leq E/E_Z$ está dada por

$$a(E) = 1 - \beta^* \omega \quad (31)$$

con

$$\log \omega = -1,0506(E/E_Z)^{0,25} \quad \text{a } E/E_Z \geq 1, \quad (32)$$

$$\omega^{-1} = 5(E/E_Z) + 2,73\sqrt{E/E_Z} + 3,51 \quad \text{a } 0,1 \leq E/E_Z \leq 1, \quad (33)$$

$$\beta^* = (s-1) \frac{(s+r/2 + [2,3]/2)}{s} \frac{\sum_{i=1}^s v_i^2}{\left(\sum_{i=1}^s v_i\right)^2} \quad (34)$$

La contribución de las rotaciones externas totalmente activas (no las barreras centrífugas) en $a(E)$ está contemplada en los corchetes de la ecuación (34), correspondiendo 2 para moléculas lineales y 3 para las no lineales; además r se refiere al número de rotaciones internas libres.

La función de partición vibracional es

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^s [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-1} \quad (35)$$

Los efectos de anarmonicidad en la densidad de estados vibracionales están dados por el factor de anarmonicidad definido para m osciladores de Morse clásico acoplados a $s-m$ osciladores armónicos clásicos como

$$F_{\text{anh}} \cong \left[\frac{s-1}{s-3/2} \right]^m \quad (37)$$

m es el número de osciladores de Morse que desaparecen durante la reacción de disociación, y está dado por la diferencia entre el número de osciladores de los productos y los reactivos.

La dependencia con la energía de la densidad de estados armónicos se puede aproximar como

$$F_E \cong \sum_{i=0}^{s-1} \frac{(s-1)!}{(s-1-i)!} \left[\frac{kT}{E_0 + a(E_0)E_Z} \right]^i \quad (40)$$

F_{rot} es el factor que considera la dependencia de la energía umbral y la densidad de estados vibracionales con el estado rotacional de la molécula. Este factor depende fuertemente de las características de la superficie de energía potencial. Está definido como

$$F_{\text{rot}} \cong \frac{1}{Q_{\text{rot}}} \int_0^{J_{\text{max}}} dJ \int_0^{\min(J, K_{\text{max}})} dK g(J, K) \times \exp\left(\frac{E_0(J) - E_0(J=0)}{kT} \right) \left[\frac{\rho_{\text{vib,h}}(E_0(J) - E_{\text{rot}}(J, K))}{\rho_{\text{vib,h}}(E_0(J=0))} \right] \quad (41)$$

Aquí la molécula es descrita por los números cuánticos rotacionales J y K con $g(J, K) \cong 2(2J+1)$. K_{max} indica el K más grande para el cual la energía rotacional $E_{\text{rot}}(J, K) \leq E_0(J)$; J_{max} es J más grande para el cual $E_{\text{rot}}(J, K=0) \leq E_0(J)$. La cantidad crucial en la ecuación (41) es la barrera centrífuga $E_0(J)$ que depende en gran medida del potencial entre los fragmentos, y por lo tanto, no es bien conocida. Por lo tanto, una vez que $E_0(J)$ es conocida, la evaluación de la ecuación (41) es directa, ya sea por resolución de la integral o por el uso de la siguiente aproximación

$$F_{\text{rot}} \cong F_{\text{rot max}} \left[\frac{I^+ / I}{I^+ / I - 1 + F_{\text{rot max}}} \right] \quad (42)$$

Este factor varía entre la unidad y $F_{\text{rot max}}$, el cual para una molécula lineal con s osciladores está dado por

$$F_{\text{rot max}} \cong \frac{1}{s} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_Z}{kT} \right) \quad (43a)$$

y para una molécula no lineal con s osciladores por

$$F_{\text{rot max}} \cong \frac{(s-1)!}{(s+1/2)!} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_Z}{kT} \right)^{3/2} \quad (43b)$$

La relación efectiva I^+/I de los momentos de inercia depende de los detalles de las barreras centrífugas $E_0(J)$ de la molécula. Para un potencial del tipo de la Figura 1 (a) (es decir, con una barrera alta para la reacción de recombinación), esta relación es simplemente el cociente entre el momento de inercia del estado de transición y el de la molécula de reactivo. De manera que para $I^+/I \ll F_{\text{rot max}}, F_{\text{rot}}$ es aproximadamente I^+/I . Para un potencial del tipo de la Figura 1 (b) (es decir, sin barrera para la reacción de recombinación) la barrera centrífuga $E_0(J)$ debe ser determinada explícitamente. En particular, para un potencial de van der Waals se tiene

$$I^+/I \cong 2,15 (E_0/kT)^{1/3} \quad (44)$$

Para una curva de energía potencial efectiva con un potencial de Morse de la forma

$$V(q, J) \cong D_e \{1 - \exp[\beta(q - q_e)]\}^2 + \Delta E_Z \exp[\alpha(q - q_e)] + \frac{B_e J(J+1)}{1 + a_1(q - q_e) + a_2(q - q_e)^2} + E_{ZP} \quad (45)$$

donde q es la distancia radial entre los fragmentos, q_e la distancia de equilibrio, E_{ZP} es la suma de las energías vibracionales del punto cero de los fragmentos, D_e es la energía de disociación y ΔE_{0Z} está dada por $\Delta E_Z = E_Z - E_{ZP} - \epsilon_{RC}/2$, donde ϵ_{RC} es la energía asociada con la coordenada de reacción. β es el parámetro de Morse, calculado por ejemplo con las propiedades espectroscópicas del equilibrio o por medio de ajuste con un potencial de tipo Morse del potencial radial calculado para la molécula de reactivo, y α es el parámetro del potencial angular el cual caracteriza la atenuación exponencial de las constantes de fuerza de deformación de los osciladores que desaparecen. $B_e = (B+C)/2$ es el valor medio de las dos constantes rotacionales más pequeñas de la molécula en el equilibrio, y a_1 y a_2 son parámetros que dependen de la geometría molecular y del potencial radial de la molécula. Estos pueden obtenerse del gráfico de $(B+C)/2$ en función de la distancia radial entre los fragmentos al ir estirando el enlace de la molécula de reactivo. La cantidad $E_0(J)$ corresponde al máximo del canal más bajo del potencial (45) para un dado J . De acuerdo a esto, la altura de la barrera centrífuga dependerá de los parámetros α , β , ΔE_Z , D_e , B_e , a_1 y a_2 . Estos parámetros pueden obtenerse mediante la determinación numérica de los máximos de $V(q, J)$ con la variación de $(q - q_e)$. De la expresión (45), como un resultado general resulta que la barrera centrífuga puede expresarse como

$$E_0(J) - E_0(J=0) \cong C_v [J(J+1)]^v \quad (46)$$

siendo C_v y v parámetros centrífugos asociados a la forma del potencial efectivo, estando v en el rango 1-1,5. Por lo tanto, los máximos centrífugos para dos valores de J permitirá la determinación de C_v y v . Esto

no solo es necesario aquí sino, como se verá más adelante, esto tiene importancia en el cálculo de constante de velocidad de reacciones térmicas unimoleculares en el límite de alta presión, $k_{uni,\infty}$.

Para una molécula lineal se tiene

$$I^+ / I \cong \frac{1}{Q'_{rot}} \frac{\Gamma(1/\nu)}{\nu} \left(\frac{kT}{C_v} \right)^{1/\nu} \quad (48)$$

y para una no lineal

$$I^+ / I \cong \frac{1}{Q'_{rot}} \frac{2\Gamma(3/2\nu)}{\nu} \left(\frac{kT}{C_v} \right)^{3/2\nu} \quad (49)$$

donde Q'_{rot} es la función de partición rotacional sin incluir el número de simetría. Cabe resaltar que a bajas temperaturas las mayores incertidumbres se deben a los factores rotacionales, en particular a los parámetros C_v y ν de las barreras centrífugas. Como describió Troe, estos parámetros deben ser derivados para una energía centrífuga poliatómica (no un modelo diatómico) y para un potencial molecular realista como el potencial de Morse. Las incertidumbres en este potencial pueden conducir a errores en un factor 2 en F_{rot} a bajas temperaturas, mientras que estas incertidumbres desaparecen a altas temperatura.

Por último, para una molécula de s osciladores y r rotaciones internas libres, el factor de corrección para la rotación interna está dado por

$$F_{rot\ int}^{free} = \frac{(s-1)!}{(s+r/2-1)!} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right)^{r/2} \quad (50)$$

Para una molécula de s osciladores y un rotor interno impedido con una barrera V_0 y n posiciones equivalentes del rotor, el factor está dado por

$$F_{rot\ int} = \frac{(s-1)!}{(s-1/2)!} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right)^{1/2} [1 - \exp(-E_0/sV_0)] \times \left\{ [1 - \exp(-kT/V_0)]^{1,2} + \frac{\exp(-1,2kT/V_0)}{\sqrt{2\pi I_m kT / \hbar^2 (1 - \exp[-\sqrt{n^2 \hbar^2 V_0 / 2I_m (kT)^2})]}} \right\}^{-1} \quad (51)$$

donde I_m es el momento reducido de inercia para el movimiento torsional. Para el caso de r rotores impedidos, $F_{rot\ int}$ se obtiene por multiplicación de factores (51) reemplazando $(s-1)!/(s-1/2)!$ por $(s-1)!/(s+r/2-1)!$, y si los rotores están fuertemente impedidos $r/2$ es reemplazado por r . En algunos casos se pueden considerar a las rotaciones internas impedidas como osciladores torsionales con

$$F_{\text{rot int}}^{\text{tors}} = \frac{1}{s} \frac{[E_0 + a(E_0)E_z][1 - \exp(-h\nu_{\text{tors}}/kT)]}{h\nu_{\text{tors}}} \quad (52)$$

siendo ν_{tors} la frecuencia del oscilador torsional. En el caso de que la molécula no presente rotaciones internas ni torsiones $F_{\text{rot int}}=1$.

Como se mencionó al comienzo de este capítulo las reacciones térmicas unimoleculares y termoleculares son procesos complementarios que están relacionados por la constante de equilibrio K_{eq}

$$\frac{k_{\text{uni},0}}{k_{\text{rec},0}} = K_{\text{eq}} = \frac{Q_B Q_C}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^0}{RT}\right) \quad (53)$$

donde las funciones de partición Q_B , Q_C y Q_A por unidad de concentración se calculan relativas a las energías del punto cero de B, C y A. De esta manera teniendo en cuenta la expresión (53) y la (24) es posible calcular la constante de velocidad de reacciones térmicas de recombinación termoleculares en el límite de baja presión.

Para representar la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura suelen emplearse expresiones de la forma

$$k_{\text{uni},0} \cong [M]A(T/300K)^n \exp(-E_0/kT) \quad (54)$$

Por otro lado, es importante mencionar que se ha demostrado que la eficiencia de colisión esta relacionada con la energía promedio transferida por colisión $\langle \Delta E \rangle$ de la siguiente manera

$$\frac{\beta_c}{1 - \sqrt{\beta_c}} \cong \frac{-\langle \Delta E \rangle}{F_E kT} \quad (55)$$

Para efectuar los cálculos de las constantes de velocidad en el límite de baja presión de las distintas reacciones que se estudian en este trabajo de tesis, con las expresiones descriptas en esta sección, se utilizó el programa DERIVE 5.

B. Constante específica de velocidad para reacciones unimoleculares

Se discutirá brevemente aquí el cálculo de la constante específica de velocidad para reacciones unimoleculares, $k(E, J)$, la cual depende de la energía E y del momento angular J . Esta corresponde a las

constantes de velocidad k_{diss} en la ecuación (12). Desde los años setenta se han realizado numerosos medidas directas de constantes específicas de velocidad para reacciones unimoleculares, las cuales están en buen acuerdo con los modelos estadísticos. La base de las teorías estadísticas de los procesos unimoleculares es la relación

$$k(E, J) = \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (56)$$

donde $\rho(E, J)$ es la densidad de estados rotovibracionales y $W(E, J)$ es el número de canales abiertos o el número de estados del complejo activado por debajo de la energía E y el momento angular J . La expresión básica (56) está compuesta por constantes de velocidad de canales individuales

$$k_i(E, J) = \frac{1}{h\rho(E, J)} \quad \text{a } E \geq E_{0i} \quad (57)$$

y por el número de canales abiertos $W(E, J)$. Se supone que los diferentes canales de reacción no influyen unos a otros. La teoría estadística supone para el estado inicial de la reacción un fuerte acoplamiento no adiabático de los osciladores tales que, a una dada energía, todos los canales abiertos están poblados con igual peso. Por lo tanto es de gran importancia determinar cuantos canales tienen sus energías umbrales E_{0i} por debajo de una energía dada. La construcción de curvas de potencial de canales individuales y sus energías umbrales dependen de la forma de la superficie de energía potencial. Para calcular $W(E, J)$ el patrón de las energías umbrales de los canales individuales solo se requieren algunos detalles del potencial del canal individual. Por lo tanto, los modelos de potencial simples, como los usados por Quack y Troe [22] en el modelo estadístico de canales adiabáticos (SACM), pueden ser suficientes. Los estados del reactivo e y los estados de los productos ∞ se correlacionan vía canales de estados. Entonces sus energías, como una función de la distancia entre los fragmentos q , se conectan empíricamente por una relación del tipo energía del enlace-orden de enlace

$$E_i(q) = E_i(q_\infty) + [E_i(q_e) - E_i(q_\infty)] \exp[-\alpha(q - q_e)] \quad (58)$$

Por la combinación de la ecuación (58) con la superficie de energía potencial, por ejemplo de tipo Morse

$$V(q) = D_e \{1 - \exp[\beta(q - q_e)]\}^2 \quad (59)$$

se obtiene las curvas de potencial del canal. El número de canales abiertos $W(E, J)$ en la ecuación (56) está dado por el patrón de energía del máximo de la suma de $E_i(q)$ y $V(q)$, teniendo en cuenta la

dependencia de la energía centrífuga con J . Esto lleva a la determinación de constantes de velocidad específicas.

Mientras que SACM trata las constantes de velocidad específicas sobre las bases de propiedades detalladas de todos los canales individuales [33], a menudo para el patrón de energía umbral $W(E, J)$ son adecuadas expresiones más aproximadas. Para un potencial del tipo de la Figura 1 (a), con barrera en las direcciones directa e inversa de la reacción, los máximos de los canales individuales pueden localizarse arriba del máximo de la superficie de energía potencial. Entonces $W(E, J)$ corresponde al patrón de estados de un sistema de osciladores. En este caso es adecuado un proceso convencional de conteo de estados o se pueden emplear expresiones aproximadas como

$$W(E) \cong 1 + \frac{(E - E_0 + a^\# (E - E_0) E_Z^\#)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} (h\nu_i^\#)} \quad (60)$$

donde $\#$ denota las propiedades del complejo activado sobre el máximo de la superficie de energía potencial. Para el caso de un potencial como el de la Figura 1 (b), sin barrera en la dirección de la reacción de recombinación, no es posible la localización del complejo activado sobre una barrera del potencial. En este caso tiene que usarse el SACM o una versión simplificada del mismo, como se detalla en otro trabajo de Troe [34] brevemente discutido en la siguiente sección. Así se obtuvo la siguiente representación empírica

$$W(E) \cong \left(\frac{E - E_0}{\varepsilon} \right)^x \quad (61)$$

donde el “cuanto” ε y el exponente x dependen de la relación α/β (ver ecuaciones (58) y (59)). Ambos parámetros son interpolados entre los valores extremos correspondientes a un oscilador armónico con $\varepsilon=h\nu$ y $x=1$ para $\alpha/\beta \rightarrow 0$, y los valores correspondientes a un rotor unidimensional con $\varepsilon=B$ y $x=1/2$ para $\alpha/\beta \geq 1$ (el cuanto de un oscilador $h\nu$ para $q=q_e$ y la constante rotacional B para $q=q_\infty$). Este modelo interpola entre la bien definida teoría convencional rígida de RRKM y la teoría del espacio de las fases no rígidas, como una función del parámetro α/β .

Para ver más detalladamente el cálculo de $k(E, J)$ es conveniente referirse a [35].

C. Teoría de reacciones unimoleculares a altas presiones

En las teorías estadísticas la constante de velocidad de una reacción unimolecular térmica en el rango de altas presiones se expresa como

$$k_{uni,\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q} \exp(-E_0 / kT) \quad (62)$$

donde E_0 es la energía umbral del canal de reacción más bajo, Q es la función de partición de la molécula de reactivo y Q^* la función de partición del "complejo activado". Tanto Q como E_0 deben expresarse relativas al mismo nivel de energía cero. Q^* está dada por la función de pseudopartición de las energías umbrales E_{0i} de todos los canales individuales i :

$$Q^* = \sum_i \exp\left(-\frac{E_{0i} - E_0}{kT}\right) \quad (63)$$

La ecuación anterior puede expresarse en función de la energía total E y del momento angular total J

$$Q^* = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \int_0^{\infty} W^*(E, J) \exp\left(-\frac{E - E_0}{kT}\right) \frac{dE}{kT} \quad (64)$$

donde $W^*(E, J)$ corresponde al número de canales abiertos.

Las ecuaciones (63) y (64) ilustran el problema central de las teorías estadísticas: la determinación del patrón de las energías umbrales de los canales individuales E_{0i} . Para el caso de superficies de energía potencial que presentan una barrera de energía en ambas direcciones de la reacción (Figura 1 (a)), Q^* puede evaluarse directamente como lo indican la teoría rígida RRKM y la teoría del complejo activado, conocida esta última también como **teoría del estado de transición**:

$$Q_{vib}^* = \prod_{i=1}^{s-1} [1 - \exp(-h\nu_i^{\#} / kT)]^{-1} \quad (65)$$

donde el símbolo $\#$ denota las propiedades del complejo activado (o estado de transición) en el máximo de la superficie de energía potencial. Esta función de partición considera todos los osciladores presentes menos el correspondiente a la coordenada de reacción (el cual tiene una frecuencia negativa en el estado de transición).

Para el caso de superficies de energía potencial que no presentan barrera para la reacción de recombinación (Figura 1 (b)), la función de pseudopartición Q^* puede exceder a Q en varios órdenes de magnitud y diferir de la expresión (65) en varios aspectos. Troe desarrolló la versión canónica simplificada del modelo estadístico de canales adiabáticos (SACM) para reacciones unimoleculares de fisión simple de enlace y las reacciones inversas de recombinación de radicales [34]. Este formalismo consiste en separar las coordenadas en modos conservados y transicionales, logrando así que el costo

computacional sea más bajo que el requerido para un SACM detallado [22,36]. Los modos transicionales son aquellos que comprenden las vibraciones que se transforman en rotores o en movimientos orbitales a lo largo de la reacción de disociación. En dicho modelo el patrón de las energías umbrales E_{0i} de los canales individuales $W(E, J)$ se expresa en forma empírica (expresión (61)). Como se explicó anteriormente, esta teoría interpola entre las teorías del complejo activado rígido y no rígido en una forma simple, y además considera el acoplamiento del momento angular. El parámetro de interpolación es la relación α/β , entre el parámetro de Morse β y el parámetro de no rigidez α . Además, los autovalores del canal son interpolados por el uso de funciones de switching exponenciales simples $\exp[-\alpha(q-q_e)]$. Este análisis permite expresar una conexión entre la superficie de energía potencial y la constante de velocidad de una forma económica y transparente. También se tiene en cuenta el acoplamiento del momento angular de sus movimientos con los de la rotación global de la molécula (este efecto es considerado en la teoría del espacio de las fases pero se lo desprecia en la teoría rígida RRKM). Además se contempla la rotación global de la molécula en términos de la barrera centrífuga $E_0(J)$. De esta forma resulta la siguiente expresión para el coeficiente de velocidad en el límite de alta presión

$$k_{\text{uni},\infty} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{cent}}^* F_{\text{AM}}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{\text{vibrot}}(A)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\circ}{kT}\right) \quad (66)$$

donde la función de partición centrífuga Q_{cent}^* está dada por

$$Q_{\text{cent}}^* \cong \Gamma\left(1 + \frac{1}{v}\right) \left(\frac{kT}{C_v}\right)^{1/v} \quad (67)$$

Para determinar los parámetros C_v y v , se procede de la manera explicada en la Sección correspondiente a correspondiente al cálculo de $k_{\text{uni},0}$, es decir con la expresión (46). Las funciones de partición vibracionales de los r osciladores que se conservan tienen la forma

$$Q_j^* = [1 - \exp(-hv_j / kT)]^{-1} \quad (68)$$

y las pseudo-funciones de partición de las b coordenadas transicionales (es decir el número de osciladores o rotores internos que desaparecen y se transforman en movimientos orbitales o rotaciones de los fragmentos durante la disociación) están dadas por

$$Q_m^* \cong \Gamma(1 + x_m) [1 - \exp(-\epsilon_m / kT)]^{-x_m} \quad (69)$$

siendo x_m y ϵ_m los parámetros x y ϵ de la expresión (61) interpolados empíricamente entre los valores correspondientes al oscilador del reactivo y los rotorees de los productos:

$$x = x_e \exp(-y - y^n) + x_\infty [1 - \exp(-y - y^n)]^n \quad (70)$$

con $x_e = 1$ y $x_\infty = 0,5$, y

$$y = C_2 \alpha / \beta \quad (71)$$

$$C_2 \cong 1,24 + 55 B_\infty / \epsilon_e \quad (72)$$

$$n \cong 2,25 + (5 \times 10^{-4}) \epsilon_e / B_\infty \quad (73)$$

$$\cong B_\infty + (\epsilon_e - B_\infty) \exp[-C_3 \alpha / \beta - C_4 (\alpha / \beta)^4] \quad (74)$$

$$C_3 \cong 4,00 - 1,29 \ln(\epsilon_e / D) \quad (75)$$

$$C_4 \cong 2,80 - 5,19 \ln(\epsilon_e / D) \quad (76)$$

siendo ϵ_e el promedio de las frecuencias vibracionales de los osciladores que desaparecen; B_∞ el promedio entre la constante rotacional más grande del reactivo y las de los osciladores que desaparecen; y D la energía de disociación electrónica, es decir $D = \Delta H^0 + E_{Zn} - E_{Zp}$. Además, el número de simetría efectivo σ^* de Q^* y el factor de corrección del momento angular F_{AM}^* , se interpolan entre los valores respectivos del reactivo y los productos:

$$\sigma^* \cong \sigma_1 \sigma_2 S_\infty + (\sigma S_e - \sigma_1 \sigma_2 S_\infty) \exp(-C_3 \alpha / \beta) \quad (77)$$

$$F_{AM}^* \cong F_{AM\infty}^* + (F_{AMe}^* - F_{AM\infty}^*) \exp(-C_3 \alpha / \beta) \quad (78)$$

Este factor es una corrección a la factorización de las coordenadas individuales en Q^* . En la expresión (66) $Q_{\text{vib rot}}(A)$ es la función de partición rotovibracional del reactivo, la cual incluye el número de simetría; ΔH^0 es la entalpía de reacción a 0 K y ΔE_{0Z} es la barrera adiabática de energía del punto cero del canal de reacción más bajo, debida a la disminución de la energía del punto cero de los osciladores que desaparecen durante la reacción. A menudo esta resulta despreciable. Según explica Troe [14] tanto las cantidades denotadas con $*$ como ΔE_{0Z} , dependen de los parámetros α y β .

Las pseudo-funciones de partición correspondientes a los modos transicionales, Q_m , pueden calcularse directamente con la expresión

$$Q_m = \sum_{i=0}^{\infty} g \exp\left(-\frac{E_0(i) - E_0(i=0)}{kT}\right) \quad (79)$$

donde g es el factor de degeneración y $E_0(i)$ la energía umbral obtenida a partir del máximo del potencial adiabático rotovibracional

$$V_a(q) = D_e \{1 - \exp[\beta(q - q_e)]\}^2 + (v + 1/2) \nu_m \exp[-\alpha(q - q_e)] + j(j+1)B_f \{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} + B_{\text{eff}}(q)P(P+1) \quad (80)$$

$$\text{con} \quad P = \{1 - \exp[-\alpha(q - q_e)]\} \quad (81)$$

$$\text{y} \quad B_{\text{eff}}(q) = B_e / [1 + a_1(q - q_e) + a_2(q - q_e)^2] \quad (82)$$

con $v=j=i$. Aquí, q es la coordenada de reacción, v , j y i son los números cuánticos de los momentos angulares vibracional, rotacional y orbital respectivamente, ν_m es la frecuencia vibracional del modo transicional elegido y B_f es la constante rotacional de cada fragmento.

Para este último caso de potencial sin barrera resulta interesante conocer también el coeficiente de velocidad en el límite de alta presión para la reacción de recombinación. Si se considera la constante de equilibrio $K_{\text{eq}} = k_{\text{uni}}/k_{\text{rec}}$, dada por la ecuación (17) y la expresión (66) resulta

$$k_{\text{rec},\infty} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{Q_{\text{el}}(A)}{Q_{\text{el}}(B)Q_{\text{el}}(C)} \frac{Q_{\text{cent}}^* F_{\text{AM}}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{\text{vibrot}}(B)Q_{\text{vibrot}}(C)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \quad (83)$$

donde $\mu = m_B m_C / m_A$ es la masa reducida para la reacción $A \leftrightarrow B + C$ y Q_{el} son las funciones de partición electrónica.

Las constantes de velocidad de reacciones de recombinación en el límite de alta presión pueden expresarse como la multiplicación entre la constante de velocidad en el límite del espacio de las fases $k_{\text{rec},\infty}^{\text{PST}}$ y el "factor de rigidez" $f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}}$ de la siguiente manera [37]:

$$k_{\text{rec},\infty} = f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}} k_{\text{rec},\infty}^{\text{PST}} \quad (84)$$

$$\text{con} \quad f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}} = \frac{F_{\text{AM}}^* \prod_{j=1}^r Q_j^* \prod_{m=1}^b Q_m^*}{\sigma^* Q_{\text{vibrot}}(B)Q_{\text{vibrot}}(C)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0Z}}{kT}\right) \quad (85)$$

$$y \quad k_{\text{rec},\infty}^{\text{PST}} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{Q_{\text{el}}(A)Q_{\text{cent}}^*}{Q_{\text{el}}(B)Q_{\text{el}}(C)} \quad (86)$$

En general los factores de rigidez varían entre 2×10^{-3} y 1 dependiendo del tipo de reacción [37].

Para calcular los coeficientes de velocidad en el límite de alta presión para distintas reacciones estudiadas en este trabajo de tesis, se utilizó un programa en lenguaje Fortran que incluye las ecuaciones descriptas en esta sección.

Es posible también calcular $f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}}$ por medio de expresiones analíticas simples que da el modelo estadístico de canales adiabáticos y cálculos de trayectoria (SACM/CT) [38,39]. En este modelo la combinación de dos rotores lineales para formar aductos lineales o no lineales, se trata utilizando potenciales de valencia estandarizados. De manera que si se puede asimilar la molécula en estudio como un aducto formado por dos rotores lineales, es posible determinar en forma sencilla $f_{\text{rec},\infty}^{\text{rigid}}$. Para ello es preciso conocer su geometría correctamente.

En este trabajo de tesis se empleó la formulación correspondiente a un aducto no lineal con rotores que forman un ángulo θ entre cada rotor y el eje que une los centros de masa [39]. El factor de rigidez en el límite de bajas temperaturas está representado por:

$$f_{\text{rigid}}(T \rightarrow 0) \approx (1 + 0,75 Z + Z^4)^{-1/4} \quad (87)$$

$$\text{con} \quad Z = C^n / \gamma \quad (88)$$

Para el caso de un aducto no lineal formado por dos rotores lineales las expresiones para C, n y γ son:

$$n = 1 - 0,5 \sin^2 \theta + \sin^4 \theta \quad (89)$$

$$\gamma = d^{-n} \quad (90)$$

$$d = c_1 + c_2 \sin^2 \theta + c_3 / \sin^2 \theta + (\chi_a^2 \chi_s^2)^{1/3} (c_4 + c_5 \sin^2 \theta + c_6 / \sin^2 \theta) + \chi_a^2 \cos^2 \theta (c_7 + c_8 \sin^2 \theta + c_9 / \sin^2 \theta) + \chi_s^2 \cos^2 \theta (c_{10} + c_{11} \sin^2 \theta + c_{12} / \sin^2 \theta) \quad (91)$$

con $\chi_a = \epsilon_a / \epsilon_t$ y $\chi_s = \epsilon_s / \epsilon_t$, siendo ϵ_a la frecuencia de una deformación asimétrica (“bending”) del aducto, ϵ_s la de una deformación (“bending”) simétrica y ϵ_t la correspondiente a la torsión (en cm^{-1}); $c_1=1,757$; $c_2=-1,337$; $c_3=-0,393$; $c_4=1,444$; $c_5=-0,509$; $c_6=-7,73 \times 10^{-2}$; $c_7=0,357$; $c_8=-0,557$; $c_9=0,247$; $c_{10}=-1,932$; $c_{11}=0,385$ y $c_{12}=1,529$.

$$\text{Si } \alpha/\beta=0,5 \quad C = \{2 \varepsilon_s^2 \varepsilon_a^2 \varepsilon_t^2 / [B_1 B_2 (B_1+B_2)]\}^{1/3} / 2D \quad (92)$$

Con B_1 y B_2 las constantes rotacionales de cada rotor y D la energía de disociación de la molécula (en cm^{-1}).

Si $\alpha/\beta \neq 0,5$, en las expresiones anteriores se reemplaza C por

$$C_{\text{eff}} = C F (kT/D)^{2\alpha/\beta-1} \quad (93)$$

con $F = 1 + 0,4 (2\alpha/\beta - 1) + (2\alpha/\beta - 1)^2$.

La corrección por el efecto de la temperatura en para el f_{rigid} es:

$$f_{\text{rigid}} / f_{\text{rigid}} (T \rightarrow 0) \approx 1 - 2,3 C (\beta r_c)^{1/2} \exp(X/2,044) \quad (94)$$

donde r_c es la distancia entre los centros de masa de los dos rotorees y $X = \ln(kT/D) - \beta r_c$.

D. Expresiones simples para las constantes de velocidad en el rango de fall-off.

Para determinar las constantes de velocidad en el rango de fall-off se utilizaron las expresiones simples que da Troe [25].

$$\log \left(\frac{k}{k_\infty} \right) \cong \log \left(\frac{k_0 / k_\infty}{1 + k_0 / k_\infty} \right) + \frac{\log F_{\text{cent}}}{1 + \left[\frac{\log \left(\frac{k_0}{k_\infty} \right)}{N} \right]^2} \quad (95)$$

$$\text{con } N \cong 0,75 - 1,27 \log F_{\text{cent}} \quad (96)$$

$F_{\text{cent}} = F_{\text{cent}}^{SC}(S_K, B_K) F_{\text{cent}}^{WC}(\beta_c)$ como una función de la temperatura T y de la eficiencia de colisión contra el gas M (β_c).

Para aplicar la ecuación (95) se necesita k_0 como función de T y de M (es nuestra $k_{\text{rec}} [M]$), k_∞ como función de T y F_{cent} como función de M y de T .

$$F_{cent}^{SC}(S_K, B_K) \cong F_1(S_K) + F_2(S_K) \exp\left(-\frac{B_K}{19,5}\right) + \{1 - F_1(S_K) - F_2(S_K)\} \exp\left(-2,3 \left[\frac{B_K}{F_3(S_K)}\right]^{1,5}\right) \quad (97)$$

donde

$$F_1(S_K) = 1,32 \exp(-S_K/4,2) - 0,32 \exp(-S_K/1,4) \quad (97)$$

$$F_2(S_K) = 1 - \exp(-S_K/30) \quad (98)$$

$$F_3(S_K) = 7,5 + 0,43S_K \quad (99)$$

con

$$S_K = 1 - \frac{k}{T} \frac{\partial \ln Q^\ddagger}{\partial (1/T)} \quad (100)$$

$$B_K \cong \frac{S_K - 1}{S - 1} \left(\frac{E_0 + a(E_0)E_z}{kT} \right) \quad (101)$$

$$\log F_{cent}^{WC} \cong 0,14 \log \beta_c \quad (102)$$

Por lo tanto, si se conocen k_∞ , k_0 , β_c , B_K , $S_K = S_{\text{eff}} + n$ (con $n = 1, 3/2, 2$), se pueden calcular las curvas de fall-off.

II.1.3. Referencias

- [1] J.B. Foresman, Aileen Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Second Edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA. USA (1996).
- [2] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724.
- [3] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- [4] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.* 27 (1974) 209.
- [5] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 76 (1980) 163.
- [6] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta.* 28 (1973) 213.
- [7] D. R. Salahub and M. C. Zerner, Eds., *The Challenge of d and f Electrons*, ACS, Washington, D.C., (1989).
- [8] R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* 136 (1964) B864.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* 140 (1965) A1133.
- [11] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3098.
- [12] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Physical Review B* 37 (1988) 785.

- [13] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157(1989) 200.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [15] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 5622.
- [16] L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 2537.
- [17] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 7764.
- [18] A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 7650.
- [19] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, *Theor. Chem. Acc.*, 108 (2002) 61.
- [20] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [21] P.J. Robinson, K.A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, Wiley, London, 1972.
- [22] M. Quack, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 78 (1974) 240.
- [23] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4745.
- [24] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 4758.
- [25] J. Troe, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 114.
- [26] K. Luther, J. Troe, *Influence of Temperature on Unimolecular and Termolecular Reactions*, Capítulo 2 de *Reactions of Small Transient Species*, Academic Press, London, 1983.
- [27] C.J. Cobos, *Int. J. Chem. Kinetics*, 18 (1986) 459-472.
- [28] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, London, Segunda edición, (1963).
- [29] R.C. Reid, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, Segunda edición (1966).
- [30] S.E. Stein, B.S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 2438.
- [31] W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic, New York, 1973.
- [32] G.Z. Whitten, B.S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2466; 41 (1964) 1883.
- [33] M. Quack, J. Troe, *In Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, Vol 6B, (D. Henderson ed.), p 199, Academic Press, New York (1981).
- [34] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 75 (1981) 226.
- [35] J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 6017.
- [36] L. Brower, C.J. Cobos, J. Troe, H.R. Dübal and F.F. Crim, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 6171.
- [37] C.J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010.
- [38] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.
- [39] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 4201.